



HAL
open science

**Etude physicochimique de nouveaux agents d'extraction
pour la récupération du cobalt, du nickel et du
manganèse en milieu chlorure par extraction
liquide-liquide**

Kateryna Omelchuk

► **To cite this version:**

Kateryna Omelchuk. Etude physicochimique de nouveaux agents d'extraction pour la récupération du cobalt, du nickel et du manganèse en milieu chlorure par extraction liquide-liquide. Chimie théorique et/ou physique. Université Paris sciences et lettres, 2018. Français. NNT : 2018PSLEC003 . tel-02533705

HAL Id: tel-02533705

<https://pastel.hal.science/tel-02533705>

Submitted on 6 Apr 2020

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE DE DOCTORAT

de l'Université de recherche Paris Sciences et Lettres
PSL Research University

Préparée à Chimie ParisTech

Etude physico-chimique de nouveaux agents d'extraction pour la
récupération du cobalt, du nickel et du manganèse en milieu chlorure
par extraction liquide-liquide

Ecole doctorale n°388

Chimie physique et chimie analytique de Paris Centre

Spécialité Physico-chimie

**Soutenue par Kateryna OMELCHUK
le 18 janvier 2018**

Dirigée par **Alexandre CHAGNES**

COMPOSITION DU JURY :

Prof. DRAYE Micheline
Université Savoie Mont Blanc,
Rapporteur

Dr. MEYER Daniel
ICSM, Rapporteur

Prof. STAMBOULI Moncef
Centralesupelec, Président du jury

Dr. MABILLE Isabelle
UPMC, Membre du jury

Dr. PRELOT Bénédicte
Université de Montpellier, Membre du jury

Prof. CHAGNES Alexandre
Université de Lorraine, Directeur de thèse



THÈSE DE DOCTORAT

de l'Université de recherche Paris Sciences et Lettres
PSL Research University

Préparée à Chimie ParisTech

Etude physico-chimique de nouveaux agents d'extraction pour la
récupération du cobalt, du nickel et du manganèse en milieu chlorure
par extraction liquide-liquide

Ecole doctorale n°388

Chimie physique et chimie analytique de Paris Centre

Spécialité Physico-chimie

**Soutenue par Kateryna OMELCHUK
le 18 janvier 2018**

Dirigée par **Alexandre CHAGNES**

COMPOSITION DU JURY :

Prof. DRAYE Micheline
Université Savoie Mont Blanc,
Rapporteur

Dr. MEYER Daniel
ICSM, Rapporteur

Prof. STAMBOULI Moncef
Centralesupelec, Président du jury

Dr. MABILLE Isabelle
UPMC, Membre du jury

Dr. PRELOT Bénédicte
Université de Montpellier, Membre du jury

Prof. CHAGNES Alexandre
Université de Lorraine, Directeur de thèse



Remerciements

Ce travail n'aurait jamais pu être ce qu'il est aujourd'hui sans toutes les personnes que j'ai pu côtoyer pendant ces trois dernières années et même avant. Content de l'avoir été parmi vous.

En premier lieu, je tiens à remercier les rapporteurs et les examinateurs d'avoir montré un intérêt pour mon sujet de thèse et d'avoir accepté de faire partie de mon jury.

Merci au Professeur Alexandre Changes pour m'avoir donné l'opportunité de travailler sur un sujet intéressant et d'explorer une nouvelle façade de chimie. Merci au Professeur Philippe Barboux de m'avoir accueilli au sein de son laboratoire RM2D.

Sans l'accord de Docteur Mansour Haddad et de son aide tout au long de ces trois ans, ma thèse n'aurait pas pu avoir lieu. Grand merci de m'avoir accueilli dans son laboratoire avec gentillesse, d'avoir partagé son savoir-faire en chimie organique et de m'avoir appris les phrases « incontournables » de la langue française.

Je tiens également à remercier Professeur Gérard Cote, ayant le titre qui lui correspond tout à fait, d'avoir toujours tenu sa porte ouverte pour les discussions scientifiques.

Encore un grand merci pour mon encadrant Alexandre, qui a cru en moi et qui m'a toujours supporté pendant ces trois ans de thèse. Ses conseils professionnels et personnels, sa disponibilité, sa réactivité extraordinaire et sa bonne humeur étaient des éléments nécessaires pour aboutir à la soutenance. Merci d'avoir inculqué la rigueur et le sens du détail lors de la rédaction du manuscrit.

