

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

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



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

Thèse présentée en vue de l'obtention
du diplôme de
Doctorat en sciences en : Chimie Industrielle
Option : Génie Chimique

Effet du milieu aqueux sur l'extraction liquide-liquide des métaux de transition par l'acide di-(2-ethylhexyl) phosphorique

Présentée par :

SIHEM DJEBABRA Epouse FETTAH

Soutenue publiquement le : / / 2016

Devant le jury composé de :

DIBI Amar	Professeur	Président	Universite de Batna
BARKAT Djamel	Professeur	Rapporteur	Université de Biskra
LANEZ Touhami	Professeur	Examineur	Université d'El oued
LAHRACH Mokhtar	Professeur	Examineur	Université de Djelfa
BELAIDI Salah	Professeur	Examineur	Université de Biskra
OMARI Mahmoud	Professeur	Examineur	Université de Biskra

REMERCIEMENTS

Je tiens à exprimer mes plus sincères remerciements à mon DIEU qui m'accompagne et m'a donné la force afin d'effectuer ce modeste travail.

Mes remerciements s'adressent à Monsieur D.BARKAT, Professeur à l'université de Biskra, pour m'avoir orienté vers ce travail, et son aide précieux lors du travail expérimental.

Je suis très honorée de la présence de Monsieur A.DIBI Professeur à l'université de Batna et je le remercie d'avoir bien voulu accepter de présider ce jury.

Mes remerciements s'adressent également à Monsieur S. BELAIDI, Professeur à l'université de Biskra, pour avoir accepté notre invitation à participer à ce jury.

J'exprime mes remerciements à Monsieur M.LAHRACH, Professeur à l'université de Djelfa pour l'honneur qu'il m'a fait de participer à ce jury malgré ces occupations.

Je remercie profondément Monsieur T.LANEZ, Professeur à l'université d'El oued d'avoir accepté d'examiner ce travail.

J'adresse ma respectueuse gratitude à Monsieur M.OMARI Professeur à l'université de Biskra pour nous avoir honoré de juger ce travail.

J'exprime mes vifs remerciements à mon cher mari HICHEM et à mes deux anges SADINE et KOSSAI qui sont le bonheur de ma vie.

Je remercie infiniment mes amis et mes collègues: Fedia.B, Hanene.R, Fatima.G, Ghania.B, Radhia.M, Sana.A, Hayette.D, Karim.M, Ousama.B et tous les personnels responsables du département de chimie industrielle et de tronc commun.

A ma très chère mère

A mon cher père

A mon cher mari

A mes frères et sœurs

A ma belle mère

A tous mes amis

SOMMAIRE

Liste des figures

Liste des tableaux

INTRODUCTION GENERALE 02

CHAPITRE I

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

I-1- CARACTERISTIQUES DU CUIVRE, DU NICKEL ET DU COBALT	05
I-1-1-Caracteristiques du cuivre	05
I-1-2-Caracteristiques du nickel	05
I-1-3-Caracteristiques du cobalt	06
I-1-4-Propriétés physiques et chimiques du cuivre, du nickel et du cobalt	06
I-2-GENERALITES SUR L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE DES METAUX	07
I-2-1-Introduction	07
I-2-2-Principe de base de l'extraction liquide - liquide	08
I-2-3-Paramètres de l'extraction	09
I-2-3-1-Expression du partage	09
I-2-3-2-Dimérisation de la molécule extractante en phase organique	11
I-2-3-3-Efficacité d'une extraction	12
I-2-3-4-Facteur de séparation	13
I-2-4-Classification des différents systèmes d'extraction	13
I-2-4-1-Distribution par simple partage	14
I-2-4-2-Distribution impliquant un extractant chélatant et/ou acide (échange cationique)	14

I-2-4-3-Distribution impliquant une solvataion en phase organique	16
I-2-4-4-Distribution par formation de paires d'ions	17
I-2-5-Phénomène de synergie et antagonisme	17
I-2-5-1-Définition	17
I-2-5-2-Système synergique	18
I-2-6-Les diluants et leur rôle	19
I-3-ELEMENTS BIBLIOGRAPHIQUES	22
I-3-1-Les grandes classes d'agents extractants	23
I-3-2-Rappels bibliographiques sur l'extraction des métaux par les principaux extractants usuels	24
I-3-2-1-Composés azotés	24
▪ Extraction par des hydroxyoximes	25
▪ Extraction par des oximes	26
▪ Extraction par des pyrazolones	27
▪ Extraction par des hydroxy bases de Schiff	30
I-3-2-2-Composés oxygénés	30
▪ Extraction par des acides carboxyliques	30
▪ Extraction par des cétones	31
I-3-2-3-Composés organophosphorés	31
▪ Acides organophosphorés soufrés	32
▪ Acides organophosphorés oxygénés	32
I-3-3-Rappels bibliographiques sur l'extraction des métaux par D2EHPA	35

CHAPITRE II

LE COMPORTEMENT ACIDO-BASIQUE DE D2EHPA EN PHASE LIQUIDE-LIQUIDE

II-1-CARACTERISTIQUES DE L'ACIDE DI-(2-ETHYLHEXYL) PHOSPHORIQUE	45
II-1-1-Propriétés physiques et chimiques	45
II-1-2-Techniques d'analyse de D2EHPA	46

a-Spectrophotométrie UV-visible et infrarouge	46
b-Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire	47
II-1-3-Comportement du D2EHPA dans les solvants	48
II-2-PARTIE EXPERIMENTALE	50
II-2-1-Produits et solutions	50
II-2-2-Techniques et appareillages utilisés	50
II-2-3-Mode opératoire	50
II-2-3-1-Titrage dans un système à deux phases	50
II-3-DISCUSSION DES RESULTATS	51
II-3-1-Etude du comportement de D2EHPA dans un système à deux phases	51

CHAPITRE III

EXTRACTION DU CUIVRE(II) PAR D2EHPA EN MILIEUX AQUEUX SULFATE, NITRATE ET PERCHLORATE

III-1-PARTIE EXPERIMENTALE	58
III-1-1-Produits et solutions	58
III-1-2-Techniques et appareillages utilisés	59
III-1-3-Mode opératoire	59
III-2-DISCUSSION DES RESULTATS	59
III-2-1-Effet du pH et de la concentration de l'extractant sur l'extraction du cuivre(II) à force ionique constante	59
III-2-1-1-Effet du pH	61
III-2-1-2-Effet de la concentration de l'extractant	65
III-2-2-Effet de la force ionique du milieu aqueux sur l'extraction du cuivre(II)	74
III-2-3-Comparaison entre les trois milieux aqueux	84

CHAPITRE IV

ETUDE DE L'EXTRACTION DU NICKEL(II) PAR D2EHPA EN MILIEUX AQUEUX SULFATE, NITRATE ET PERCHLORATE

IV-1-PARTIE EXPERIMENTALE	87
IV-1-1-Produits et solutions	87
IV-1-2-Techniques et appareillages utilisés	87
IV-1-3-Mode opératoire	88
IV-2-DISCUSSION DES RESULTATS	88
IV-2-1-Effet du pH et de la concentration de l'extractant sur l'extraction du nickel(II)	88
IV-2-1-1-Effet du pH	90
IV-2-1-2-Effet de la concentration de l'extractant	94
IV-2-2-Effet de la force ionique du milieu aqueux sur l'extraction du nickel(II)	103
IV-2-3-Comparaison entre les trois milieux	110

CHAPITRE V

ETUDE DE L'EXTRACTION DU COBALT(II) EN MILIEUX AQUEUX SULFATE, NITRATE ET PERCHLORATE PAR D2EHPA

V-1-PARTIE EXPERIMENTALE	113
V-1-1-Produits et solutions	113
V-1-2-Techniques et appareillages utilisés	113
V-1-3-Procédure analytique de l'extraction	113

V-2-DISCUSSION DES RESULTATS	114
V-2-1-Effet du pH et de la concentration de l'extractant sur l'extraction du cobalt(II)	114
V-2-1-1-Effet du pH	115
V-2-1-2-Effet de la concentration de l'extractant	119
V-2-2- Effet de la force ionique du milieu aqueux sur l'extraction du cobalt(II)	128
V-2-3-Comparaison entre les trois milieux	135
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES	138
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	141

LISTE DES FIGURES

LES FIGURES DU CHAPITRE I

Figure 1: Isomère syn et anti d'une hydroxyoxime.	25
Figure 2: Isomères syn et anti de l'oxime.	26
Figure 3: Acides organophosphorés oxygénés.	33
Figure 4: Formule semi-développée du D2EHPA.	35
Figure 5: Mécanisme de réaction par échange de cation.	37
Figure 6: Interactions entre le groupement phosphoryl et l'atome de zinc dans le complexe Zn / D2EHPA.	38

LES FIGURES DU CHAPITRE II

Figure 7: Formule semi-développée du M2EHPA.	46
Figure 8: Spectre infrarouge de D2EHPA [87].	47
Figure 9: Spectre RMN du proton du D2EHPA.	48
Figure 10: Titration acido-basique de D2EHPA (0.05M) dans un système à deux phases.	54

LES FIGURES DU CHAPITRE III

Figure 11: Influence du pH sur le coefficient de distribution du Cu(II), phase aqueuse: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{SO}_4$ (I=1).	62
Figure 12: Influence du pH sur le coefficient de distribution du Cu(II), phase aqueuse: $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O} + \text{NaNO}_3$ (I=1).	63
Figure 13: Influence du pH sur le coefficient de distribution du Cu(II), phase aqueuse: $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{NaClO}_4$ (I=1).	64
Figure 14: Influence de la concentration de D2EHPA sur le coefficient de distribution du Cu(II), phase aqueuse: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{SO}_4$ (I=1).	66

Figure 15: Influence de la concentration de D2EHPA sur le coefficient de distribution du Cu(II), phase aqueuse: $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O} + \text{NaNO}_3$ (I=1).	67
Figure 16: Influence de la concentration de D2EHPA sur le coefficient de distribution du Cu(II), phase aqueuse: $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{NaClO}_4$ (I=1).	68
Figure 17: Spectre visible de la phase organique au cours de l'extraction du Cu(II) par D2EHPA en milieu sulfate (I=1).	71
Figure 18: Spectre visible de la phase organique au cours de l'extraction du Cu(II) par D2EHPA en milieu nitrate (I=1).	72
Figure 19: Spectre visible de la phase organique au cours de l'extraction du Cu(II) par D2EHPA en milieu perchlorate (I=1).	73
Figure 20: Influence du pH sur le coefficient de distribution du Cu(II) dans le milieu sulfate aux différentes forces ioniques ; $[\text{D2EHPA}] = 0.02\text{M}$.	75
Figure 21: Influence du pH sur le coefficient de distribution du Cu(II) dans le milieu nitrate aux différentes forces ioniques ; $[\text{D2EHPA}] = 0.02\text{M}$.	76
Figure 22: Influence du pH sur le coefficient de distribution du Cu(II) dans le milieu perchlorate pour les différentes forces ioniques ; $[\text{D2EHPA}] = 0.02\text{M}$.	77
Figure 23: Effet de la concentration de ClO_4^- sur l'extraction du Cu(II) par D2EHPA 0.02M dans le chloroforme.	82
Figure 24: Influence du pH sur le coefficient de distribution dans les trois milieux pour les différentes forces ioniques ; $[\text{D2EHPA}] = 0.02\text{M}$.	84

LES FIGURES DU CHAPITRE IV

Figure 25: Influence du pH sur le coefficient de distribution du Ni(II), phase aqueuse: $\text{NiSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{SO}_4$ (I=1).	90
Figure 26: Influence du pH sur le coefficient de distribution du Ni(II), phase aqueuse: $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O} + \text{NaNO}_3$ (I=1).	91
Figure 27: Influence du pH sur le coefficient de distribution du Ni(II), phase aqueuse: $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{NaClO}_4$ (I=1).	92
Figure 28: Influence de la concentration de D2EHPA sur le coefficient de distribution du Cu(II), phase aqueuse: $\text{NiSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{SO}_4$ (I=1).	94

Figure 29 : Influence de la concentration de D2EHPA sur le coefficient de distribution du Ni(II), phase aqueuse: $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O} + \text{NaNO}_3$ (I=1).	95
Figure 30 : Influence de la concentration de D2EHPA sur le coefficient de distribution du Ni(II), phase aqueuse: $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{NaClO}_4$ (I=1).	96
Figure 31 : Spectre visible de la phase organique au cours de l'extraction du Ni(II) par D2EHPA en milieu sulfate (I=1).	99
Figure 32 : Spectre visible de la phase organique au cours de l'extraction du Ni(II) par D2EHPA en milieu nitrate (I=1).	100
Figure 33 : Spectre visible de la phase organique au cours de l'extraction du Ni(II) par D2EHPA en milieu perchlorate (I=1).	101
Figure 34 : Influence du pH sur le coefficient de distribution du Ni(II) en milieu sulfate aux différentes forces ioniques ; $[\text{D2EHPA}] = 0.04\text{M}$.	102
Figure 35 : Influence du pH sur le coefficient de distribution du Ni en milieu nitrate aux différentes forces ioniques ; $[\text{D2EHPA}] = 0.04\text{M}$.	103
Figure 36 : Influence du pH sur le coefficient de distribution du Ni(II) en milieu perchlorate aux différentes forces ioniques ; $[\text{D2EHPA}] = 0.04\text{M}$.	104
Figure 37 : Effet de la concentration de ClO_4^- sur l'extraction de Ni(II) par D2EHPA 0.04M dans le chloroforme.	106
Figure 38 : Effet du pH sur l'extraction du Ni(II) par D2EHPA dans différents milieux; $[\text{D2EHPA}] = 0.04\text{M}$; (I=1).	108

LES FIGURES DU CHAPITRE V

Figure 39 : Influence du pH sur le coefficient de distribution du Co(II), phase aqueuse: $\text{CoSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{SO}_4$ (I=1).	115
Figure 40 : Influence du pH sur le coefficient de distribution du Co(II), phase aqueuse: $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{NaNO}_3$ (I=1).	116
Figure 41 : Influence du pH sur le coefficient de distribution du Co(II), phase aqueuse: $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{NaClO}_4$ (I=1).	117
Figure 42 : Influence de la concentration de D2EHPA sur le coefficient de distribution du Co(II), phase aqueuse: $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{SO}_4$ (I=1).	119

Figure 43: Influence de la concentration de D2EHPA sur le coefficient de distribution du Co(II)Phase aqueuse: $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O} + \text{NaNO}_3$ (I=1).	120
Figure 44: Influence de la concentration de D2EHPA sur le coefficient de distribution du Co(II) Phase aqueuse: $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{NaClO}_4$ (I=1).	121
Figure 45: Spectre visible de la phase organique au cours de l'extraction du Co(II) par D2EHPA en milieu sulfate (I=1).	124
Figure 46: Spectre visible de la phase organique au cours de l'extraction du Co(II) par D2EHPA en milieu nitrate (I=1).	125
Figure 47: Spectre visible de la phase organique au cours de l'extraction du Co(II) par D2EHPA en milieu perchlorate (I=1).	126
Figure 48: Influence du pH sur le coefficient de distribution du Co(II) dans le milieu sulfate aux différentes forces ioniques ; $[\text{D2EHPA}] = 0.04\text{M}$.	128
Figure 49: Influence du pH sur le coefficient de distribution du Co(II) dans le milieu nitrate aux différentes forces ioniques ; $[\text{D2EHPA}] = 0.04\text{M}$.	129
Figure 50: Influence du pH sur le coefficient de distribution du Co(II) dans le milieu perchlorate pour les différentes forces ioniques ; $[\text{D2EHPA}] = 0.04\text{M}$.	130
Figure 51: Effet de la concentration de ClO_4^- sur l'extraction de Co(II) par D2EHPA 0.04M dans le chloroforme.	132
Figure 52: Influence du pH sur le coefficient de distribution du Co(II) dans les trois milieux pour les différentes forces ioniques ; $[\text{D2EHPA}] = 0.04\text{M}$.	134

LISTE DES TABLEAUX

LES TABLEAUX DU CHAPITRE I

Tableau 1: Principaux solvants utilisés en extraction liquide-liquide.	21
Tableau 2: Les valeurs de $\text{Log } K_{\text{ex}}$ du zinc et du cadmium dans différents diluants	28
Tableau 3: pH de demi-extraction de différents ions métalliques ($0,02 \text{ mol.L}^{-1}$) par la HNPz ($0,02 \text{ mol.L}^{-1}$).	28
Tableau 4: Valeurs de K_2 du D2EHPA dans différents diluants en ($0,05 \text{ M (Na, H SO}_4^-)$).	41
Tableau 5: Constante d'équilibre d'extraction pour $\text{CuL}_2(\text{HL})_2$ à 25° C .	43
Tableau 6: Constantes d'équilibres de D2EHPA.	43

LES TABLEAUX DU CHAPITRE II

Tableau 7: Propriétés physico-chimiques du D2EHPA.	45
Tableau 8: Valeurs de pK_a dans plusieurs systèmes.	53
Tableau 9: Les concentrations des deux formes monomériques et dimériques dans tous les systèmes.	56

LES TABLEAUX DU CHAPITRE III

Tableau 10: Valeurs des coefficients d'activités γ_{H^+} et $\gamma_{\text{Cu}^{2+}}$ dans le milieu sulfate.	79
Tableau 11: $\log K_{\text{ex}}$ milieu sulfate $0,33\text{M}$ et nitrate 1M .	80
Tableau 12: Les valeurs des logarithmes des constantes d'extraction K_{ex} du cuivre(II) par D2EHPA dans les différents milieux.	85

LES TABLEAUX DU CHAPITRE IV

Tableau 13: Les valeurs des logarithmes des constantes d'extraction K_{ex} du nickel(II) par D2EHPA dans les différents milieux.	111
--	-----

LES TABLEAUX DU CHAPITRE V

Tableau 14: Les valeurs des logarithmes des constantes d'extraction K_{ex} du cobalt(II) par D2EHPA dans les différents milieux.

136

La chimie de coordination est une discipline qui fait l'interface entre la chimie organique et la chimie inorganique. Elle a connu un développement tant dans le domaine de la chimie structurale et analytique que dans celui des applications biologiques.

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 qui permet d'extraire et de séparer une grande variété de solutés à partir de solutions aqueuses. Elle repose sur la différence de solubilité du soluté entre deux phases non totalement miscibles, l'une aqueuse et l'autre organique. Celle-ci est généralement constituée d'un extractant approprié assurant le rôle chimique dans le processus d'extraction mélangé avec un diluant inerte, permettant de conférer à la phase organique un comportement physique convenable.

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.

Le choix de l'extractant à haute efficacité est un élément clé du procédé d'extraction. Des agents organophosphorés ont été rapportés comme bon choix. Parmi les extractants organophosphorés, l'acide di-(2-ethylhexyl) phosphorique (D2EHPA) est un acide phosphorique commercialement utilisé. Il a été employé couramment dans l'extraction liquide-liquide pour la séparation et la purification des effluents liquides contenant les divers métaux.

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

La détermination et l'amélioration de ces paramètres se feront par la variation du pH, de la concentration de l'extractant, ainsi que la variation de la force ionique des milieux aqueux.

L'objectif de ce travail est de chercher le milieu aqueux le plus efficace, pour réaliser une bonne séparation. Grâce à cette séparation, il devient possible d'ajuster la concentration de ces milieux aqueux à la valeur la plus favorable au bon rendement et à la sélectivité des extractions des métaux. La présente étude a été donc entreprise pour évaluer entièrement la nature de l'interaction avec les ions de chaque milieu pour les systèmes d'extraction utilisés.

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

Le second chapitre traite l'étude du comportement acido-basique de D2EHPA dans un système à deux phases.

Le troisième chapitre a pour but d'étudier l'extraction du cuivre(II) par D2EHPA à une force ionique constante aux différents milieux aqueux sulfate, nitrate et perchlorate et puis à différentes forces ioniques.

Le quatrième chapitre est consacré à l'étude de l'extraction du nickel(II) par D2EHPA à une force ionique constante aux différents milieux sulfate, nitrate et perchlorate et puis avec des forces ioniques qui varient de 1 à 1/10.

Le dernier chapitre est réservé à la présentation des résultats expérimentaux obtenus lors de l'étude de l'extraction du cobalt(II) par D2EHPA à une force ionique constante aux différents milieux sulfate, nitrate et perchlorate et puis avec des forces ioniques qui varient de 1 à 1/10.

Ce chapitre propose un certain nombre d'outils bibliographiques théoriques et expérimentaux permettant de justifier et de mieux comprendre la démarche adoptée au cours de nos travaux.

La technique d'extraction utilisée dans le cadre de notre étude est l'extraction liquide-liquide.

Le principe de cette technique ainsi que les grandeurs caractéristiques des équilibres associés sont présentés dans ce chapitre.

I-1- CARACTERISTIQUES DU CUIVRE, DU NICKEL ET DU COBALT

I-1-1-Characteristiques du cuivre

Le cuivre est un métal qui a une couleur rose très particulière, de structure électronique $3d^{10} 4s^1$ a des degrés d'oxydation égaux à I, II et III, sa structure est cubique à face centrée (CFC), il réagit très lentement avec l'acide chlorhydrique concentré. La plupart des composés de cuivre (II) se dissolvent facilement dans l'eau en donnant l'ion hydraté bleu $[(Cu(H_2O)_6)]^{+2}$ et $(CuCl_2, 2H_2O)$.

Le cuivre a une grande aptitude à la construction d'alliage dont les laitons et les bronzes sont les plus répandus, et c'est le meilleur conducteur de l'électricité et de la chaleur après l'argent, aussi il confère des débouchés très importantes dans l'industrie et le bâtiment à cause des propriétés remarquables anti corrosion. On peut obtenir plusieurs complexes de cuivre (II) en traitant les solutions hydratées avec des ligands [1].

I-1-2-Characteristiques du nickel

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

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

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

Le nickel présente un aspect grisâtre, et se dissout facilement dans l'acide nitrique dilué tandis que dans les solutions concentrées d'acide nitrique, il est passif mais il est stable dans les solutions basiques [1].

I-1-3-Characteristiques du cobalt

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

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

Sous forme métallique, le cobalt pur est peu utilisé (dépôt électrolytique ou cobaltage), mais ses emplois sous forme d'alliage sont nombreux. Les sels de cobalt hydratés ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) de couleur violette sont solubles dans les alcools [1].

I-1-4-Propriétés physiques et chimiques

Les propriétés physico-chimiques de cuivre, nickel et cobalt sont :

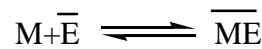
Symbole chimique	Cu	Ni	Co
Nombre atomique	29	28	27
Masse atomique	63.546	58.71	58.9332
Masse volumique g/cm^{-3} à 20°C	8.96	8.902	8.9
Configuration électronique	$[\text{Ar}] 3d^{10}4s^1$	$[\text{Ar}] 3d^84s^2$	$[\text{Ar}] 3d^74s^2$
Isotope	de 63 à 67	de 56 à 66	de 56 à 60
Température de fusion	1084.62°C	1452°C	1495°C
Température d'ébullition	2562°C	2732°C	2927°C
Etat d'oxydation	1,2 et 3	2 à 3	2 à 3
Etat physique	solide	solide	solide

I-2-GENERALITES SUR L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE DES METAUX

I-2-1-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 [7].

I-2-2-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 [2-5].

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 [6].

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.

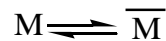
P : Constante de partition.

I-2-3-Paramètres de l'extraction

I-2-3-1-Expression du partage

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

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



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

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

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

On définit les activités dans l'échelle des molarités.

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

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

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
- 2) 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:

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

- 3) 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:

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

- 4) 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 (9).

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.

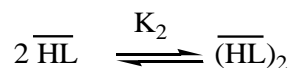
$[M]$: concentration totale de l'espèce dans la phase aqueuse.

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

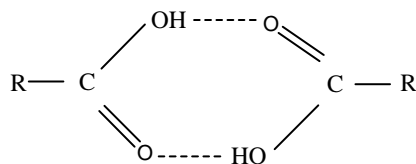
Une forte extraction correspond, quant à elle, à un fort coefficient de distribution ($D \gg 1$) [7].

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

Certaines molécules peuvent former dans la phase organique des dimères suivant l'équilibre [8]:



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 $(HL)_2$, 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:

$$d = (\overline{[HL]}_{monomère} + \overline{[HL]}_{dimère}) / [HL] \quad (14)$$

Donc :

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

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

$$d = K_d (1 + 2K_2 K_d [HL]) \quad (16)$$

Avec

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

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

I-2-3-3-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 ($V_M = V_{\bar{M}}$)

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

I-2-3-4-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 [6].

I-2-4-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 [8] et le second par Marcus et Kertes [9]. 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-2-4-1-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.

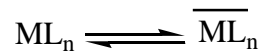
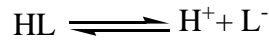
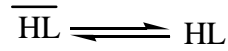
Ce type d'extraction se retrouve très souvent en chimie organique, lors des étapes de lavage de la phase organique ou aqueuse.

I-2-4-2-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.

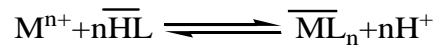
L'extractant HL est généralement beaucoup plus soluble en phase organique qu'en phase aqueuse.

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

On a alors:



La constante d'équilibre s'écrit comme suit:

$$K = \frac{a_{\text{H}^+}^n a_{\overline{\text{ML}}_n}}{a_{\text{M}^{n+}} a_{\overline{\text{HL}}}^n} \quad (20)$$

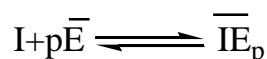
L'extractant se comporte comme un acide faible vis-à-vis du métal à extraire. Ainsi, le pH a une très forte influence sur l'extraction.

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-2-4-3-Distribution impliquant une solvation en phase organique

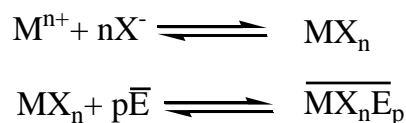
La plupart des espèces solubles en phase aqueuse sont, dans une certaine mesure, des espèces solvatées par l'eau. Par contre, en phase organique, cela n'est pas toujours aussi évident. En effet, nous venons de voir que dans le cas d'un échange cationique dans un diluant inerte, il n'y avait pas que de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

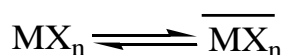


Si l'espèce à extraire n'est pas électriquement neutre, sa couche électronique externe doit alors être complétée par formation d'une liaison avec un autre élément de charge opposée. C'est ce qui se passe avec un ion métallique M^{n+} . Un contre-ion, halogène X^- par exemple, joue le rôle de ligand afin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

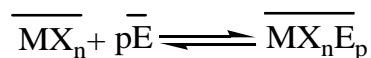
Ce dernier, si sa couche électronique externe le permet (couche insaturée), peut alors être solvaté en phase organique par un extractant approprié:



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 solvation a alors lieu en phase organique:



I-2-4-4-Distribution par formation de paires d'ions

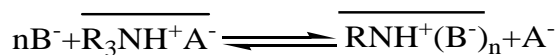
L'extraction de complexes acides est fortement dépendant de la formation en phase organique de cations (issus d'un contact avec un acide minéral), solvatés par un solvant approprié. Le cation "hydronium" est alors neutralisé par le complexe anionique formé par le métal et le ligand approprié. Il s'agit 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-2-5-Phénomène de synergie et antagonisme

I-2-5-1-Définition

La définition du phénomène de synergie en extraction liquide-liquide est donnée par M. Taube [10]. 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-2-5-2-Systèmes synergiques

T.V. Healy [11] 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

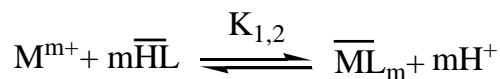
Le mélange d'un extractant acide (HL), chélatant ou non et d'un extractant solvant (S), constitue le système synergique le plus étudié et le mieux connu dans la littérature.

En effet, ce système répond à plusieurs critères proposés par N. Irving [12], permettant de prévoir la synergie:

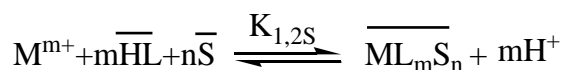
- Un extractant acide est capable de neutraliser la charge du cation métallique;
- Le second extractant se substitue aux molécules d'eau de coordination du complexe métallique neutre, le rendant ainsi plus lipophile;
- Ce deuxième extractant est coordonné moins fortement que le premier;
- La coordination 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-2-6-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 [13].

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 [14,15].

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-3-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-3-1-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 [16-25]:

▪ 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 solvation:

- 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-octy 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-3-2-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-3-2-1-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.

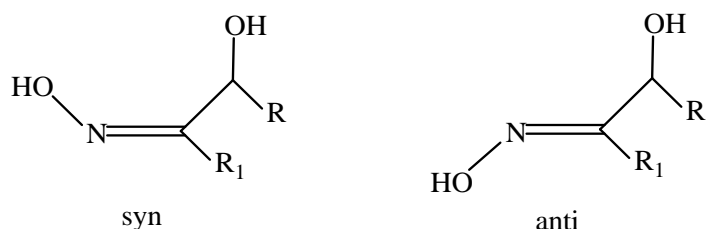
Lorsque l'extraction de l'ion métallique est réalisée par formation de liaison N-métal, l'extractant agit généralement en tant que solvant. Cela est dû au pKa relativement élevé des

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 solvatant (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. [26] 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 [27].

C. Parija et coll0 [27,28] 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).

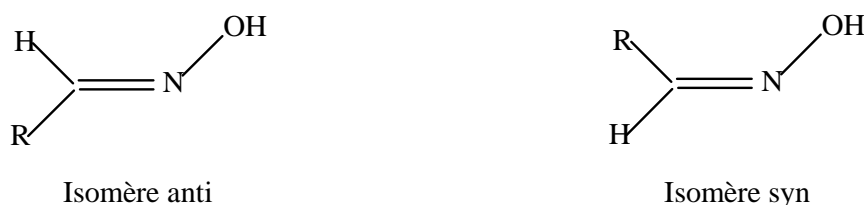
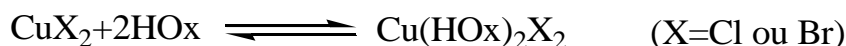


Figure 2: Isomères syn et anti de l'oxime.

K. Inoue et coll. [29] 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.

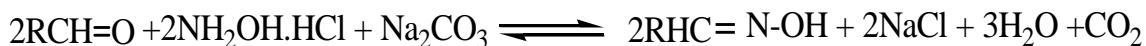
Ce milieu fortement acide permet aussi d'extraire le nickel, mais dans des proportions moindres. De plus, il est nécessaire que la concentration de l'acide soit supérieure à $1,5 \text{ mol.L}^{-1}$.

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. [30] 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. [31,32] ont étudié l'extraction des métaux de transitions tels que le zinc(II) et le cadmium(II) en milieu sulfate par 1-phenyl-3-méthyl-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]		

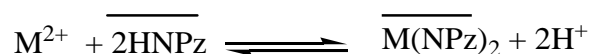
M.C. Ogwuegbu et coll. [34] se sont intéressés à l'extraction du nickel(II), du cobalt(II), du cuivre et du fer(III) ($0,02 \text{ mol.L}^{-1}$) par la 1-phényl-3-méthyl-4-(p-nitrobenzoyl)-5-pyrazolone (HNPz) utilisé à $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$, dans le chloroforme ou dans un mélange de 80% de chloroforme 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:

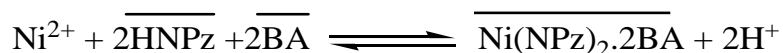


Le complexe du nickel est jaune, celui du cobalt orange, celui du cuivre vert-gris et le complexe du fer est rouge-bordeaux. Ces couleurs sont généralement signe de la présence de molécules d'eau au sein du complexe extrait.

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 chélatés entre l'alcool benzylique et le complexe du nickel dihydraté $\text{Ni}(\text{NPz})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

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



avec BA: Alcool benzylique

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

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

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

D. Barkat et coll [36] 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, 0,16 et 0,33M 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 $CuL_2(HL)$ et les constantes d'extraction dépendent de la position de substituant sur la partie aniline [36,37].

D.Barkat et coll. [37] 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 : $[SO_4]= 0.033M, 0.016M$ et $0.33M$; $[ClO_4]= 1M, 0.1M, 0.01M$.

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.

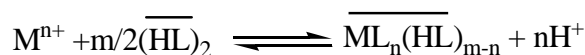
▪ Extraction par des acides carboxyliques

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

J.S. Preston [38] a étudié l'extraction de nombreux ions métalliques par différents acides, tels que les acides versatique¹⁰, 2-bromodécanoïque, naphtéinique et diisopropylsalicylique, dans le xylène. Il a montré que le nickel(II) est extrait par l'acide

2-bromodécanoïque à un $pH_{1/2}$ de 4,49. Avec d'autres composés, le $pH_{1/2}$ 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. [39,40] 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 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. [41] se sont intéressés à ces métaux. En milieu ammoniacal ($[NH_4SO_4] = 0,3 \text{ mol.L}^{-1}$), pour une concentration des ions métalliques de $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ et pour une concentration d'Hostarex de 2,5% (v/v), les auteurs ont montré que le fer(II) était le mieux extrait pour un $pH_{1/2}$ de 1,55, suivi du cobalt(II) pour un $pH_{1/2}$ de 4,0. Le cuivre(II), le zinc(II) et le nickel(II) ont approximativement le même $pH_{1/2}$ d'extraction ($pH_{1/2} = 6,6$).

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

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

I-3-2-3-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) [42,43].

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

▪ Acides organophosphorés soufrés

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 [9], les extractants dithiophosphiniques sont, quant à eux, sous forme monomère. En effet, le groupement S-H est un donneur de proton relativement faible [28], et l'atome de soufre agit comme un accepteur de proton, nettement moins fort que l'oxygène.

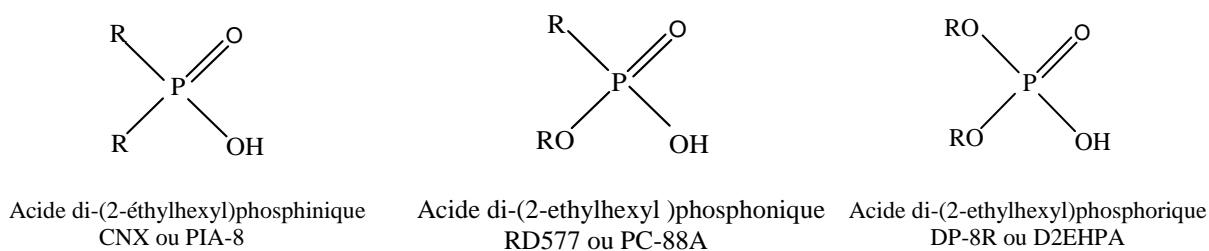
K. Tait Brian [44] s'est intéressé à l'extraction et à la séparation du cobalt(II) et du nickel(II) par les Cyanex 301, 302 dans le toluène en présence de sulfate d'ammonium. Il a ainsi montré que le Cyanex 301 est l'extractant le plus puissant vis-à-vis du nickel et du cobalt.

▪ Acides organophosphorés oxygénés

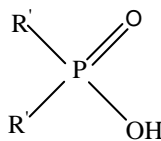
Les acides organophosphorés oxygénés comportent un groupement $\text{POH}(=\text{O})$. Ce sont des composés dont les performances extractives vis-à-vis des cations métalliques sont généralement très bonnes, ils sont donc très utilisés en extraction liquide-liquide.

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[45].



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-méthylpentyl)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:

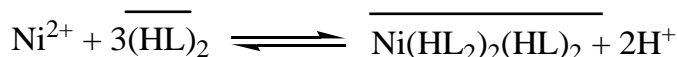
- La densité de charge du groupement $\text{P}(\text{O})\text{O}$ [46]. En effet, lorsque la densité de charge, portée par l'atome d'oxygène du groupement phosphoré augmente, la réactivité du groupement $\text{P}(\text{O})\text{O}$ vis-à-vis du métal s'affaiblit. Ce phénomène serait dû à la compétition 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.

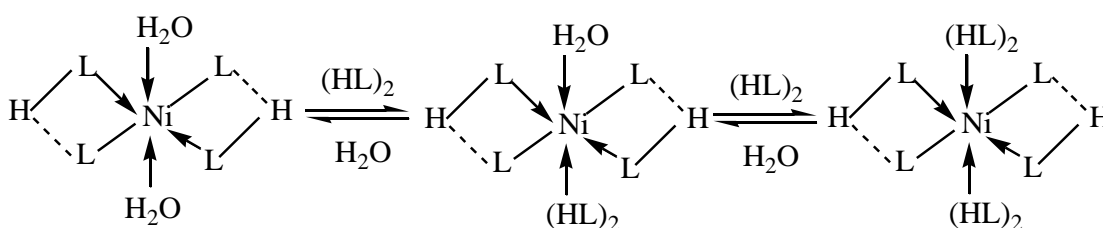
- L'acidité de l'acide organophosphoré. En effet, le mécanisme d'extraction des métaux divalents cuivre(II), zinc(II), cobalt(II) et nickel(II) est un mécanisme d'échange de cation. Donc plus l'extractant est acide, mieux il extrait l'ion métallique.

J.S. Preston [47] a montré que suivant la concentration de l'extractant (ici PC-88A), trois types de complexes peuvent être envisagés pour le nickel(II):

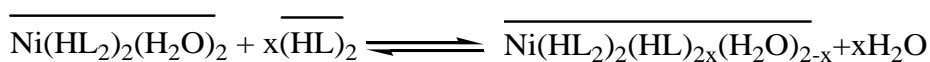
- entre 0.25 mol.L⁻¹ et 0.30 mol.L⁻¹, n = 2;
- entre 0.38 mol.L⁻¹ et 1,00 mol.L⁻¹, n = 3; (décrit par l'équation ci dessous);
- enfin entre 1.00 mol.L⁻¹ et 2.00 mol.L⁻¹, n = 4.



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 [47] 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.

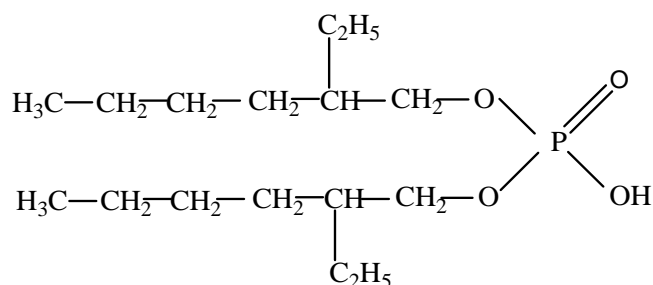


Figure 4: Formule semi-développée du D2EHPA.

I-3-3-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 [49-54].

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 [24, 25, 53,55].

Les premières utilisations du D2EHPA dans l'extraction liquide-liquide datent depuis les années 1949 [24].

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 [25].

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 [56-59].

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 [60,61]:

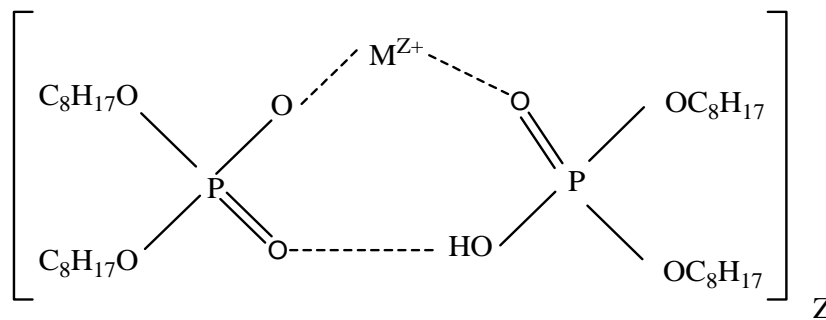


Schéma 1: Structure du complexe $MA_{2z}H_z$.

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 [62].

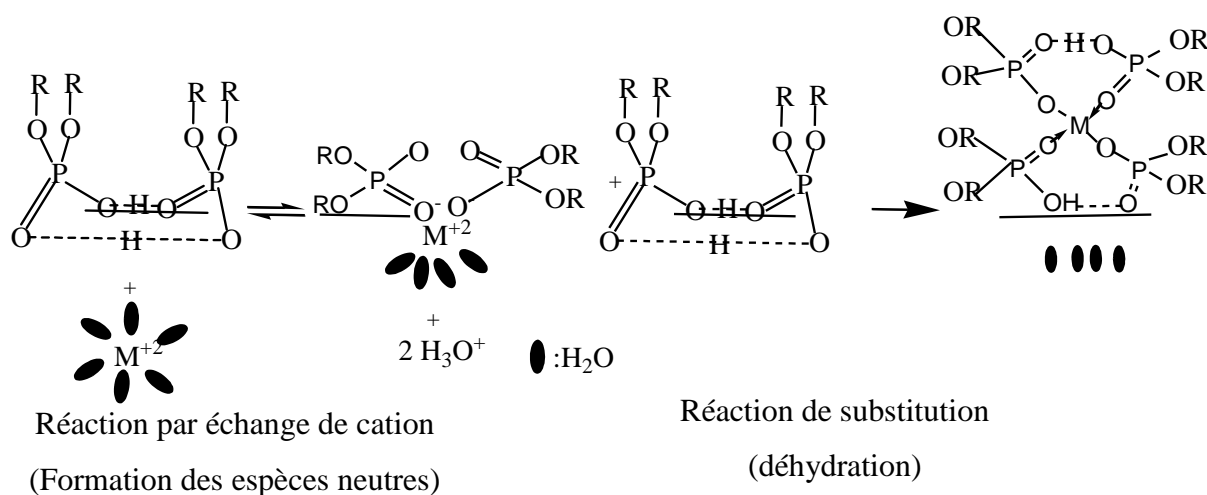


Figure 5: Mécanisme de réaction.

C.I. Saint-Diaz [63] 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 (D2EHPA) $_2Zn$ et interaction avec la liaison P=O coordonnée avec l'atome métallique de ce sel.

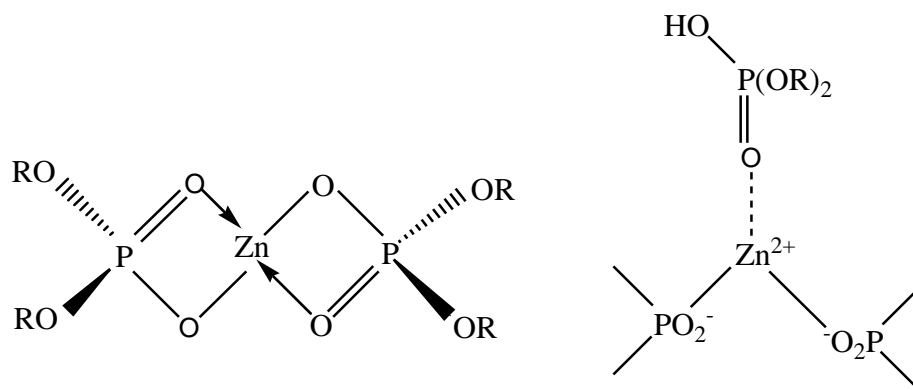


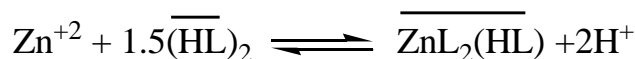
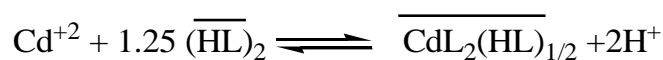
Figure 6: Interactions entre le groupement phosphoryl et l'atome de zinc dans le complexe Zn / D2EHPA.

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 [63] 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 [63].

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 [64].

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



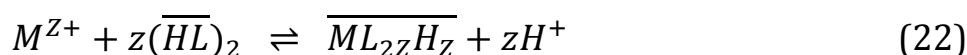
Le diluant est alors non seulement utilisé comme porteur de l'extractant et de complexe organométallique extrait, mais participe aussi au processus d'extraction.

Des interactions de type soluté-solvant peuvent avoir lieu. Selon le type d'interaction on peut avoir [9] :

- 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 [65].

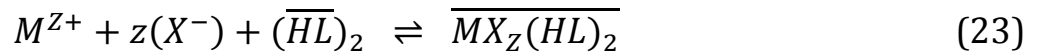
Lorsque le D2EHPA est dilué dans un solvant non polaire et quand l'extraction est effectuée à partir d'une solution aqueuse d'acidité inférieure à 1N et pour des rapports molaires complexe métallique extrait/ extractant inférieurs à 0.001, le mécanisme d'extraction est décrit par la réaction (22) [24, 25, 60,66].



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 [60,66].



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 [53, 60, 67, 68, 69].

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

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

- Pour l'élément de transition:

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

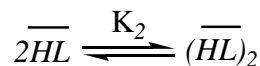
-Divalent: Zn^{2+} , Cd^{2+} , le complexe est de type $M(L_2H)_2$.

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

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

Il est important de noter que le D2EHPA dans les solvants non polaires, peut exister sous forme d'un dimère noté $(HL)_2$ [70].

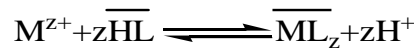
La réaction de dimérisation est la suivante:



Avec:

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

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 [60,66]:



Quelques valeurs de constante de dimérisation K_2 pour le D2EHPA dans différents solvants ont été présentées dans le tableau 4 [70]:

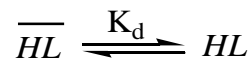
Tableau 4: Valeurs de K_2 du D2EHPA dans différents diluants en (0.05 M (Na, H) SO_4^-)

Diluant	CHCl_3	$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	C_6H_6	c- C_6H_{12}	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	n- C_8H_{12}	CCl_4	CH_3COCH_2 $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
Log K_2	2.76	3.91	3.94	4.61	4.47	5.29	4.47	1.00

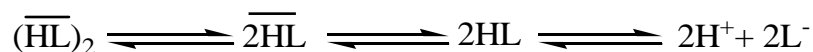
Il est clair ici que les solvants non polaires et aprotiques favorisent la formation de dimères.

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 [73] ont réalisé l'extraction du zinc(II), du cuivre(II), du cobalt(II), du cadmium(II) et du nickel(II) dans des milieux aqueux différents, 1M (Na, H) NO₃ et 1M (Na, H)Cl par le D2EHPA dans le dodecane. Les stoechiométries des espèces extraites sont: ZnL₂HL, ZnL₂2HL, CuL₂2HL, CoL₂2HL, CdL₂3HL et NiL₂4HL 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 Cu²⁺.

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

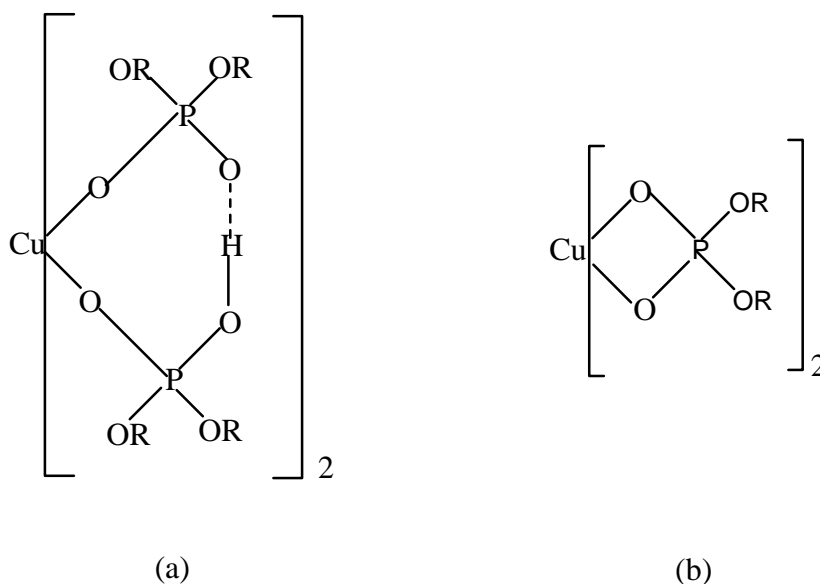


Schéma 2: Les modes des espèces extraits dans différents diluants [74]

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

Tableau 5: Constante d'équilibre d'extraction pour $CuL_2(HL)_2$ à 25° C.

Phase aqueuse	solvants	$\log K_{ex}$	Référence
500 mol/m ³ (Na, H)SO ₄	kérosène	-3.92	[75]
1000 mol/m ³ (Na, H)NO ₃	n-dodecane	-2.85	[76]
500 mol/m ³ (Na, H)NO ₃	kérosène	-2.69	[77]
	n-heptane	-3.05	[48]
500 mol/m ³ (Na, H)ClO ₄	benzène	-3.39	[78]
	n-heptane	-3.44	[79]

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 [80].

Le tableau 6, résume les valeurs des constantes de distribution monomérique et de dimérique de D2EHPA, ainsi que la dissociation de l'acide dans la phase aqueuse en fonction du type de diluant. Ces valeurs sont rapportées dans la littérature.

Tableau 6: Constantes d'équilibres de D2EHPA.

Phase aqueuse	T°(C)	Diluant	pKa	Log K _d	référence
0.5M (Na,H)SO ₄	25	Kérosène	1.27	3.54	[80]
0.1M (Na,H)NO ₃	25	n-heptane	1.49	3.20	[48]
0.1M (Na,H)ClO ₄	25	toluène	0.47	4.79	[81]
		n-hexane	1.30	3.48	[82]
		isooctane	1.30	3.37	
		n-octane	1.30	3.48	
		chloroforme	1.30	4.80	

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

II-1-1-Propriétés physiques et chimiques

L'acide di-(2-ethylhexyl) phosphorique, est un liquide visqueux, transparent et incolore, d'autres propriétés physico-chimiques du D2EHPA sont résumées dans le tableau 7 [24, 52, 83].

Tableau 7: Propriétés physico-chimiques du D2EHPA.

Caractéristiques	Valeurs
masse molaire (g/mole)	322.49
masse volumique (g/ml) à 25° C	0.976-0.977
pKa (Ka: constante d'acidité) dans l'eau	1.72
viscosité dynamique (poise) à 20° C	0.56
Température d'ébullition (°C) à 0.015 torr	155
Solubilité du D ₂ EHPA dans l'eau (% mas.) à 20° C	0.01
Solubilité de l'eau dans le D ₂ EHPA (% mas.) à 20° C	2.4
Polarisabilité (cm ³)	34.88 ± 0.5 10 ⁻²⁴
Indice de réfraction n_D^{20}	1,442
Tension de surface (dyne.cm ⁻¹)	34.0 ± 3.0

Le D2EHPA est un agent très stable à des températures relativement basses ($\cong 60^\circ\text{C}$). Dans ces conditions, il peut être utilisé pendant plusieurs mois dans les opérations d'extraction par solvant sans risque de décomposition. Cependant, pour des températures, relativement plus élevées (70-80° C), la décomposition devient plus rapide [24].

Le D2EHPA est un produit commercial qui contient environ 5% d'impureté. Il peut toutefois être utilisé sans purification préalable.

Il est pur à 95% et contient généralement des impuretés telles que l'acide phosphorique monoéthylhexyl (M2EHPA) [84] (figure 7), l'alcool 2-ethylhexanol ainsi que d'autres impuretés tels le tri-alkyl phosphate, le poly et le pyrophosphate.

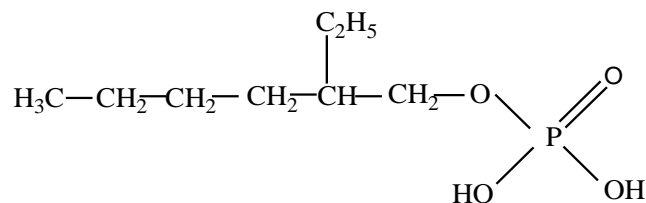


Figure 7: Formule semi-développée du M2EHPA.

Cependant, les impuretés les plus importantes sont le M2EHPA et l'alcool. Les autres impuretés, même si elles sont susceptibles de gêner l'extraction d'un ion métallique en se combinant au D2EHPA [85], sont en quantité très faible et peuvent être négligées.

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

a- Spectrophotométrie UV-visible et infrarouge

Le D2EHPA absorbe dans le domaine ultraviolet, due à la transition électronique $n \rightarrow \pi$ de groupement P=O [74].

Le D2EHPA n'absorbe pas de rayonnements dans le domaine visible mais certains de ses complexes métalliques absorbent dans le domaine du visible; c'est le cas du complexe D2EHPA-cobalt, qui présente une bande caractéristique très intense à 627 nm [86] et le complexe D2EHPA-cuivre, qui présente une bande caractéristique à 800 nm [74].

En spectrophotométrie infrarouge, les bandes de vibration les plus caractéristiques du D2EHPA sont ceux qui correspondent aux allongements PO-H (2550-2750, $\approx 2280 \text{ cm}^{-1}$), P=O ($\approx 1225 \text{ cm}^{-1}$) et P-OC ($\approx 1040 \text{ cm}^{-1}$) et aux déformations de la liaison PO-H ($\approx 1680 \text{ cm}^{-1}$) [87-90].

Le spectre de D2EHPA est présenté dans la figure 8.

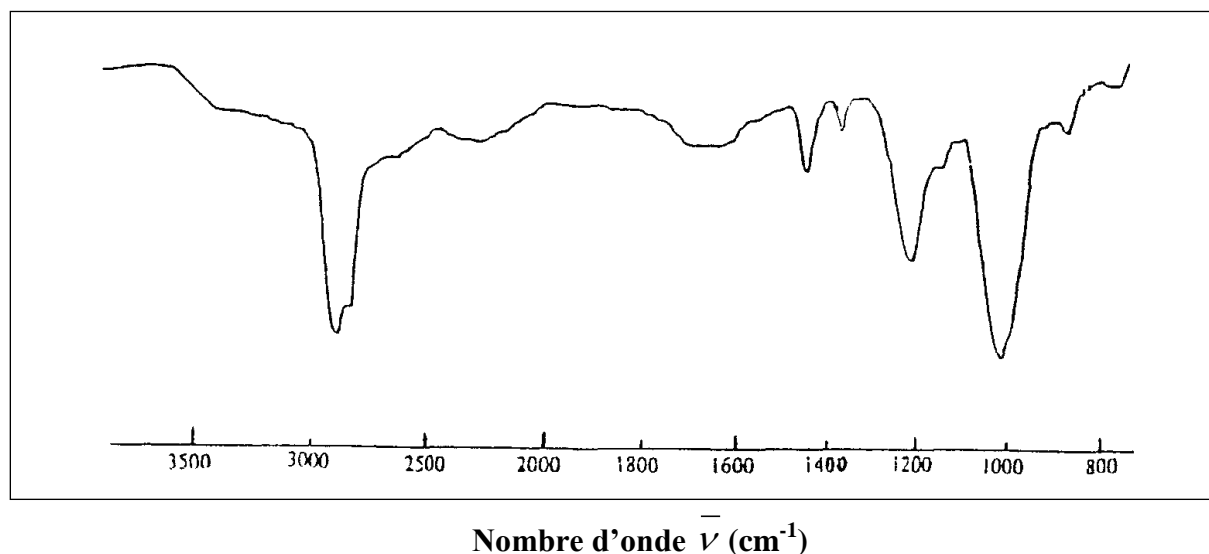


Figure 8: Spectre infrarouge de D2EHPA [87].

Les vibrations relatives aux autres liaisons (C-C, C-H) dans les chaînes hydrocarbonées de ces produits, sont localisées dans les régions caractéristiques habituelles comme pour les autres substances organiques [91-94].

b- Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire

Les composés organophosphorés peuvent être analysés par diverses méthodes de spectrométrie RMN, notamment du proton (^1H), du carbone (^{13}C) et du phosphore (^{31}P) [95-97]. C'est le cas de la molécule du D2EHPA dont le spectre est présenté dans la figure 9.

Le spectre RMN du proton du D2EHPA montre que les déplacements chimiques par rapport au TMS (tétraméthylsilane) des différents groupements de noyaux ^1H , constituant la molécule de ce composé, sont: 9-13 ppm (singulet), $\delta = 3.9$ ppm (multiplet), $\delta = 1.6$ ppm (multiplet), $\delta = 1.2-1.5$ ppm (multiplet) et $\delta = 0.9$ ppm (triplet), respectivement pour les groupements: -OH, $\text{CH}_2\text{-O-P}$, CH, $-\text{CH}_2$ et CH_3 - [97,98] (figure 9).

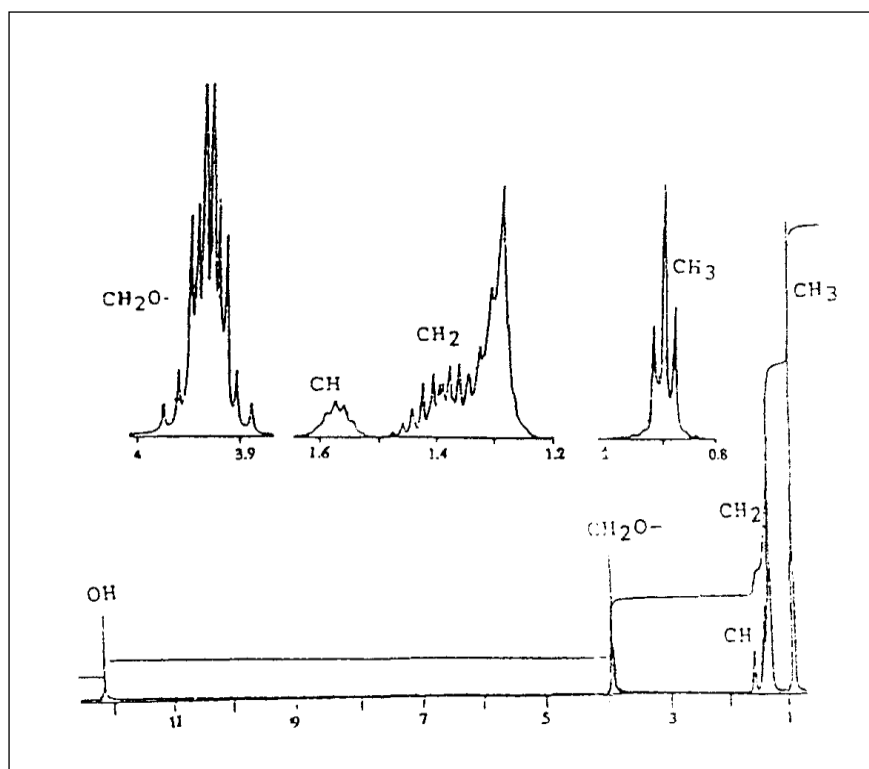
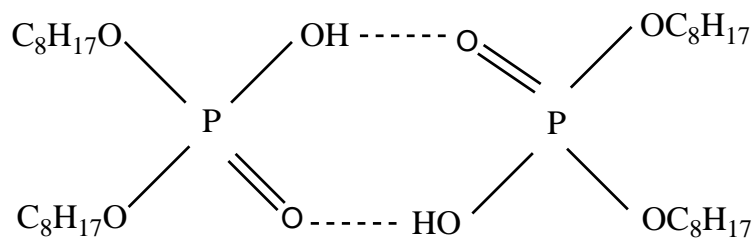


Figure 9: Spectre RMN du proton du D2EHPA

Référence interne/ solvant: tétraméthylsilane: CCl_4

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

Le D2EHPA est une substance très soluble dans les solvants organiques. Ses molécules se lient souvent entre elles par des liaisons hydrogène et forment des polymères dont le degré dépend de la polarité du liquide environnant [24, 87, 100, 101]. Ainsi le D2EHPA est généralement présent sous forme d'un dimère ayant la structure suivante:

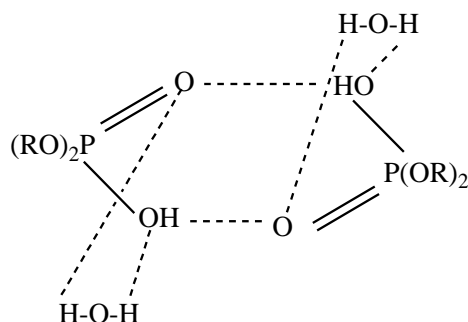


Structure dimérique du D2EHPA [87]

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

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

Par ailleurs, le D2EHPA est très peu soluble dans les solutions aqueuses. Il se comporte comme un surfactant. Son groupement polaire (OH), très hydrophile baigne dans le milieu; quant à sa chaîne hydrocarbonée (hydrophobe), elle se maintient à l'extérieur de cette phase aqueuse [95]. Une étude de spectroscopie infrarouge a montré que les interactions du D2EHPA avec l'eau engendrent la formation d'un dihydrate ou les molécules d'eau sont coordonnées simultanément par leurs protons aux deux atomes d'oxygène de chaque groupe P(O) O et que l'atome d'oxygène de la molécule d'eau ne forme pas de liaisons hydrogènes avec les d'autres molécules d'acides comme c'est indiqué par le schéma suivant [102].



L'eau se comporte ainsi comme un acide vis à vis du D2EHPA. D'autres structures sont, cependant proposées dans certaines conditions particulières [24].

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

Dans les solutions aqueuses acides, la solubilité du D2EHPA est inférieure à 30 ppm et varie peu avec le pH de celles-ci [24]. Les acides se lient généralement par des liaisons hydrogène, soit indirectement, aux molécules d'eau liées déjà au D2EHPA pour des concentrations d'acide approximativement de 6M ou directement aux molécules du D2EHPA pour des concentrations supérieures à 8M [103].

Dans les solutions aqueuses alcalines, la solubilité du D2EHPA varie largement avec la concentration et la nature des sels ou des ions contenus dans ces solutions. En générale, la solubilité du D2EHPA diminue avec l'augmentation de la concentration des sels et croit avec la température [24].

II-2-PARTIE EXPERIMENTALE

II-2-1-Produits et solutions

- L'acide di-(2-ethylhexyl) phosphorique (D2EHPA) est commercialisé par Fluka, de pureté 95%, utilisé sans purification.
- Le diluant organique, chloroforme est pré-équilibré avec solution aqueuse ne contenant pas le métal.
- Sulfate de sodium Na_2SO_4 , nitrate de sodium NaNO_3 , perchlorate de sodium NaClO_4 , fournissent par Fluka.

II-2-2-Techniques et appareillages utilisés

Les titrages pH-métriques sont effectués à l'aide d'un pH-mètre model PHS-3E. avec une électrode de verre combinée, qui a été normalisée en utilisant des solutions tampon de pH 4 et 7.

II-2-3-Mode opératoire

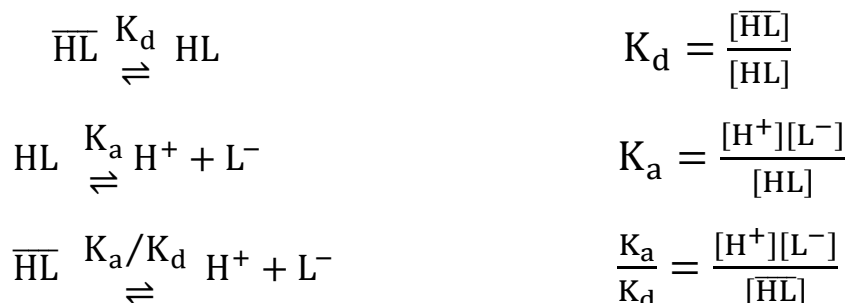
II-2-3-1-Titrage acido-basique dans un système à deux phases

Dans une cellule de verre thermorégulée à 25 ° C, 30 ml d'une solution aqueuse contenant 0.33M de Na_2SO_4 a été agité avec 30 ml de solvant organique contenant 0.05M de D2EHPA. L'agitation des phases est assurée par un agitateur magnétique de vitesse constante à la température constante. Le mélange est ensuite titré par une solution aqueuse de soude 0.1 M de même force ionique $I=1$. Cette opération a été répétée pour la solution aqueuse 1M de NaNO_3 et 1M de NaClO_4 .

II-3-DISCUSSION DES RESULTATS

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

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



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

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

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

Le traitement des résultats peut se faire:

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

Soit :

V: le volume total de la phase aqueuse.

X: le volume de la soude ajouté.

\bar{V} : le volume total de la phase organique.

On peut écrire :

$$\begin{aligned} [\text{L}^-] &= \frac{X[\text{OH}^-]}{V} \\ [\overline{\text{HL}}] &= [\overline{\text{HL}}]_0 - [\text{L}^-] \frac{V}{\bar{V}} \\ d &= \frac{[\overline{\text{HL}}]}{[\text{L}^-]} \end{aligned}$$

a-Méthode graphique

On a :

$$K_a = K_d \frac{[L^-][H^+]}{[HL]} \quad (25)$$

De l'équation (25), on tire l'égalité suivant :

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

D'où :

$$\log D = \log \frac{K_d}{K_a} - \text{pH}$$

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

b-Méthode directe

Si $D=1 \Rightarrow \text{pH} = \text{p}K_a = \log \frac{K_d}{K_a}$ c'est-à-dire $[HL] = [L^-]$

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

$$[HL] = [L^-] \Rightarrow \frac{X[\text{OH}^-]}{V} = [\overline{HL}]_0 - \frac{X[\text{OH}^-]}{\bar{V}}$$

Cette égalité conduit à l'équation:

$$X^2[\text{OH}^-] + ([\text{OH}^-](V_e + V_i + \bar{V}) - [\overline{HL}]_0)X - [\overline{HL}]_0\bar{V}(V_i - V_e) = 0 \quad (26)$$

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

La courbe de titrage $\text{pH} = f(V_{\text{OH}^-})$ (figure10) présente une vague d'acidité qui correspond à la neutralisation de la D2EHPA.

Les valeurs de $\text{p}K_a = \log \frac{K_d}{K_a}$ calculées par la méthode directe (titrage) sont résumées dans le tableau suivant :

Tableau 8: Valeurs de $\text{p}K_a$ dans plusieurs systèmes

Phase aqueuse	Diluant	$\text{p}K_a = \log \frac{K_d}{K_a}$	Sources
0.33 M Na_2SO_4	Chloroforme	6.15	Dans ce travail [104]
	Toluène	5.95	
	1-octanol	4.37	
0.1M (Na, H) ClO_4	Toluène	5.28	[105]
	Chloroforme	6.12	

On remarque que les valeurs de $\text{p}K_a$ calculées dans ce travail sont compatibles avec celles déterminées antérieurement, faisant intervenir d'autres systèmes [97,98, 104].

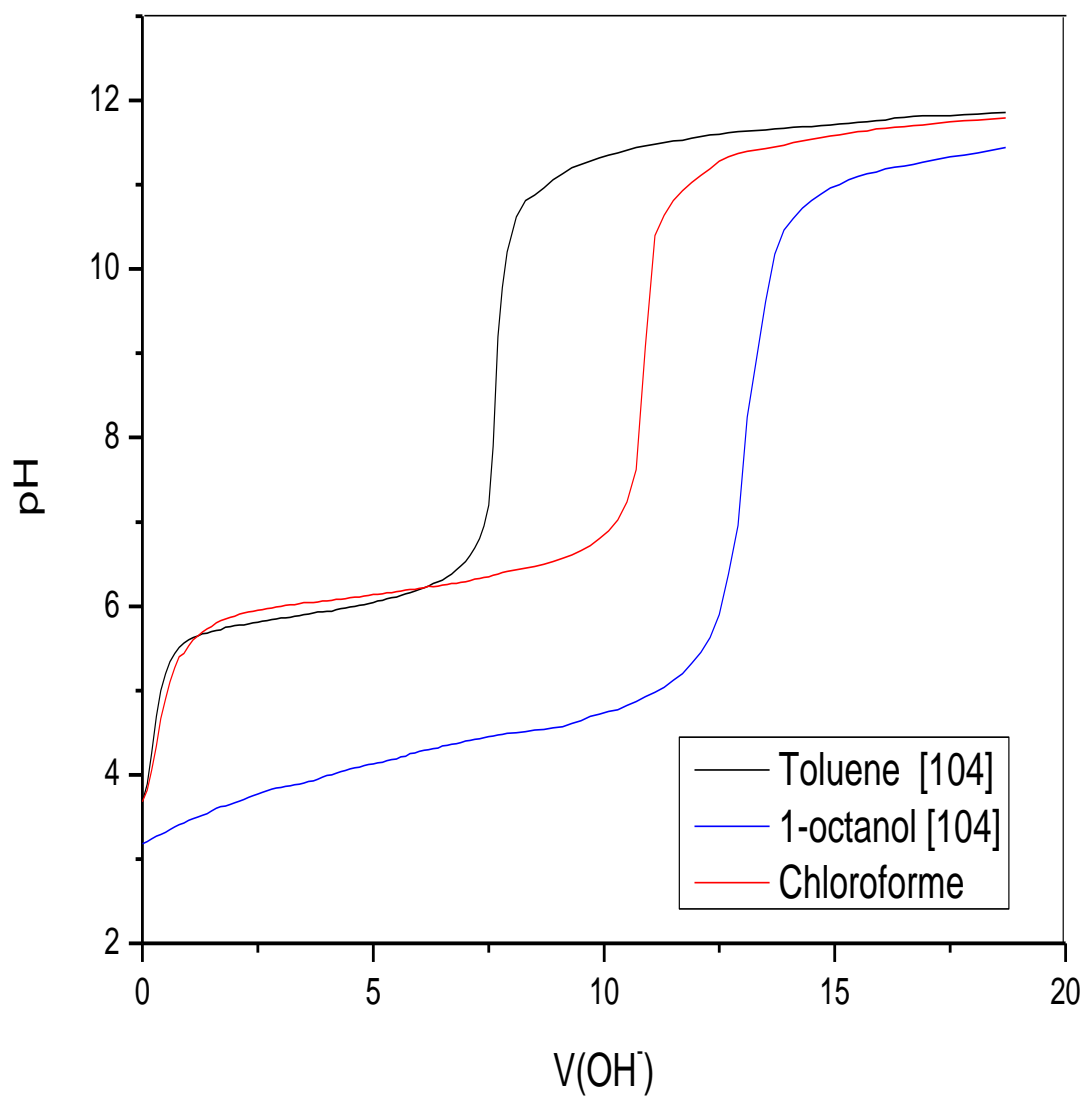


Figure 10 : Titrage acido-basique de D2EHPA (0.05M) dans un système à deux phases

L'étude du comportement acido-basique du D2EHPA dans le système chloroforme-(eau(Na₂SO₄)) a montré que ce système à la plus grande valeur de pK_a comparant avec les autres systèmes comme toluène-(eau(Na₂SO₄)), 1-octanol-(eau(Na₂SO₄)).

Un écart entre les valeurs de pK_a égal à 1.78 est observé lorsqu'on passe du chloroforme au 1-octanol, qui est probablement due à la différence de polarité des diluants chloroforme ($\mu = 1.15$ D, $\epsilon = 4.89$) et 1-octanol ($\mu = 1.76$ D, $\epsilon = 10.34$). Cet écart varie avec la polarité des diluants.

D'après les résultats obtenus issus des titrages acido-basique dans les systèmes à 2 phases, on remarque que les valeurs des pK_a sont importantes lorsqu'ils s'agit des solvants non polaires. Ces résultats sont en accord avec l'hypothèse de la dimérisation de l'extractant dans les solvants non polaires.

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 10).

En tenant compte du phénomène de dimérisation, le 1-octanol qui est un solvant polaire favorise la forme monomérique du D2EHPA, ceci est confirmé par le calcul de volume d'équivalence $V_e = 12.87$ ml pour le 1-octanol. Par contre le chloroforme qui est un solvant moins polaire qui favorise la forme dimérique et ceci est confirmé par le calcul de volume d'équivalence $V_e = 10.8$ ml (figure 10).

Pour le toluène qui est un solvant moins polaire, les deux formes monomériques et dimériques existent et sont en équilibre dans la phase organique. Selon le calcul du volume d'équivalence sur la courbe de titrage, la forme monomérique est majoritaire ($V_e = 7.61$ ml), une concentration de 0.03 M a été neutralisée et le 0.02 de la concentration initiale restante de l'extractant est sous forme dimérique.

Dans le tableau 9, nous représentons les valeurs des concentrations des deux formes monomériques et dimériques qui sont calculées à l'aide des volumes d'équivalences.

Tableau 9: Les concentrations des deux formes monomériques et dimériques dans tous les systèmes.

Solvants	V_e	[D2EHPA]	[(D2EHPA) ₂]
Chloroforme	10.8	0.04	0.01
Toluène [104]	7.61	0.03	0.02
1-octanol [104]	12.87	0.05	0

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

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

Dans les solutions aqueuses alcalines, la solubilité du D2EHPA varie largement avec la concentration et la nature des sels ou des ions contenus dans ces solutions. En générale, la solubilité du D2EHPA diminue avec l'augmentation de la concentration des sels et croit avec la température [24].

Dans ce chapitre nous nous sommes intéressés à étudier l'extraction du cuivre(II) en milieux aqueux sulfate, nitrate et perchlorate. Nous avons procédé respectivement à l'étude de l'influence du pH, la concentration de l'extractant, et l'effet de la force ionique de milieu aqueux.

Le but de ces études vise en même temps l'optimisation des paramètres de l'extraction, la recherche des stœchiométries des espèces extraites, ainsi que le calcul des coefficients d'activité et la constante d'interaction, ce qui a permis d'interpréter les résultats issus pour le milieu sulfate précisément.

III-1-PARTIE EXPERIMENTALE

III-1-1-Produits et solutions

- L'acide di-(2-ethylhexyl) phosphorique (D2EHPA) est commercialisé par Fluka, de pureté 99%, utilisé sans purification.
- Le diluant organique, chloroforme est pré-équilibré avec solution aqueuse ne contenant pas le métal.
- Sulfate de sodium Na_2SO_4 , nitrate de sodium NaNO_3 , perchlorate de sodium NaClO_4 , fournissent par Fluka.
- La première solution de cuivre a été préparée à partir de sulfate de cuivre $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Fluka) et sulfate de sodium Na_2SO_4 (Fluka) utilisé comme milieu ionique à force ionique égale à 1, 1/2, 1/4, 1/6, 1/8 et 1/10.
- La deuxième solution de cuivre a été préparée à partir de nitrate de cuivre $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Fluka) et nitrate de sodium NaNO_3 (Fluka) utilisé comme milieu ionique à force ionique égale à 1, 1/2, 1/4, 1/6, 1/8 et 1/10..
- La troisième solution de cuivre a été préparée à partir de perchlorate de cuivre $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Fluka) et perchlorate de sodium NaClO_4 (Fluka) utilisé comme milieu ionique à force ionique égale à 1, 1/2, 1/4, 1/6, 1/8 et 1/10.

III-1-2-Techniques et appareillages utilisés

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

La variation du pH de la phase aqueuse a été suivie à l'aide d'un pH-mètre model PHS-3E.

III-1-3-Mode opératoire

Les expériences d'extraction de cuivre(II) ont été réalisées dans notre laboratoire.

La procédure consiste à mettre en contact 30 ml d'une solution de phase organique chargé en extractant de 0.02M, 0.04M et 0.08M dissous dans le chloroforme, avec 30ml de la phase aqueuse, contenant l'espèce métallique à extraire avec le milieu aqueux Na₂SO₄ de force ionique de 1 à 1/10, dans une cellule thermorégulée à 25°C. La variation du pH de la phase aqueuse se fait par ajout de soude 0.1M.

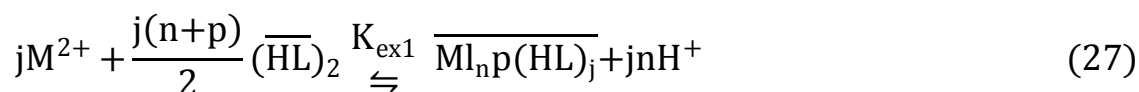
L'agitation est assurée par un barreau aimantée pendant 25 à 30 minutes, temps nécessaire pour atteindre l'équilibre. Des prélèvements de chaque phase sont ensuite réalisés. La concentration du métal en phase aqueuse est déterminée directement par la spectrométrie UV-Visible.

Après extraction, les phases sont séparées par décantation. Un échantillon de la phase aqueuse est ensuite prélevé puis analysé. Les concentrations dans la phase organique sont déterminées par calculs. Les quantités de cuivre(II), extrait sont déterminées en analysant les phases aqueuses par la spectrométrie visible ($\lambda_{\text{max}} = 810 \text{ nm}$).

- la même procédure a été réalisée pour les deux autres milieux aqueux nitrate et perchlorate.

III-2-DISCUSSION DES RESULTATS**III-2-1-Effet du pH et de la concentration de l'extractant sur l'extraction du cuivre(II) à force ionique constante**

L'étude de l'extraction d'une espèce métallique M²⁺ à partir d'un milieu sulfate, nitrate et perchlorate par D2EHPA dans les solvants moins polaire (chloroforme) 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_{ex} a pour expression:

$$K_{ex} = \frac{[\overline{ML_n p(HL)_j}][H^+]^{jn}}{[M^{2+}]^j[(\overline{HL})_2]^{j(n+p)/2}} \quad (28)$$

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

le coefficient de distribution du métal est défini :

$$D = \frac{C_{\overline{M}}}{C_M} \quad (29)$$

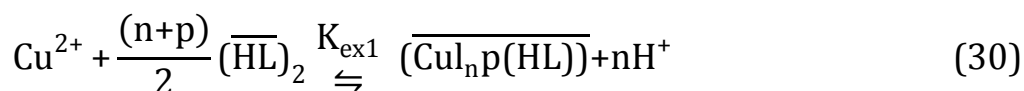
Avec

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

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

Les complexes polymériques existant dans la phase organique ne sont pas pris en considération car plusieurs auteurs rapportent que la formation de ce type de complexe lorsque le rapport $\frac{C_{HL}}{C_M}$ est faible [78, 106].

L'équilibre d'extraction (27) devienne donc, pour l'extraction du Cu(II) par D2EHPA:



de constante d'extraction:

$$K_{ex} = \frac{[\overline{CuL_n p(HL)_j}][H^+]^{jn}}{[Cu^{2+}]^j[(\overline{HL})_2]^{j(n+p)/2}} \quad (31)$$

le coefficient de distribution du métal est:

$$D = \frac{[CuL_n p(HL)]}{[Cu^{+2}]} \quad (32)$$

D'où l'on tire:

$$\log D = \log K_{ex1} + \frac{(n+p)}{2} \log [(\overline{HL})_2] + npH \quad (33)$$

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

III-2-1-1-Effet du pH

Une étude de la variation de logD en fonction du pH à $[\overline{HL}]$ constant a été effectuée dans le chloroforme pour les trois milieux sulfate, nitrate et perchlorate.

Nous avons représenté sur les figures 11-13, les courbes d'extraction $\log D = f(\text{pH})$ à 25° C du cuivre(II) à partir des trois différents milieux cité ci-dessus de force ionique $I = 1$, pour diverses concentrations de D2EHPA.

Dans tous les cas, on constate que lorsque la concentration de D2EHPA augmente, l'extraction du cuivre(II) augmente.

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

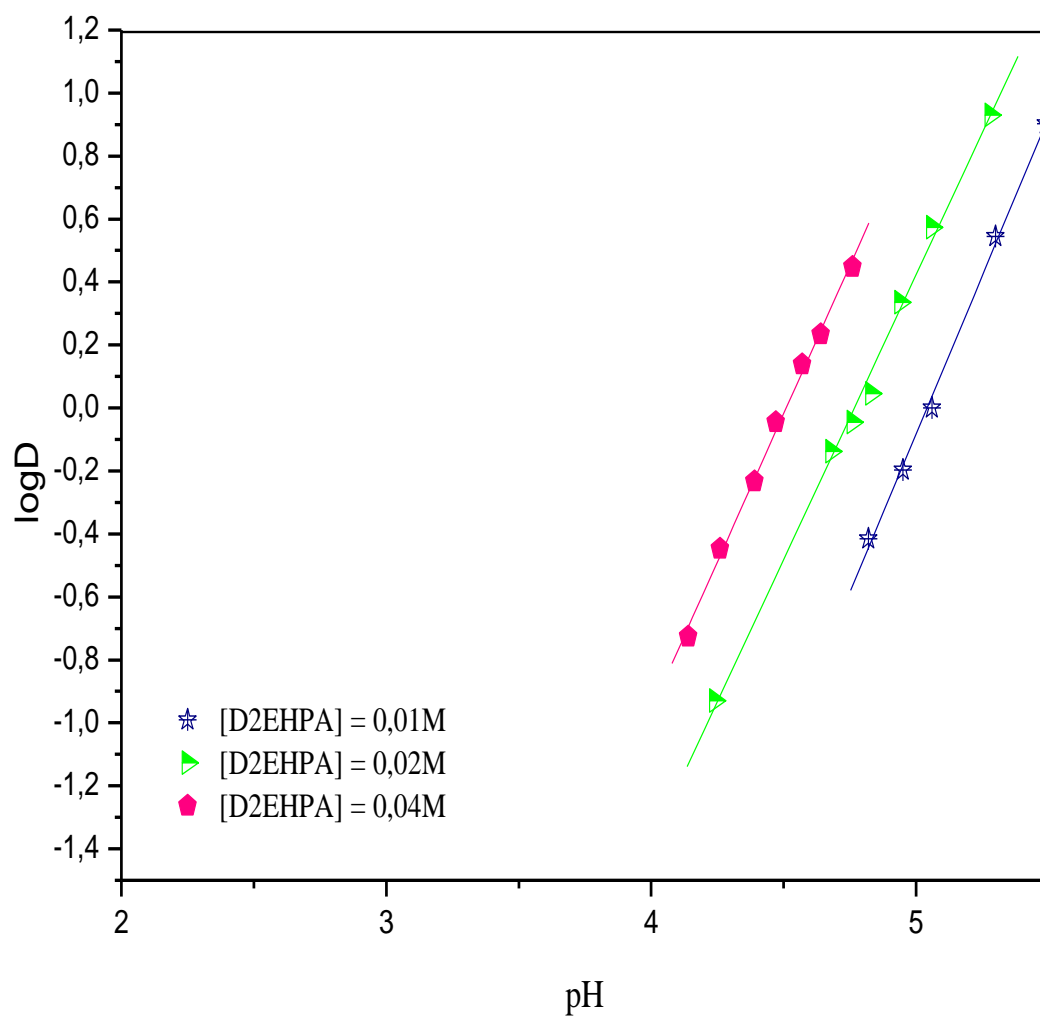


Figure 11: Influence du pH sur le coefficient de distribution du Cu(II)

Phase aqueuse: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{SO}_4$ (I=1)

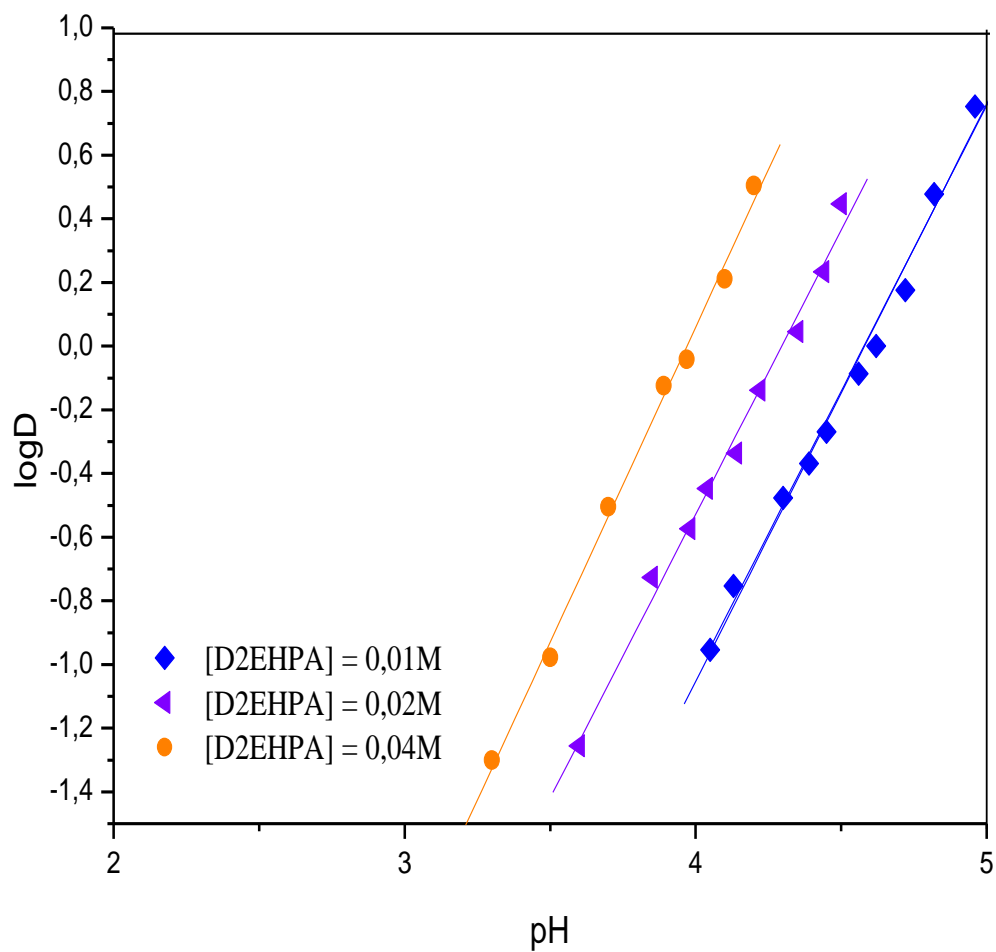


Figure 12: Influence du pH sur le coefficient de distribution du Cu(II)

Phase aqueuse: $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O} + \text{NaNO}_3$ (I=1)

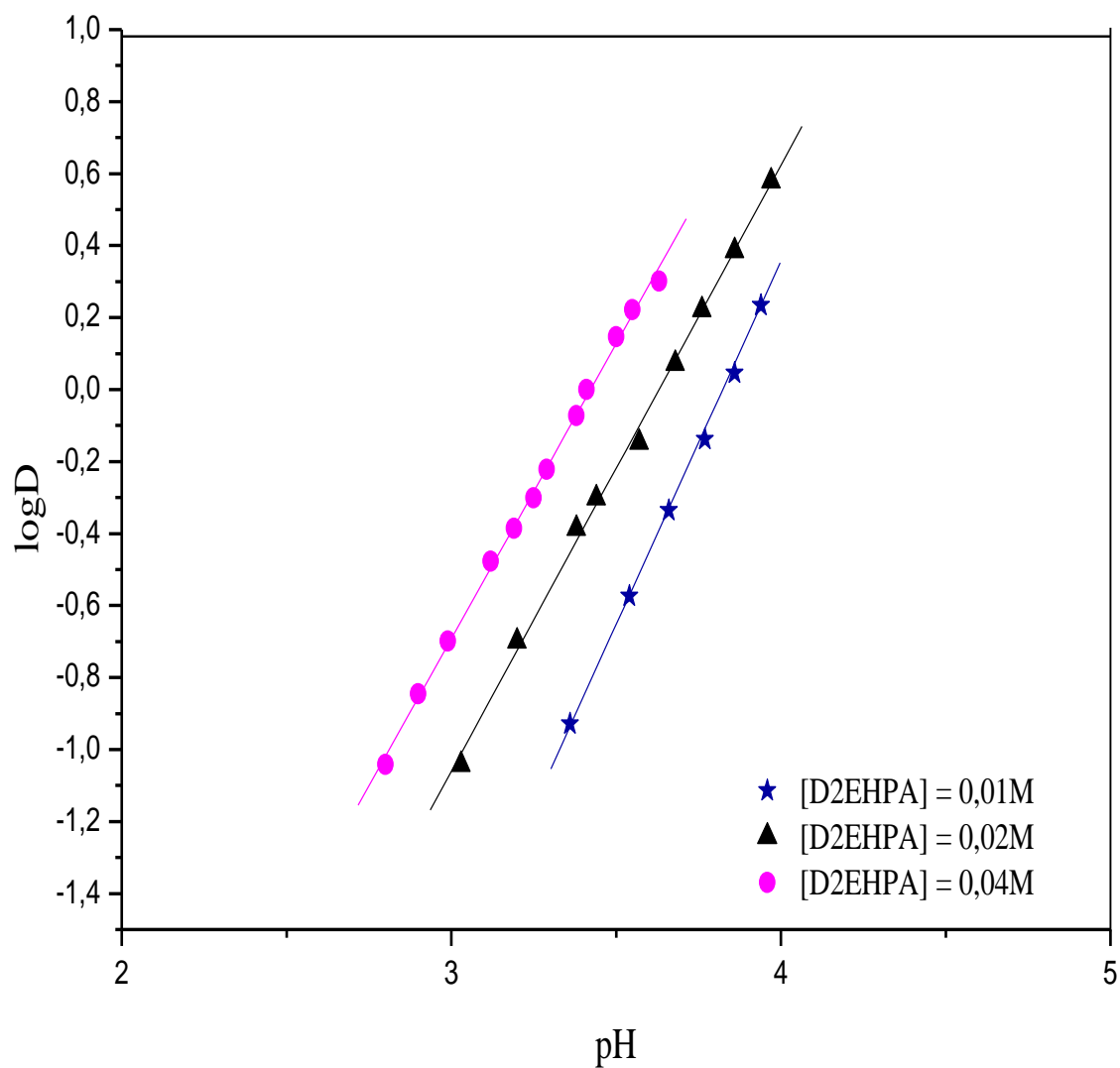


Figure 13: Influence du pH sur le coefficient de distribution du Cu(II)

Phase aqueuse: $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{NaClO}_4$ (I=1)

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

Pour étudier l'influence de la concentration en D2EHPA, nous avons suivi les variations de $\log D$ en fonction de $\log[(\overline{HL})_2]$ à pH constant de l'extraction du métal à partir des différents milieux sulfate, nitrate et perchlorate de force ionique unitaire dans le chloroforme.