Merci au Docteur Marie-Noëlle Rager pour les analyses RMN, à Céline Fosse et à Claudine Fleurant pour les analyses par spectrométrie de masse et par HPLC.

Merci au Professeur Moncef Stambouli et au Docteur Piotr Szczepański de leur professionnalisme et la collaboration intéressante.

Merci encore à Ikrame, Ali, Didier, Francine et Didier Journaux qui, pour des raisons diverses, ont également contribué au bon déroulement de mon travail, de même qu'à toutes les personnes qui participent à l'organisation de l'ENSCP dans la bonne humeur.

Je tiens également à remercier l'équipe des travaux pratiques qui m'a accueilli chaleureusement, notamment Sophie Grivaux, Fanny d'Orlyé, Peggy et Sebastiana.

Je voudrais remercier Léa, Stéphanie et Akhilesh qui ont contribué à l'avancement de mon travail, merci pour leur enthousiasme et leurs yeux pétillants lors de leurs nombreuses questions.

Je tiens à remercier mes amis « russes » qui étaient toujours là pour moi, merci Alina pour tes chansons inoubliables et merci Slava de ta présence toujours extraordinaire, je garderai pour tout le temps les bons moments qu'on a passé ensemble.

Merci à Thomas Sanchez d'avoir partagé sa bonne humeur et son énergie puissante. Je n'oublierai pas la fête pour mes 26 ans. Merci également à mes amis docteurs Deborah et Aditya.

Je tiens à adresser mes sincères remerciements à toute l'équipe RM2D : Domitille et Philippe pour leur bonne humeur, professionnalisme et les histoires inoubliables lors du déjeuner ; Raphael, Jacinthe, Mariana, Agathe, Guilherme, Réka, Céline, Pauline, Xavi, Xavier, Guillaume, Benjamin F., Benjamin L., Caroline et tous les autres doctorants, post-doctorants et stagiaires pour la bonne ambiance et les discussions partagées ensemble.

Merci à Kévin d'avoir animé par sa présence rare, mais toujours agréable mes trois ans de thèse. Merci à Caroline, Matheus et Ine d'avoir mis une bonne ambiance dans le bureau et d'avoir participé aux discussions sympathiques.

Un merci particulier à Guilherme, Mariana, Jacinthe et Raphael d'avoir cru en moi et de m'avoir encouragée dans les moments difficiles.

Merci à Alex, avec qui on a beaucoup partagé les émotions de la dernière année de thèse.

Merci à tous mes amis qui m'ont supporté de près et de loin, avec qui on a partagé de bons moments ensemble depuis plus ou moins longtemps. Je remercie ainsi particulièrement Galia, Zlata et Denis, Katia, Roma, Denis et Tania, Antoine et Arianne, Nastia et Artem, Larisa, Sergii, Nastia V.

Merci à Guilou d'avoir partagé avec moi cette partie de la vie pleine de bonheur et d'aventures, même si l'année 2017 a été particulièrement extrême. Merci d'avoir été mon coach pendant la préparation de la soutenance.

Merci à ma famille dont je sens l'amour, même de loin, et merci à ma chère famille française qui me supporte tout autant.

Sommaire

Liste des abréviations	i
Introduction générale	1
Chapitre I : Etat de l'art.....	9
1. Physico-chimie de l'extraction liquide-liquide.....	11
1.1 Principe.....	11
1.2 Mise en œuvre de l'extraction liquide-liquide dans les procédés industriels	13
1.3 Formulation d'un solvant d'extraction	16
1.3.1 Diluant.....	17
1.3.2 Modificateur de phase	18
1.3.3 Extractant	19
1.3.3.1 Agents solvatant.....	19
1.3.3.2 Echangeurs cationiques.....	21
1.3.3.3 Echangeurs anioniques.....	24
1.3.4 Mélanges synergiques/antagonistes	26
2. Extraction du cobalt(II), du nickel(II) et du manganèse(II) par voie hydrométallurgique..	27
2.1 Ressources de cobalt, de nickel et de manganèse.....	28
2.1.1 Minerais latéritiques	28
2.1.2 Nodules marins et croutes polymétalliques.....	31
2.1.3 Déchets de batteries lithium-ion.....	34
3. Etude de physico-chimie de l'extraction du cobalt(II), du nickel(II) et du manganèse(II) .	37
3.1 Extraction liquide-liquide du cobalt(II) et du nickel(II).....	37
3.1.1 Acides organophosphorés	39
3.1.2 Oximes	44
3.1.3 Amines	46
3.2 Extraction liquide-liquide du manganèse(II).....	47
3.3 Séparation du cobalt(II), du nickel(II) et du manganèse(II).....	49
4. Conclusion.....	52