Sur les figures 14-16, nous représentons les variations de $\text{Log}D = f(\log[(\overline{HL})_2])$ c'est-à-dire, $\log D$ en fonction de la variation de la concentration d'extractant sous forme dimérique et à différentes valeurs de pH pour l'extraction du cuivre(II) par D2EHPA dans le milieu sulfate, nitrate, perchlorate successivement.

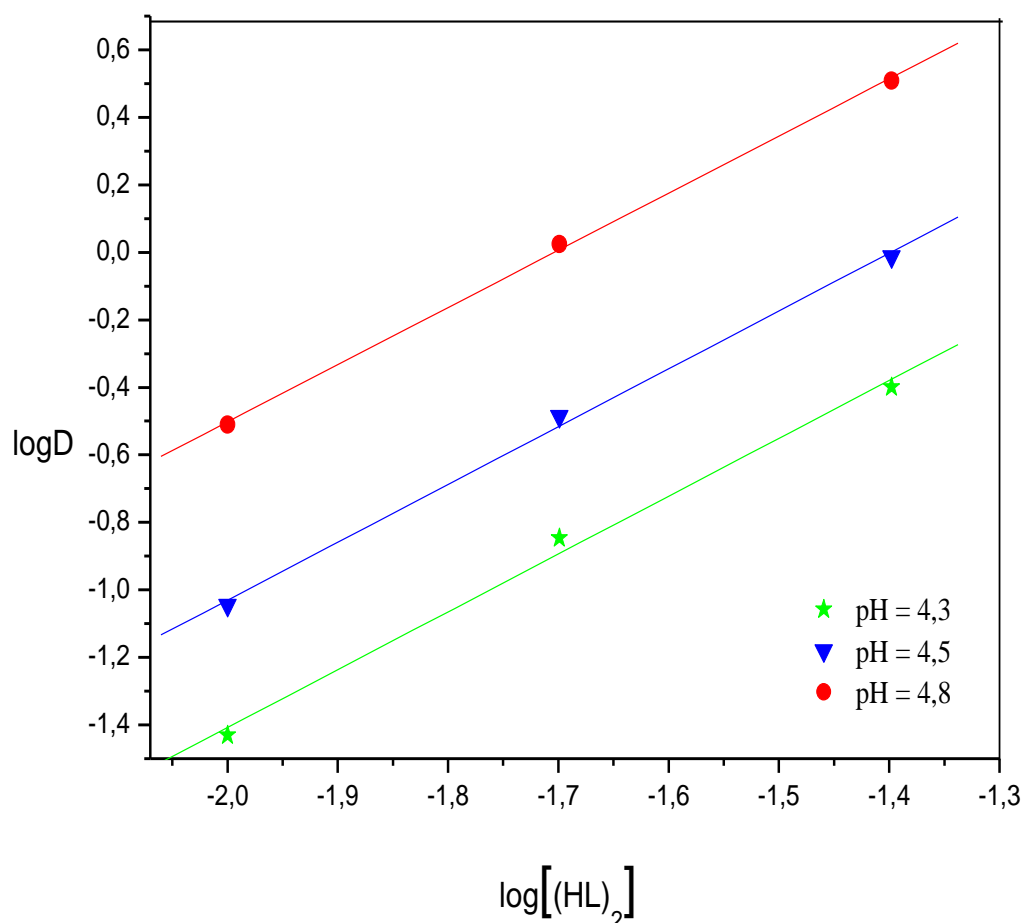


Figure14: Influence de la concentration de D2EHPA sur le coefficient de distribution du Cu(II); Phase aqueuse: $CuSO_4 \cdot 5H_2O + Na_2SO_4$ (I=1)

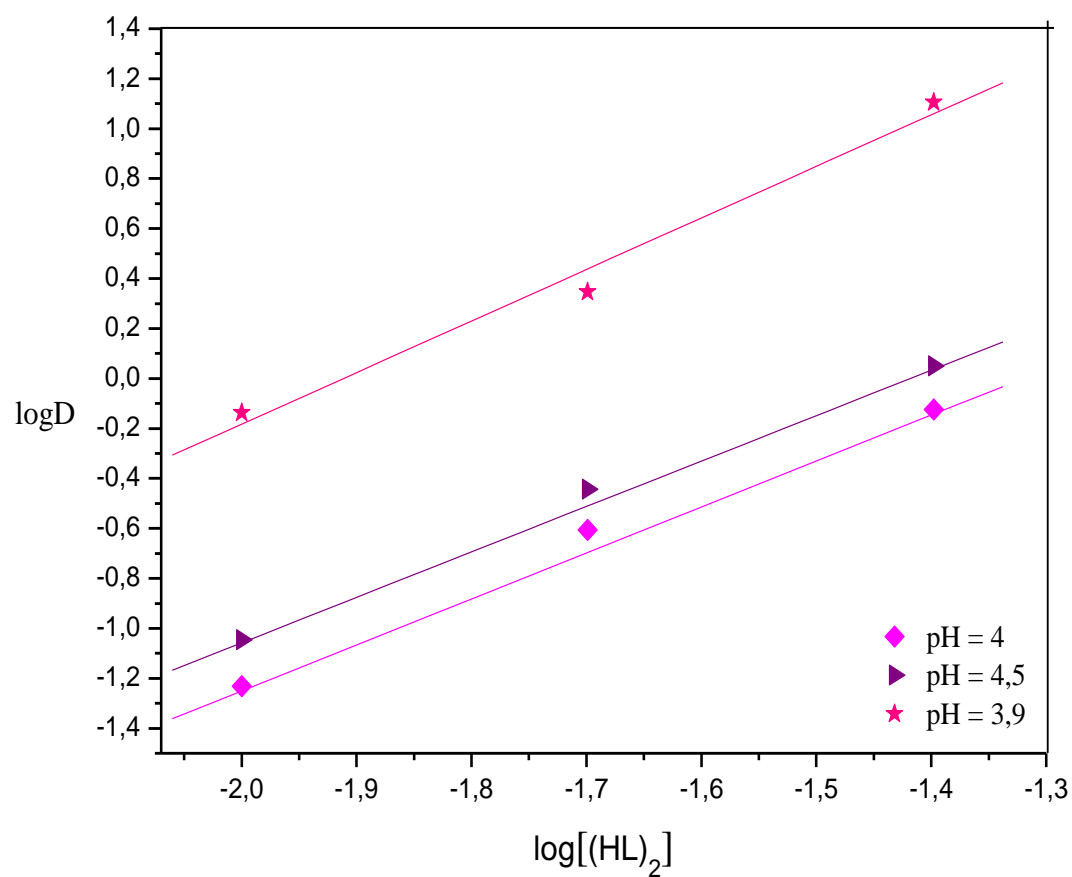


Figure 15: Influence de la concentration de D2EHPA sur le coefficient de distribution du Cu(II); Phase aqueuse: $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O} + \text{NaNO}_3$ (I=1)

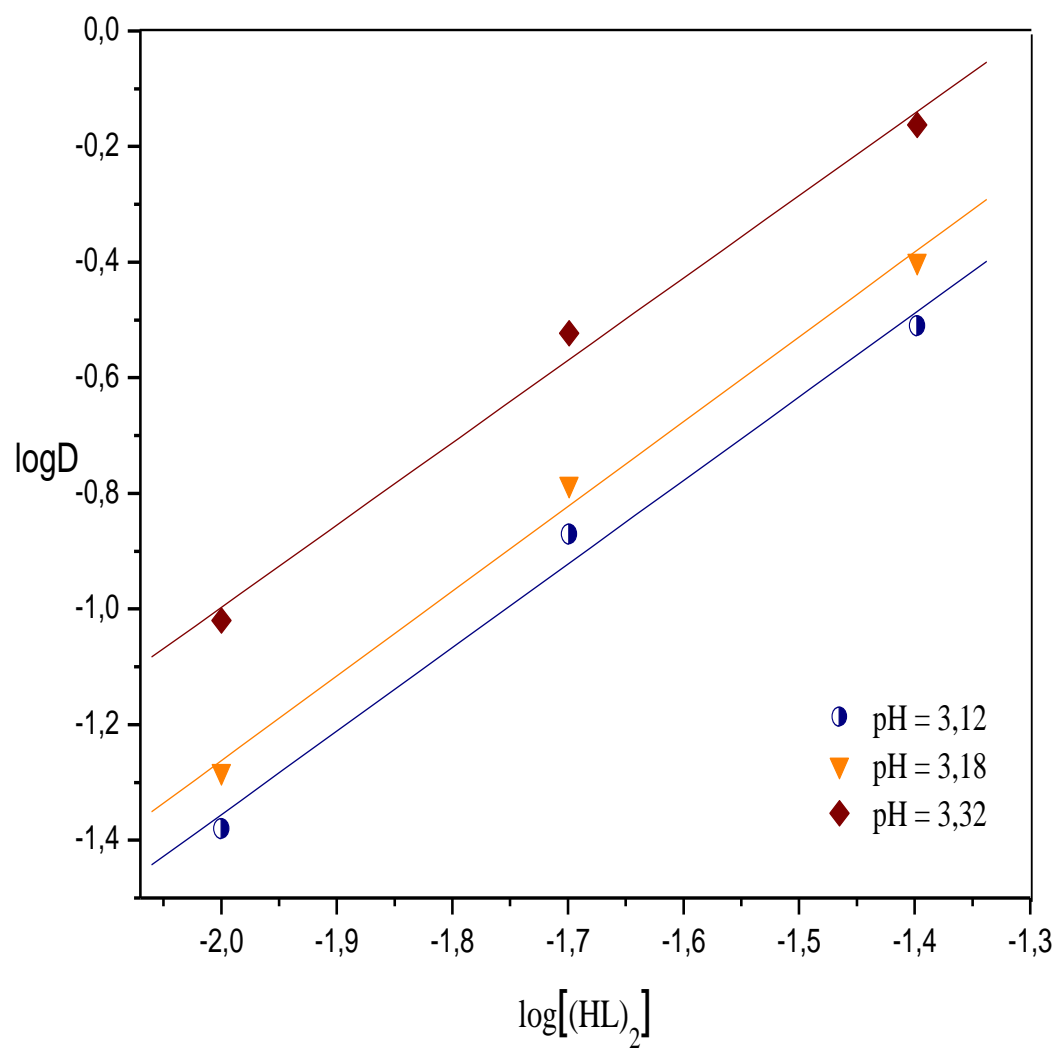


Figure 16: Influence de la concentration de D2EHPA sur le coefficient de distribution du Cu(II); Phase aqueuse: $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{NaClO}_4$ (I=1)

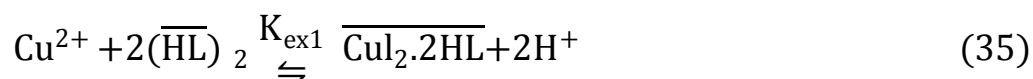
Le D2EHPA existe dans les solvants non polaires sous forme dimérique, la concentration initiale du D2EHPA est donc:

$$[(\overline{\text{HL}})_2] = 0.5 (C_{\text{HL}} - [(\overline{\text{HL}})] - [\text{HL}] - [\text{L}^-]) \approx 0.5 C_{\text{HL}} \quad (34)$$

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

Le même type de complexe a été déjà observé lors de l'étude de l'extraction du cuivre(II) en milieu perchlorate et nitrate par le D2EHPA dans le toluène [74,48, 107].

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



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

$$\log D = \log K_{\text{ex1}} + 2 \log [(\overline{\text{HL}})_2] + 2\text{pH} \quad (36)$$

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

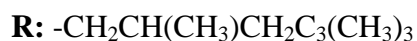
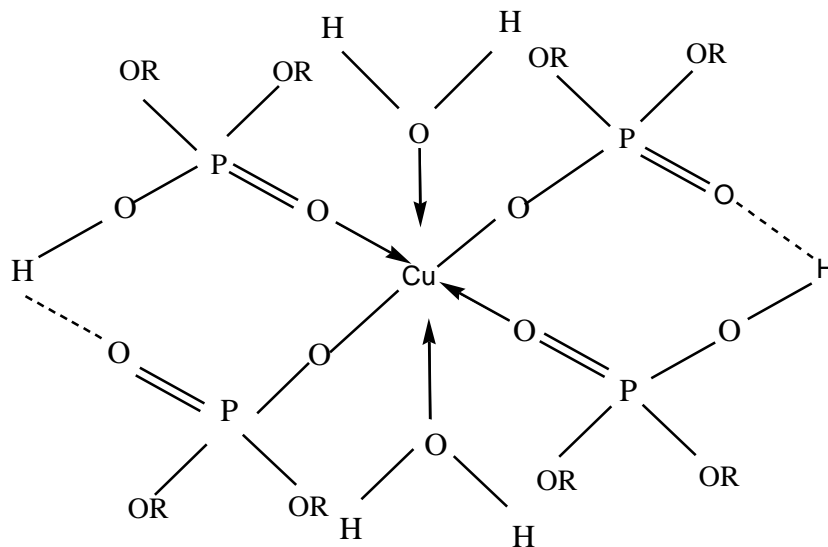


Schéma 3: Structure du complexe CuL_22HL .

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

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

Les spectres du cuivre(II)-D2EHPA/ (chloroforme) obtenus sont représentés dans les figures 17, 18 et 19 en milieu sulfate, nitrate et perchlorate successivement.

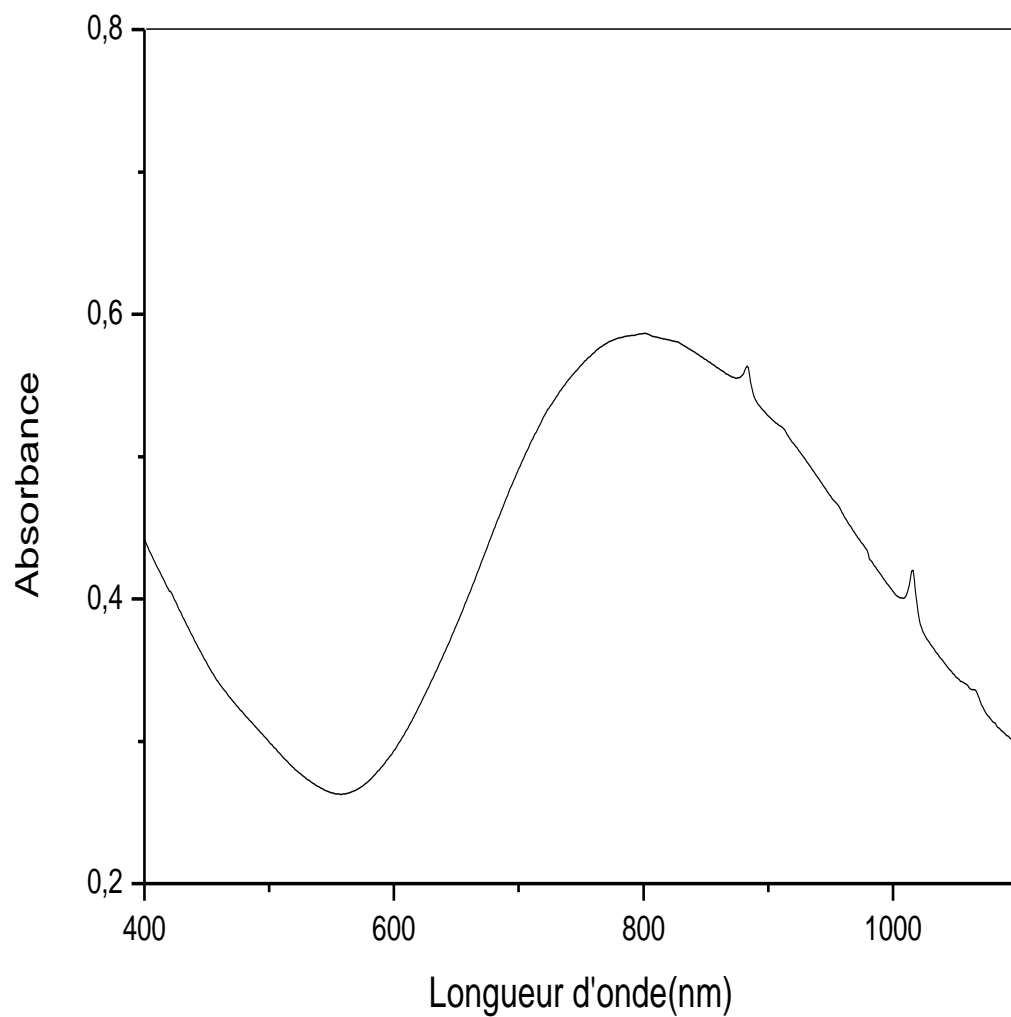


Figure 17: Spectre visible de la phase organique au cours de l'extraction du Cu(II) par D2EHPA en milieu sulfate (I=1).

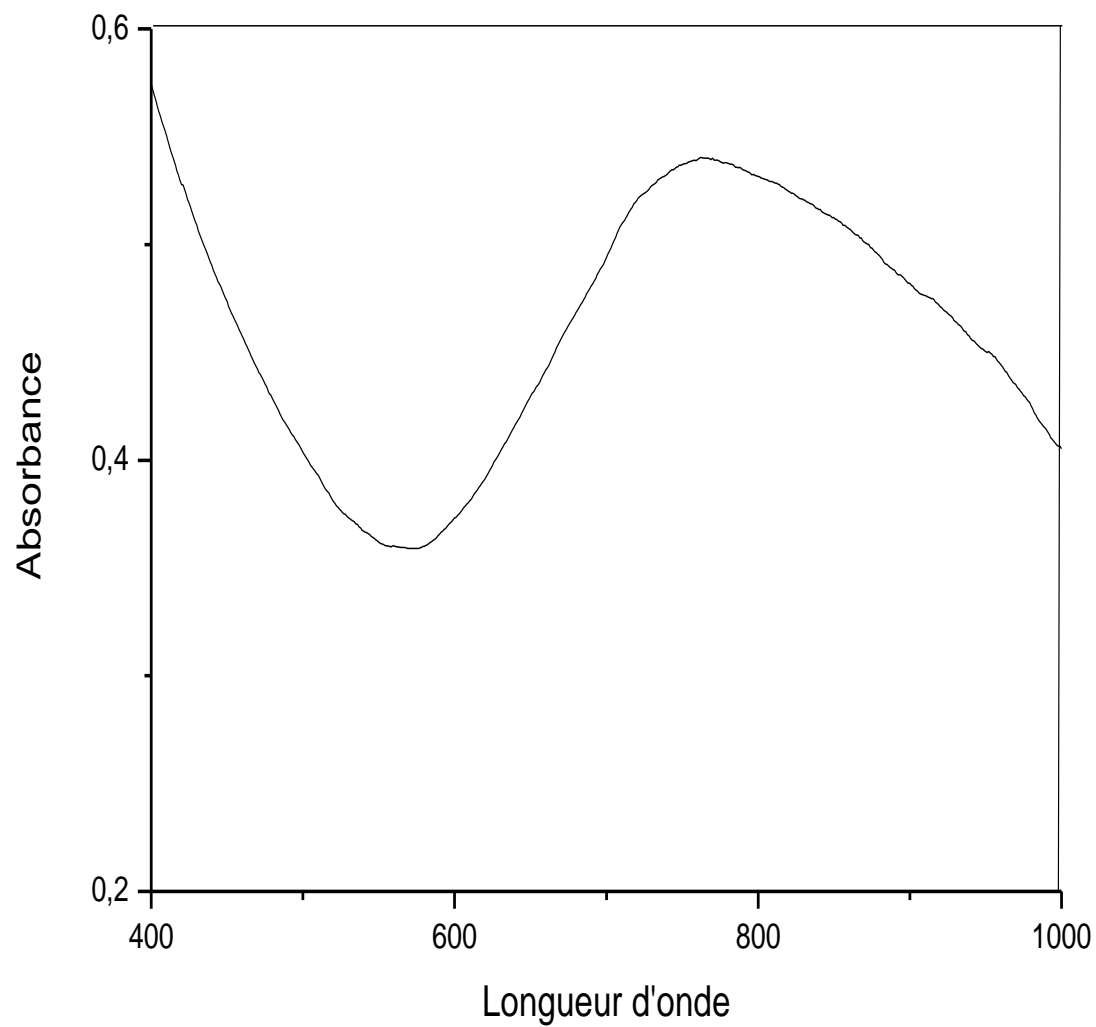


Figure 18: Spectre visible de la phase organique au cours de l'extraction du Cu(II) par D2EHPA en milieu nitrate (I=1).

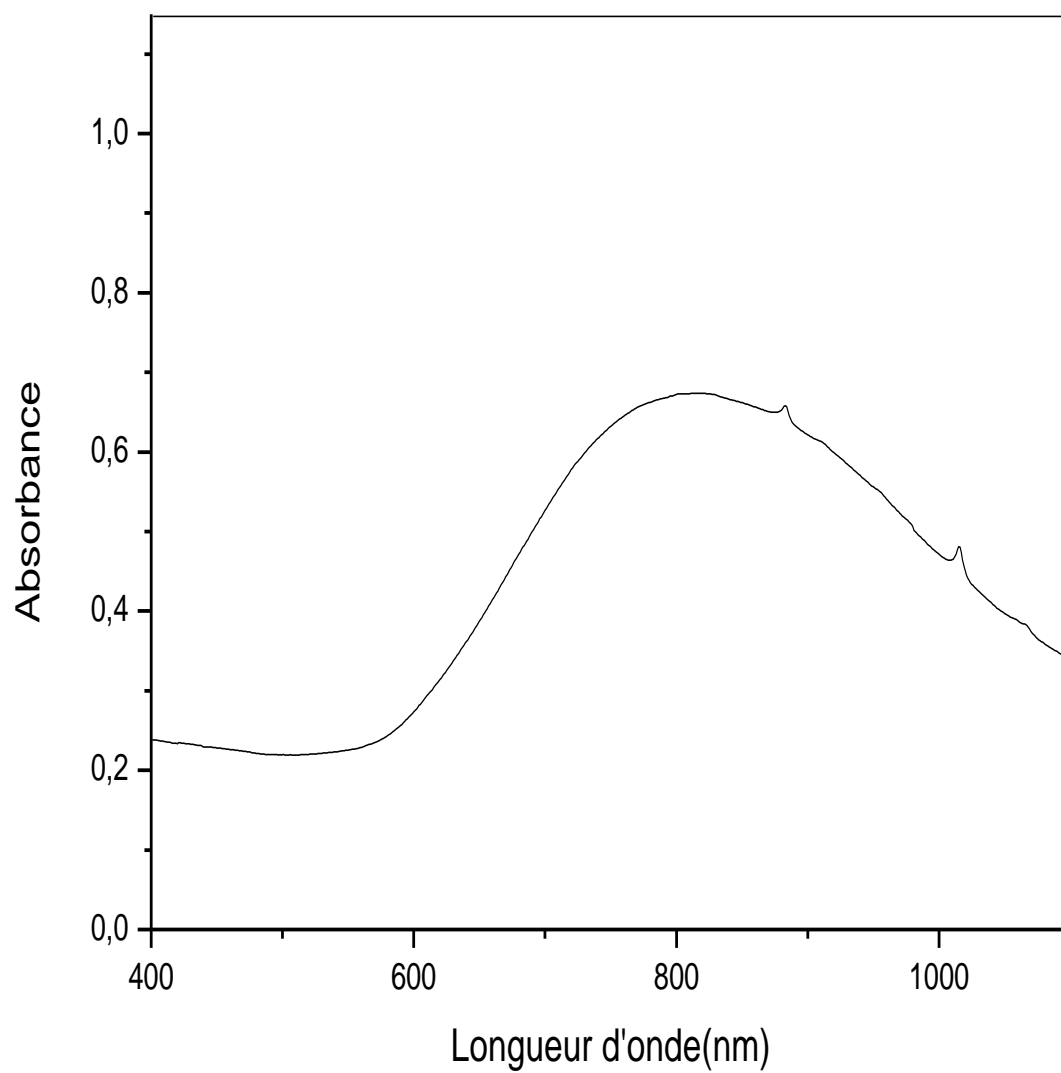


Figure 19: Spectre visible de la phase organique au cours de l'extraction du Cu(II) par D2EHPA en milieu perchlorate (I=1)

La valeur de la longueur d'onde d'absorption maximale des complexes du cuivre(II) en milieu sulfate est 800 nm, la valeur de la longueur d'onde d'absorption maximale des complexes du cuivre(II) en milieu nitrate est 798 nm et celle dans le milieu perchlorate est 815 nm.

Ces figures indiquent qu'il s'agit d'un complexe de cuivre(II) de géométrie octaédrique distordu où les deux molécules de ligand organique coordinant le métal en position équatoriales alors que les ligands axiaux seraient trop éloignés du métal central. Ces ligands pourraient être deux molécules d'eau.

Il faut à signaler aussi que, selon la bibliographie [1,6]; le cuivre(II) avec une configuration électronique d^9 forme des complexes de géométries octaédriques distordu et des complexes de géométries plan carré.

III-2-2-Effet de la force ionique de milieu aqueux sur l'extraction du cuivre(II)

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 ci-dessous, une étude de l'effet de cette dernière s'impose afin d'évaluer son influence et donc celle de la concentration de l'anion sur l'extraction du métal [6].

$$I = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2 \quad (37)$$

I : étant la force ionique du milieu aqueux.

Afin de déterminer l'effet de cette force ionique, nous avons effectués des extractions en faisant varier la concentration des ions sulfate, nitrate et perchlorate de la phase aqueuse.

Les figures 20, 21, 22 représentent les variations $\log D = f(\text{pH})$ obtenues lors de l'extraction du cuivre(II) à 25°C, contenus dans des milieux aqueux sulfate, nitrate et perchlorate de force ionique 1, 1/2, 1/4, 1/8 et 1/10.

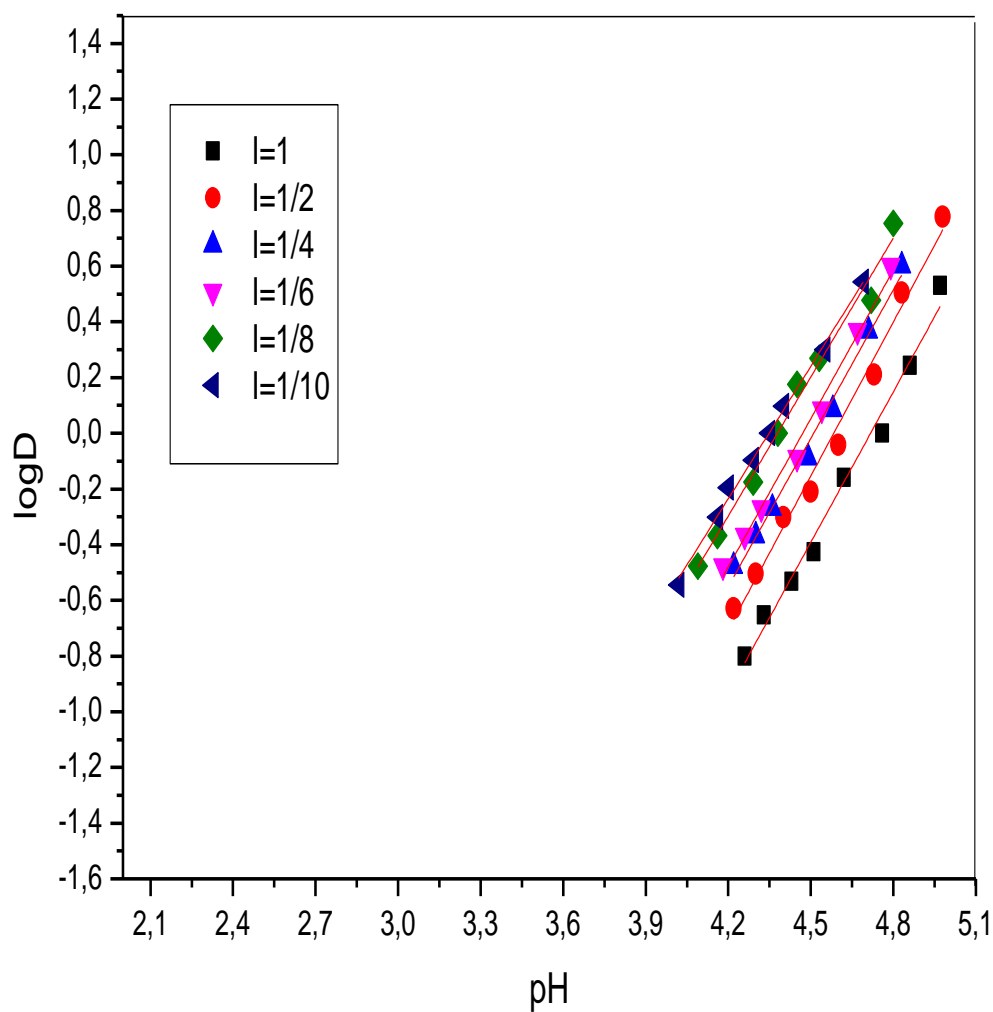


Figure 20: Influence du pH sur le coefficient de distribution du Cu(II) dans le milieu sulfate aux différentes forces ioniques ; [D2EHPA] = 0.02M

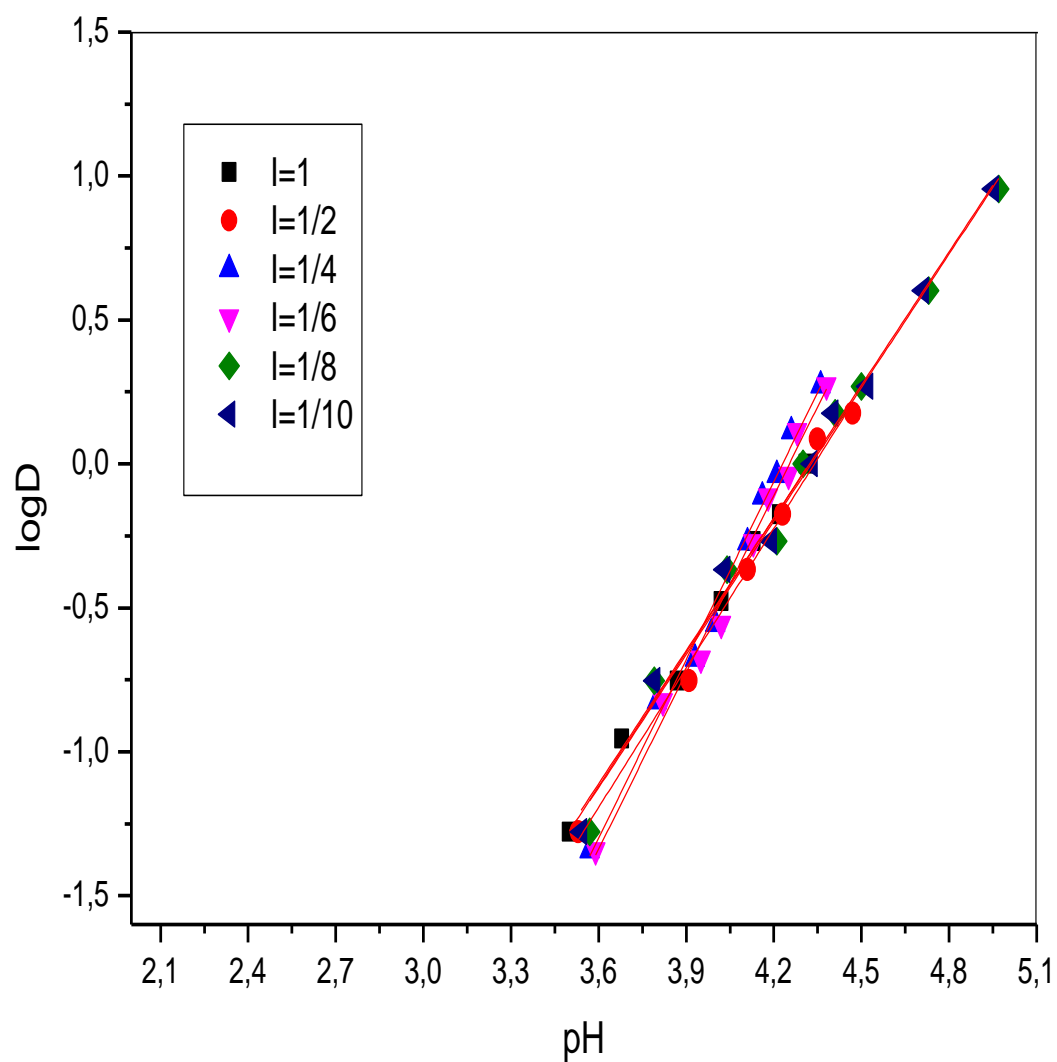


Figure 21: Influence du pH sur le coefficient de distribution du Cu(II) dans le milieu nitrate aux différentes forces ioniques ; $[D2EHPA] = 0.02M$

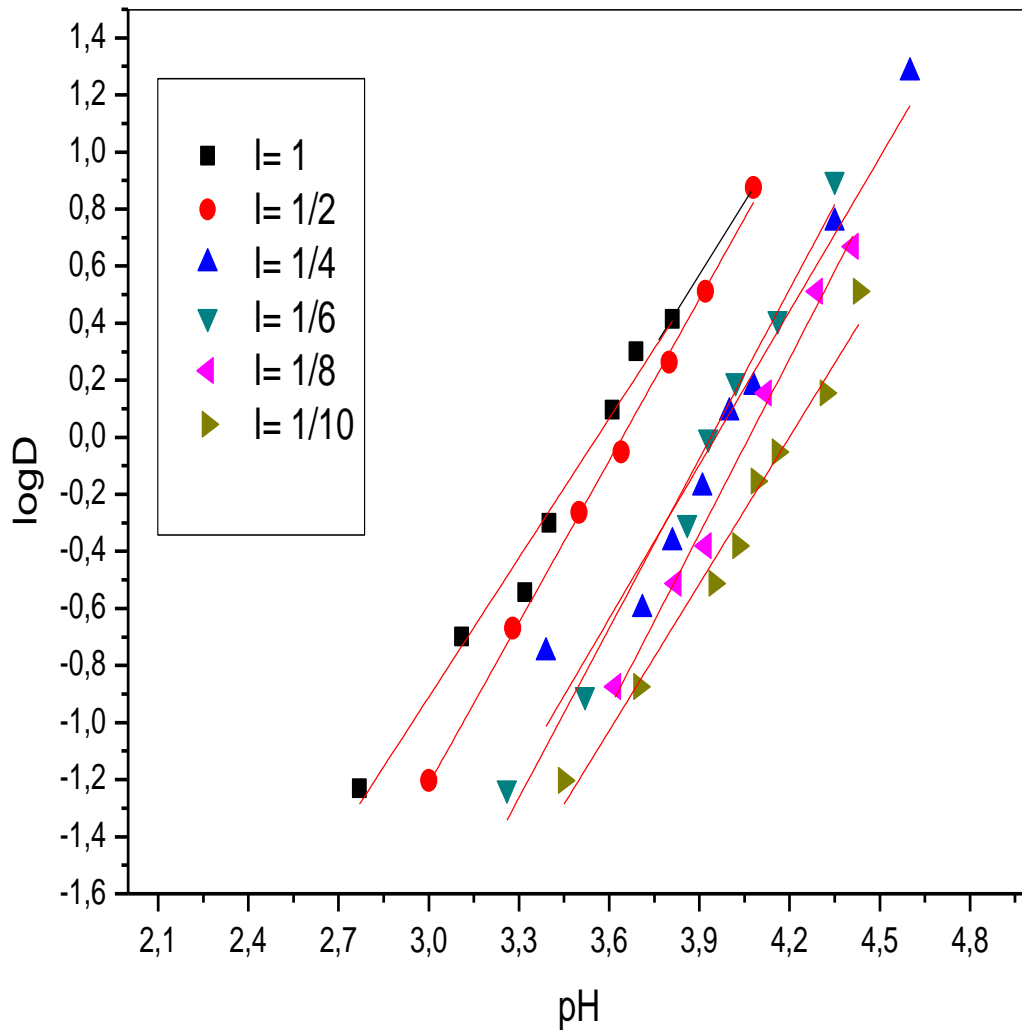


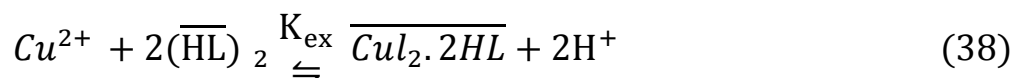
Figure 22: Influence du pH sur le coefficient de distribution du Cu(II) dans le milieu perchlorate pour les différentes forces ioniques ; $[D2EHPA] = 0.02M$

L'analyse de ces courbes, montre que l'extraction du cuivre(II) dépend de la force ionique des milieux aqueux dans le cas du sulfate (figure 20). Lorsque le milieu est nitrate, on constate que l'effet de la force ionique est nul (figure 21). Par contre si le milieu aqueux est perchlorate, on remarque que l'effet observé de la force ionique sur l'extraction du cuivre(II) est contraire que celui du milieu sulfate, c'est-à-dire quand la force ionique augmente l'extraction du cuivre(II) augmente (figure 22).

Deux hypothèses peuvent être proposées pour interpréter ces résultats. La première tient compte des coefficients d'activité des espèces présentes, dans le calcul de K_{ex} et la seconde de la constante d'interaction de Cu^{2+} et les anions.

Calcul des coefficients d'activité

Soit l'équilibre d'extraction suivant :



La constante d'équilibre s'écrit:

$$K_{ex} = \frac{[CuL_2 \cdot 2HL]_{org} [H^+]^2}{[Cu^{2+}][(\overline{HL})_2]_{org}^2} \frac{\gamma_{CuL_2 \cdot 2HL} \gamma_{H^+}^2}{\gamma_{Cu^{2+}} \gamma_{(\overline{HL})_2 \cdot org}^2} \quad (39)$$

On suppose qu'en phase organique, I_{org} ne varie pas, par conséquent le rapport $\frac{\gamma_{CuL_2 \cdot org}}{\gamma_{(\overline{HL})_2 \cdot org}^2}$ est indépendant de I de la phase aqueuse.

D'où l'on tire :

$$\log D = \log K + 2 \log [HL]_{org} + 2pH + \log \frac{\gamma_{(\overline{HL})_2 \cdot org}^2}{\gamma_{CuL_2 \cdot org}} + \log \frac{\gamma_{Cu^{2+}}}{\gamma_{H^+}^2} \quad (40)$$

À pH constant si $\log \frac{\gamma_{Cu^{2+}}}{\gamma_{H^+}^2}$ augmente, $\log D$ augmente.

- Le calcul des coefficients d'activités $\gamma_{\text{Cu}^{2+}}$ et $\gamma_{\text{H}^+}^2$ se fait par utilisation de la théorie de Debye et Hückel [108, 109] :

$$-\log \gamma_A = \frac{0.5 Z_A^2 \sqrt{I}}{1 + 3.3 \alpha_A \sqrt{I}} \quad (41)$$

Avec :

Z_A : Charge de A.

α_A : Rayon de l'ion hydraté en nm.

I : Force ionique.

Dans le tableau 10, on résume les valeurs des coefficients d'activités γ_{H^+} , $\gamma_{\text{Cu}^{2+}}$ pour le milieu sulfate.

Tableau 10: Valeurs des coefficients d'activités γ_{H^+} et $\gamma_{\text{Cu}^{2+}}$ dans le milieu sulfate.

I	γ_{H^+}	$\gamma_{\text{Cu}^{2+}}$	$\text{Log} \frac{\gamma_{\text{Cu}^{2+}}}{\gamma_{\text{H}^+}^2}$
1	0.7439	0.2067	-0.4277
1/2	0.7650	0.2506	-0.3683
1/4	0.7896	0.3072	-0.3074
1/8	0.8167	0.3765	-0.2484
1/10	0.83	0.4010	-0.2350

On remarque lorsque I passe de 1 à 0.1, $\log (\gamma_{\text{Cu}^{2+}} / \gamma_{\text{H}^+}^2)$ augmente, par conséquent $\log D$ augmente c'est-à-dire la diminution de la force ionique augmente l'extraction du cuivre(II).