Références	53
------------------	----

Chapitre II : Caractérisation physico-chimique de nouveaux extractants organophosphorés.....65

1. Synthèse des extractants organophosphorés	68
1.1 Méthodes de synthèse	68
1.2 Caractérisation des impuretés contenues dans les extractants	71
2. Caractérisation physico-chimique	74
2.1 Constantes d'agrégation.....	74
2.1.1 Méthodes de détermination des constantes d'agrégation	74
2.1.1.1 Principe de la méthode d'extraction liquide-liquide.....	75
2.1.1.2 Principe de l'osmométrie à pression de vapeur	79
2.1.1.2.1 Calcul de la masse molaire moyenne des acides organophosphorés	82
2.1.1.2.2 Calculs des constantes de dimérisation et de trimérisation.....	85
2.1.1.2.3 Evaluation des constantes d'agrégation	89
2.2 Détermination du pK_a des extractants par titrage potentiométrique	91
2.2.1 Etalonnage en milieu hydro-alcoolique.....	91
2.2.2 Titrages potentiométriques acido-basiques en milieu hydro-alcoolique	94
2.2.3 Détermination du pK_a dans l'eau.....	95
2.2.4 Détermination des valeurs de pK_a des acides organophosphorés dans l'eau .	96
2.3 Coefficient de partage	98
2.4 Etude de la saponification des acides organophosphorés	99
2.4.1 Modèle de saponification.....	100
2.4.2 Sensibilité du modèle.....	102
2.4.3 Résultats.....	108
2.4.4 Spéciation dans la phase organique	110
2.5 Conclusion	112

Références.....	113
-----------------	-----

Chapitre III : Etudes des phénomènes d'extraction du cobalt(II), nickel(II) et manganèse(II) par des acides organophosphorés..... 117

1. Etude des propriétés d'extraction des acides organophosphorés	119
1.1 Relations structure - propriétés des extractants.....	119

2. Etude des phénomènes d'extraction par la méthode des pentes.....	125
2.1. Spéciation de cobalt(II), nickel(II) et manganèse(II) en milieu chlorure.....	127
2.2. Saponification des extractants.....	130
3. Modélisation des isothermes d'extraction.....	132
3.1 Description du modèle physico-chimique.....	132
3.2 Sensibilité du modèle	135
3.3 Application du modèle physico-chimique.....	139
3.4 Spéciation des métaux dans la phase organique.....	147
4. Conclusion.....	149
Références.....	150
Conclusion générale	153
Annexes	161

Liste des abréviations

- Bidibopp : acide bis(1,3-dibutoxypropan-2-yl) phosphorique
- Cyanex® 272 : acide bis(2,4,4-triméthylpentyl) phosphinique
- Cyanex® 301 : acide bis(2,4,4-triméthylpentyl) dithiophosphinique
- D : coefficient de distribution
- D2EHPA : acide bis(2-éthylhexyl) phosphorique
- EHPA : acide bis(1,3-di-2-éthylhexyloxypropan-2-yl) phosphorique
- FIA : analyse par injection en flux continu (en anglais flow injection analysis)
- HL : acide organophosphoré
- Ionquest® 801 : acide 2-éthylhexyl-2-éthylhexyl phosphonique
- IPA : acide bis(1,3-diisobutoxypropan-2-yl) phosphorique
- HOAc : acide acétique
- HSAB : concept acide-base de Pearson (en anglais Hard and Soft Acids and Bases)
- K_a : constante acido-basique
- K_{ex} : constante d'extraction
- K_2 : constante de dimérisation
- K_3 : constante de trimérisation
- β_1 : constante de formation de l'espèce NaL
- β' : constante de formation de l'espèce NaHL₂
- β_n : constante de formation de l'espèce NaL_n
- n : nombre d'agrégats (NaL)_n
- ϑ : rapport des volumes des phases
- MS : spectrométrie de masse
- MS-ES : spectrométrie de masse couplée à une source d'ionisation électrospray
- OPA : acide bis(1,3-dioctyloxypropan-2-yl) phosphorique
- OPV : osmométrie à pression de vapeur
- P : coefficient de partage de la forme monomérique HL
- PAL : lixiviation acide sous pression
- pH_{1/2} : pH du milieu à l'équilibre pour lequel le rendement d'extraction est égal à 50%

QSPR : modèle reliant les propriétés déterminées expérimentalement aux structures moléculaires (en anglais Quantitative Structure-Property Relationship)

RMSE : racine de l'erreur quadratique moyenne (en anglais root mean square error)

ρ : rendement d'extraction

TEA : triéthylamine

TEA-HCl : triéthylamine chlorhydrate

TOA : tri-*n*-octylamine

TPA : acide bis(5,8,12,15-tétraoxanonadecan-10-yl) phosphorique

UPA : acide bis(undécane-6-yl) phosphorique

Introduction générale

Les ressources minérales sont omniprésentes dans notre quotidien, aussi bien dans la construction, la production d'énergie ou encore les produits technologiques. Du fait de leur caractère indispensable, il est crucial de les gérer durablement et intelligemment. Pour cela, nous devons être capables d'évaluer les besoins d'aujourd'hui et de demain et de prendre toutes les dispositions permettant de répondre à la demande, en développant des procédés toujours plus performants et pouvant extraire et transformer durablement les ressources issues de la mine et du recyclage. Récemment, la Commission Européenne a mis à jour la liste des métaux critiques :

Tableau 1. Métaux critiques identifiés par la Commission Européenne en 2017.

Antimoine	Germanium	Métaux précieux
Béryllium	Hafnium	Scandium
Bismuth	Terres rares	Silicium
Borate	Indium	Tantale
Cobalt	Magnésium	Tungstène
Gallium	Niobium	Vanadium

Parmi ces métaux, le cobalt est considéré comme un métal critique, étant donné les risques d'approvisionnement et sa valeur économique. Les gisements contenant du cobalt contiennent généralement également du manganèse et du nickel. Ces trois métaux ont vu leur production augmenter ces vingt dernières années avec la production en hausse des batteries lithium-ion, dont les électrodes positives contiennent généralement du cobalt, du nickel ou du manganèse, et pour certaines technologies, les trois métaux en même temps. Le Tableau 2 nous informe sur la production du cobalt, du nickel et du manganèse, leurs principales utilisations, les réserves mondiales et la localisation des principaux gisements.

Tableau 2. Production et réserves mondiales du cobalt, du nickel et du manganèse (“Mineral Commodity Summaries 2007”), (“Mineral Commodity Summaries 2017”)¹.

Métal	Production, tonnes		Réserves, tonnes	Utilisation	Principaux gisements
	2006	2016			
Cobalt	57 500	123 000	7 000 000	superalliages pour l'aéronautique, acier rapide	Congo, Australie, Cuba, Philippines, Zambie, Russie
Nickel	1 550 000	2 250 000	78 000 000	acier inoxydable, superalliages, les alliages non-ferreux, galvanoplastie	Australie, Brésil, Russie, Cuba, Nouvelle Calédonie
Manganèse	11 000	16 000	690 000	alliages ferreux et non-ferreux	Afrique du sud, Ukraine, Brésil

¹ “Mineral Commodity Summaries 2007.” 2007. U.S. Geological Survey.

“Mineral Commodity Summaries 2017.” 2017. U.S. Geological Survey.

Etant donné que les ressources sont de plus en plus pauvres et complexes, de nouveaux procédés plus efficaces, respectueux de l'environnement et économiquement viables doivent être développés, dans un contexte où le marché des métaux fluctue fortement. Ces procédés reposent sur deux technologies : la pyroméallurgie et l'hydroméallurgie. La pyroméallurgie reste actuellement le moyen principal pour récupérer ces trois métaux, mais les procédés de demain mettront de plus en plus en œuvre la voie hydroméallurgique, moins énergivore et permettant de traiter des minerais complexes en réduisant au maximum les pertes (Tableau 3).