Calcul de la constante d'interaction

La constante d'interaction est déterminée par la différence des constantes d'extraction du métal dans deux milieux aqueux différents dont l'un est non complexant. Pour calculer la constante d'interaction du cuivre(II) dans le milieu aqueux sulfate, on utilise les valeurs des constantes d'extraction du cuivre(II) dans les milieux aqueux sulfate et nitrate sont résumées dans le tableau 11 suivant :

Tableau 11: LogK_{ex} milieu sulfate 0.33M et nitrate 1M.

Milieu	log K _{ex}
SO ₄	-5.10
NO ₃	-3.36

La constante d'interaction du cuivre(II) dans le milieu sulfate est calculée par utilisation de l'équation suivante :

$$\log K_{\text{int}} = \log K_{\text{ex}}(\text{SO}_4) - \log K_{\text{ex}}(\text{NO}_3) = -5.10 - (-3.36) = -1.74$$

Donc l'équilibre:

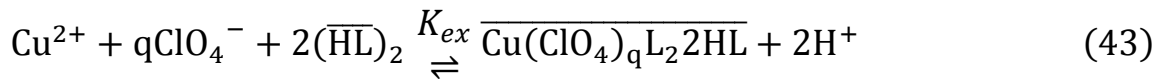


$$\text{A pour constant } K_{\text{int}} = \frac{[\text{CuSO}_4]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]} = 0.018$$

Si on passe de I = 1 à 0.1, la concentration en ions SO₄²⁻ diminue et par conséquent la concentration en ions Cu²⁺ libre augmente. Ceci est expliqué par la formation d'un complexe non extractible CuSO₄ dans la phase aqueuse en faible quantité.

Dans le cas où le milieu aqueux est perchlorate on a constaté que l'effet de la force ionique est contraire à celui du milieu sulfate, c'est à dire que l'extraction augmente avec la concentration de ClO_4^- , ce phénomène est probablement dû à la présence d'un équilibre d'extraction du cuivre(II) par le D2EHPA en milieu perchlorate où les anions perchlorate participent à la coordination de complexe extrait.

L'équilibre proposé est comme suit :



D'où:

$$K_{ex} = \frac{[\overline{\text{Cu}(\text{ClO}_4)_q\text{L}_22\text{HL}}][\text{H}^+]^2}{[\text{Cu}^{2+}][\text{ClO}_4^-]^q[(\overline{\text{HL}})_2]^2} \quad (44)$$

Et

$$\log D = \log K_{ex} + 2\log[(\overline{\text{HL}})_2]_{\text{org}} + 2\text{pH} + \log \text{ClO}_4^- \quad (45)$$

Pour déterminer le nombre de ClO_4^- libres impliqués dans les espèces extraites, l'extraction du métal à $[\text{HL}] = 0,02 \text{ M}$ dans le chloroforme a été réalisée à pH constant (pH =3.8 et pH =4). Le nombre d'anions ClO_4^- qui a participés dans les espèces extraites peuvent être déterminés à partir de la pente des courbes de $\log D$ en fonction du $\log[\text{ClO}_4^-]$, comme le montre la figure 23.

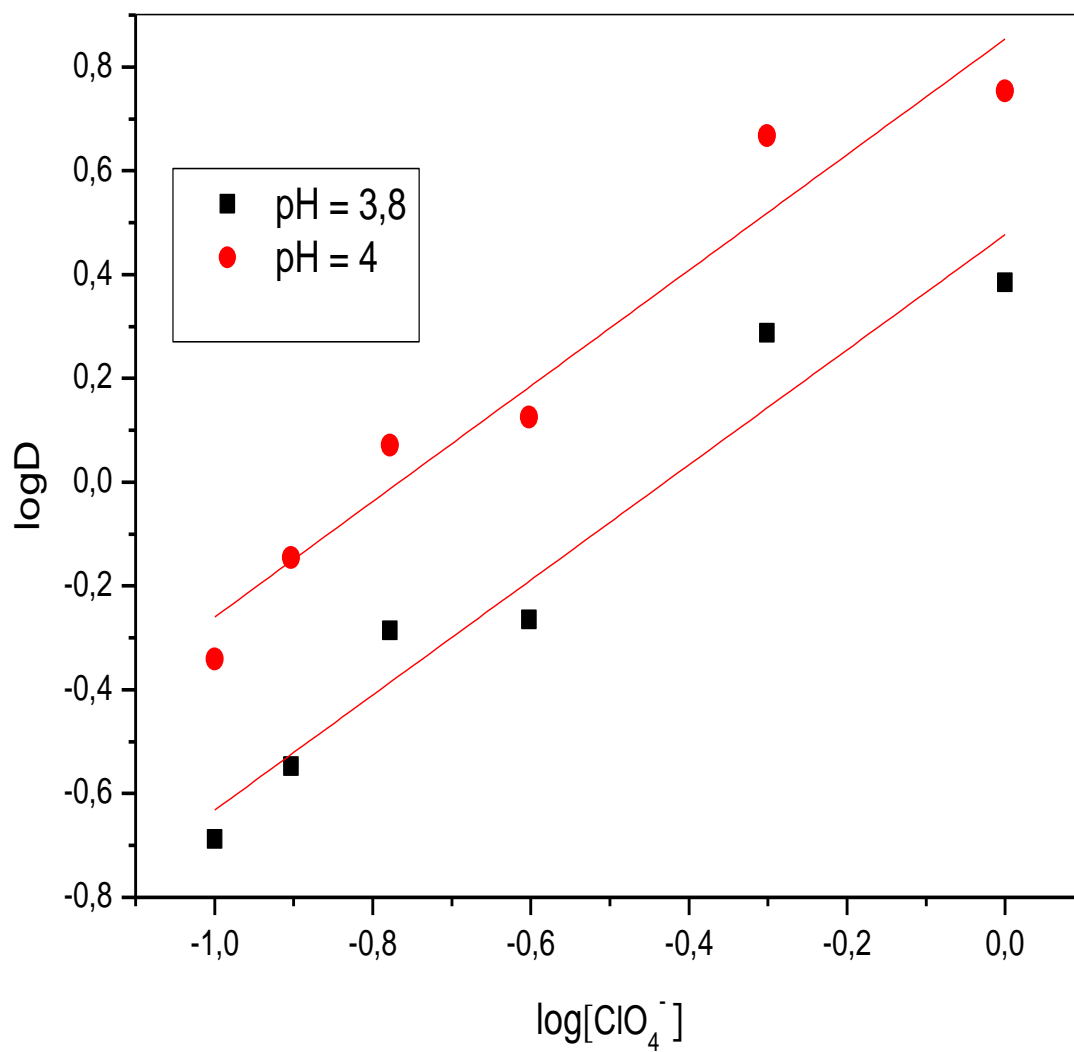
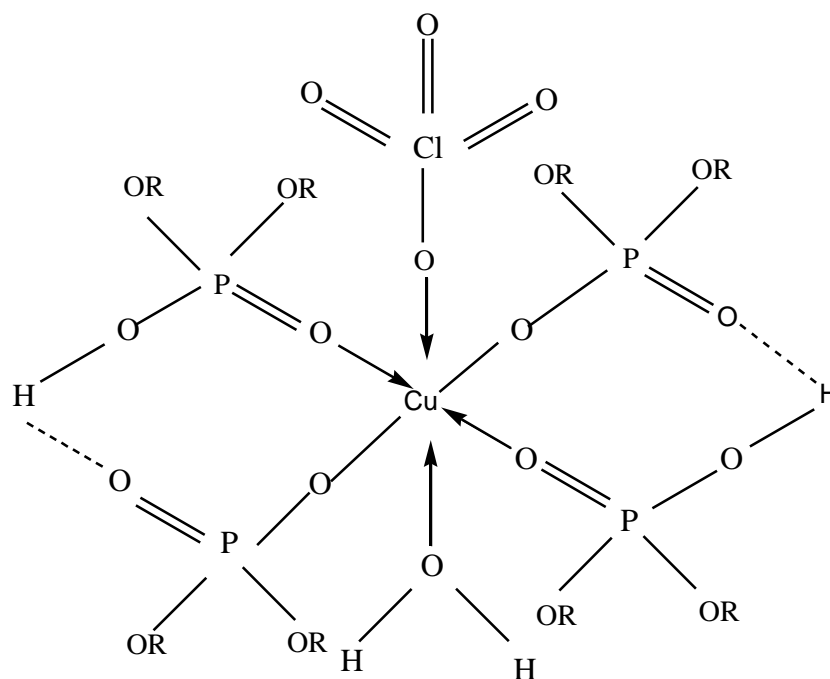


Figure 23: Effet de la concentration de ClO_4^- sur l'extraction du Cu(II) par D2EHPA 0.02M dans le chloroforme

Les courbes obtenues sont des droites de pente q voisine de 1, et la composition des espèces extraites est $\overline{\text{CuClO}_4\text{L}_2\text{2HL}}$. Ceci est en accord avec les résultats publiés pour l'extraction de Th(IV) en milieu perchlorate [110].

Ces auteurs ont étudiés l'effet de la force ionique sur l'extraction du Th(VI) en milieu perchlorate par la didodecylphosphorique acide dans le toluène. Le complexe organométallique former est $[\text{Th}(\text{X})_4(\text{HR}_2)_y]\text{org}$ où $\text{X} = \text{ClO}_4^-$ et $\text{Y} = 1$ ou 2 pour les différentes forces ioniques ($\text{I}=1$, $\text{I}=2$ et $\text{I}=5$). Autre auteurs trouvent les mêmes résultats dans l'extraction de U(VI) en milieu aqueux perchlorate [111].

La structure proposée du complexe organométallique est représentée dans le schéma 4:



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

Schéma 4: Structure de complexé $\text{CuClO}_4\text{L}_2\text{2HL}$

III-2-3-Comparaisons entre les trois milieux aqueux

La figure 24, représente les courbes d'extraction du cuivre(II) dans les trois milieux aqueux sulfate, nitrate et perchlorate pour différentes forces ioniques.

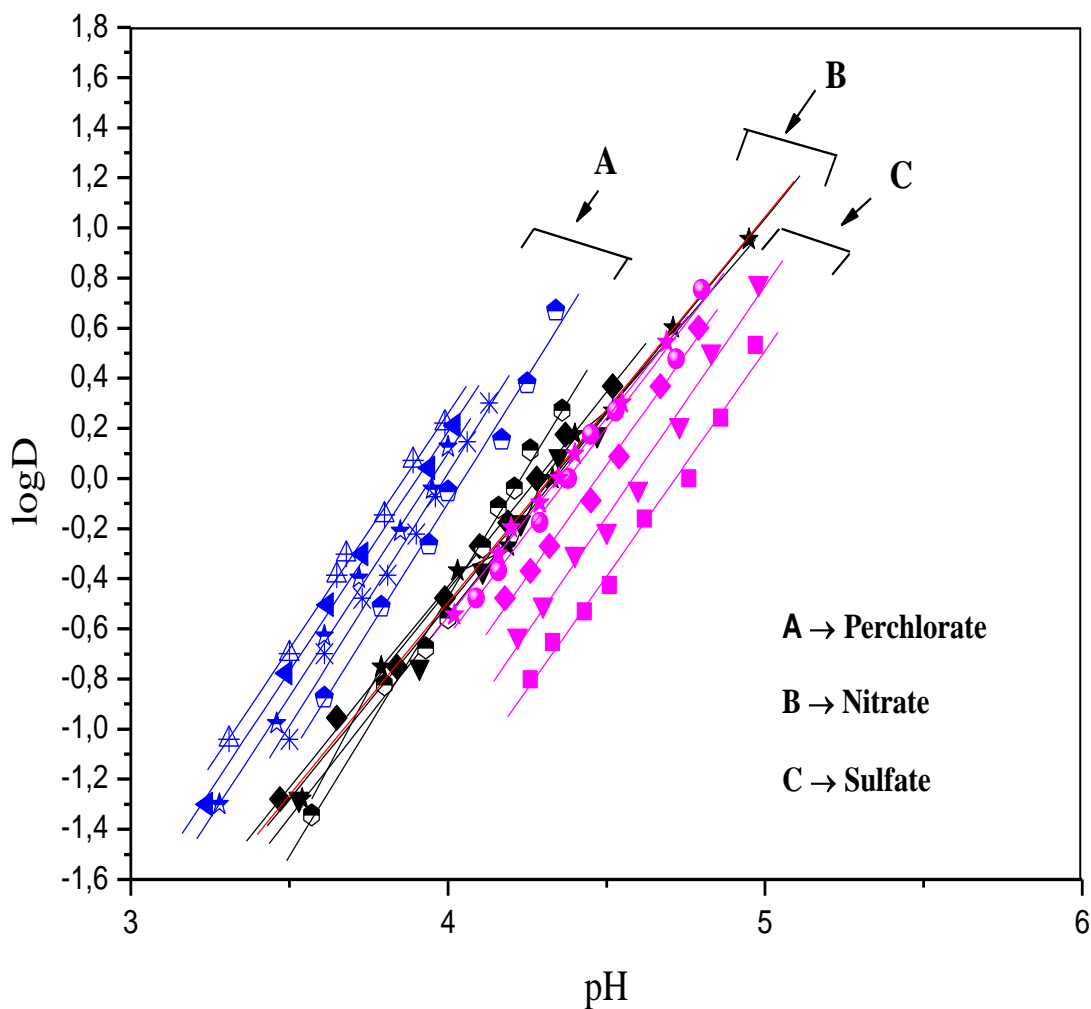


Figure 24: Influence du pH sur le coefficient de distribution dans les trois milieux pour les différentes forces ioniques ; $[D2EHPA] = 0.02M$

On remarque que l'extraction du cuivre(II) varie en fonction du milieu aqueux et suit l'ordre croissant suivant :



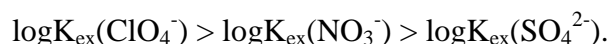
La meilleure extraction du cuivre(II) est obtenue, lorsque le milieu aqueux est perchlorate.

Les valeurs des logarithmes des constantes d'extraction K_{ex} obtenues dans les différents milieux aqueux sont résumées dans le tableau 12:

Tableau 12: Les valeurs des logarithmes des constantes d'extraction K_{ex} du cuivre(II) par D2EHPA dans les différents milieux

Phase aqueuse	Diluant	$\log K_{ex}$	Source
0.33M Na_2SO_4	Toluène	-4,95	[107]
	Chloroforme	-5.01	
	Chloroforme	-5.10	Dans ce travail
1M (Na, H) NO_3	Chloroforme	-3.36	Dans ce travail
1M (Na, H) ClO_4	Chloroforme	-3.21	Dans ce travail
0.5M (Na,H) ClO_4		-3.31	
0.25 (Na,H) ClO_4		-3.34	
0.166 (Na,H) ClO_4		-3.89	
0.125 (Na,H) ClO_4		-4.14	
0.1 (Na,H) ClO_4		-4.28	
0.1M (Na, H) ClO_4	Toluène	-3,82	[74]

D'après ce tableau, on remarque que les valeurs de $\log K_{ex}$ varient selon l'ordre croissant suivant:



La valeur de $\log K_{ex}(\text{SO}_4^{2-})$ déterminées dans ce travail en utilisant le chloroforme comme solvant est proche à celle déterminée antérieurement dans le toluène [107].

Dans cette partie du travail, nous avons étudié l'extraction liquide- liquide du nickel(II) à partir d'un milieu sulfate, nitrate et perchlorate par l'acide di-(2-ethylhexyl) phosphorique dans le chloroforme.

Dans le but d'améliorer le taux d'extraction du nickel(II) par D2EHPA, nous avons étudié l'influence de différents paramètres:

- Le pH de la phase aqueuse;
- La concentration de l'extractant dans la phase organique ;
- L'effet de la force ionique de chaque milieu aqueux.

IV-1-PARTIE EXPERIMENTALE

IV-1-1-Produits et solutions

- L'acide di-(2-ethylhexyl) phosphorique (D2EHPA) est commercialisé par Fluka, de pureté 99%, utilisé sans purification.
- Le diluant organique, chloroforme est pré-équilibré avec solution aqueuse ne contenant pas le métal.
- Sulfate de sodium Na_2SO_4 , nitrate de sodium NaNO_3 et perchlorate de sodium NaClO_4 , fournissent par Fluka.
- Les solutions du nickel(II) dans les différents milieux aqueux ont été préparées à différentes force ionique de 1 à 1/10 comme suit :
 - Sulfate de nickel $\text{NiSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Fluka) et sulfate de sodium Na_2SO_4 ,
 - Nitrate de nickel $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Fluka) et nitrate de sodium NaNO_3 ,
 - Perchlorate de nickel $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Fluka) et perchlorate de sodium NaClO_4 .

IV-1-2-Techniques et appareillages utilisés

Les même Techniques et appareillages dans le chapitre III ont été utilisés pour l'extraction du nickel(II).

IV-1-3-Mode opératoire

Dans une cellule de verre thermorégulée à 25 ° C, 30 ml d'une solution aqueuse contenant le nickel de concentration 1.7×10^{-3} M avec le milieu aqueux Na_2SO_4 de force ionique de 1 à 1/10 a agité avec 30 ml de solvant organique contenant 0.02 ,0.04, 0.08M de D2EHPA.

L'agitation des phases est assurée par un agitateur magnétique de vitesse constante à la température constante. La variation du pH de la phase aqueuse se fait par ajout de soude 0.5 M.

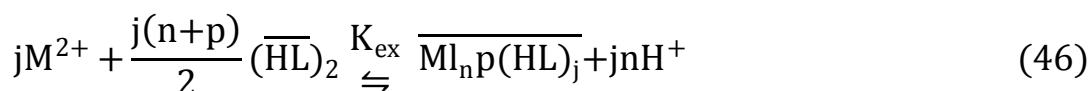
Au bout de 30 minutes, l'équilibre d'extraction étant largement atteint, on fait des prélèvements de la phase aqueuse pour le dosage et la détermination du coefficient de distribution du nickel(II) au pH considéré.

La concentration du nickel dans la phase organique a été calculée à partir de la différence entre les concentrations du nickel dans la phase aqueuse avant et après extraction. Le nickel absorbe à une $\lambda_{\text{max}} = 720\text{nm}$.

- la même procédure a été réalisée pour les deux autres milieux aqueux nitrate et perchlorate.

IV-2-DISCUSSION DES RESULTATS**IV-2-1-Effet du pH et de la concentration sur l'extraction du nickel(II)**

L'étude de l'extraction d'une espèce métallique M^{2+} à partir d'un milieu sulfate, nitrate et perchlorate par D2EHPA dans les solvants moins polaire (chloroforme) 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_{ex} a pour expression:

$$K_{\text{ex}} = \frac{[\overline{\text{ML}_n\text{p}(\text{HL})_j}][\text{H}^+]^{jn}}{[\text{M}^{2+}]^j [(\overline{\text{HL}})_2]^{j(n+p)/2}} \quad (47)$$

Avec :

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

le coefficient de distribution du métal est défini :

$$D = \frac{C_{\overline{M}}}{C_M} \quad (48)$$

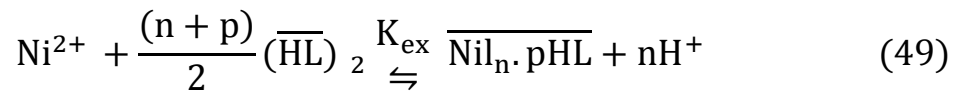
Avec:

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

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

Les complexes polymériques existant dans la phase organique ne sont pas pris en considération car plusieurs auteurs rapportent que la formation de ce type de complexe lorsque le rapport $\frac{C_{HL}}{C_M}$ est faible [66, 104].

L'équilibre d'extraction (46) devienne donc, pour l'extraction du Ni(II) par D2EHPA:



de constante d'extraction:

$$K_{ex} = \frac{[\overline{NiL_n \cdot pHL}] [H^+]^n}{[Ni^{2+}] [(HL)_2]^{(n+p)/2}} \quad (50)$$

le coefficient de distribution du métal est:

$$D = \frac{[\overline{NiL_n p(HL)}]}{[Ni^{2+}]} \quad (51)$$

D'où l'on tire:

$$\log D = \log K_{ex} + \frac{(n+p)}{2} \log [(\overline{HL})_2] + npH \quad (52)$$

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

IV-2-1-1-Effet du pH

Une étude de la variation de $\log D$ en fonction du pH à $[\overline{HL}]$ constant a été effectuée dans le chloroforme pour les milieux aqueux sulfate, nitrate et perchlorate.

Nous avons représenté sur les figures 25-27, les courbes d'extraction $\log D = f(\text{pH})$ à 25° C du nickel(II) à partir des trois différents milieux cité ci-dessus de force ionique $I = 1$, pour diverses concentrations de D2EHPA.

Dans les trois milieux aqueux, on constate que lorsque la concentration de D2EHPA augmente, l'extraction du nickel(II) augmente.

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

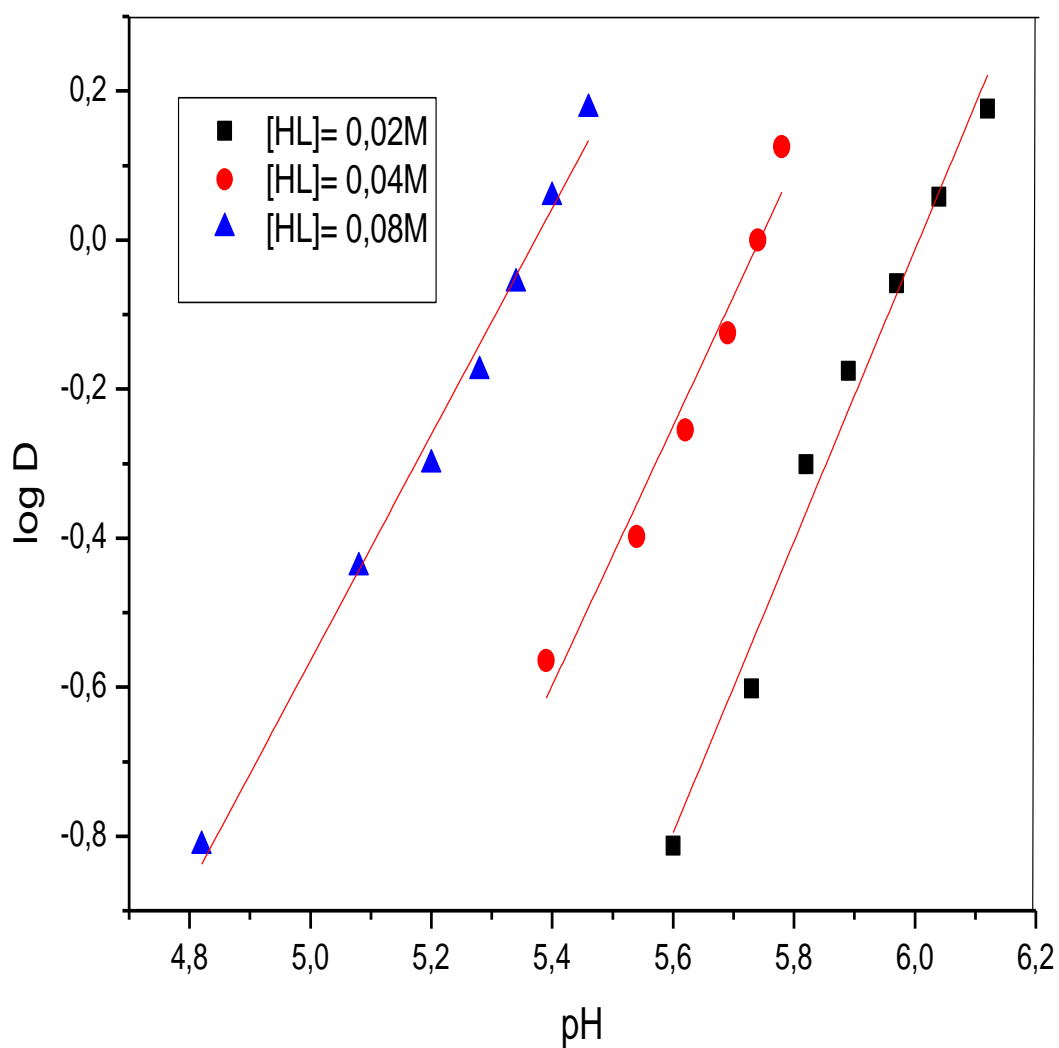


Figure 25: Influence du pH sur le coefficient de distribution du Ni(II)

Phase aqueuse: $\text{NiSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{SO}_4$ (I=1)

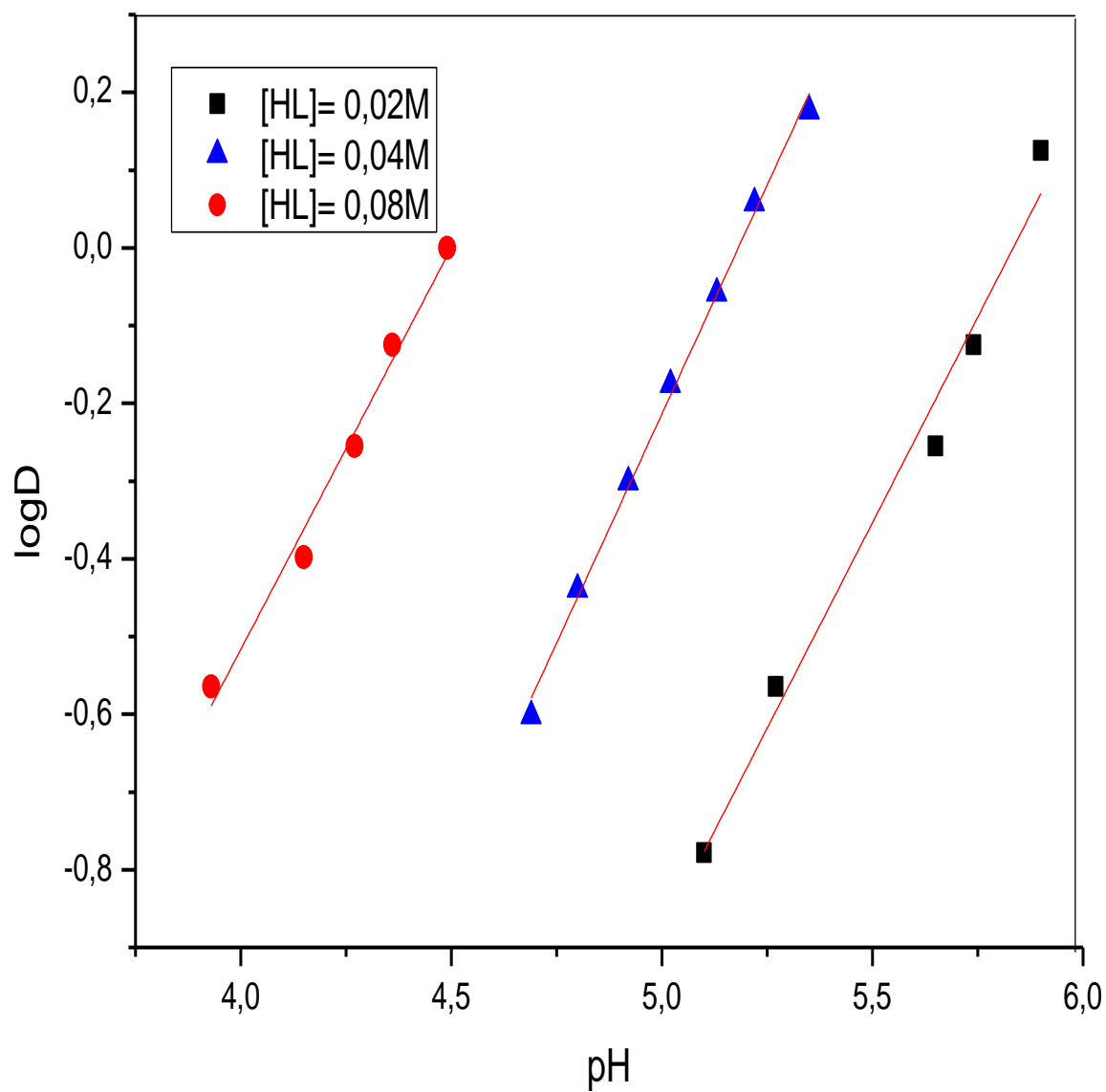


Figure 26: Influence du pH sur le coefficient de distribution du Ni(II)

Phase aqueuse: $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O} + \text{NaNO}_3$ (I=1).

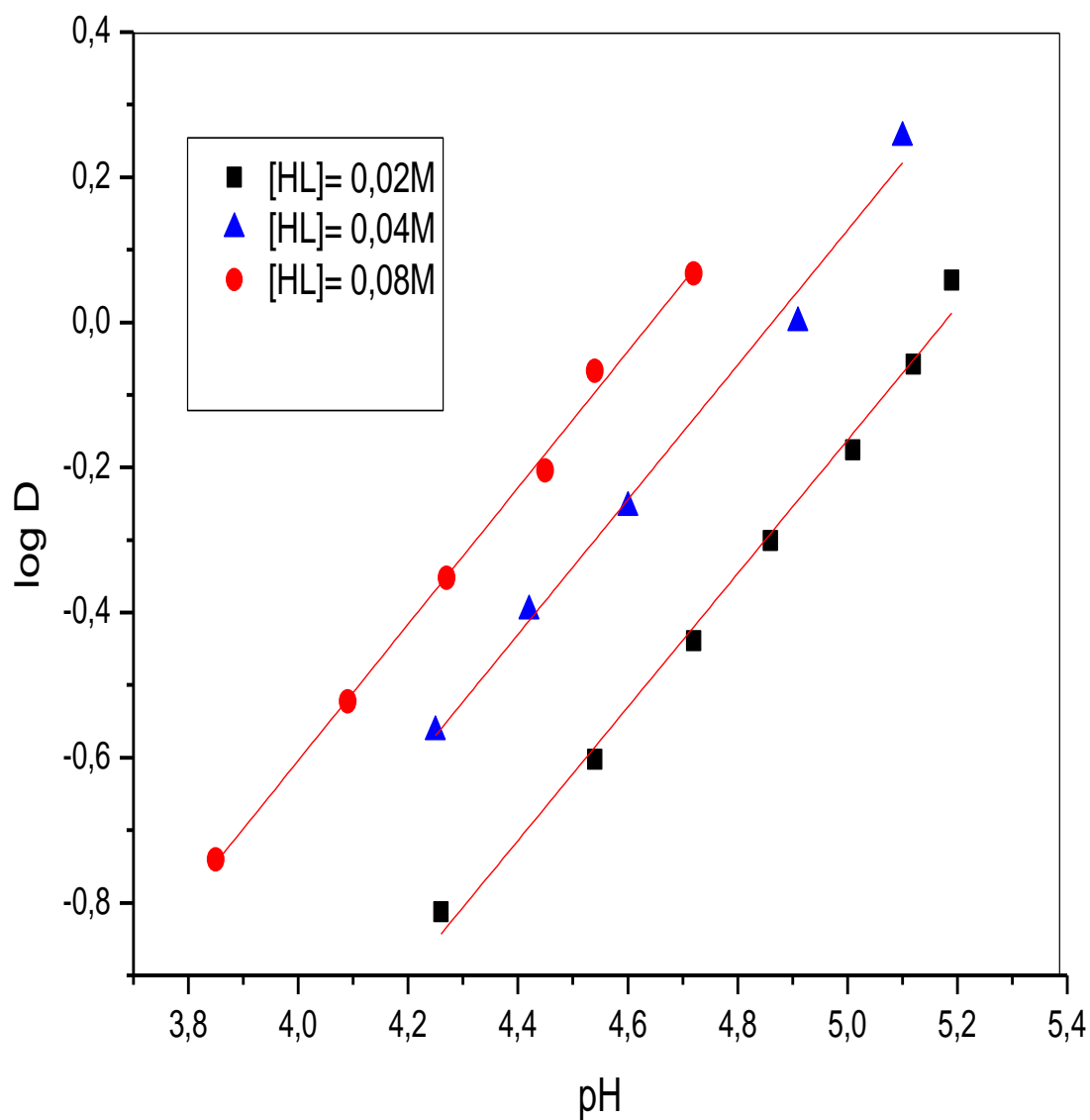


Figure 27: Influence du pH sur le coefficient de distribution du Ni(II)

Phase aqueuse: $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{NaClO}_4$ (I=1)

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

Pour étudier l'influence de la concentration en D2EHPA, nous avons suivi les variations de $\log D$ en fonction de $\log[(\overline{HL})_2]$ à pH constant de l'extraction du métal à partir des différents milieux aqueux sulfate, nitrate et perchlorate de force ionique unitaire dans le chloroforme.

Sur les figures 28-30, nous représentons les variations de $\text{Log} D = f(\log[(\overline{HL})_2])$ c'est-à-dire, $\log D$ en fonction de la variation de la concentration d'extractant sous forme dimérique et à différentes valeurs de pH pour l'extraction du nickel(II) par D2EHPA dans le milieu sulfate, nitrate, perchlorate successivement.

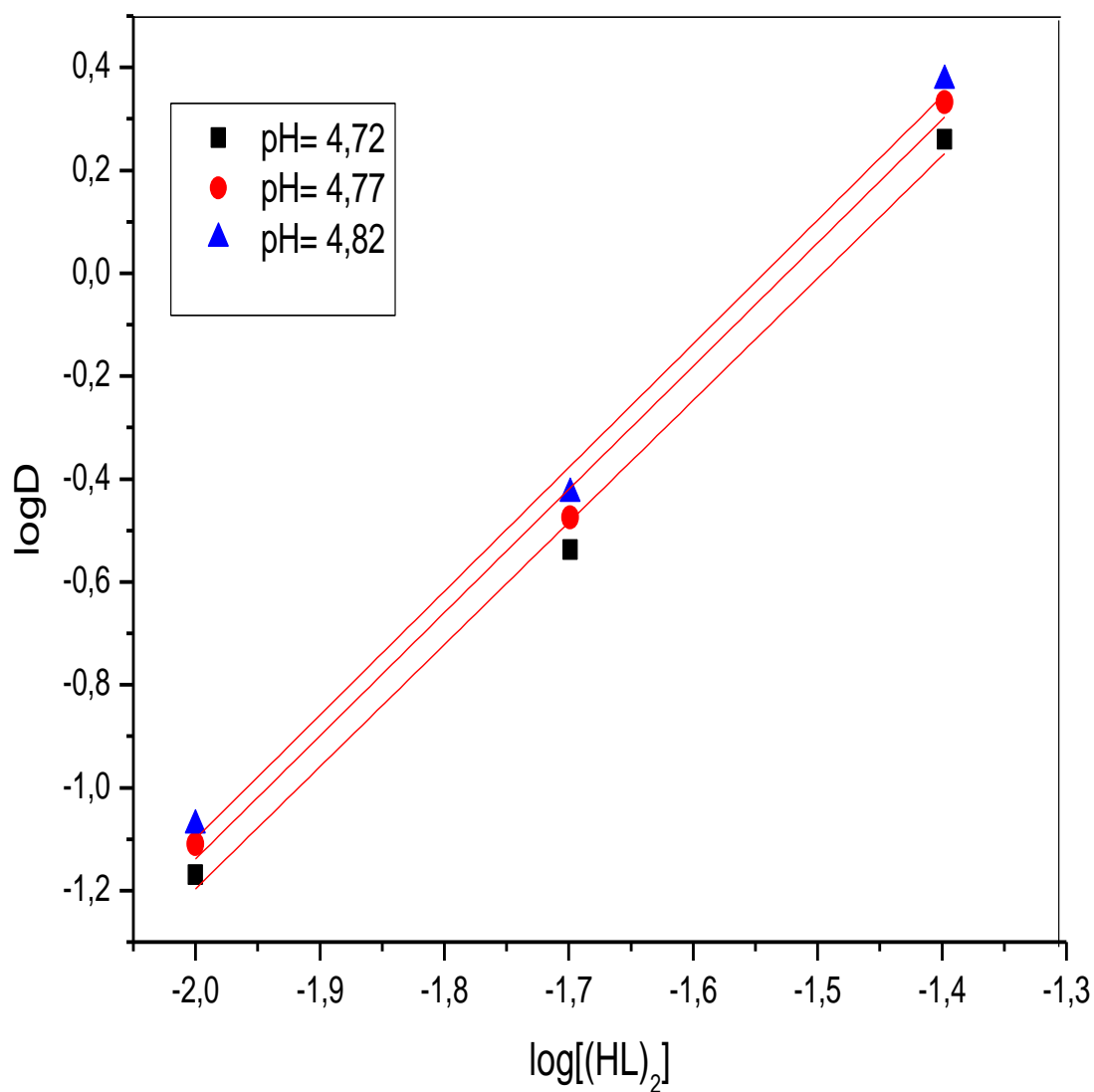


Figure 28: Influence de la concentration de D2EHPA sur le coefficient de distribution du
Cu(II)

Phase aqueuse: $\text{NiSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{SO}_4$ (I=1)

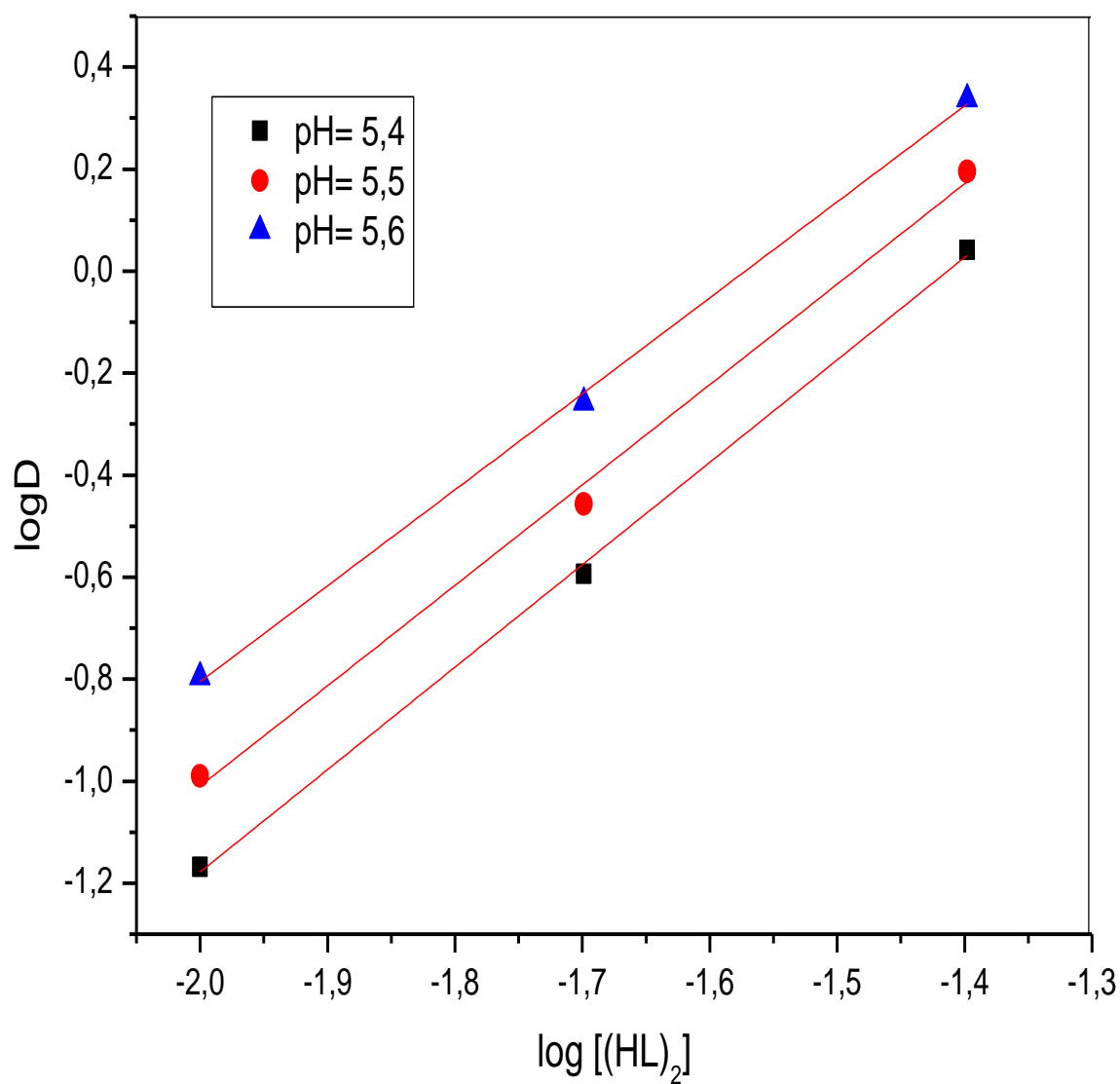


Figure 29: Influence de la concentration de D2EHPA sur le coefficient de distribution du Ni(II)

Phase aqueuse: $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O} + \text{NaNO}_3$ (I=1)

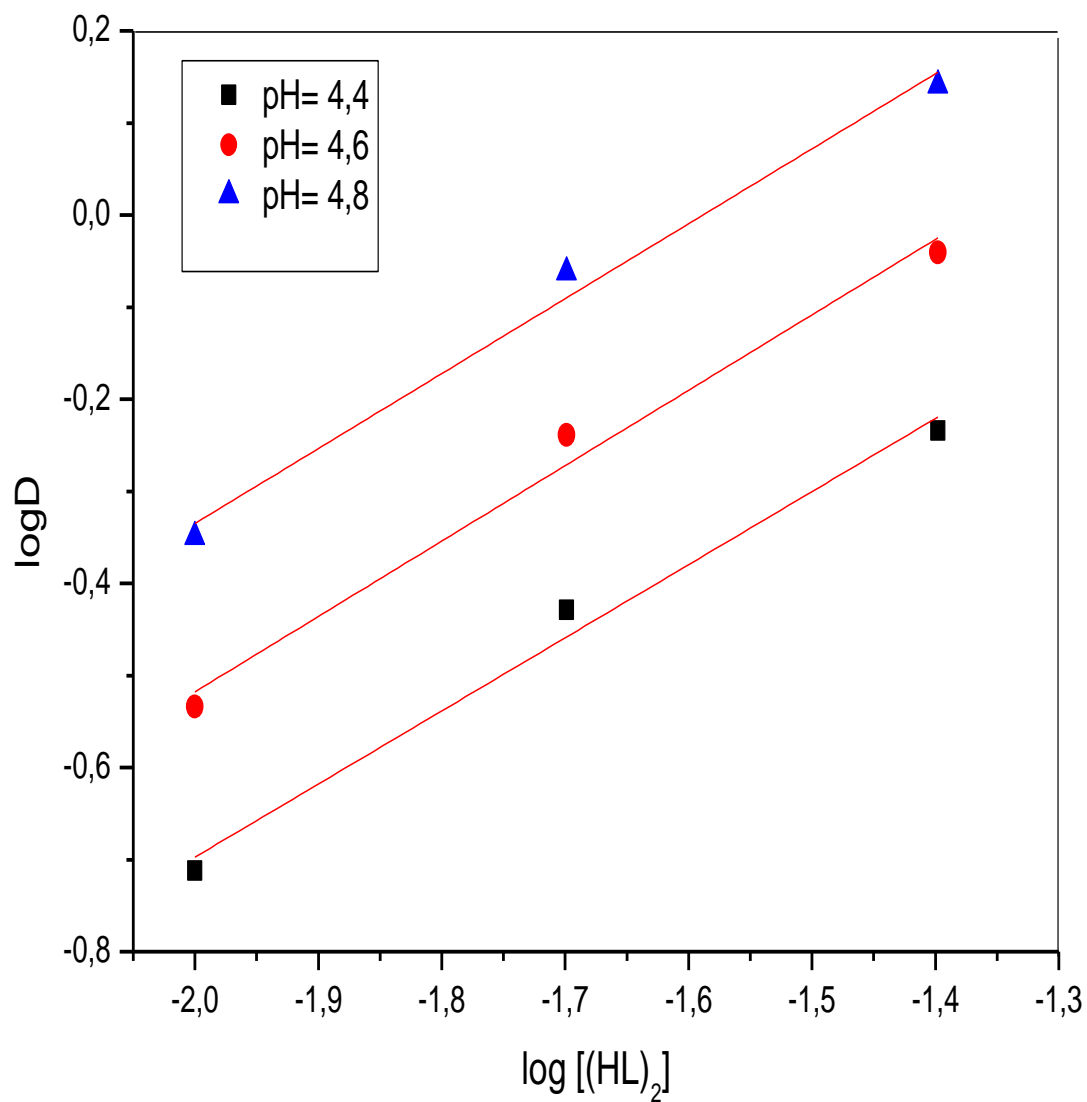


Figure 30: Influence de la concentration de D2EHPA sur le coefficient de distribution du Ni(II)

Phase aqueuse: $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{NaClO}_4$ (I=1)

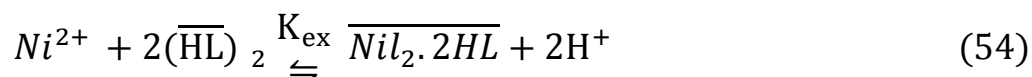
Le D2EHPA existe dans les solvants non polaires sous forme dimérique [104], la concentration initiale du D2EHPA est donc:

$$[(\overline{\text{HL}})_2] = [\text{HL}]/2 \quad (53)$$

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

Le même type de complexe a été déjà observé lors de l'étude de l'extraction du nickel (II) en milieu perchlorate et nitrate par le D2EHPA dans le toluène [48, 113].