Tableau 3. Avantages et inconvénients des procédés pyroméallurgiques et hydroméallurgiques.

	Hydroméallurgie	Pyroméallurgie
Traitement des minerais avec un faible taux en métal	Plus économique	Moins économique
Séparation des métaux similaires	Possible avec certaines méthodes	Impossible
Polluant	Eaux usées, résidus solides/pâteux	Gaz et poussières
Cinétique de réaction	Lente	Rapide
Echelle d'opération	Economique à la petite échelle et la mise à l'échelle est plus facile	Non économique à petite échelle
Coût total	Faible	Elevé
Coût de l'énergie utilisée	Faible	Elevé
Transport des matériaux	Résidus pâteux/Facile à presser et à transporter	Métal fondu manipulable, Slag, Matte
Résidus	Fins et moins stables	Slags stables et grossières

L'hydroméallurgie met en œuvre des opérations de lixiviation consistant à dissoudre en phase aqueuse les minerais ou les déchets à traiter, de purification consistant à extraire et à séparer les éléments métalliques valorisables et de mise en forme par précipitation/cristallisation ou encore par électroméallurgie. Dans certains cas, un traitement thermique préalable du minerai ou du déchet est nécessaire pour faciliter la mise en solution.

Parmi les techniques de purification, l'extraction liquide-liquide est une technologie permettant d'extraire efficacement et à un coût raisonnable les métaux contenus dans les jus de lixiviation produits à partir des minerais ou des déchets. Ces procédés sont sélectifs et permettent de contrôler efficacement la pureté des produits semi-finis, à condition que la chimie de ces procédés soit bien maîtrisée.

Dans ce travail de thèse, nous nous sommes intéressés à la physico-chimie de l'extraction liquide-liquide du cobalt(II), du nickel(II) et du manganèse(II) en milieu chlorure, milieu peu étudié malgré sa capacité à dissoudre facilement de nombreux matériaux. Alors que la séparation du cobalt(II) et du nickel(II) est facilement réalisable par extraction liquide-liquide grâce à l'utilisation du Cyanex® 272 en tant qu'extractant, la séparation du cobalt(II), du nickel(II) et du manganèse(II) en un minimum d'étapes reste un défi à relever.

Le premier chapitre de ce manuscrit présente les bases de l'extraction liquide-liquide et les principaux procédés industriels développés ces dernières décennies pour la récupération du cobalt, du nickel et du manganèse contenus dans des ressources primaires (latérites, nodules marins et croutes polymétalliques sous-marines) et secondaires (batteries lithium-ion).

Le deuxième chapitre s'intéresse à la physico-chimie de six nouvelles molécules extractantes synthétisées au laboratoire ainsi que de quatre extractants commerciaux de la famille des acides organophosphorés (Cyanex® 272, Cyanex® 301, Ionquest® 801 et D2EHPA), dans le but d'étudier leurs propriétés d'extraction et de séparation du cobalt(II), du nickel(II) et du manganèse(II) (Tableau 4).

Tableau 4. Molécules extractantes étudiées.

Acronymes	Noms	Structures
Acides synthétisés		
Bidibopp	acide bis(1,3-dibutoxypropan-2-yl) phosphorique	
IPA	acide bis(1,3-diisobutoxypropan-2-yl) phosphorique	
TPA	acide bis(5,8,12,15-tétraoxanonadecan-10-yl) phosphorique	
UPA	acide bis(undécane-6-yl) phosphorique	
OPA	acide bis(1,3-dioctyloxypropan-2-yl) phosphorique	

Tableau 4. Suite

Acronymes	Noms	Structures
EHPA	acide bis(1,3-di-2-éthylhexyloxypropan-2-yl) phosphorique	
Acides commerciaux		
Cyanex® 272	acide bis(2,4,4-triméthylpentyl) phosphinique	
Cyanex® 301	acide bis(2,4,4-triméthylpentyl) dithiophosphinique	
Ionquest® 801	acide 2-éthylhexyl-2-éthylhexyl phosphonique	
D2EHPA	acide bis(2-éthylhexyl) phosphorique	