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

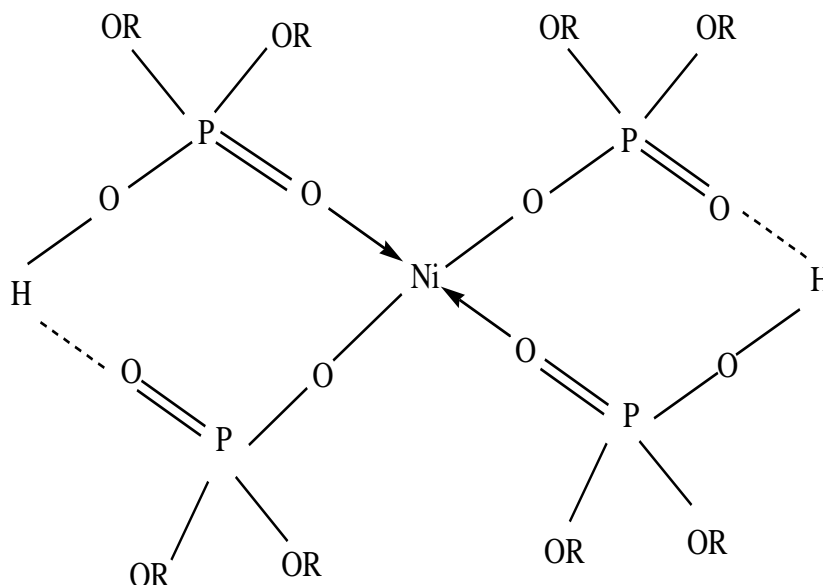


de constante d'équilibre d'extraction $\text{Log } K_{\text{ex}1}$ calculée à partir de la relation suivante:

$$\log D = \log K_{\text{ex}} + 2\log[(\text{HL})_2]_{\text{org}} + 2\text{pH} \quad (55)$$

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

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



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

L: $\text{P}(\text{OOR})_2$

Schéma5: Structure du complexe NiL_22HL

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

Les spectres électroniques de la phase organique du complexe de nickel(II) ont été réalisés dans le chloroforme lors de l'opération d'extraction de nickel(II).

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

Les spectres du nickel(II)-D2EHPA/ (chloroforme) obtenus sont représentés dans les figures 31-33 indiquent qu'il s'agit des complexes de nickel(II) de géométrie octaédrique.

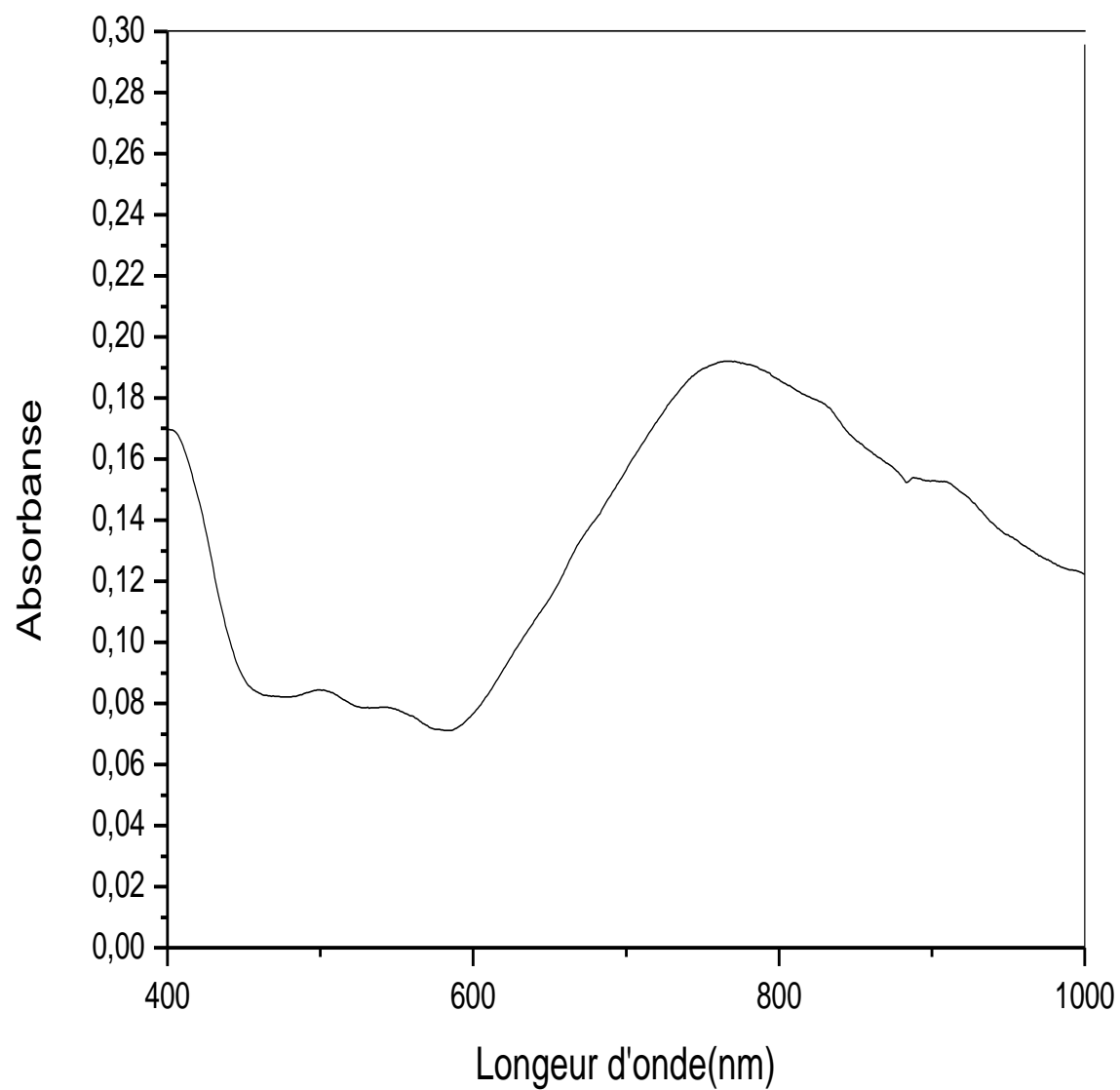


Figure 31: Spectre visible de la phase organique au cours de l'extraction du Ni(II) par D2EHPA en milieu sulfate (I=1)

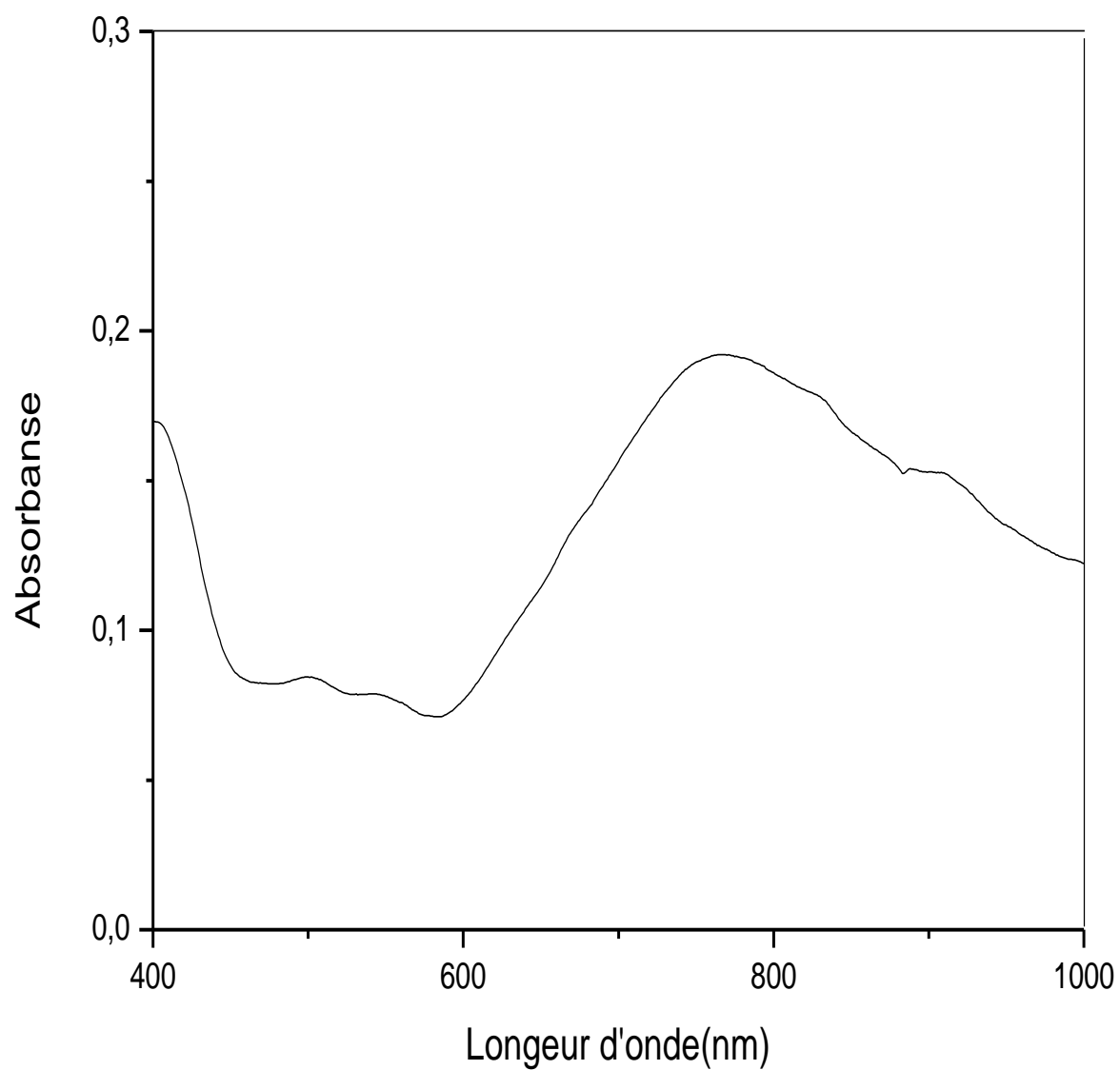


Figure 32: Spectre visible de la phase organique au cours de l'extraction du Ni(II) par D2EHPA en milieu nitrate (I=1)

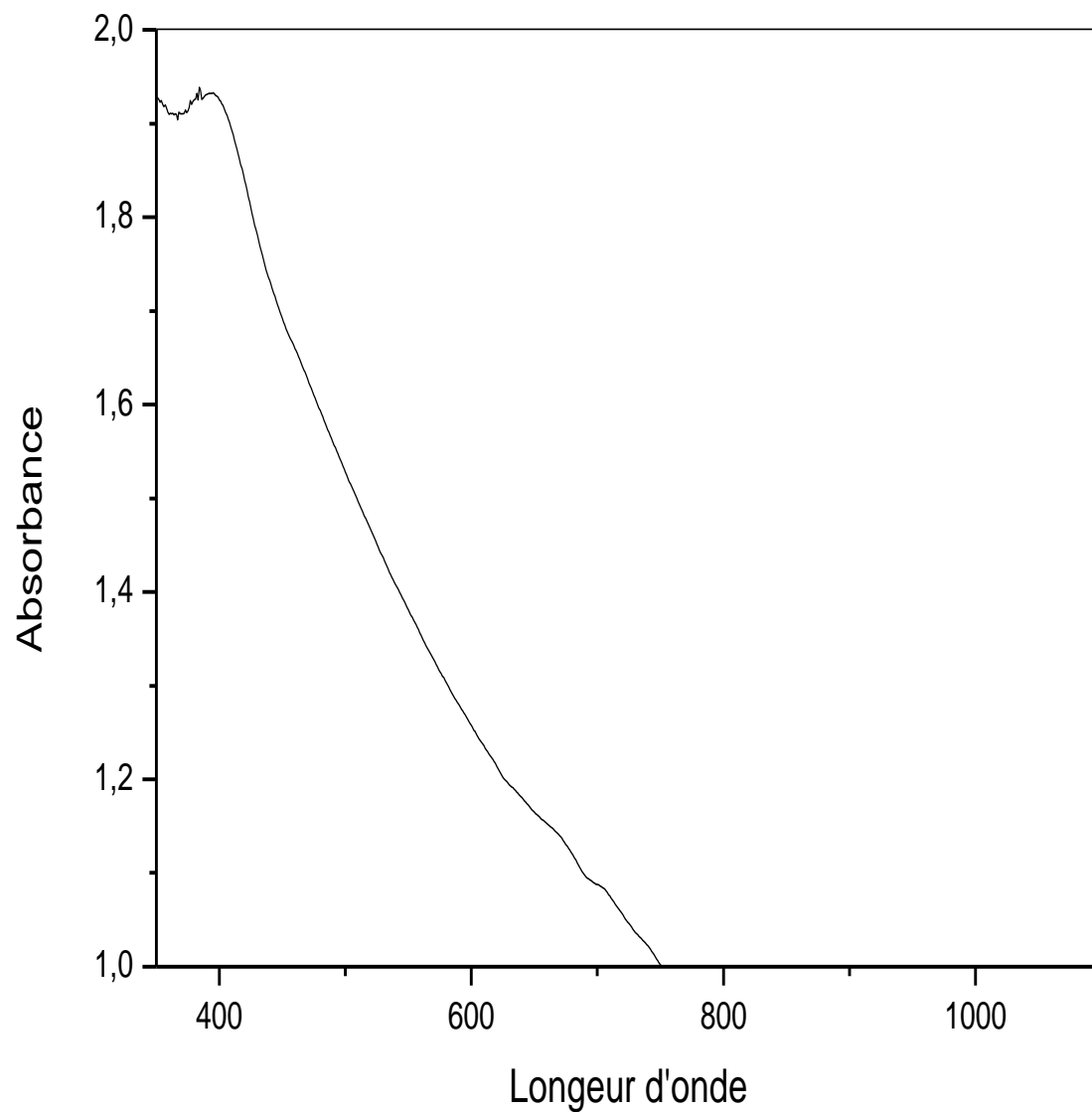


Figure 33: Spectre visible de la phase organique au cours de l'extraction du Ni(II) par D2EHPA en milieu perchlorate (I=1)

La valeur de la longueur d'onde d'absorption maximale des complexes du nickel(II) en milieu sulfate est 767 nm, la valeur de la longueur d'onde d'absorption maximale des complexes du nickel(II) en milieu nitrate est 765 nm et la valeur de la longueur d'onde d'absorption maximale des complexes du nickel(II) dans le milieu perchlorate est 394 nm.

Les spectres obtenus dans notre travail sont analogues avec ceux publiés par J. Presion et coll. [47], montrant l'existence de la géométrie octaédrique pour les complexes du nickel(II) avec le D2EHPA comme extractant.

Il faut à signaler aussi que, selon la bibliographie [1, 104]; le nickel(II) avec une configuration électronique d^8 forme des complexes de géométries octaédriques et des complexes de géométries tétraédrique.

IV-2-3-Effet de la force ionique du milieu aqueux sur l'extraction du nickel(II)

Les figures 34, 35, 36 représentent les variations $\log D = f(\text{pH})$ obtenues lors de l'extraction du nickel(II) à 25° C, contenus dans des milieux aqueux sulfate, nitrate et perchlorate respectivement de force ionique de 1 à 1/10.

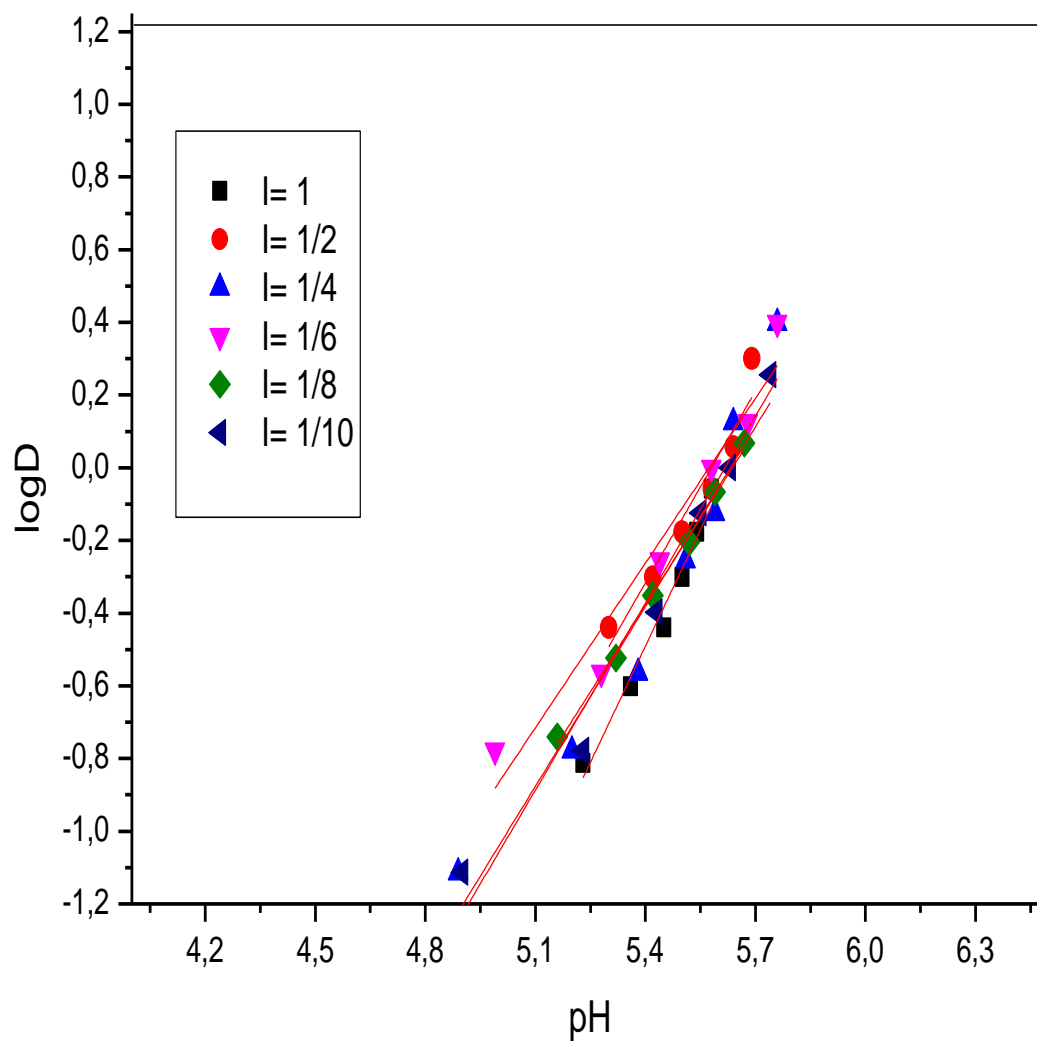


Figure 34: Influence du pH sur le coefficient de distribution du Ni(II) en milieu sulfate aux différentes forces ioniques ; $[D2EHPA] = 0.04M$

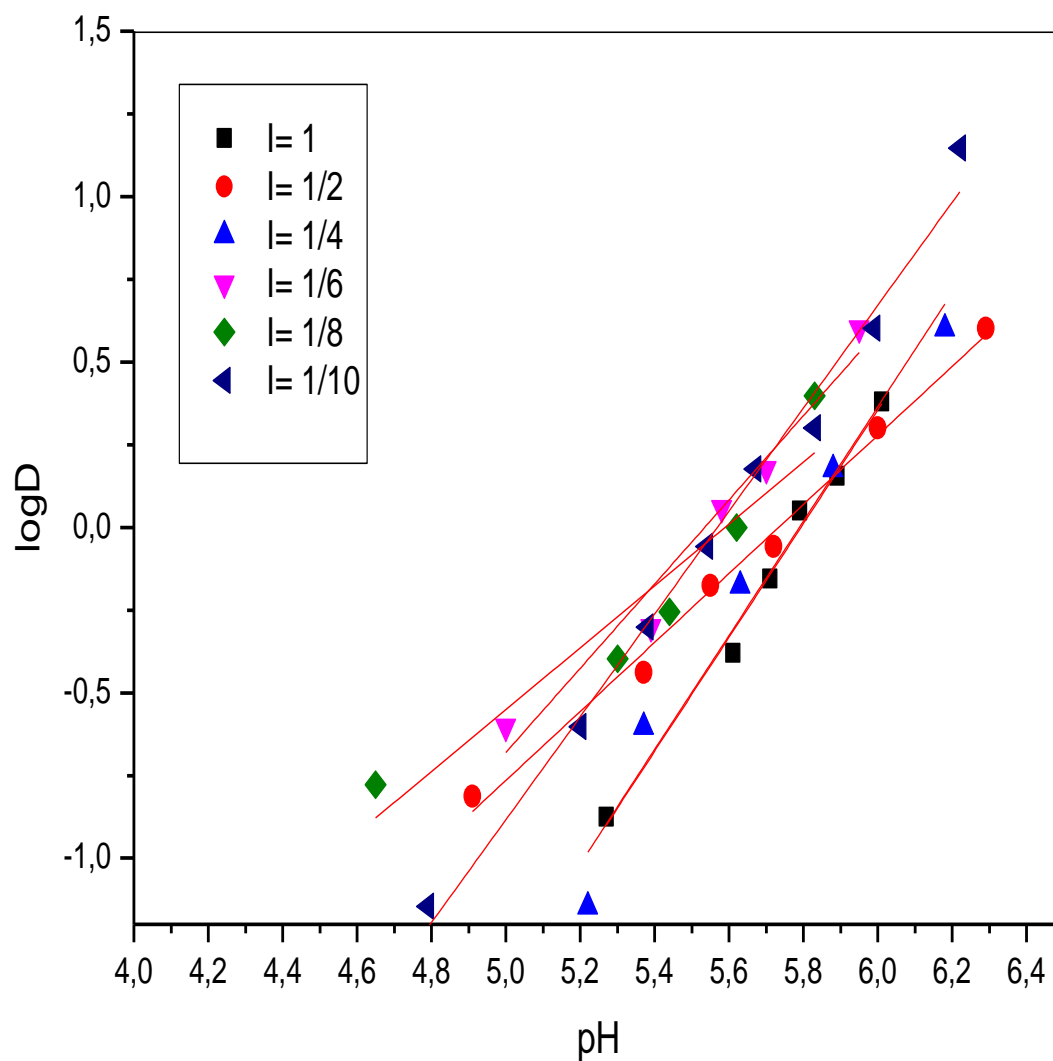


Figure 35: Influence du pH sur le coefficient de distribution du Ni en milieu nitrate aux différentes forces ioniques ; $[D2EHPA] = 0.04M$

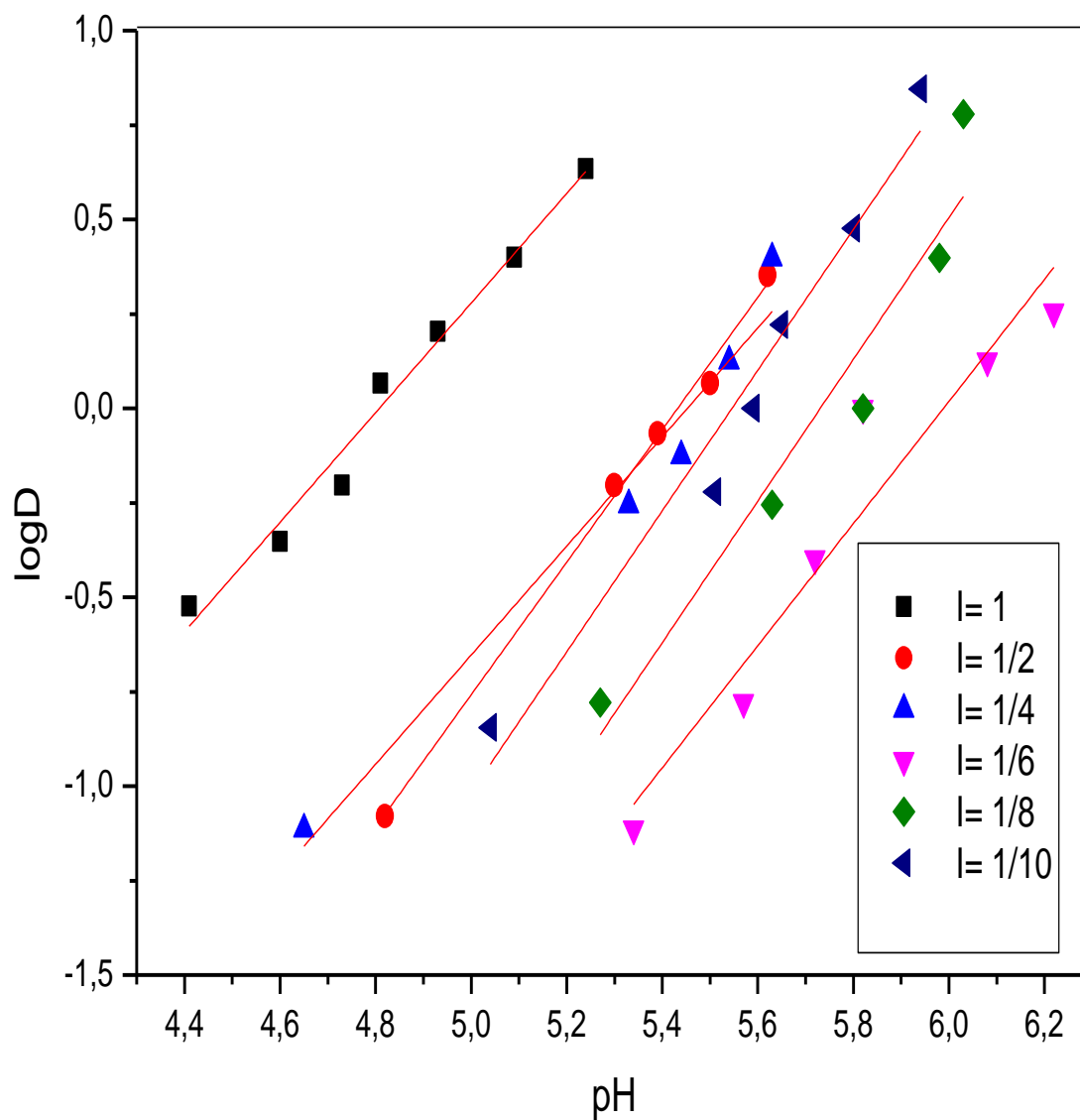


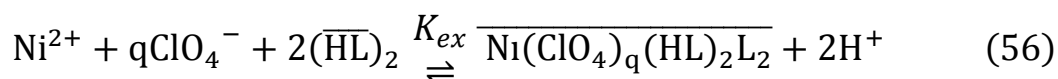
Figure 36: Influence du pH sur le coefficient de distribution du Ni(II) en milieu perchlorate aux différentes forces ioniques ; $[D2EHPA] = 0.04M$

On remarque d'après ces courbes, que l'extraction du nickel(II) ne dépend pas de la force ionique des milieux aqueux dans le cas du sulfate ou nitrate (figure 34, figure 35), c'est-à-dire l'effet de la force ionique est nul. Par contre si le milieu aqueux est perchlorate, on remarque que la force ionique du milieu aqueux dépend de l'extraction du nickel(II). Quand la force ionique augmente l'extraction du nickel(II) augmente (figure 36). Ce phénomène est probablement dû à la présence d'un équilibre d'extraction du nickel(II) par le D2EHPA en milieu perchlorate où les anions perchlorate participent à la coordination de complexe extrait.

Ce résultat a été déjà signalé par R.K Singh *et* P.M Dhadke qui trouvent que l'extraction du Titanium(IV) augmente avec l'augmentation de la force ionique c'est-à-dire que les ions ClO_4^- participent à l'équilibre d'extraction du Ti(IV).

Ces auteurs ont étudié l'extraction liquide-liquide de Ti(IV) à partir du milieu perchlorate en utilisant D2EHPA et PC-88A dans toluène. Le complexe organométallique dans la gamme d'acidité inférieure a été obtenu $\text{TiO}_2 \cdot 2\text{HR}$, tandis que dans l'acidité très élevée, les complexes extraits sont de type $\text{Ti}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{ClO}_4 \cdot 4\text{HR}$ [112].

L'équilibre supposé est comme suit :



D'où

$$K_{ex} = \frac{[\overline{\text{Ni}(\text{ClO}_4)_q(\text{HL})_2\text{L}_2}][\text{H}^+]^2}{[\text{Ni}^{2+}][\text{ClO}_4^-]^q[(\overline{\text{HL}})_2]^2} \quad (57)$$

Et

$$\log D = \log K_{ex} + 2\log[(\overline{\text{HL}})_2]_{\text{org}} + 2\text{pH} + q\log \text{ClO}_4^- \quad (58)$$

Pour déterminer le nombre de ClO_4^- libres impliqués dans les espèces extraites, l'extraction du métal à $[\text{HL}] = 0,04 \text{ M}$ dans le chloroforme a été réalisée à pH constant (pH = 5 et pH = 5.3). Le nombre d'anions ClO_4^- qui participe dans les espèces extraites peut être déterminé à partir de la pente des courbes de $\log D$ en fonction du $\log [\text{ClO}_4^-]$, comme le montre la figure 37.

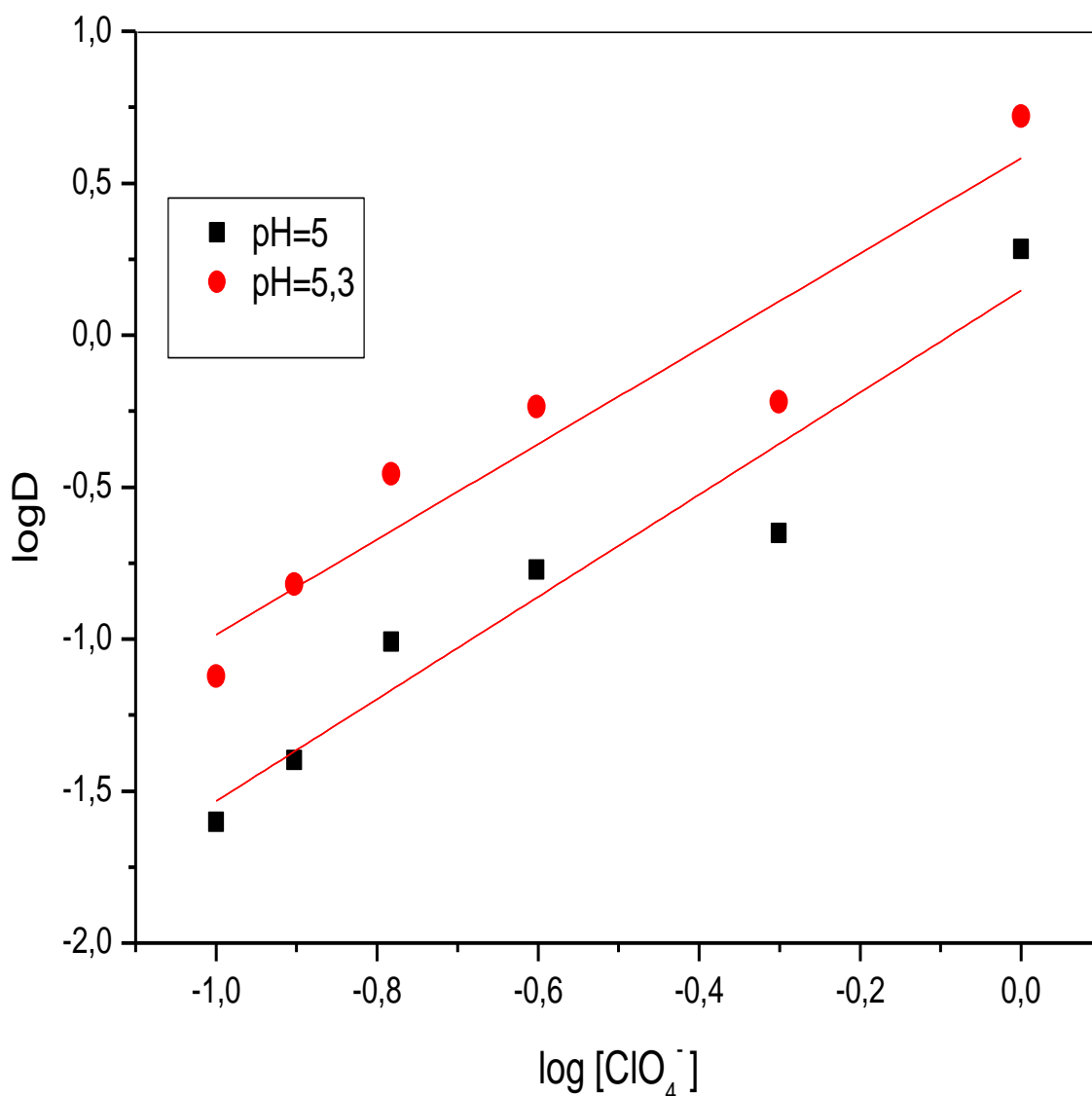
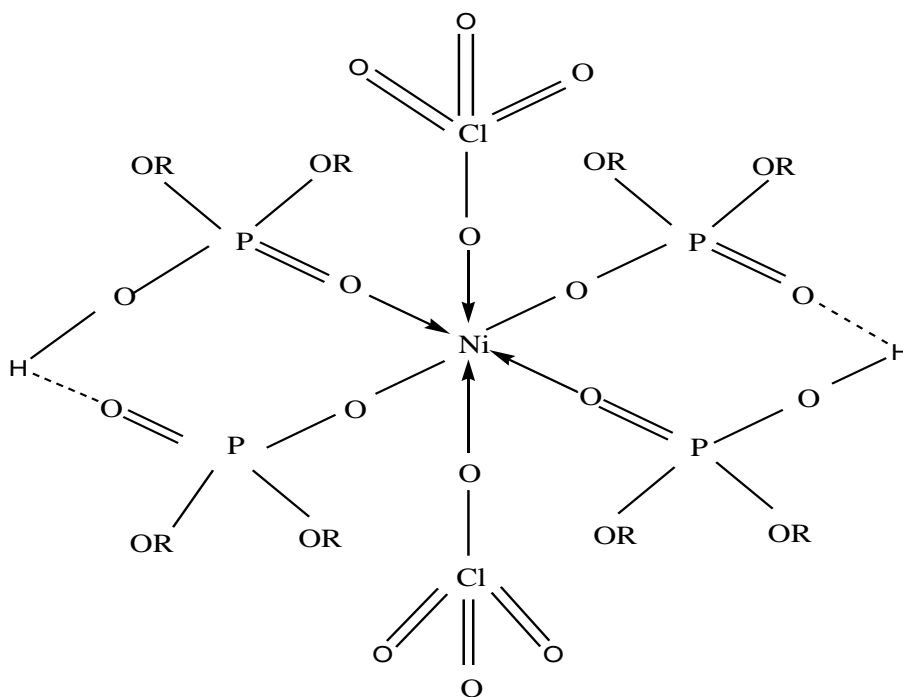


Figure 37: Effet de la concentration de ClO_4^- sur l'extraction de Ni(II) par D2EHPA
0.04M dans le chloroforme

Les courbes obtenues sont des droites de pente q voisine de 2, et la composition des espèces extraites est $\overline{\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2\text{L}_2\text{2HL}}$. Ceci est en accord avec les résultats publiés pour l'extraction de Ti(IV) en milieu perchlorate [113].

La structure proposée du complexe organometallique est représenté dans le schéma 6.



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

L: $\text{P}(\text{OOR})_2$

Schéma6: Structure du complexe $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2\text{L}_2\text{2HL}$.

IV-2-2-Comparaison entre les trois milieux

Sur la figure 38, on représente les variations de $\log D$ en fonction du pH lors de l'extraction du nickel(II) par D2EHPA dans les trois milieux étudiés.

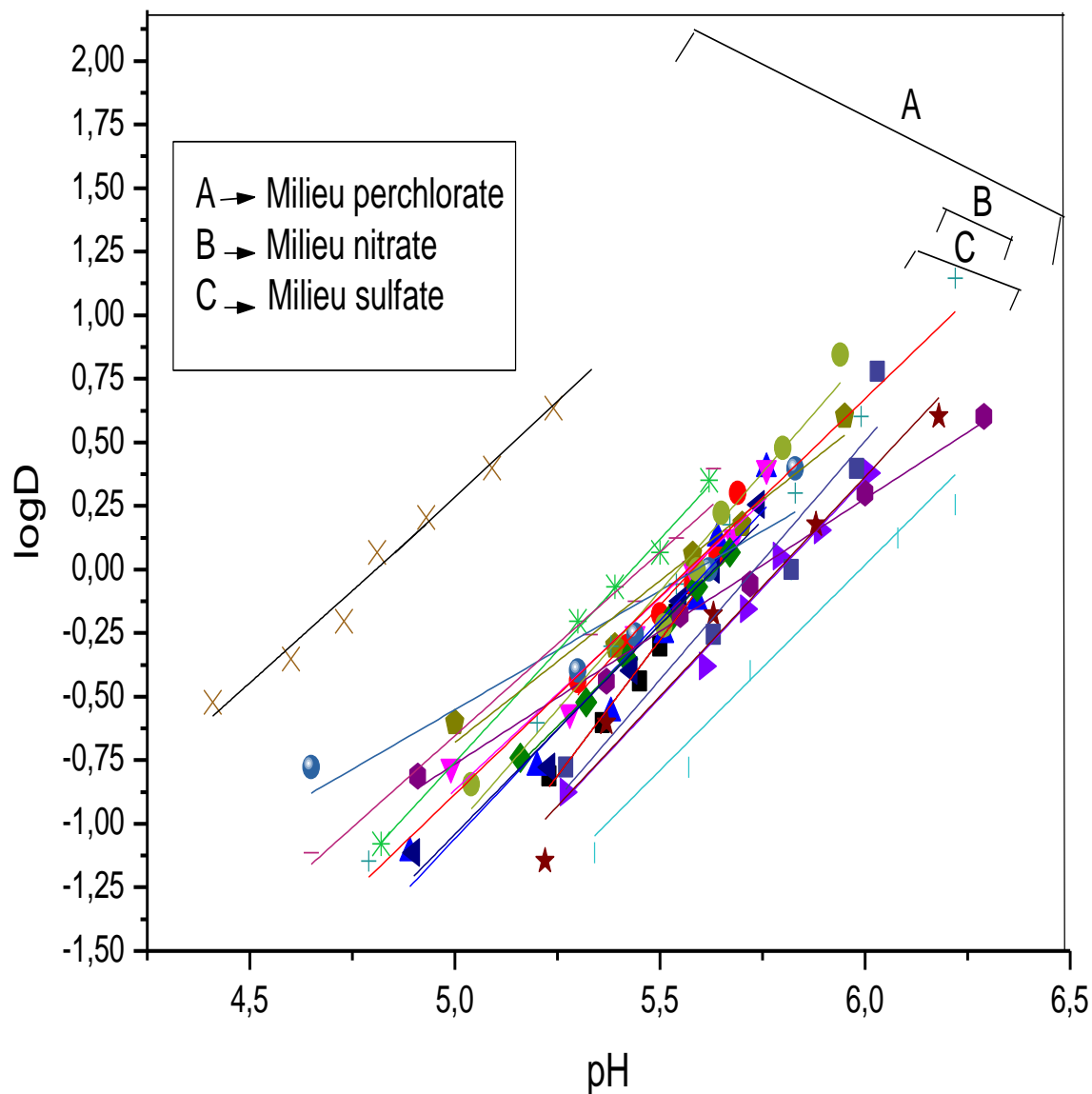


Figure 38: Effet du pH sur l'extraction du Ni(II) par D2EHPA dans différents milieux;
[D2EHPA] = 0.04M. ; (I = 1)

On remarque que l'extraction du nickel(II) varie en fonction du milieu aqueux et suit l'ordre croissant suivant :



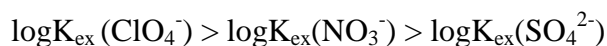
La meilleure extraction du nickel(II) est obtenue, lorsque le milieu aqueux est perchlorate

Les valeurs des logarithmes des constantes d'extraction K_{ex} obtenues dans les différents milieux aqueux sont résumées dans le tableau 13:

Tableau 13: Les valeurs des logarithmes des constantes d'extraction K_{ex} du nickel(II) par D2EHPA dans les différents milieux.

Phase aqueuse	Diluant	$\log K_{ex}$	Source
0.33M Na_2SO_4	Toluène	-7,98	[104]
	Chloroforme	-7,80	[104]
	Chloroforme	-7.13	Dans ce travail
1M (Na, H) NO_3	Chloroforme	-6.62	Dans ce travail
0.5M (Na, H) NO_3	Toluène	-8.82	[113]
1M (Na, H) ClO_4	Chloroforme	-1.50	Dans ce travail
1/2M (Na, H) ClO_4		-2.26	
1/4M (Na, H) ClO_4		-2.38	
1/6M (Na, H) ClO_4		-2.61	
1/8M (Na, H) ClO_4		-3.00	
1/10M (Na, H) ClO_4		-3.20	

D'après ce tableau, on remarque que les valeurs de $\log K_{ex}$ varient selon l'ordre croissant suivant:



Dans cette partie nous allons étudier la séparation du cobalt(II) en milieux sulfate, nitrate et perchlorate ainsi que l'effet de la force ionique du milieu aqueux sur l'extraction du cobalt(II) par une variation de force ionique de 1 à 1/10 en différents milieux aqueux sulfate, nitrate et perchlorate.

V-1-PARTIE EXPERIMENTALE

V-1-1-Produits et solutions

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

Les solutions du cobalt dans les différents milieux aqueux ont été préparées à force ionique de 1 à 1/10 comme suit :

- Sulfate de cobalt $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Fluka) et sulfate de sodium Na_2SO_4 ,
- Nitrate de cobalt $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Fluka) et nitrate de sodium NaNO_3 ,
- Perchlorate de cobalt $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Fluka) et perchlorate de sodium NaClO_4 .

V-1-2-Techniques et appareillages utilisés

Les même Techniques et appareillages de chapitre III et chapitre IV ont été utilisés pour l'extraction du cobalt(II).

V-1-3-Procédure analytique de l'extraction

Dans une cellule de verre thermorégulée à 25° C, 30 ml d'une solution aqueuse contenant le cobalt de concentration 6.78×10^{-3} M avec le milieu aqueux Na_2SO_4 de force ionique de 1 à 1/10 a agité avec 30 ml de solvant organique contenant 0.02M , 0.04, 0.08M de D2EHPA. L'agitation des phases est assurée par un agitateur magnétique de vitesse constante à la température constante. La variation du pH de la phase aqueuse se fait par ajout de soude 0.5 M.

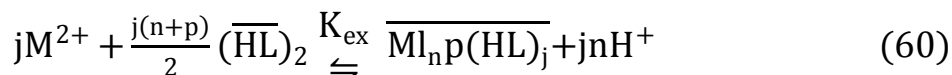
Au bout de 30 minutes, l'équilibre d'extraction étant largement atteint, on fait des prélèvements de la phase aqueuse pour le dosage et la détermination du coefficient de distribution du cobalt(II) au pH considéré.

La concentration de cobalt dans la phase organique a été calculée à partir de la différence entre les concentrations de cobalt dans la phase aqueuse avant et après extraction. Le cobalt absorbe à une $\lambda_{\text{max}} = 511 \text{ nm}$.

- la même procédure a été réalisée pour les deux autres milieux aqueux nitrate et perchlorate.

V-2-DISCUSSION DES RESULTATS**V-2-1-Effet du pH et de la concentration de l'extractant sur l'extraction du cobalt(II)**

L'étude de l'extraction d'une espèce métallique M^{2+} à partir d'un milieu sulfate, nitrate et perchlorate par D2EHPA dans les solvants moins polaire (chloroforme) 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_{ex} a pour expression:

$$K_{ex} = \frac{[\overline{ML_nP(HL)_j}][H^+]^{jn}}{[M^{2+}]^j[(\overline{HL})_2]^{j(n+p)/2}} \quad (61)$$

Avec :

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

le coefficient de distribution du métal est défini :

$$D = \frac{C_{\overline{M}}}{C_M} \quad (62)$$

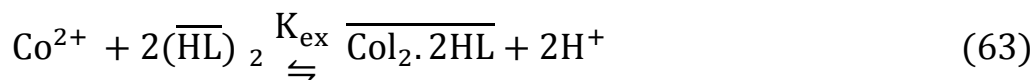
Avec:

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

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

Les complexes polymériques existant dans la phase organique ne sont pas pris en considération car plusieurs auteurs rapportent que la formation de ce type du complexe lorsque le rapport $\frac{C_{HL}}{C_M}$ est faible [66, 104].

L'équilibre d'extraction (60) devienne donc, pour l'extraction du Co(II) par D2EHPA:



De constante d'extraction:

$$K_{\text{ex}} = \frac{[\overline{\text{Co}}_2 \cdot p\overline{\text{HL}}] [\text{H}^+]^n}{[\text{Co}^{2+}] [\overline{\text{HL}}_2]^{(n+p)/2}} \quad (64)$$

Le coefficient de distribution du métal est:

$$D = \frac{[\overline{\text{Co}}_2 \cdot p\overline{\text{HL}}]}{[\text{Co}^{2+}]} \quad (65)$$

D'où l'on tire:

$$\log D = \log K_{\text{ex}} + \frac{(n+p)}{2} \log [(\overline{\text{HL}})_2] + np\text{H} \quad (66)$$

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

V-2-1-1-Effet du pH

Une étude de la variation de logD en fonction du pH à $[\overline{\text{HL}}]$ constant a été effectuée dans le chloroforme pour les milieux aqueux sulfate, nitrate et perchlorate.

Nous avons représentés sur les figures 39-41, les courbes d'extraction $\log D = f(\text{pH})$ à 25°C du cobalt(II) à partir des trois différents milieux cité ci-dessus de force ionique $I = 1$, pour diverses concentrations de D2EHPA.

Dans les trois milieux aqueux, on constate que lorsque la concentration de D2EHPA augmente, l'extraction du cobalt(II) augmente.

Les courbes obtenues sont des droites de pente voisine de 2, donc $n = 2$. Ceci indique qu'un proton est échangé entre le cation métallique et l'extractant.

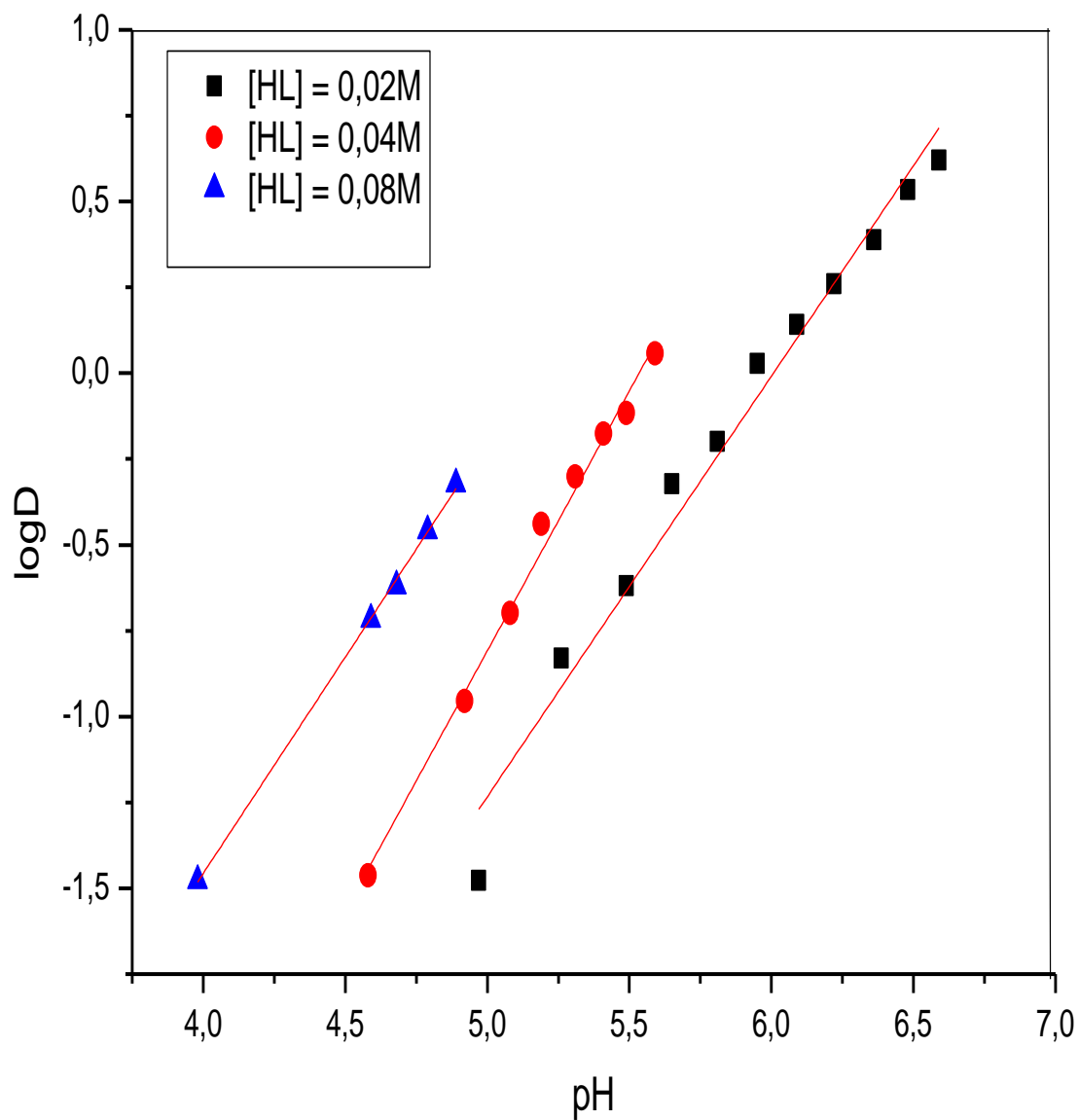


Figure 39: Influence du pH sur le coefficient de distribution du Co(II)

Phase aqueuse: $\text{CoSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{SO}_4$ (I=1)

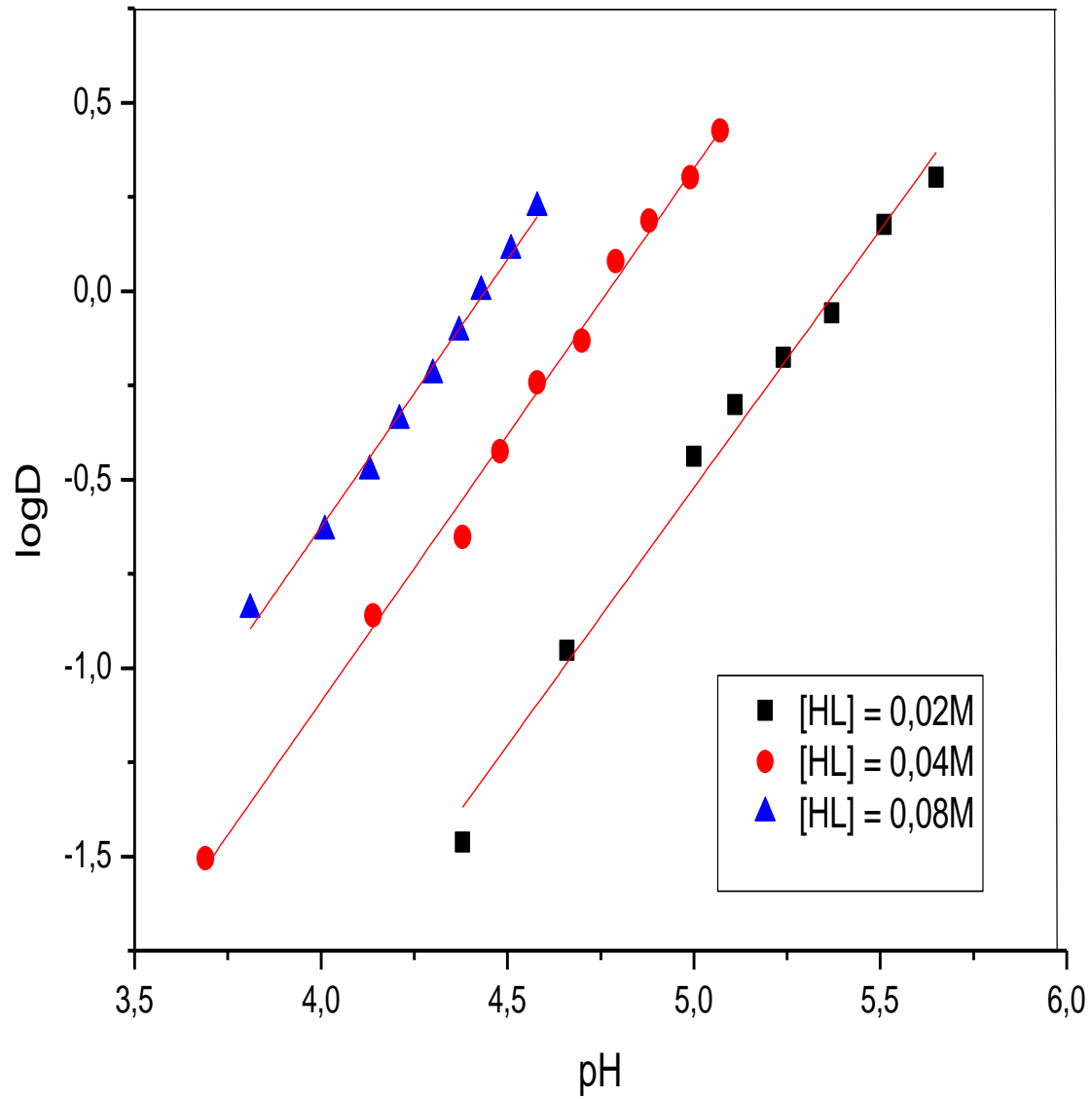


Figure 40: Influence du pH sur le coefficient de distribution du Co(II)

Phase aqueuse: $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{NaNO}_3$ (I=1)

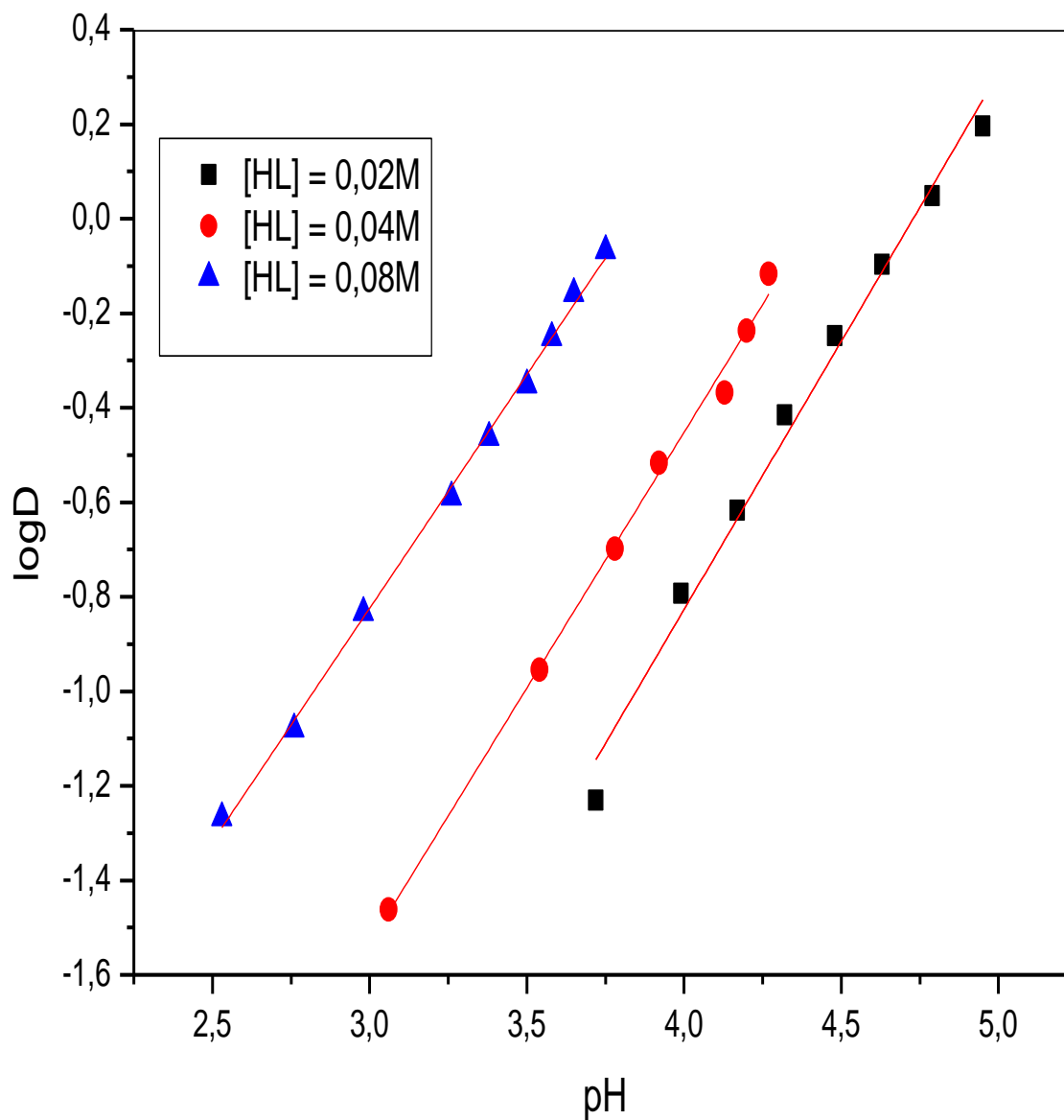


Figure 41: Influence du pH sur le coefficient de distribution du Co(II)

Phase aqueuse: $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{NaClO}_4$ (I=1)

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

Pour étudier l'influence de la concentration en D2EHPA, nous avons suivi les variations de $\log D$ en fonction de $\log[(HL)_2]$ à pH constant de l'extraction du métal à partir des différents milieux aqueux sulfate, nitrate et perchlorate de force ionique unitaire dans le chloroforme.

Sur les figures 42-44, nous représentons les variations de $\log D = f(\log[(HL)_2])$ c'est-à-dire, $\log D$ en fonction de la variation de la concentration d'extractant sous forme dimérique et à différentes valeurs de pH pour l'extraction du cobalt(II) par D2EHPA dans le milieu sulfate, nitrate, perchlorate successivement.

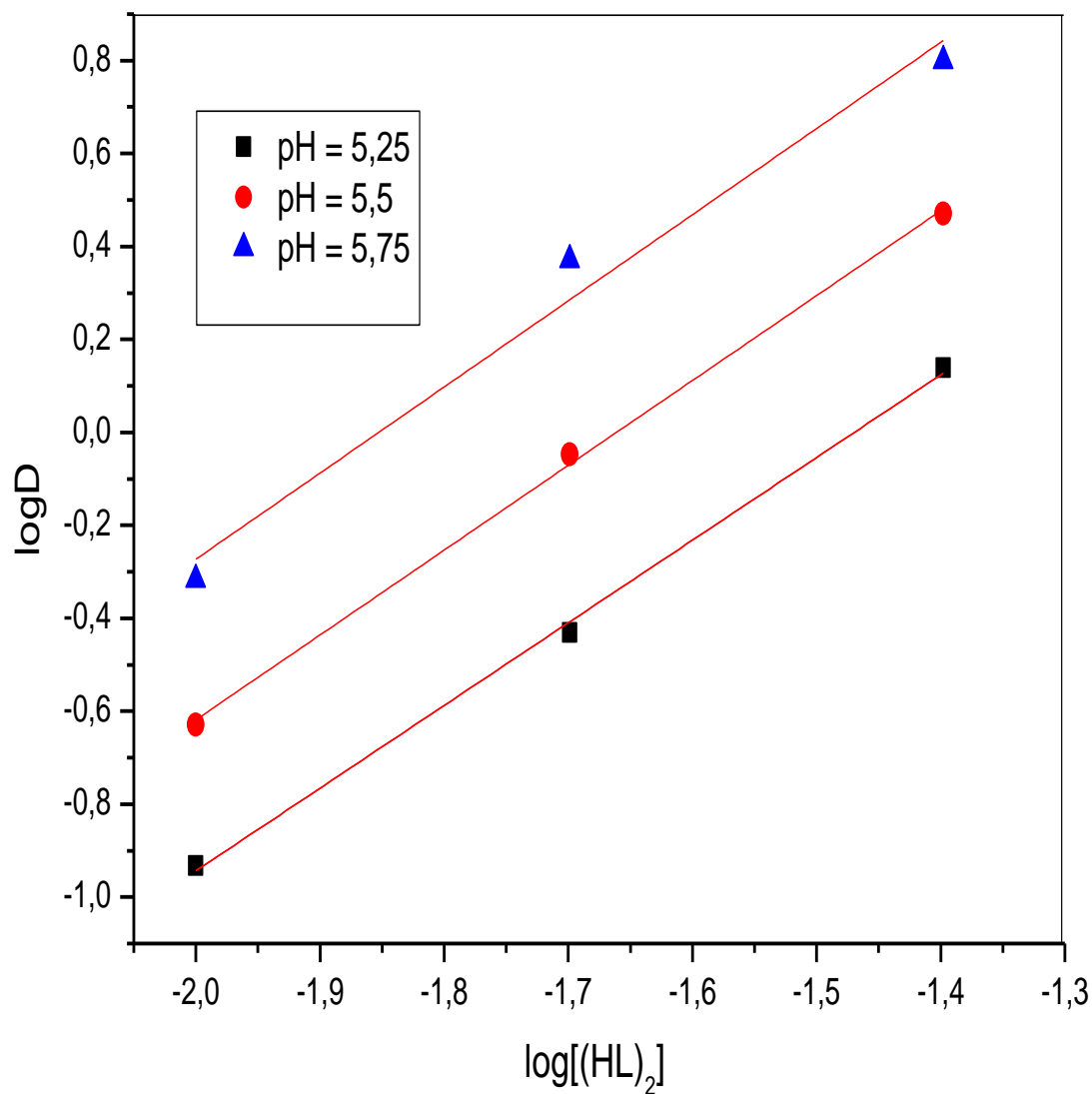


Figure 42: Influence de la concentration de D2EHPA sur le coefficient de distribution du Co(II)
Phase aqueuse: $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{SO}_4$ (I=1)

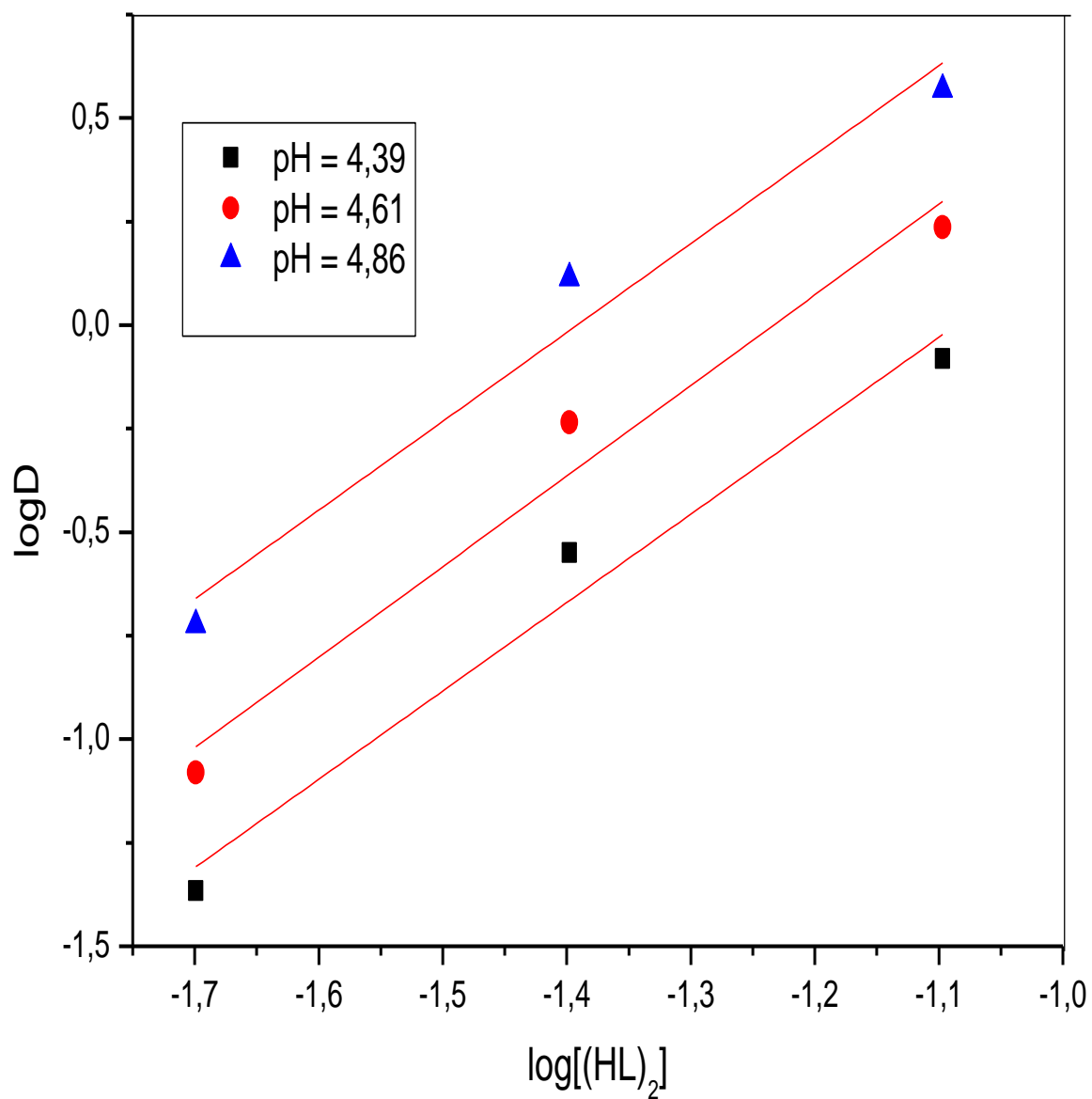


Figure 43: Influence de la concentration de D2EHPA sur le coefficient de distribution du Co(II)

Phase aqueuse: $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O} + \text{NaNO}_3$ (I=1)

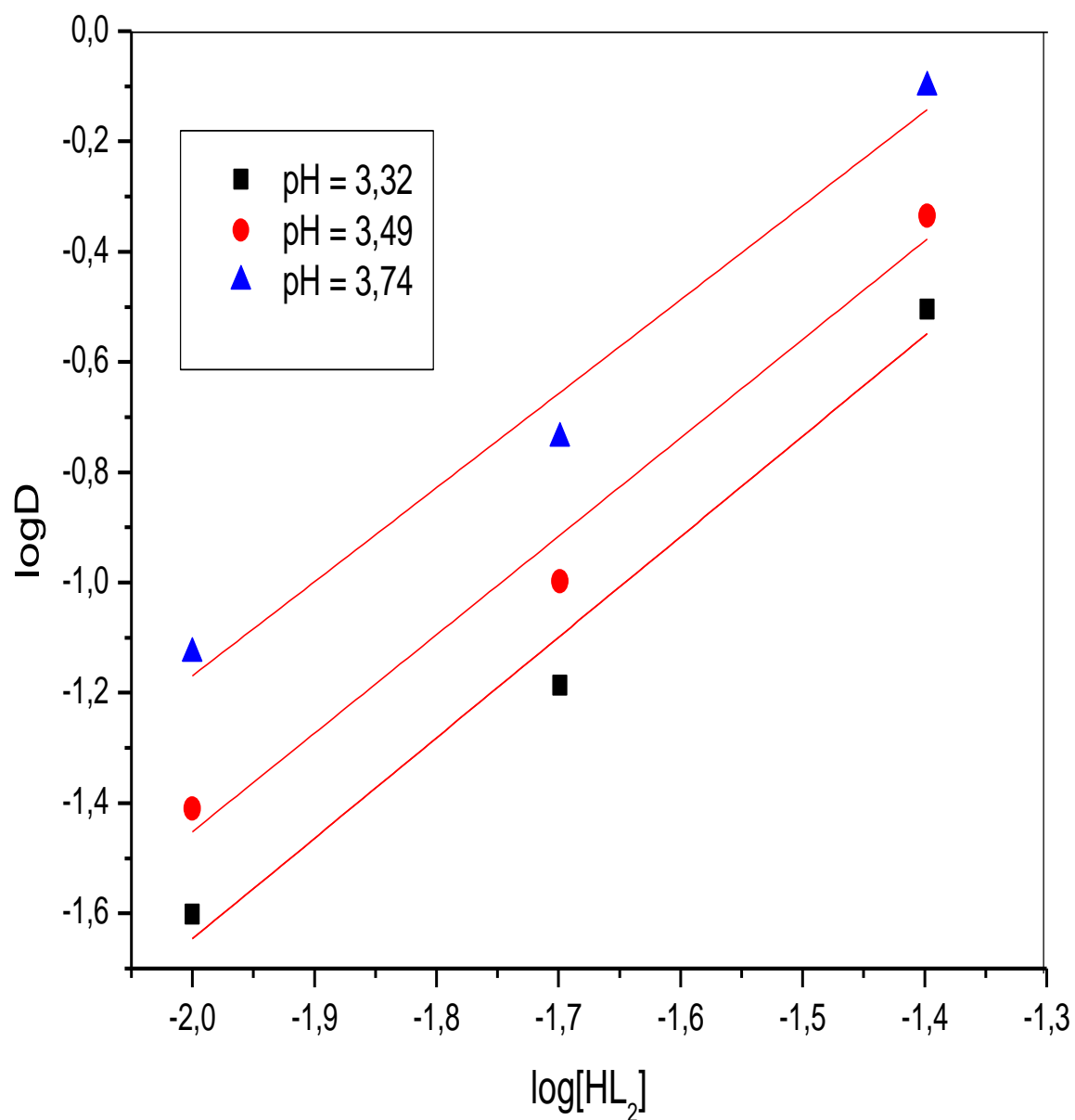


Figure 44: Influence de la concentration de D2EHPA sur le coefficient de distribution du Co(II)
Phase aqueuse: $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{NaClO}_4$ (I=1)

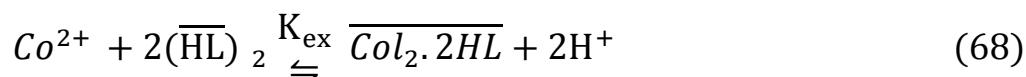
L'extractant D2EHPA existe dans les solvants non polaires sous forme dimérique [107], la concentration initiale du D2EHPA est donc:

$$[(\overline{HL})_2] = [HL]/2 \quad (67)$$

Les courbes obtenues sont des droites de pente voisine de 2 donc $p = 2$ pour, ceci confirme que deux molécules de D2EHPA participant à la coordination de l'espèce organométallique extraite dans la phase organique qui a pour stœchiométrie $CoL_2 \cdot 2HL$.

Le même type de complexe a été déjà observé lors de l'étude de l'extraction du cobalt(II) en milieu nitrate par le D2EHPA dans le toluène [48, 113].

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

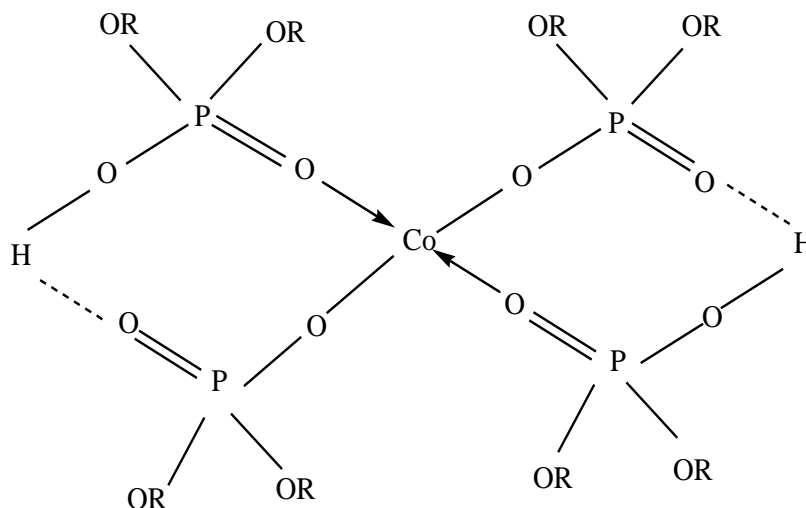


De constante d'équilibre d'extraction $\log K_{ex}$ calculée à partir de la relation suivante:

$$\log D = \log K_{ex} + 2 \log [(HL)_2]_{org} + 2pH \quad (69)$$

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

La structure proposée des complexes extraits du cobalt(II) est illustrée par le schéma 7.



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

L: $\text{P}(\text{OOR})_2$

Schéma7: Structure du complexe CoL_22HL

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

Les spectres électroniques de la phase organique du complexe de cobalt(II) ont été réalisés dans le chloroforme lors de l'opération d'extraction de cobalt(II)

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

Les spectre UV- visible du complexe rose du Cobalt(II) obtenus sont représentés dans les figures 45-47 indiquent qu'il s'agit des complexes de cobalt(II) de géométrie octaédrique.

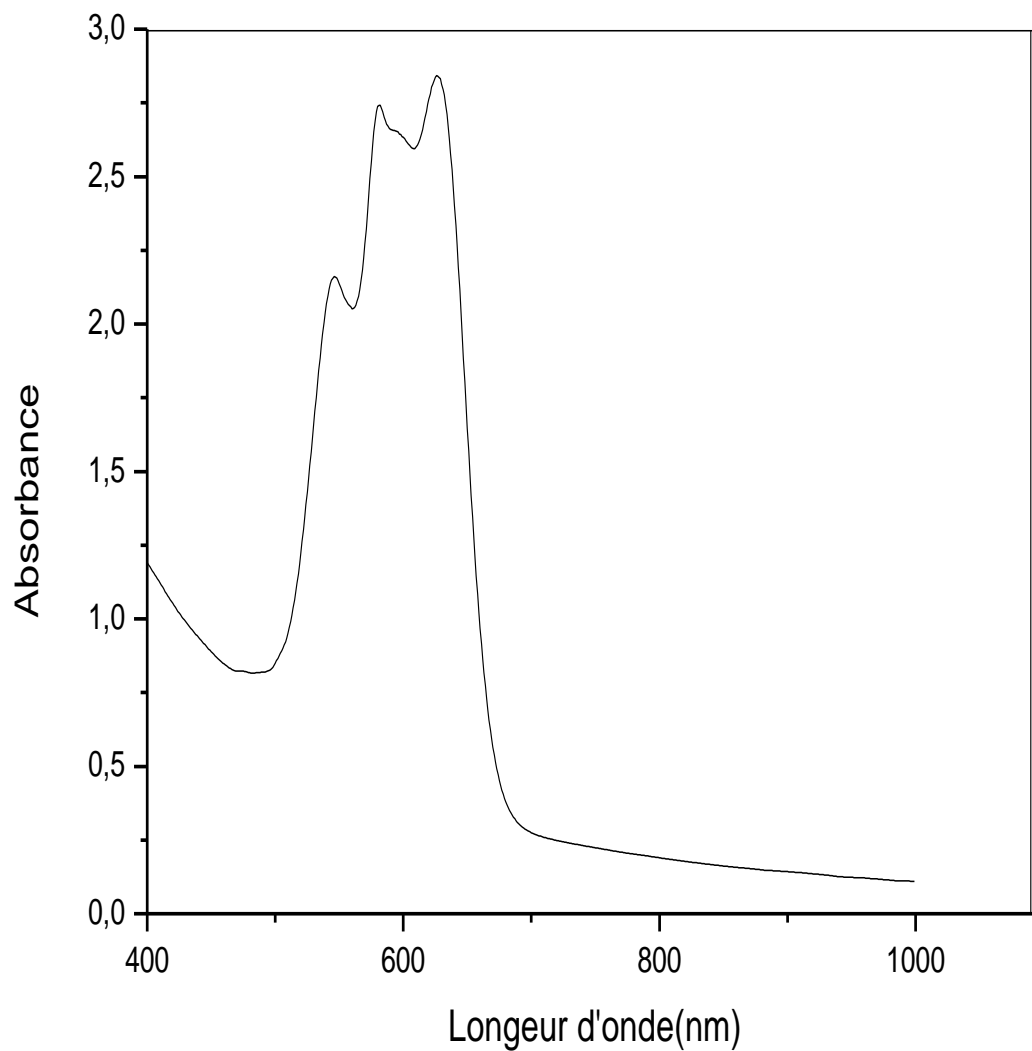


Figure 45: Spectre visible de la phase organique au cours de l'extraction du Co(II) par D2EHPA en milieu sulfate (I=1)

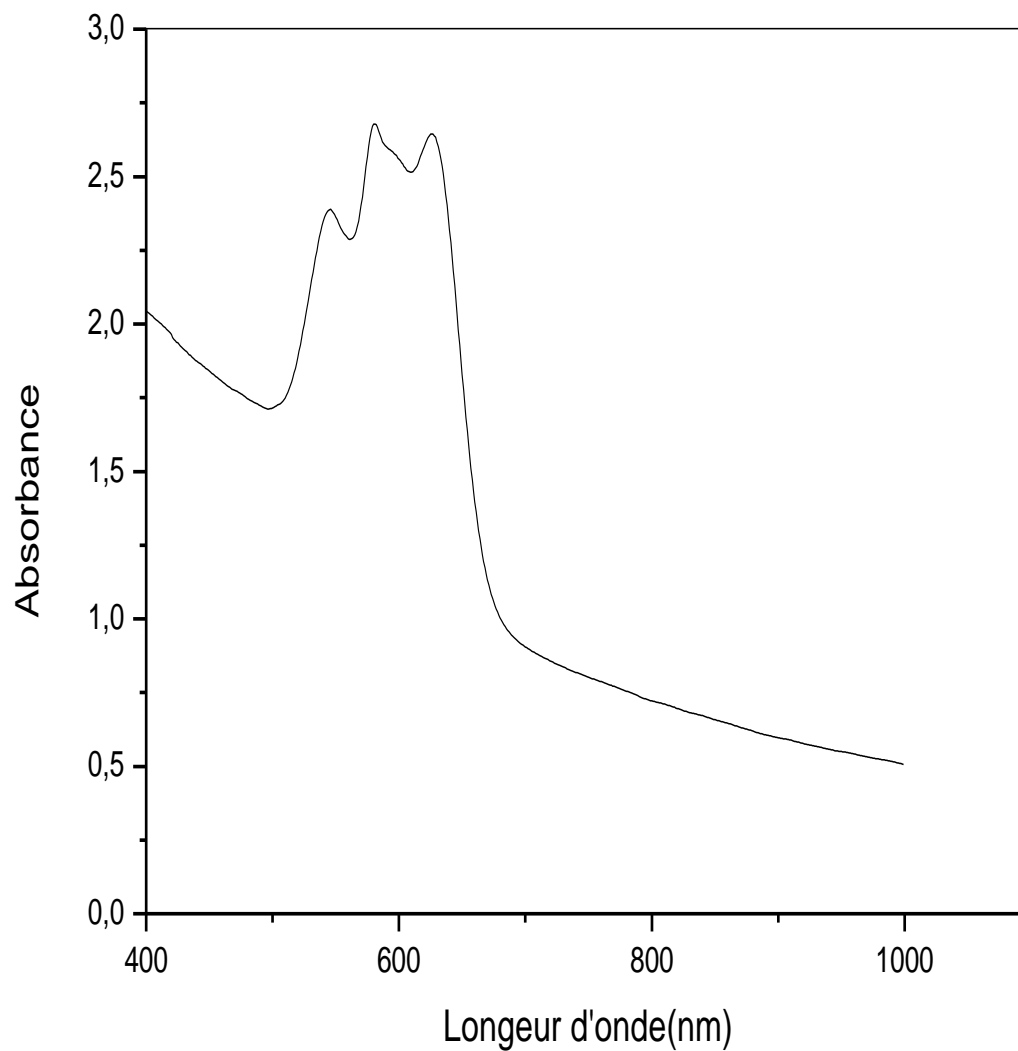


Figure 46: Spectre visible de la phase organique au cours de l'extraction du Co(II) par D2EHPA en milieu nitrate (I=1)

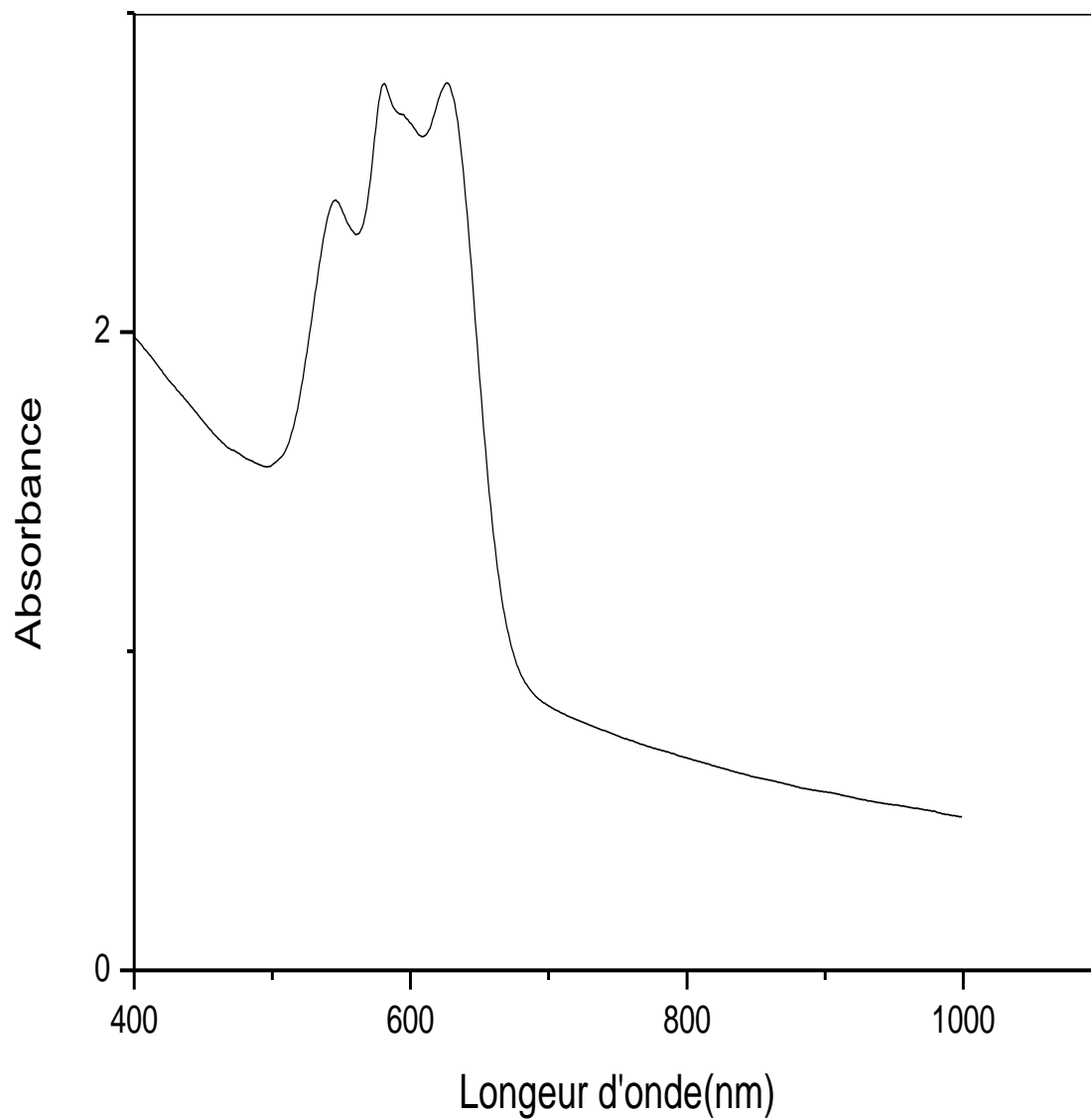


Figure 47: Spectre visible de la phase organique au cours de l'extraction du Co(II) par D2EHPA en milieu perchlorate (I=1)

La valeur de la longueur d'onde d'absorption maximale des complexes du cobalt(II) en milieu sulfate nitrate et perchlorate est 626 nm

Les spectres obtenus dans notre travail sont analogues avec ceux publiés par I. Komasa et coll. [113], montrant l'existence de la géométrie tétraédrique pour les complexes du cobalt(II) avec le D2EHPA comme extractant.