Les propriétés physico-chimiques de chacune de ces molécules diluées dans un kérosène aliphatique ont été étudiées. Nous nous sommes intéressés à caractériser les équilibres acido-basiques des extractants en modélisant les courbes potentiométriques obtenues dans des mélanges monophasiques eau/2-propanol. Nous avons étudié les phénomènes d'agrégation des extractants conduisant à la formation de dimères et de trimères par osmométrie à pression de vapeur. L'aptitude de ces molécules à se saponifier a également été étudiée en modélisant les courbes de titrage biphasique avec un modèle physico-chimique adapté. L'ensemble de ces études a permis d'obtenir une description fine des phénomènes prenant place dans un solvant d'extraction constitué d'un acide organophosphoré dilué dans un kérosène aliphatique.

Le troisième chapitre est centré sur les équilibres d'extraction du cobalt(II), du nickel(II) et du manganèse(II) en milieu chlorure par les acides organophosphorés étudiés dans le chapitre précédent. Le milieu chlorure a été choisi dans ce travail, malgré ses propriétés corrosives et son prix supérieur à celui de l'acide sulfurique, car ses propriétés complexantes lui confèrent des propriétés de dissolution intéressantes pour la mise en solution de nombreux matériaux ou minerais difficilement lixiviables à température ambiante².

² Zhu, Z., Zhang, W., Pranolo, Y., Cheng, C. Y. (2012). Separation and recovery of copper, nickel, cobalt and zinc in chloride solutions by synergistic solvent extraction. *Hydrometallurgy*, 127, 1-7.

Demopoulos, G. P., Li, Z., Becze, L., Moldoveanu, G., Cheng, T. C., & Harris, B. (2008). New technologies for HCl regeneration in chloride hydrometallurgy. *World of Metallurgy-ERZMETALL*, 61(2), 89-98.

Malgré la complexité des systèmes d'extraction étudiés, quelques tendances entre la structure des molécules extractantes ainsi que leurs propriétés d'extraction vis-à-vis ont été mises en évidence. Par la suite, nous avons pu développer un modèle physico-chimique complet reposant sur les phénomènes de dissociation acido-basique et d'agrégation des extractants, les phénomènes de saponification étudiés dans le Chapitre II et la spéciation du cobalt(II), du nickel(II) et du manganèse(II) en milieu chlorure. Ce modèle décrit parfaitement l'évolution du rendement d'extraction de ces métaux en fonction du pH et permet de déduire la spéciation dans le solvant d'extraction.

Chapitre I : Etat de l'art

Ce chapitre s'attache à présenter la physico-chimie impliquée dans les procédés d'extraction liquide-liquide d'une manière générale ainsi que les différentes stratégies mises en œuvre à l'échelle industrielle pour extraire et séparer par extraction liquide-liquide des métaux, en particulier le cobalt, le nickel et le manganèse. Nous nous focaliserons en particulier dans ce chapitre sur les procédés de récupération des métaux précédemment cités dans les latérites, les nodules marins et les batteries lithium-ion usagées, qui sont selon nous des ressources à haut potentiel. Davantage de procédés ont été développés en milieu sulfate. Dans ce chapitre, nous nous attarderons sur les procédés développés en milieu chlorure car ce milieu permet de mettre en solution de nombreux matériaux et minerais difficilement lixiviables.

1. Physico-chimie de l'extraction liquide-liquide

1.1 Principe

L'extraction liquide-liquide est une technique de séparation reposant sur la distribution d'un ou de plusieurs composants entre deux liquides non miscibles. Son principe est relativement simple mais, comme nous allons le voir dans cette partie, son efficacité est liée à un grand nombre de phénomènes physico-chimiques plus ou moins complexes.

Généralement, une solution d'alimentation contenant les constituants à séparer, appelés « solutés », est mise en contact avec une deuxième phase liquide non miscible, appelée « solvant », formulée de telle façon qu'elle extrait sélectivement un ou plusieurs des solutés présents. Le solvant enrichi en soluté(s) est appelé « extrait » tandis que la solution d'alimentation ayant perdu une partie du ou des soluté(s) est appelée « raffinat ». La Figure I-1 présente un schéma du principe de l'extraction liquide-liquide.