Il faut à signaler aussi que, selon la bibliographie [1, 104]; le cobalt(II) avec une configuration électronique d^7 forme des complexes de géométries octaédriques et des complexes de géométries tétraédrique.

V-2-3-Effet de la force ionique sur l'extraction du cobalt(II)

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 ci-dessous, une étude de l'effet de cette dernière s'impose afin d'évaluer son influence et donc celle de la concentration de l'anion sur l'extraction du métal [6].

$$I = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2 \quad (70)$$

I : étant la force ionique du milieu aqueux.

Afin de déterminer l'effet de cette force ionique, nous avons effectués des extractions en faisant varier la concentration des ions sulfate, nitrate et perchlorate de la phase aqueuse.

Les figures 48-50 représentent les variations $\log D = f(\text{pH})$ obtenues lors de l'extraction du cobalt(II) à 25° C, contenus dans des milieux aqueux sulfate, nitrate et perchlorate de force ionique de 1 à 1/10.

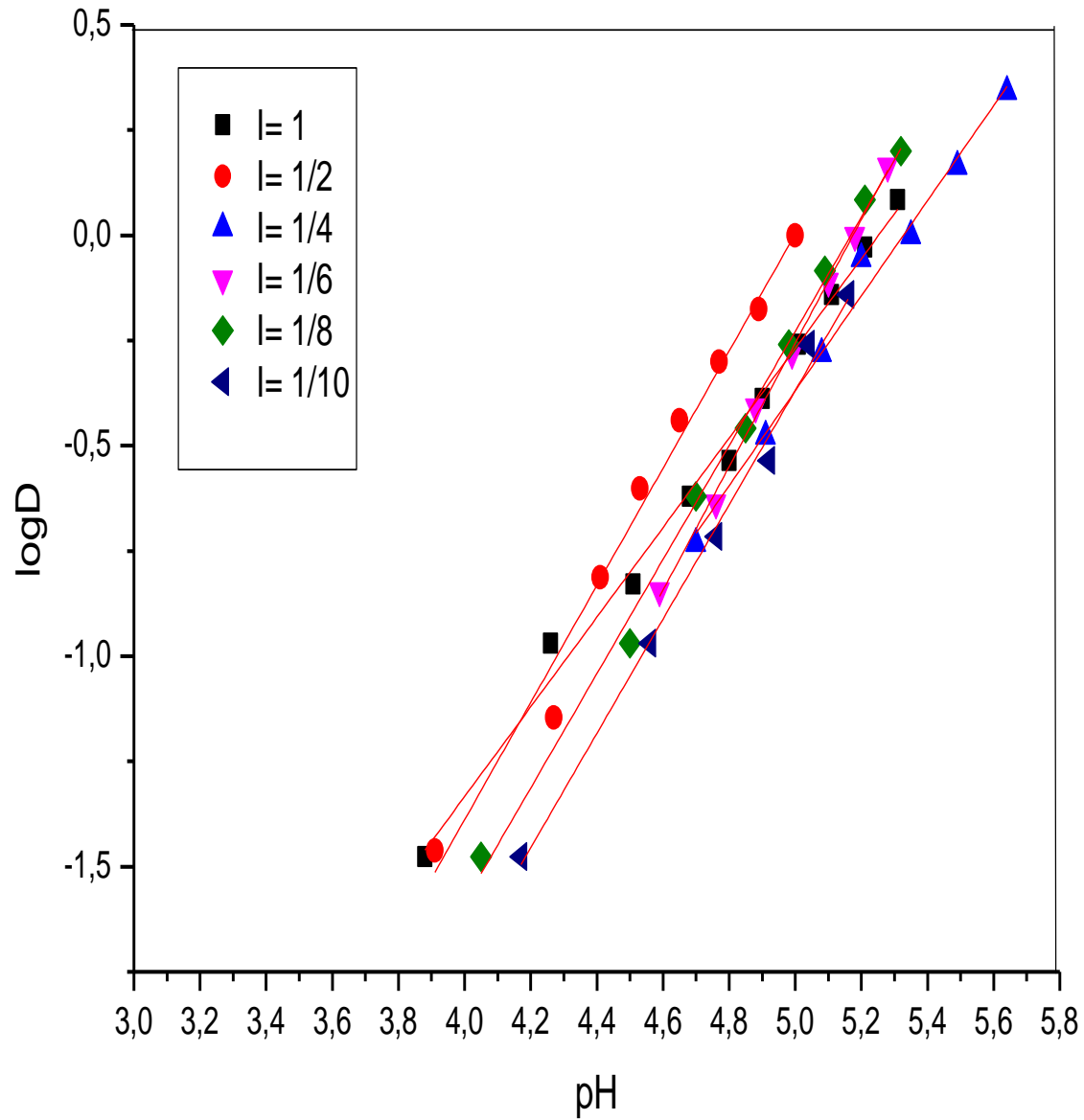


Figure 48: Influence du pH sur le coefficient de distribution du Co(II) dans le milieu sulfate aux différentes forces ioniques ; $[D2EHPA] = 0.04M$

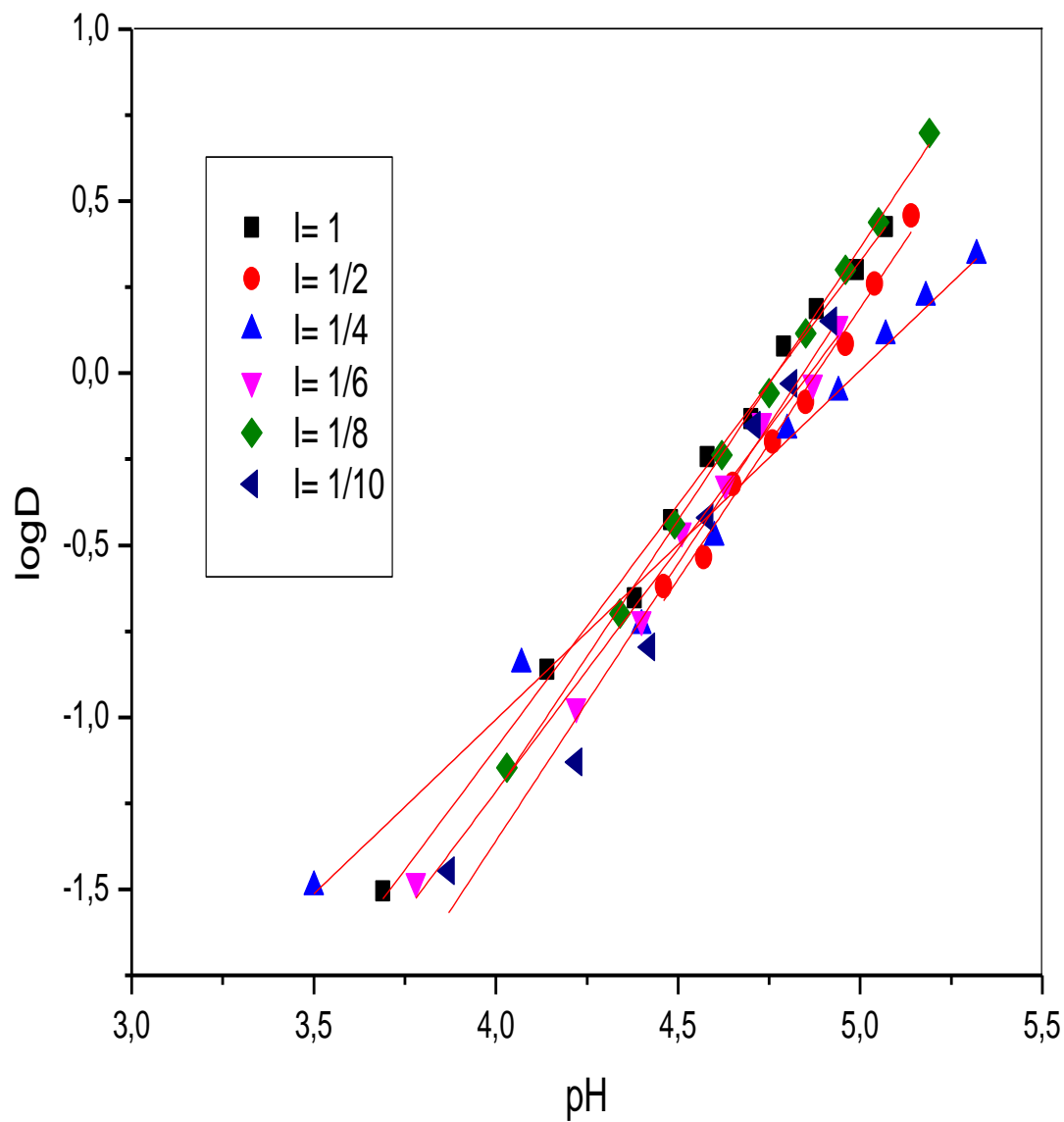


Figure 49: Influence du pH sur le coefficient de distribution du Co(II) dans le milieu nitrate aux différentes forces ioniques ; $[D2EHPA] = 0.04M$

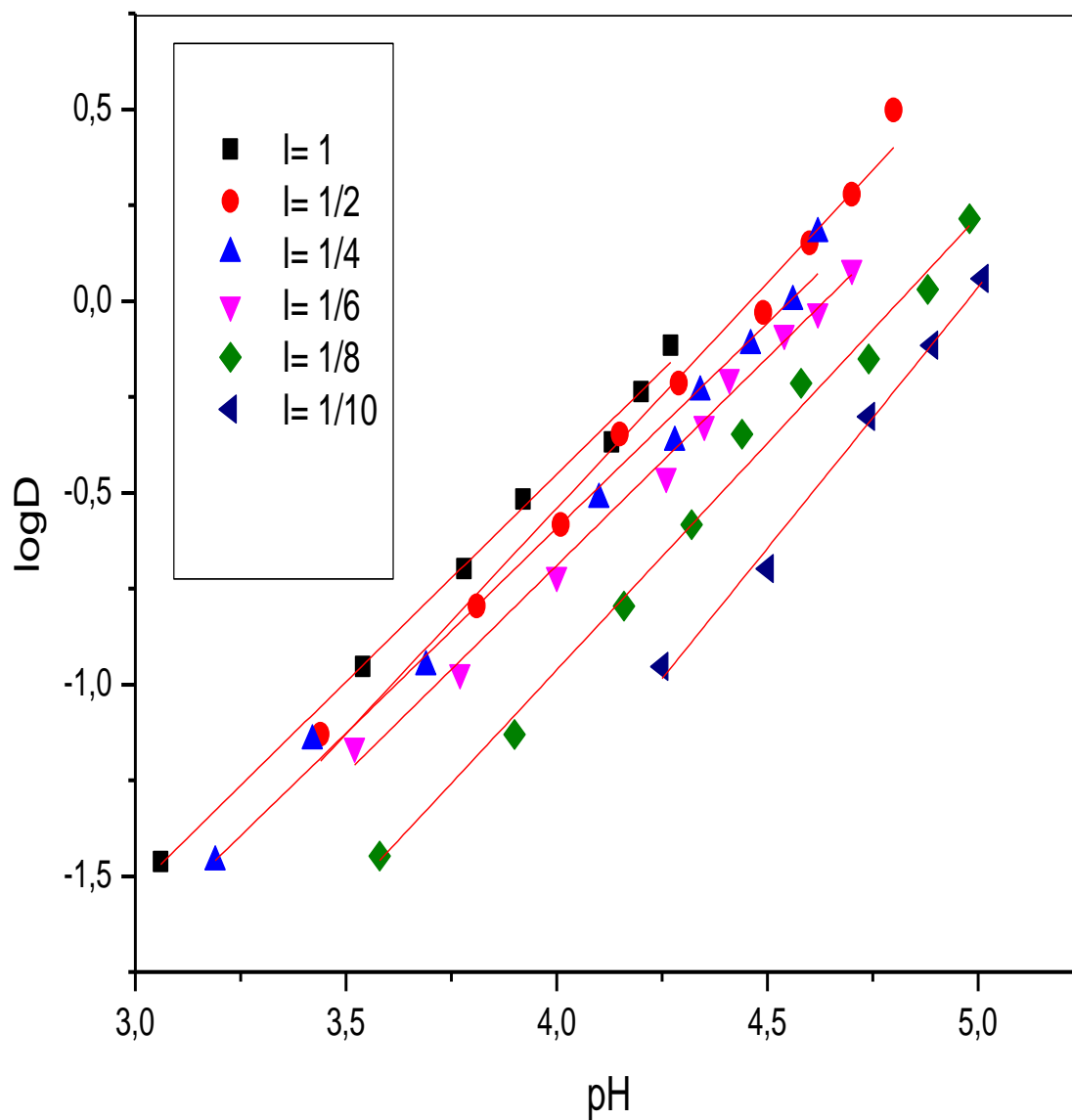
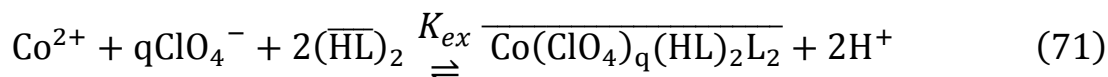


Figure 50: Influence du pH sur le coefficient de distribution du Co(II) dans le milieu perchlorate pour les différentes forces ioniques ; $[D2EHPA] = 0.04M$

L'analyse de ces courbes, montre que l'extraction du cobalt(II) ne dépend de la force ionique des milieux aqueux dans le cas du sulfate ou nitrate (figure 48, figure 49), c'est-à-dire l'effet de la force ionique est nul. Par contre si le milieu aqueux est perchlorate, on remarque que l'effet observé de la force ionique sur l'extraction du cobalt(II) est claire ; quand la force ionique augmente l'extraction du cobalt(II) augmente (figure 50).

Ce phénomène est probablement dû à la présence d'un équilibre d'extraction du cobalt(II) par le D2EHPA en milieu perchlorate où les anions ClO_4^- participent à la coordination de complexe extrait.

L'équilibre proposé est comme suit :



D'où

$$K_{ex} = \frac{[\overline{\text{Co}(\text{ClO}_4)_q(\text{HL})_2\text{L}_2}][\text{H}^+]^2}{[\text{Co}^{2+}][\text{ClO}_4^-]^q[(\overline{\text{HL}})_2]^2} \quad (72)$$

Et

$$\log D = \log K_{ex} + 2\log[(\overline{\text{HL}})_2]_{\text{org}} + 2 \text{pH} + q \log \text{ClO}_4^- \quad (73)$$

Pour déterminer le nombre de ClO_4^- libres impliqués dans les espèces extraites, l'extraction du métal à $[\text{HL}] = 0,04\text{M}$ dans le chloroforme a été réalisée à pH constant (pH = 4, pH = 4.25); le nombre d'anions ClO_4^- participés dans les espèces extraites peut être déterminé à partir de la pente des courbes de $\log D$ en fonction du $\log[\text{ClO}_4^-]$, comme le montre la figure 51.

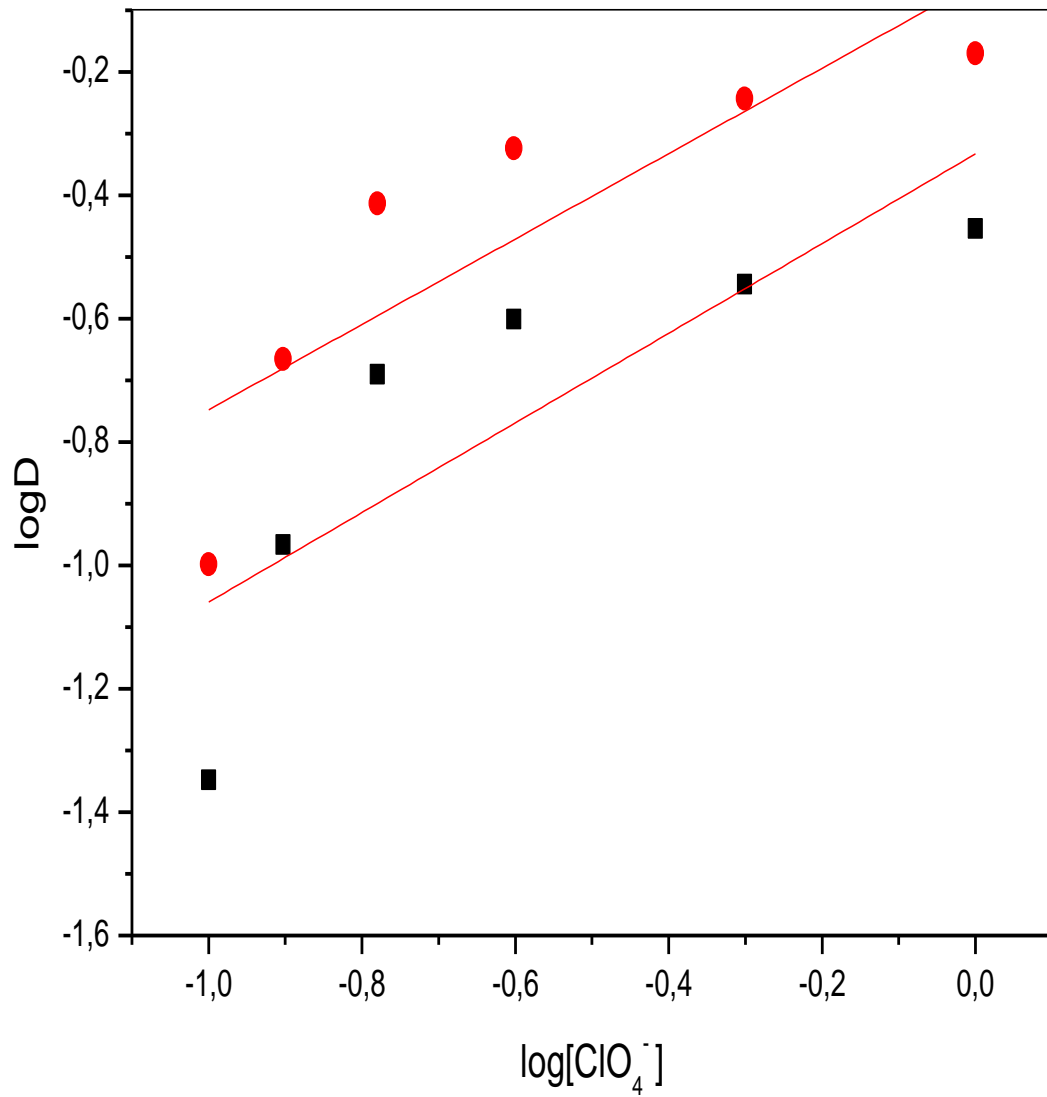
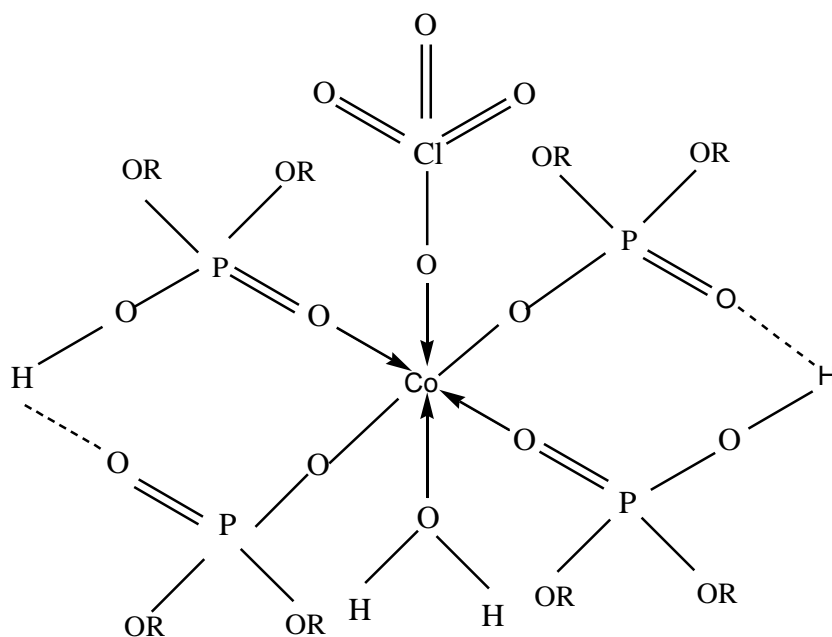


Figure 51: Effet de la concentration de ClO₄⁻ sur l'extraction de Co(II) par D2EHPA
0.04M dans le chloroforme

Les courbes obtenues sont des droites de pente q voisine de 1, et la composition des espèces extraites est $\overline{\text{CoClO}_4\text{L}_2\text{2HL}}$. Ceci est en accord avec les résultats publiés pour l'extraction de Th(IV) en milieu de perchlorate [110].

Ces auteurs ont étudiés l'effet de la force ionique sur l'extraction du Th(VI) en milieu perchlorate par la didodecylphosphorique acide dans le toluène. Le complexe organométallique former est $[\text{Th}(\text{X})_4(\text{HR}_2)_y]_{\text{org}}$ où $\text{X} = \text{ClO}_4^-$ et $\text{Y} = 1$ ou 2 pour les différentes forces ioniques ($\text{I}=1$, $\text{I}=2$ et $\text{I}=5$). Autre chercheurs trouvent les mêmes résultats lors de l'extraction d'U(VI) en milieu aqueux perchlorate [111].

La structure proposée du complexe organométallique est présentée sur le schéma 8 :



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

L: $\text{P}(\text{OOR})_2$

Schéma 8: Structure du complexe $\text{CoClO}_4\text{L}_2\text{2HL}$

III-2-3-Comparaisons entre les trois milieux aqueux

La figure 52, représente les courbes d'extraction du cobalt(II) dans les trois milieux aqueux sulfate, nitrate et perchlorate pour différentes forces ioniques.

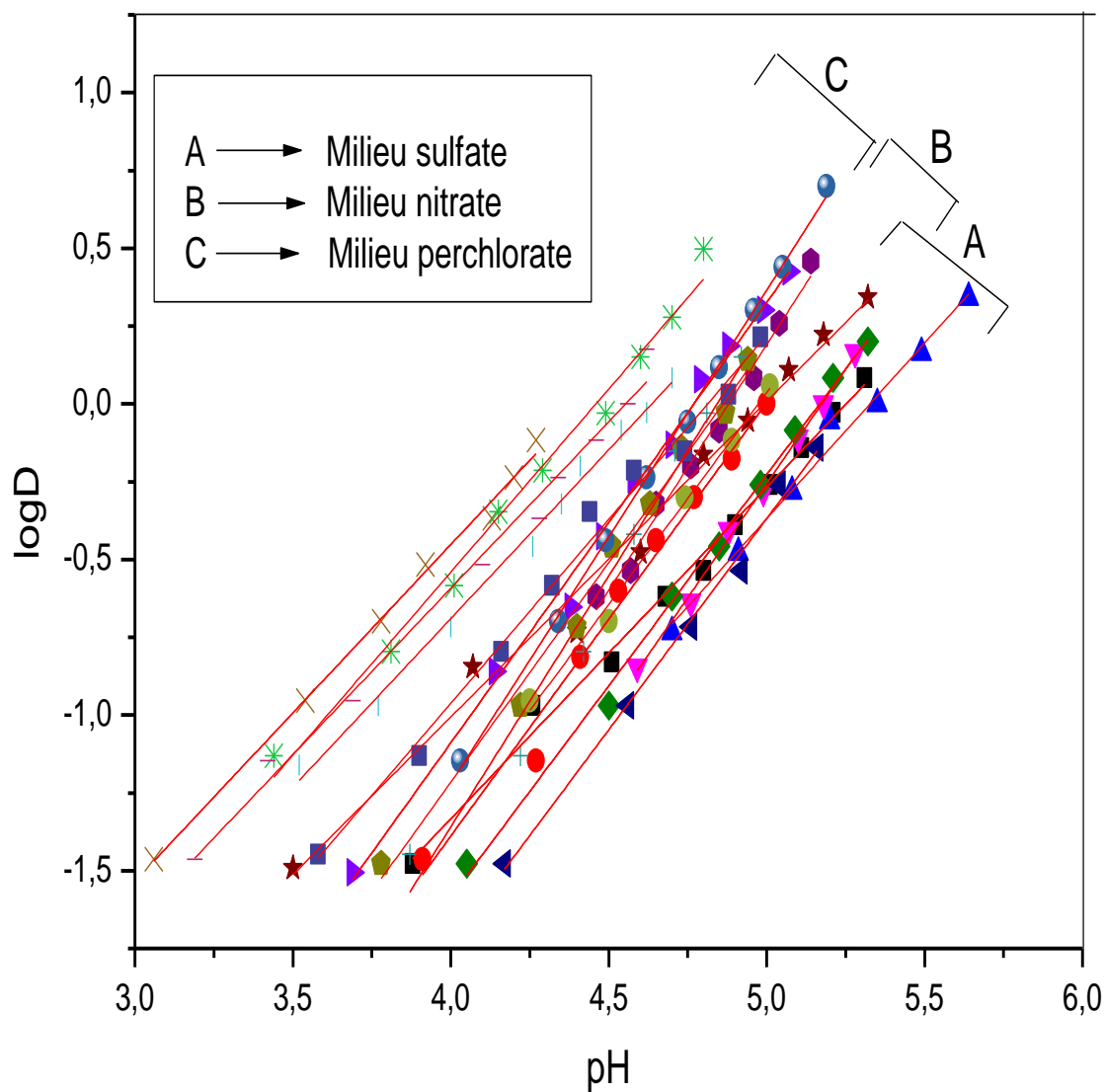


Figure 52: Influence du pH sur le coefficient de distribution du Co(II) dans les trois milieux pour les différentes forces ioniques ; $[D2EHPA] = 0.04M$

On remarque que l'extraction du cobalt(II) varie en fonction du milieu aqueux et suit l'ordre croissant suivant :



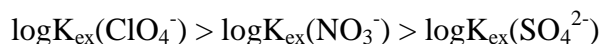
La meilleure extraction du cobalt(II) est obtenue, lorsque le milieu aqueux est perchlorate

Les valeurs des logarithmes des constantes d'extraction K_{ex} obtenues dans les différents milieux aqueux sont résumées dans le tableau 14:

Tableau 14: Les valeurs des logarithmes des constantes d'extraction K_{ex} du cobalt(II) par D2EHPA dans les différents milieux

Phase aqueuse	Diluant	$\log K_{ex}$	Source
0.33M Na_2SO_4	Toluène	- 6.85	[107]
	Chloroforme	-7.23	Dans ce travail
	Chloroforme	-7.69	
1M (Na, H) NO_3	Chloroforme	-6.03	Dans ce travail
1M (Na, H) ClO_4	Chloroforme	-5.06	Dans ce travail
0.5M (Na,H) ClO_4		-5.14	
0.25 (Na,H) ClO_4		-5.20	
0.166 (Na,H) ClO_4		-5.29	
0.125 (Na,H) ClO_4		-5.57	
0.1 (Na,H) ClO_4		-5.95	

D'après ce tableau, on remarque que les valeurs de $\log K_{ex}$ varient selon l'ordre croissant suivant:



Nous nous sommes intéressés dans ce travail à l'étude de l'effet de la force ionique sur l'extraction du cuivre(II), nickel(II) et cobalt(II) par l'acide di-(2-ethylhexyl) phosphorique (D2EHPA).

L'étude du comportement acido-basique du D2EHPA a montré que la valeur de pK_A suit l'ordre croissant suivant : 1-octanol < toluène < chloroforme.

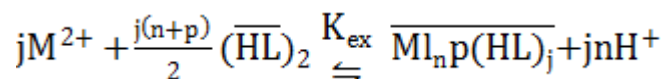
Un écart entre les valeurs de pK_A égal à 1.76 est observé lorsqu'on passe du chloroforme au 1-octanol, qui est probablement due à la différence de polarité des diluants. Cet écart varie avec la polarité des diluants.

L'extraction du cuivre(II), nickel(II) et cobalt(II) en milieu sulfate, nitrate et perchlorate par l'acide di-(2-ethylhexyl) phosphorique a été étudié en fonction des paramètres suivants:

- Concentration en D2EHPA: l'efficacité de l'extraction augmente avec la concentration du D2EHPA.
- Force ionique du milieu aqueux :
 - l'extraction du cuivre(II) augmente lorsque la concentration des ions sulfate diminue et l'extraction du cuivre(II) ne varie pas lorsque la concentration des ions nitrate diminue.
 - l'extraction du nickel(II) ne varie pas lorsque la concentration des ions sulfate et nitrate diminuent, par contre l'extraction en milieu perchlorate augmente lorsque la concentration des ions ClO_4^- augmente.
 - l'extraction du cobalt(II) augmente lorsque la concentration des ions perchlorate augmente et l'effet de la force ionique sur l'extraction du nickel est nul pour les deux autres milieux nitrate et perchlorate.

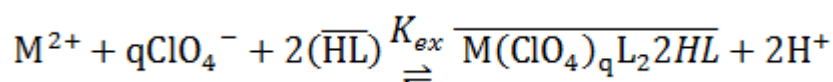
La stœchiométrie des complexes extraits a été déterminée par la méthode des pentes. Les complexes organométalliques extraits dans la phase organique sont du type CuL_2HL dans le chloroforme à force ionique constante pour les trois métaux cuivre(II), nickel(II) et cobalt(II).

L'équilibre de l'extraction du cuivre(II), nickel(II) et cobalt(II) peut être décrit comme suit:



Lorsque la force ionique est de 1 à 1/10, les complexes organométalliques extraits dans la phase organique sont du type $CuClO_4L_22HL$, $Ni(ClO_4)_2L_22HL$, $CoClO_4L_22HL$ dans le chloroforme.

L'équilibre de l'extraction du cuivre(II), nickel(II) et cobalt(II) peut être décrit comme suit:



Les constantes d'extraction du cuivre(II), nickel(II) et cobalt(II) pour chaque milieu ont été calculées.

L'étude de l'extraction du cuivre(II), nickel(II) et cobalt(II) par le D2EHPA pour les différentes forces ioniques a montré que suivant le milieu aqueux utilisé, l'extraction du cuivre(II), nickel(II) et cobalt(II) par D2EHPA a diminué selon l'ordre:

milieu perchlorate > milieu nitrate > milieu sulfate

Les résultats obtenus permettent par ailleurs de dégager des perspectives nouvelles visant l'étude de la force ionique avec d'autres milieux aqueux comme par exemple les anions chlorures, acétates et phosphates.

L'étude de l'effet de milieu aqueux sur l'extraction du cuivre(II), nickel(II) et cobalt(II) pourrait faire l'objet d'un travail ultérieur plus approfondi visant l'étude structurale des complexes extraits par des techniques spectroscopiques comme l'UV-visible, l'infrarouge et la résonance magnétique nucléaire

- [1] F.A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced inorganic chemistry*, Fifth ed. John Wiley & Sons, Inc, ISBN: 0-471-84997-9, p.798, 1988.
- [2] W.W. Schulz, J.D. Navratil, *Science and technology of tributylphosphate*. Ed, CRC Press, Vol. 1, P.3, Florida, USA, 1984.
- [3] J.F. Flagg, *Chemical processing of reactor Fuels*, Ed. Academic Press, New York, 1963.
- [4] G.S. Laddha, T.E. Degaleasant, *Transport phenomena in liquide extraction*, Ed. Mc Graw-Hil, New Delhi, 1976.
- [5] A. Oubouzar, *Thèse de Magister*, USTHB-Alger, 1983.
- [6] D. Barkat, *Thèse Doctorat d'état*, U.S.T.M.B, Oran, Algérie, 2001.
- [7] M.A. Buch, *Thèse Doctorat en chimie analytique*, *Etude thermodynamique et cinétique de l'extraction liquide-liquide du nickel(II) par la 2-ethylhexanal oxime et un mélange de 2-ethylhexanal oxime et d'acide di-2-(ethylhexyl) phosphorique*, Université Paris 6, 2001.
- [8] 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.
- [9] Y. Marcus, A.S. Kertes, *Ion exchange and solvent extraction of metal complexes*, Wiley-Interscience, New York, 1969.
- [10] M. Taube, S. Siekierski, *Nukleonika*, 6, 489-502, 1961.
- [11] T.V. Healy, G. Hundbuch, *Band 21 Teil D2 n° 21*, Springer Verlag Berlin, p.360, 1975.
- [12] N. Irving, D.N. Edincton, *J. Inorg. Nucl. Chem*, 15, 158-170, 1960.
- [13] J. Rydberg, M. Cox, C. Musikas, G.R. Choppin, *Solvent extraction principe and practice*, second edition, Marcel Dekker, New York, 2004.
- [14] J.A. Riddick, W.B. Bunger, T.K. Sasano, *Organic solvents*, Fourth Edition, John Wiley and Sons, New York, 1986.
- [15] Y. Marcus, *The properties of solvents*, John Wiley and Sons, Chichester, 1998.
- [16] Y. Marcus, Z. Kollarik, *J. Inorg, Nucl. Chem*, 38, 1069-1073, 1973.
- [17] T. Sato, *J. Inorg, Nucl. Chem*, 24, 699-706, 1962.
- [18] C.A. Blake, C.F. Baes, *Proc, 2nd. UN Intern. Conf. Peaceful Uses of Atomic Energy*, Geneva, 28, p. 289, 1963.
- [19] J.R. Ferraro, D.F. Peppard, *Nucl. Scien. Energ*, 16, 389, 1963.
- [20] H.O. Liem, *Solvent extraction chemistry*, Ed. D. Durssen, P. 264, Amsterdam, 1967.
- [21] M. Tarnero, *Rapport CEA-R 3207*, 1967.
- [22] S.N. Mixaulov, *Russain. J. Inorg. Chem*, 27 (7), 1000, 1982.
- [23] K. Naito, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 33, 363-394, 1980.

- [24] G.M. Ricey, A.W. Ashbrook, Solvent extraction, Vol.1. Ed. Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, Netherlands, p.90, 1984.
- [25] G.M. Ricey, A.W. Ashbrook, Solvent extraction, Vol.2. Ed. Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, Netherlands, p.167, 1979.
- [26] T. Sato, K. Sato, M. Ito, Proceeding of International Solvent Extraction Conference, 1, 665-670, 1996.
- [27] C. Parija, B.R. Reddy, P.V.R. Bhaskara Sarma, Hydrometallurgy, 49, 255-261, 1998.
- [28] C. Parija, P.V.R. Bhaskara Sarma, Hydrometallurgy, 54, 195-204, 2000.
- [29] K. Inoue, B. Yoshinari, O. Tetsuji, T. Makoto, D. Kunihiro, Solvent extraction of copper(II) with an aldoxime from hydrochloric and hydrobromic acids, Extraction and Ion Exchange, 2, 237-254, 1986.
- [30] L.D. Redden, R.D. Groves, Separation Science and Technology, 3, 201-225, 1993.
- [31] D. Barkat, Z. Derriche, Turk J Chem (Tubitak), 25, 381-389, 2001.
- [32] D. Barkat, Z. Derriche, A. Tayeb, J. Soc.Tunisie, 4, 100-106, 1998.
- [33] J.P. Brunette, Z. Lakkis, M. Lakkis, M.J.F. Leroy, Polyhedron, 4, 577-582, 1985.
- [34] M.C. Ogwuegbu, N.C. Oforika, Hydrometallurgy, 34, 359-367, 1994.
- [35] D. Barkat, M. Kameche, Physics and Chemistry of Liquids, 3, 289-293, 2007.
- [36] D. Barkat, M. Kameche, A. Tayeb, T. Ben abdellah, Z. Derriche, Ionic strength effect on the liquid-liquid extraction of zinc(II) and cadmium(II) from sulphate medium by 1-phenyl-4-benzoylpyrazol-5one in chloroform, Physics and Chemistry of Liquids, 1, 53-61, 2004.
- [37] D. Barkat, M. Omari, Extraction of copper(II) with salicylideneaniline from sulphate and perchlorate media, Asian Journal of Chemistry, 1, 202-208, 2005.
- [38] J.S. Preston, Hydrometallurgy, 14, 171-188, 1985.
- [39] E. Jääskeläinen, E. Paatero, Hydrometallurgy, 55, 181-200, 2000.
- [40] E. Jääskeläinen, E. Paatero, Proceeding of International Solvent Extraction Conference, 1, 421-426, 1996.
- [41] S. Przeszlakowski, H. Wydra, Hydrometallurgy, 8, 49-64, 1982.
- [42] 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.
- [43] J.S. Preston, Hydrometallurgy, 10, 187-204, 1983.
- [44] K. Tait Brian, Hydrometallurgy, 32, 365-372, 1993.
- [45] B. Yao, N. Yukio, S. Masatada, N. Akihiko, H. Kiyoshi, Solvent Extraction and Ion Exchange, 5, 849-870, 1996.

- [46] Y. Chengye, X. Qingren, Y. Shengang, L. Haiyan, S. Dingzhang, J. Yatong, F. Hanzhen, W. Fubing, C. Wuhua, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 3, 393-416, 1988.
- [47] J.S. Preston, *Hydrometallurgy*, 9, 115-133, 1982.
- [48] I. Komasaawa, T. Otake, Y. Higaki, Equilibrium studies of the extraction of divalent metals from nitrate media with di-(2- ethyl hexyl) phosphorique acid, *J. Inorg. Nucl. Chem*, 12, 3351-3356, 1981.
- [49] R. Bhushan, S.P. Srivastava, R.S. Chauhan, *Anal. Lett*, 18 (A12), 1549-1553, 1985.
- [50] A.D. Site, G. Santori, C. Testa, *Proc. Int. Congr. Int. Radiat. Prot. Assoc*, 3rd Meeting, Issue Conf. 730 907-P₁, 1, 532-537, 1974.
- [51] E.P. Horwitz, C.A.A. Bloom Quist, W.H. Delphin, *J. Chromatogr. Sci*, 15, 41-46, 1977, *Inis. Atomindex*, 378119, 9 (12), 1978.
- [52] K.L. Cheng, K. Ueno, T. Imamura, *Handbook of Organic Analytical Reagents*, Crc Press, Inc, Bokaraton, Florida, U.S.A, 435-438, 1982.
- [53] C. Testa, L. Staccioli, *Analyst (London)*, 97 (1156), 527-532, 1972, *C.A.* 98438 m, 77 (15), 1972.
- [54] S. Ryszard, M. Grazyna, R. Danuta, *Chem. Anal.(Warsaw)*, 27 (2), 89-95, 1982, *C.A.* 43998 t, 99, 1983.
- [55] L. Tehc, M.H.I. Baird, C. Hanson, *Handbook of Solvent Extraction*, Ed. John Wiley et son, Inc, New york, U.S.A, p. 633-771, 1983.
- [56] F.J. Hurst, D.J. Crouse, *Hydrometalorgy*, 13, 15-32, 1984.
- [57] F.J. Hurst, *Hydrometalorgy*, 16, 197-208, 1986.
- [58] F.J. Hurst, F.A. Posey, *Chem. Eng. Progr. Tech. Manual, Sulfuric/ Phosphorique Acid Plant Operation*, 184-194, 1982.
- [59] F.J. Hurst, D.J. Crouse, J.D. Navratil, W.W. Schulz, Ed. *Actinide Recovery from Wast and Low Grade Sources*, Harwood Academic Press, New york, p.201-224, 1982.
- [60] C.F. Baes Jr, *J. Inorg. Nucl. Chem*, 24, 707-720, 1962.
- [61] L.E. Smythe, T.L. Whateley, R.L. Werner, *J. Inorg. Nucl. Chem*, 30, 1553-1561, 1968.
- [62] I. Komasaawa, T. Otake, *Ind. Eng. Chem. Fundam*, 22, 367-371, 1983.
- [63] C.I. Sainz-Diaz, H. Klocker, R. Marr, H. Bart, *Hydrometallurgy*, 42, 1-11, 1996.
- [64] A. Mellah, D. Benachour, *Chemical Engineering and Processing*, 45, 684-690, 2006.
- [65] G.M. Ritcey, G.H. Lucas, *Proceeding of International Solvent Extraction Conference*, London, 3, 2437-2481, 1974.
- [66] A.E. Lemire, A.F. Janzen, K. Marat. *Inorganica Chimica Acta*, 110, 237-241, 1985.

- [67] J.H. Forsberg, Y. Markus, T. Moeller, *Gmelin handbook of inorganic chemistry*, Vol. D6, Ed. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, Germany, p.88, 1983.
- [68] A.S. Skripchenko, V.S. Soldatov, *Vestsi Akad. Navuk BSSR, SER. Khim. Navuk*, 3, 20-23, 1985, C.A. 43644a, 103(3), 1985.
- [69] Y. Hirashima, J. Shiokawa, *Proceeding of the 15th Rare Earth Research Conf*, 1, 164-172, 1976, *Inis Atomindex*, 362127, 9 (6), 1978.
- [70] S.G. Xin, C.A. Yu, S.S. Xiu, Y.Y. Hui, Y.Y. Zhao, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 3, 517-531, 2000.
- [71] Z. Kolarik, *Pure Appl. Chem*, 12, 2593-2614, 1982.
- [72] M. Morters, H.J. Bart, *J. Chem. Eng. Data*, 1, 82-85, 2000.
- [73] Z. Kolarik, R. Grimm, *J. Inorg. Nucl. Chem*, 38, 1721-1727, 1976.
- [74] T. Wang, Y. Nagaosa, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 2, 273-290, 2003.
- [75] R.S. Juant, Y.T. Chang, *Ind. Eng. Chem. Res*, 32, 207-213, 1993.
- [76] R. Grimm, Z. Kolarik, *J. Inorg. Nucl. Chem*, 36, 189-192, 1974.
- [77] S.K. Ihm, H.Y. Lee, D.H. Lee, *J. Membr. Sci.* 37, 181-191, 1988.
- [78] I. Kojima, J. Fukuta, M. Tanaka, *J. Inorg. Nucl. Chem*, 31, 1815-1820, 1969.
- [79] D.Y. Qiu, L.G. Zheng, R.J. Ma, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 6, 937-950, 1989.
- [80] T.C. Huang, R.S. Juang, *Ind. Eng. Chem. Fundam*, 25, 752-757, 1986.
- [81] D.H. Liem, *Acta Chem. Scand.* 26, 191-204, 1972.
- [82] V.S. Ulyanov, R.A. Svidirova, *Radoikhimiya*, 5, 419-426, 1963.
- [83] S. Acharya, A. Nayak, *Hydrometallurgy*, 19, 309-320, 1988.
- [84] Y.R. Rao, S. Acharya, *Hydrometallurgy*, 32, 129-135, 1993.
- [85] D.C. Stewart, H.W. Grandall, *J. Am. Chem. Soc*, 73, 1379-1388, 1950.
- [86] A. Elias, *Thèse de Magister, centre de matériaux/ LSO*, Alger, 49, 1993.
- [87] D.F. Peppard, J.R. Ferraro, G.W. Mason, *Inorg. Nucl. Chem*, 7, 231-244, 1958.
- [88] T.B. Strzalko, J. Corset, F. Froment, M.J. Poulet, J.S. Penne, M.P. Simonnin, *Phosphorus and Sulfur*, p.22, 217-223, 1985.
- [89] K. Nakamoto, J.R. Ferraro, G.W. Mason, *Applied Spectroscopy*, 23 (5), p.521-527, 1969.
- [90] I.A. Vorsina, I.S. Levin, *Russain. J. Inorg. Chem*, 3, 415-416, 1969.
- [91] L.I. Katzin, G.W. Mason, D.F. Peppard, *spectrochimica Acta*, (34A), 57-61, 1978.
- [92] N.B. Colthup, L.H. Daly, S.E. Wiberley, *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, Academic Press, Inc, New York, U.S.A, p.289-305, 1964.
- [93] I.L.J. Bellamy, L. Beecher, *J. Chem. Soc*, 475-483, 1952, C.A.43i, 47, 1953.

- [94] E.S. Stoyanov, V.M. Popov, V.A. Mikhailov, Zh. Prikl.spektrosk, 40(1), p.77-84, 1984, C. A.111342 R, p.100, 1984.
- [95] A. Faure, Thèse Doctorat, Université de Nancy I, France, 1987.
- [96] G. Lang, E. Herrmann, Z. Anorg. Allg. Chem, p.536, 187-196, 1986.
- [97] J.K.M. Sanders, B.K. Hunter, Modern NMR Spectroscopy, Oxford University press, Oxford University press, Oxford, p.252, 1987.
- [98] T. Sato, T. Takeda, J.Inorg. Nucl. Chem, 32, 3387-3396, 1970.
- [99] J.R. Ferraro, D.F. Peppard, G.W. Mason, J. Inorg. Nucl. Chem, 27, 2055-2063, 1965.
- [100] H. Shaoping, W.U. Keming, L. Zhangji, He Huaxue Yu Fangshe Huaxue, 10 (2), 84-7, 1988, C. A. 157396 a, 109 (9), 1988.
- [101] S.N. Bhattacharyya, B. Ganguly, Journal of Colloid and Interface Science, 1, 1519, 1987.
- [102] E.S. Stoyanov, V.M. Popov, V.A. Mikhailov, Russain. J. Inorg. Chem, 12, 1742-1745, 1985.
- [103] A.I. Mikhailichenko, N.G. Volchenkova, Russain. J. Inorg. Chem, 12, 1776-1780, 1969.
- [104] F. Ghebghoub, Thèse de doctorat, université de Biskra, 2012.
- [105] V.S. Ulyanov, R.A. Svidirova, Radoikhimiya, 5, 419-426, 1963.
- [106] T. Sato, T. Nakamura, J. Inorg, Nucl. Chem, 34, 3721-3730, 1972.
- [107] F. Ghebghoub, D. Barkat, The effect of diluents on extraction of copper(II) with di-(2-ethylhexyl) phosphoric Acid, Journal of Coordination Chemistry, 9, 1449-1456, 2009.
- [108] D.A. Skoog, D.M. West, F.J. Holler, S.R. Crouch, Fundamentals of Analytical Chemistry, 9th Edition, ISBN 978-0-495-55828-6, 2004.
- [109] S. Djebabra, D. Barkat, Etude de l'extraction liquide-liquide du cuivre(II) en milieux aqueuses sulfate et nitrate avec l'acide di-(2-ethyl hexyl) phosphorique. Journal of Materials and Environmental Science, 6 (11) 3382-3387, 2015.
- [110] M.A. Bayyari, M.K. Nazal, F.I. Khalili, The effect of ionic strength on the extraction of thorium(IV) from perchlorate solution by didodecylphosphoricacid (HDDPA), Arabian Journal of chemistry, 3, 115-119, 2010.
- [111] M.K. Nazal, M.A. Albayyari, F.I. Khalili, Effect of high ionic strength on the extraction of uranium(VI) ions. Journal of Saudi Chemical Society, 18 (1) 59-67, 2014.
- [112] R.K. Singh, P.M. Dhadke, Extraction and separation of titanium(IV) with D2EHPA and PC-88A from aqueous perchloric acid solutions. J. Serb. Chem. Soc, 67 (7) 507-521, 2002.
- [113] I. Komasaawa, T. Otake, Y. Ogawa, The effect of diluent in the liquid-liquid extraction of cobalt and nickel using acidic organophosphorus compounds, J. Chem. Eng. Japan, 17, 410-417, 1984.

RESUME

Ce travail porte sur l'étude de l'extraction du cuivre(II), nickel(II) et cobalt(II) en différents milieux aqueux sulfate, nitrate et perchlorate par l'acide di-(2-ethylhexyl) phosphorique (D2EHPA) dans le chloroforme à 25°C.

L'étude du comportement acido-basique du D2EHPA dans un système à deux phases a montré que la valeur de pK_A suit l'ordre croissant suivant: 1-octanol < toluène < chloroforme.

La stoechiométrie des complexes extraits a été déterminée par la méthode des pentes. Les complexes organométalliques extraits dans la phase organique sont du type CuL₂2HL, CoL₂2HL et NiL₂2HL dans le chloroforme à force ionique constante et pour les différents milieux aqueux.

L'étude de la variation de force ionique de milieu aqueux a montré que :

- Milieu perchlorate : participation de l'anion ClO₄⁻ à la coordination des complexes organométalliques extraits qui sont de type : Cu(ClO₄)₂L₂2HL, Ni(ClO₄)₂L₂2HL et Co(ClO₄)₂L₂2HL.
- Milieu nitrate et sulfate : pas de participation de l'anion NO₃⁻ et SO₄²⁻ à la coordination des complexes et les complexes organométalliques sont de type : CuL₂2HL, CoL₂2HL et NiL₂2HL.

Selon le milieu aqueux utilisé, l'extraction du cuivre(II), nickel(II) et cobalt(II) par D2EHPA a diminué suivant l'ordre: milieu perchlorate > milieu nitrate > milieu sulfate.

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

ABSTRACT

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

The study of the acid-base behavior of the D2EHPA in a biphasic showed that the value of pK_a was increase in the order: 1-octanol < toluene < chloroform.

The stoichiometry of the extracted species in the organic phase has been found to be CuL₂2HL, NiL₂2HL and CoL₂2HL in chloroform at constant ionic strength and from different aqueous media.

At various ionic strength the extracted species in the organic phase has been found to be:

- Perchlorate medium: the participation of ClO₄⁻ ion in the coordination of organometaliques complexes: Cu(ClO₄)₂L₂2HL, Ni(ClO₄)₂L₂2HL and Co(ClO₄)₂L₂2HL.
- Nitrate and sulphate medium: NO₃⁻ and SO₄²⁻ have not participated in the organometallics complexes and the complexes have been found to be: CuL₂2HL, NiL₂2HL and CoL₂2HL.

According to the used of aqueous solution, the extraction of copper(II), nickel(II) and cobalt(II) by D2EHPA decreased in the order: perchlorate media > nitrate media > sulfate media.

Key words: Liquid-liquid extraction, Di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid, Copper(II), Nickel(II), Cobalt(II), Aqueous medium effect.

المخلص

لقد قمنا في هذا العمل باستخلاص النحاس(II)، النيكل(II) والكوبالت(II) بطريقة سائل-سائل من أوساط مختلفة الكبريتات، النترات و البركلورات باستعمال حمض ثنائي-2-إيثيل هيكسيل فوسفوريك (D2EHPA) و ذلك في درجة حرارة ثابتة 25 °م.

دراسة سلوك الحمض (D2EHPA) في النظام ذو طورين و ذلك بطريقة المعايرة حمض بأساس التي اثبتت ان pKa يتزايد كالاتي :

1-اوكتانول > مثيل بنزان > الكلوروفورم.

المركب المستخلص في الكلوروفورم هو CuL₂2HL، NiL₂2HL و CoL₂2HL في حالة القوة الأيونية الثابتة و ذلك في الأوساط المختلفة الكبريتات، النترات و

البركلورات.

إن دراسة تغيير القوة الأيونية في مختلف الأوساط اثبتت ان :

- في حالة وسط البركلورات : هناك دخول (مشاركة) لأيون ClO₄⁻ في المركب المستخلص كما يلي :

Cu(ClO₄)₂L₂2HL، Ni(ClO₄)₂L₂2HL و Co(ClO₄)₂L₂2HL.

- في حالة وسط الكبريتات و النترات : لا يوجد مشاركة لأيون SO₄²⁻ و أيون NO₃⁻ في المركب المستخلص كما يلي : CuL₂2HL، NiL₂2HL و CoL₂2HL.

وفقا للوسط المستعمل، فإن إستخلاص النحاس(II)، النيكل(II) والكوبالت(II) بالحمض D2EHPA قد إنخفض حسب الترتيب التالي : وسط البركلورات < وسط النترات < وسط الكبريتات.

الكلمات المفتاحية: إستخلاص سائل-سائل، حمض ثنائي-2-إيثيل هيكسيل فوسفوريك، النحاس(II)، النيكل(II)، الكوبالت(II)، تأثير القوة الأيونية للوسط المائي.

Extraction of Copper(II) with Di(2-ethylhexyl)phosphoric acid from Perchlorate Medium

Djebabra Sihem*, Barkat Djamel

Laboratory of Molecular and Environment Chemistry, University of Biskra, Algeria

Abstract: The extraction of copper(II) ion from perchlorate medium at various ionic strength 1, 1/2, 1/4, 1/6, 1/8, 1/10 mol.Kg⁻¹ using di(2-ethylhexyl)phosphoric acid (D2EHPA) in chloroform were studied. The effects of pH, D2EHPA concentration and ionic strength on the extraction processes have been investigated. The ionic strength effect of the aqueous phase shows that the extraction of copper(II) increases with increasing concentration of perchlorate medium. The composition of the complex formed was established to correspond CuClO₄L₂(HL)₂.

Key words: Solvent extraction; D2EHPA; Copper(II); Ionic strength effect.

Introduction

Solvent extraction enjoys a favored position among the separation techniques because of its ease, simplicity, speed and wide scope. Utilizing an apparatus no more complicated than a separatory funnel, requiring several minutes at the most to perform, and applicable both to trace and macro levels of metals, these extraction procedures offer much to the analytical chemist¹.

Solvent extraction of metal chelate complexes has been used as a separation method for a long time. Recovery of metals from an aqueous phase by solvent extraction is achieved by contacting the aqueous phase with an organic phase that contains a metal selective chelating agent dissolved in diluents². For extraction of metal ions, it is preferable that the chelating reagent used has high distribution coefficient and pH dependence in the system chosen³.

Selection of extractants with high efficiency is important; organophosphorus agents have been reported as a good choice with di(2-ethylhexyl)phosphoric acid widely used in liquid-liquid extraction for separation and purification of liquid effluents containing various metals⁴⁻⁸.

Ionic strength is an important factor in chemical reactions in aqueous solutions, because it affects the rates at which ions react with each other and thus, the equilibrium and the extent to which the reaction occurs⁹. Previously, it has been shown that the extraction of a metal using a sulphate medium is less better than that in perchlorate aqueous medium. This arises from the fact that the perchlorate is a non-complexing medium and the sulphate is a moderate complexing medium commonly used^{10,11}.

Barkat *et al.*, studied the extraction of copper(II) with salicylideneaniline from sulphate and perchlorate media. The ionic strength effect of the aqueous phase shows that the extraction of copper (II) increases with decreasing concentration of sulphate medium therefore, the extraction from perchlorate medium is independent of the ionic strength¹².

Casas *et al.*, evaluated the extraction of cadmium(II) by organophosphorus compounds (D2EHPA) in tetradecane, Cd(II) forms in chloride and perchlorate media¹³, two species of composition CdA₂(HA)₂ and CdA₂(HA)₃, in the organic phase¹⁴.

*Corresponding author (Djebabra Sihem)
E-mail: < malak_hasna@yahoo.fr >

R.K Singh *et al.*, studied also the extraction of Zn(II) and Cu(II) from perchlorate media using bis-2-ethylhexyl phosphoric acid (D2EHPA) and 2-ethylhexyl phosphoric acid mono-2-ethylhexyl ester, (PC-88A) in toluene, the extractions of Zn(II) and Cu(II) from the perchlorate medium were observed at lower pH values with low reagent concentration as compared to the commonly used chloride and nitrate media, there by facilitating the ease of separation of the metal ions from the associated metals and the probable extracted species for Zn(II) and Cu(II) extraction with D2EHPA and PC-88A can be given as $ZnR_2(HR)_2$ and $CuR_2(HR)_2$ ¹⁵ and they are studied also the liquid-liquid extraction of Ti(IV) from perchlorate media using D2EHPA and PC-88A in toluene. The extraction in the lower acidity range was found to proceed by a cation-exchange mechanism with the extracted species being $TiOR_2.2HR$, while in the higher acidity range it was by solvation with the extracted species being $Ti(OH)_3ClO_4.4HR$ ¹⁶.

M.K. Nazal *et al.*, studied the effects of didodecylphosphoric acid (HDDPA) concentration, $pH(-\log [H^+])$, ionic strength of supporting electrolytes, and temperature in the range 15-45°C on the extraction of U(VI) ion from perchlorate and nitrate media at ionic strength of 1.00, 3.00, 5.00 and 7.00 M, by HDDPA as an extractant. The formula of the complexes, which were formed has been established to be $UO_2(X)(R_2)(HR_2)$ at pH equal 2.00 and and at $pH = 1.00$, where (X) is ClO_4^- or NO_3^- and (HR_2) is didodecylphosphoric acid monomer, (R_2) is the deprotonated didodecylphosphoric acid, where R is the dodecyl group¹⁷.

Bayyari *et al.*, investigated the extraction of Th(IV) ion from perchlorate and nitrate media at high ionic strength (1.00, 3.00, 5.00, 7.00 M) using didodecylphosphoric acid. The effect of HDDPA concentration, ionic strength, pH and temperature on the extraction processes have been studied in perchlorate media. The composition of the complex formed was established to correspond to $Th(X)_4(HR_2)_Y$, where $X = NO_3^-$ or ClO_4^- and $Y = 1$ or 2 , $HR_2 = HDDPA$ monomer molecule^{18,19}.

This work aim at studying the extraction

behavior of copper(II) from perchlorate medium with di(2-ethylhexyl)phosphoric acid in chloroform at various ionic strength ($I = 0.1$ to $I = 1$ mol. Kg^{-1}) and to determine the copper complexes in organic phase.

Experimental

Reagents

The aqueous solution was composed from $1.57 \times 10^{-3} \text{ mol. dm}^{-3}$ copper perchlorate $Cu(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ and various concentrations of sodium perchlorate $NaClO_4$ from 0.1M to 1M. The organic solution was composed from di(2-ethylhexyl) phosphoric acid (D2EHPA) (98 %, Fluka) in analytical grade was used without further purification. Chloroform (Merck) was pre-equilibrated with aqueous solutions which did not contain any metals, the D2EHPA used at three concentrations 0.01, 0.02 and 0.04M in chloroform.

Procedures

The distribution measurements were performed using a batch technique in thermostated vessels at 25°C. Equal volumes (30 mL) of both phases were contacted under magnetic stirring until the equilibrium was attained (max 30 min). The pH was adjusted by NaOH 0.1M. The ionic strength of the aqueous phase was assumed to be 1, 1/2, 1/4, 1/6, 1/8 and 1/10 mol. Kg^{-1} from the aqueous perchlorate. After the two phases were separated completely, the metal ion concentrations were determined in aqueous phase photometrically at 810 nm using a Philips UV-VIS SP6-36. The metal ion concentrations in the organic phase were calculated from the difference between the metal ion concentrations in the aqueous phase before and after extraction.

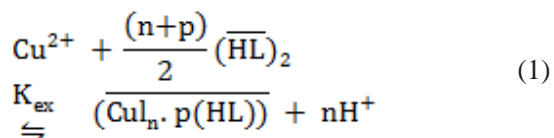
Results and discussion

Solvent extraction of copper(II) with D2EHPA in chloroform from perchlorate medium at constant ionic strength

Alkylphosphoric acids exist primarily as the dimer in non-polar diluents such as alkane, benzene, and as monomer in polar diluents such as ketone, alcohol and ester^{8,20}.

The extraction of copper(II) from perchlorate

medium by D2EHPA can be described by the following reaction in non-polar diluents:



The extraction constant, K_{ex} , is defined as Eq (2) and is rewritten as Eq (3) by using the distribution ratio, D of copper(II).

with

$$K_{\text{ex}} = \frac{[\overline{\text{CuL}_n \cdot p(\text{HL})}][\text{H}^+]^n}{[\text{Cu}^{2+}][(\overline{\text{HL}})_2]^{(n+p)/2}} \quad (2)$$

$$\log D = \log K_{\text{ex}} \frac{(n+p)}{2} \log [(\overline{\text{HL}})_2] + np\text{H} \quad (3)$$

where $[(\overline{\text{HL}})_2]$ denote the dimeric extractant in non-polar. The bar denotes the organic phase species, n and p are the stoichiometric coefficients for the ligand.

The extraction equilibrium for each extraction system was analyzed according to slope analysis

method^{8,21} on the basis of some equations derived from the Eq (3). If the metal complex is not formed in the aqueous solution and the concentration of the extractant is not changed during the extraction reaction, the slope for the plot of $\log D$ against pH becomes the charge on the aqueous metal ion, n :

$$\left[\frac{\partial \log D}{\partial \text{pH}} \right] = n \text{ at constant } [(\overline{\text{HL}})_2] \quad (4)$$

In addition, when the equilibrium pH is not changed during the extraction reaction, the plot of $\log D$ against $\log [(\overline{\text{HL}})_2]$ give a slope $(n + p)/2$, from which the value of p can be determined. Therefore, substituting n and p into Eqs (1), one can obtain the stoichiometric equations for the extraction reactions and the equilibrium constants can be also determined. **Fig.1** shows the relation between $\log D$ and the equilibrium pH , depending on the concentration of D2EHPA in chloroform. The linear relation between $\log D$ and pH is described in Eqs (4) and the value of n calculated from the slope of the straight line is 2 in this system, confirming that the extracted species in

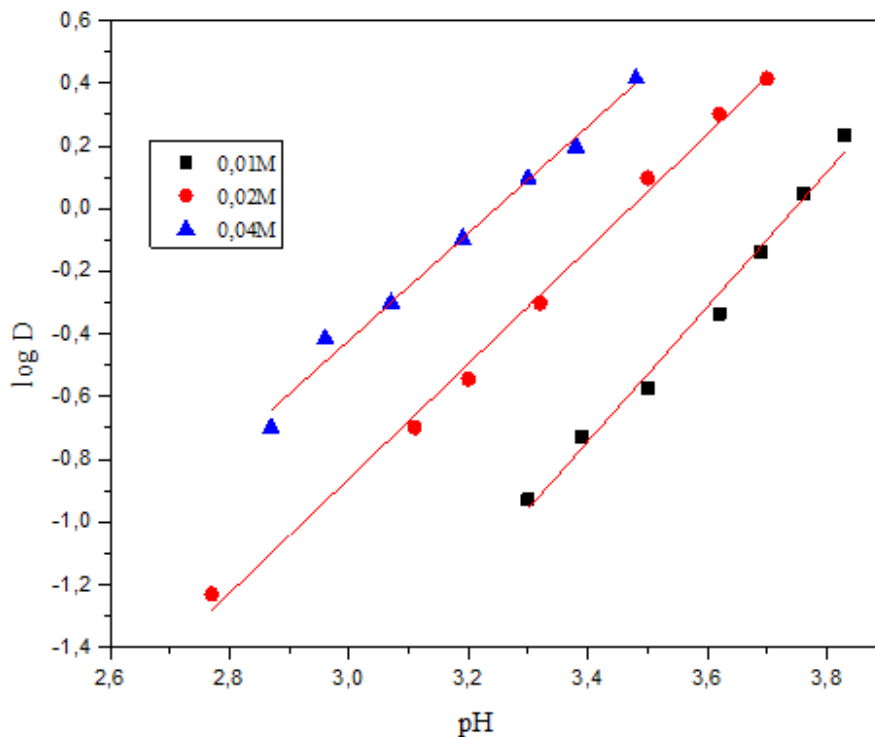


Figure 1. Effect of pH on the extraction of copper(II) with D2EHPA in chloroform

organic phase is $\text{CuL}_2 \cdot p\text{HL}$.

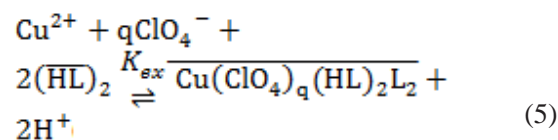
In order to determine the stoichiometry of the extracted species, D2EHPA concentration was varied, all other parameters being constant. The values of $[(\text{HL})_2]$ were calculated by assuming: $[(\text{HL})_2] \sim 0.5$, with the total acid concentration. The variations of $\log D$ versus $\log [(\text{HL})_2]$ are illustrated in Fig. 2. The slopes of these straight lines lead to 2 and the value of p thus becomes 2, and the composition of the extracted species is $\text{CuL}_2 \cdot 2\text{HL}$. This agrees with the published results for the extraction of copper(II) with D2EHPA in chloroform from sulphate medium²² and in toluene from perchlorate medium²³.

Other published results find the same complex extracts in the extraction of Zn(II) and Cu(II) from perchlorate media using (D2EHPA) and (PC-88A) in toluene¹³ and the extraction of cadmium(II) by D2EHPA in tetradecane from chloride and perchlorate media^{15,16}.

Solvent extraction of copper(II) with D2EHPA in chloroform from perchlorate media at various ionic strength

Experiments in the presence of NaClO_4 suggest that perchlorate ions might be involved in the extraction reaction. The extraction process may

be described by the following equilibrium:



$$K_{\text{ex}} = \frac{[\text{Cu}(\text{ClO}_4)_q(\text{HL})_2\text{L}_2][\text{H}^+]^2}{[\text{Cu}^{2+}][\text{ClO}_4^-]^q[(\text{HL})_2]^2} \quad (6)$$

Fig. 3 represent plots of $\log D$ versus pH obtained during the extraction of copper(II) at various ionic strength 1, 1/2, 1/4, 1/6, 1/8 and 1/10 mol.Kg⁻¹. In all cases the value of n obtained from the slope of straight line is equal to 2. This figure determined the effect of perchlorate ion, an increase in the perchlorate concentration enhances copper extraction, suggesting coextraction of the anion.

To determine the amount of free ClO_4^- involved in the extracted species, the extraction of metal at $[\text{HL}] = 0.02\text{M}$ in chloroform was carried out at constant pH; the number of ClO_4^- anions involved in the extracted species can be determined from the slope of the plots of $\log D$ against $\log [\text{ClO}_4^-]$, as shown in Fig. 4. The value of q is determined to be 1, and the composition of the extracted species is $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_q(\text{HL})_2\text{L}_2$.

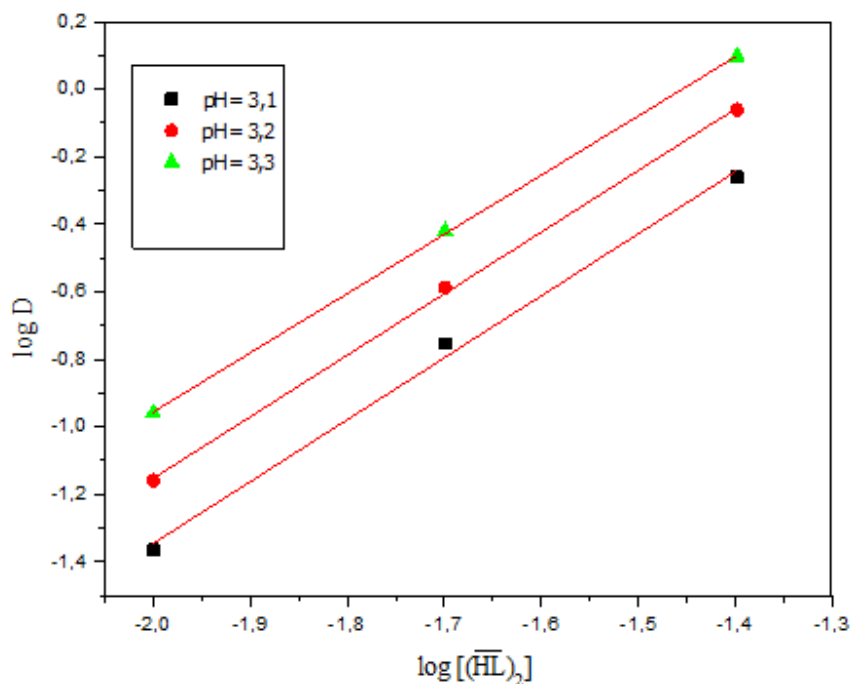


Figure 2. Effect of extractant concentration on the extraction of copper(II)

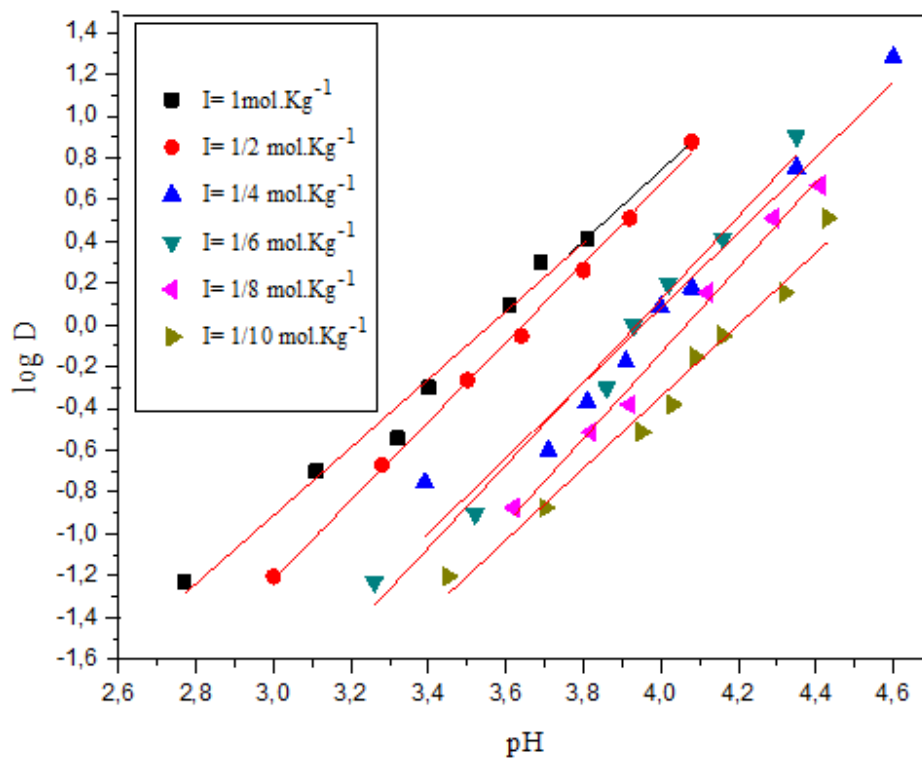


Figure 3. Influence of pH on the extraction of copper(II) from different ionic strength

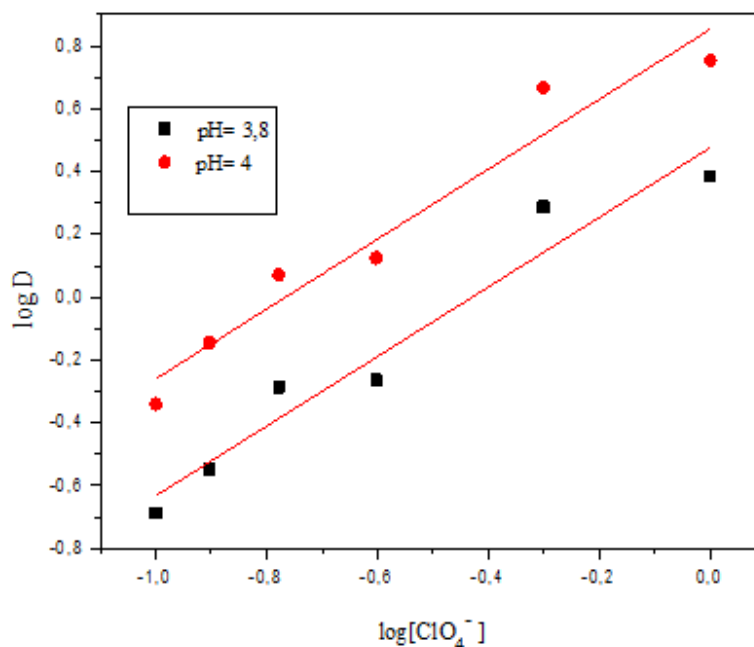


Figure 4. Influence of $\log [\text{ClO}_4^-]$ on the extraction of copper(II); $[\text{D2EHPA}] = 0.02\text{M}$

This agrees with the published results for the extraction of Th(IV) ion from perchlorate medium¹⁸. Other published obtained the same results in the extraction of U(VI) ion from perchlorate¹⁷

and the extraction of Ti(IV) from perchlorate media using D2EHPA¹⁶.

Comparing with sulphate medium, the extraction of copper(II) from perchlorate was clearly

improved Fig. 5. This may be due to the presence of perchlorate in the extracted species in organic phase $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_q(\text{HL})_2\text{L}_2$, and the complexity of sulphate medium in the aqueous phase. The curves illustrated by Fig. 5 could be in good agreement with the formation of the complex CuSO_4 not extractible, which could reduce the concentration of $\text{Cu}(\text{II})$ and thus decrease their extraction. The extraction equilibrium constants were determined in the Table 1.

As it is shown in Table 1, $\log K_{\text{ex}}(\text{ClO}_4^-) > \log K_{\text{ex}}(\text{SO}_4^{2-})$, this result agrees satisfactorily with experimental values illustrated in Fig. 5.

Conclusion

The extraction of copper(II) ion from perchlo-

rate medium was studied according to the parameters:

- 1- Effect of pH: the extraction of copper(II) with D2EHPA increased with increasing the pH of the aqueous perchlorate medium.
- 2- Concentration of D2EHPA: the extraction increase with the concentration of D2EHPA.
- 3- Ionic strength of aqueous medium: The extraction of copper(II) from perchlorate medium increases with increasing ionic strength. The formula of the complexes was $\text{CuClO}_4\text{L}_2(\text{HL})_2$.

Acknowledgements

The authors are very grateful for financial supports from the industrial chemistry administration of university of Biskra.

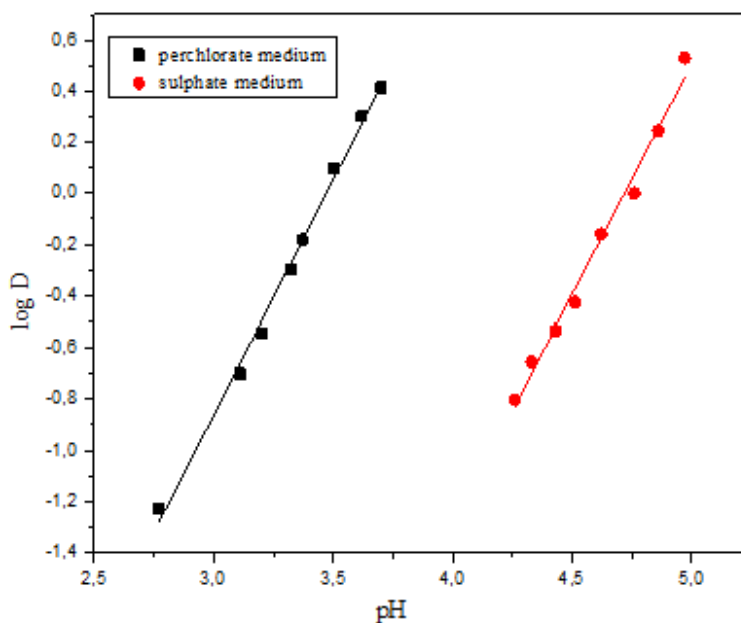


Figure 5. Influence of pH on the extraction of copper(II) from sulphate (Djebabra and Barkat 2015) and perchlorate media; $I = 1 \text{ mol.Kg}^{-1}$; $[\text{D2EHPA}] = 0.02 \text{ M}$

Table1. Stoichiometries and extraction constants of D2EHPA from sulphate (Djebabra and Barkat 2015) and perchlorate media

Aqueous media	Extraction equilibrium	Log K_{ex}
Sulphate medium (Djebabra and Barkat 2015)	$\text{Cu}^{2+} + 2(\overline{\text{HL}})_2 \xrightleftharpoons{K_{\text{ex}}} (\overline{\text{CuL}_2} \cdot 2(\overline{\text{HL}}) + 2\text{H}^+$	$-4.50 \pm 0.01 (I = 1 \text{ mol.Kg}^{-1})$
Perchlorate medium (This work)	$\text{Cu}^{2+} + 2(\overline{\text{HL}})_2 \xrightleftharpoons{K_{\text{ex}}} (\overline{\text{CuL}_2} \cdot 2(\overline{\text{HL}}) + 2\text{H}^+$	$-2.35 \pm 0.01 (I = 1 \text{ mol.Kg}^{-1})$
Perchlorate medium (This work)	$\text{Cu}^{2+} + \text{ClO}_4^- + 2(\overline{\text{HL}})_2 \xrightleftharpoons{K_{\text{ex}}} \overline{\text{CuClO}_4(\text{HL})_2\text{L}_2} + 2\text{H}^+$	$-3.77 \pm 0.01 (I = 1/8 \text{ mol.Kg}^{-1})$

References

1. **Kara, D., Alkan, M. and akir, U (2001).** Copper Extraction from Aqueous Solution by PentaerythritylTetrabenzylamine. *Turk. J. Chem*, 25: 293-303.
2. **Pazos, C., Diaz, M.R. and Coca, J. (1986).** Extraction of copper from dilute solutions by LIX 64N. Effect of dekalinand tetralin as diluents on the equilibrium and rate of mass transfer. *J. Chem. Tech. Biotechnol*, 36: 79-87.
3. **Shimizu, K. and Furuhashi, A. (1984).** Solvent Extraction of Copper(II) with 2-(o Hydroxy-phenyl) benzothiazole. *Bull. Chem. Soc. Jpn*, 57: 3593-3594.
4. **Belkhouche, N.E., Didi, M.A. and Villemin, D. (2005).** Solvent extraction of copper(II) by acid-based synergistic mixture. *Extr. Ion Exch*, 23(5): 677-693.
5. **Van de Voorde, I., Pinoy, L., Courtijn, E. and Verpoort, F. (2005).** Influence of acetate Ions and the role of the diluents on the extraction of copper (II), nickel (II), cobalt(II), magnesium (II) and iron (II, III) with different types of extractants. *Hydrometallurgy*, 78(1-2): 92-106.
6. **Ihm, S.K., Lee, H.Y. and Huilee, D. (1988).** Kinitic study of the extraction of copper(II) with di-2-ethyl hexyl phosphoric acid in a lewis-type cell. *J. Membr. Sci*, 37(11): 181-191.
7. **Juang, R.S. and Huang, H.L.(2003).** Mechanistic analysis of solvent extraction of heavy metals in membrane contactors. *J. Membr. Sci*, 213: 125-135.
8. **Ghebghoub, F. and Barkat, D. (2009).** The effect of diluents on extraction of copper(II) with di(2-ethylhexyl)phosphoric acid. *Journal of coordination chemistry*, 62(9,10): 1449-1456.
9. **Poole, William. (1992).** Gambling with tomorrow-Yucca Mountain nuclear waste depository, September-October: Sierra.
10. **Barkat, D., Kameche, M., Tayeb, A., Benabdellah, T. and Derriche, Z. (2004).** Ionic strength effect on the liquid-liquid extraction of zinc(II) and cadmium(II) from sulphate medium by 1-phenyl-3-methyl-4-benzoylpyrazol-5-one in chloroform. *Phys. Chem. Liq.* 42(1): 53-61.
11. **Barkat, D., Tayeb, A., Benabdellah, T. and Derriche, Z. (2001).** Solvent extraction of zinc from sulphate medium with mixture: 1-phenyl-3-methyl-4-benzoylpyrazol-5-one methyl-isobutyl-cetone. *J. Soc. Alger. Chim.* 11(2): 149-158.
12. **Barkat D. and Omari, M. (2005).** Extraction of Copper(II) with Salicylideneaniline from Sulphate and Perchlorate Media. *Asian journal of chemistry*. 17(1): 202-208.
13. **Casas, I., Miralles, N., Sastre, A.M. and Aguilar, M. (1986).** Extraction of cadmium(II) by organophosphorus compounds. *Polyhedron* 5: 2039-2045.
14. **Kumar Jha, M., Kumar, V., Jeong, J. and chun Lee, J. (2012).** Review on solvent extraction of cadmium from various solutions. *Hydrometallurgy*. 1(9): 111-112.
15. **Singh, R.K. and Dhadke, P.M. (2002).** Extraction and separation studies of zinc(II) and copper(II) with D2EHPA and PC-88A from perchlorate media. *J. Serb. Chem. Soc.* 67(1): 41-51.
16. **Singh, R.K. and Dhadke, P.M. (2002).** Extraction and separation of titanium(IV) with D2EHPA and PC-88A from aqueous perchloric acid solutions. *J. Serb. Chem. Soc.* 67(7): 507-521.
17. **Nazal, M.K., Albayyari, M.A. and Khalili, F.I. (2014).** Effect of high ionic strength on the extraction of uranium(VI) ions. *Journal of Saudi Chemical Society*. 18(1): 59-67.
18. **Bayyari, M.A., Nazal, M.K. and Khalili, F.I. (2010).** The effect of ionic strength on the extraction of thorium(IV) from perchlorate solution by didodecylphosphoricacid (HDDPA). *Arabian Journal of Chemistry*. 3: 115-119.
19. **Bayyari, M.A., Nazal, M.K. and Khalili, F.I. (2010).** The effect of ionic strength on the extraction of thorium(IV) from nitrate solution by didodecylphosphoricacid (HDDPA) *Journal of Saudi Chemical Society*. 14(3): 311-315.
20. **Baes Jr, C.F. (1962).** The extraction of metallic species by dialkylphosphoric acids. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 24(6): 707-720.
21. **Inczédy, J. (1976).** Analytical applications of complex equilibria. John Wiley & Sons, Inc: 137-

140.

22. **Djebabra, S. and Barkat, D. (2015).** Study of the extraction liquid-liquid of copper (II) in the aqueous media: sulphate and nitrate with di(2-ethyl hexyl)phosphoric acid. *Journal of Materials and Environmental Science*. In press.
23. **Wang, T. and Nagaosa, Y. (2003).** Solvent extraction of copper(II) with di 2 Methyl-nonylphosphoric acid insome organic diluents. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 21(2): 273-290.

RESUME

Ce travail porte sur l'étude de l'extraction du cuivre(II), nickel(II) et cobalt(II) en différents milieux aqueux sulfate, nitrate et perchlorate par l'acide di-(2-ethylhexyl) phosphorique (D2EHPA) dans le chloroforme à 25°C.

L'étude du comportement acido-basique du D2EHPA dans un système à deux phases a montré que la valeur de pK_A suit l'ordre croissant suivant: 1-octanol < toluène < chloroforme.

La stœchiométrie des complexes extraits a été déterminée par la méthode des pentes. Les complexes organométalliques extraits dans la phase organique sont du type CuL_22HL , CoL_22HL et NiL_22HL dans le chloroforme à force ionique constante et pour les différents milieux aqueux.

L'étude de la variation de force ionique de milieu aqueux a montré que :

- Milieu perchlorate : participation de l'anion ClO_4^- à la coordination des complexes organométalliques extraits qui sont de type : $Cu(ClO_4^-)L_22HL$, $Ni(ClO_4^-)_2L_22HL$ et $Co(ClO_4^-)L_22HL$.
- Milieu nitrate et sulfate : pas de participation de l'anion NO_3^- et SO_4^{2-} à la coordination des complexes et les complexes organométalliques sont de type : CuL_22HL , CoL_22HL et NiL_22HL .

Selon le milieu aqueux utilisé, l'extraction du cuivre(II), nickel(II) et cobalt(II) par D2EHPA a diminué suivant l'ordre: milieu perchlorate > milieu nitrate > milieu sulfate.

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

ABSTRACT

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

The study of the acid-base behavior of the D2EHPA in a biphasic showed that the value of pKa was increase in the order: 1-octanol < toluene < chloroform.

The stoichiometry of the extracted species in the organic phase has been found to be $\text{CuL}_2\text{2HL}$, $\text{NiL}_2\text{2HL}$ and $\text{CoL}_2\text{2HL}$ in chloroform at constant ionic strength and from different aqueous media.

At various ionic strength the extracted species in the organic phase has been found to be:

- Perchlorate medium: the participation of ClO_4^- ion in the coordination of organometaliques complexes: $\text{Cu}(\text{ClO}_4^-)\text{L}_2\text{2HL}$, $\text{Ni}(\text{ClO}_4^-)_2\text{L}_2\text{2HL}$ and $\text{Co}(\text{ClO}_4^-)\text{L}_2\text{2HL}$.
- Nitrate and sulphate medium: NO_3^- and SO_4^{2-} have not participated in the organometallics complexes and the complexes have been found to be: $\text{CuL}_2\text{2HL}$, $\text{NiL}_2\text{2HL}$ and $\text{CoL}_2\text{2HL}$.

According to the used of aqueous solution, the extraction of copper(II), nickel(II) and cobalt(II) by D2EHPA decreased in the order: perchlorate media > nitrate media > sulfate media.

Key words: Liquid-liquid extraction, Di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid, Copper(II), Nickel(II), Cobalt(II), Aqueous medium effect.

المخلص

لقد قمنا في هذا العمل باستخلاص النحاس(II)، النيكل(II) والكوبالت(II) بطريقة سائل- سائل من أوساط مختلفة الكبريتات، النترات و البركلورات باستعمال حمض ثنائي-2 إيثيل هيكسيل فوسفوريك (D2EHPA) و ذلك في درجة حرارة ثابتة 25 م°.

دراسة سلوك الحمض (D2EHPA) في النظام ذو طورين و ذلك بطريقة المعايرة حمض بأساس التي اثبتت ان pKa يتزايد كالآتي :

1-اوكتانول > مثيل بنزان > الكلوروفورم.

المركب المستخلص في الكلوروفورم هو CuL_22HL ، NiL_22HL و CoL_22HL في حالة القوة الايونية الثابتة وذلك في الأوساط المختلفة الكبريتات، النترات و البركلورات.

إن دراسة تغيير القوة الايونية في مختلف الاوساط اثبتت ان :

■ في حالة وسط البركلورات : هناك دخول (مشاركة) لأيون ClO_4^- في المركب المستخلص كما يلي :

$Cu(ClO_4)_2L_22HL$ ، $Ni(ClO_4)_2L_22HL$ و $Co(ClO_4)_2L_22HL$.

■ في حالة وسط الكبريتات و النترات : لا يوجد مشاركة لأيون SO_4^{2-} وايون NO_3^- في المركب المستخلص كما

يلي : CuL_22HL ، NiL_22HL و CoL_22HL .

وفقا للوسط المستعمل، فإن إستخلاص النحاس(II)، النيكل(II) والكوبالت(II) بالحمض D2EHPA قد إنخفض حسب الترتيب التالي : وسط البركلورات < وسط النترات < وسط الكبريتات.

الكلمات المفتاحية: إستخلاص سائل-سائل، حمض ثنائي-2 إيثيل هيكسيل فوسفوريك، النحاس(II)، النيكل(II)، الكوبالت(II)، تأثير القوة الأيونية للوسط المائي.