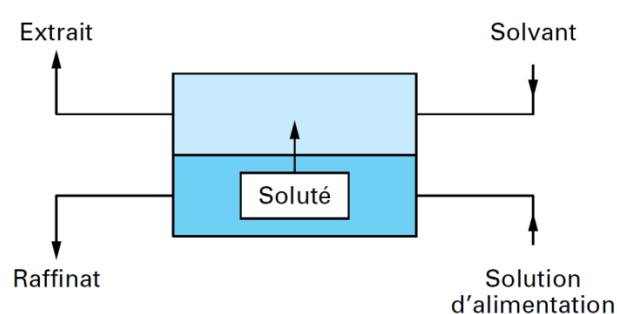


Figure I-1. Schéma de principe de l'extraction liquide-liquide (Cote 1998).

Au cours des processus d'extraction liquide-liquide, le soluté se trouve donc partagé entre deux phases liquides non miscibles, souvent une phase aqueuse et une phase organique. A l'équilibre, l'égalité des potentiels chimiques du soluté (i) entre les deux phases est donc respectée :

$$\mu_i = \bar{\mu}_i \quad (1.1)$$

soit

$$\mu_i^\circ + RT \ln(a_i) = \bar{\mu}_i^\circ + RT \ln(\bar{a}_i) \quad (1.2)$$

avec μ_i° , $\bar{\mu}_i^\circ$, a_i , et \bar{a}_i les potentiels chimiques de l'espèce (i) dans la phase aqueuse et dans la phase organique, l'activité de (i) dans la phase aqueuse et la phase organique, respectivement.

On peut alors définir une constante thermodynamique de distribution pour l'espèce i notée $K_{D,i}$:

$$K_{D,i} = \frac{\bar{a}_i}{a_i} = \frac{\bar{\gamma}_i \bar{C}_i}{\gamma_i C_i} = e^{\frac{\mu_i^\circ - \bar{\mu}_i^\circ}{RT}} = Cte \quad (1.3)$$

avec γ_i , $\bar{\gamma}_i$, C_i et \bar{C}_i , les coefficients d'activité du soluté (i) dans les phases aqueuse et organique ainsi que la concentration de l'espèce (i) dans la phase aqueuse et dans la phase organique, respectivement.

Dans un souci de simplification, l'efficacité de l'extraction est définie par le coefficient de distribution de l'espèce (i) noté D_i :

$$D_i = \frac{\bar{C}_i}{C_i} \quad (1.4)$$

La sélectivité d'un procédé d'extraction liquide-liquide est évaluée à l'aide du coefficient de sélectivité pour une espèce (i) par rapport à une espèce (j) suivant :

$$S_{i/j} = \frac{D_i}{D_j} \quad (1.5)$$

où D_i et D_j sont les coefficients de distribution des espèces (i) et (j) entre une phase aqueuse et une phase organique, toutes conditions égales par ailleurs.

A partir de la définition du rendement d'extraction et du coefficient de distribution, il est alors facile de déduire une relation entre le rendement d'extraction et le coefficient de distribution :

$$\% \rho = 100 \frac{D_i \vartheta}{1 + D_i \vartheta} \quad (1.6)$$

où ϑ représente le rapport du volume de la phase organique sur le volume de la phase aqueuse (rapport des volumes des phases).

Ces grandeurs seront utilisées tout au long de ce manuscrit.

1.2 Mise en œuvre de l'extraction liquide-liquide dans les procédés industriels

En pratique, l'opération d'extraction liquide-liquide nécessite plusieurs étapes successives :

1. L'extraction du soluté contenu dans la phase d'alimentation par un solvant approprié. Pour cela, la phase aqueuse d'alimentation est mise en contact avec un solvant organique non miscible durant un temps suffisamment long pour atteindre l'équilibre thermodynamique. Le ou les solutés sont alors transférés de la phase d'alimentation vers le solvant, du fait de la différence des potentiels chimiques des solutés entre les deux phases.
2. La séparation des deux liquides (extrait et raffinat) par gravitation, parfois assistée par d'autres forces telles que la force centrifuge.
3. Le lavage du solvant chargé en soluté. Cette opération permet de désextraire sélectivement certaines impuretés co-extraites, et d'améliorer ainsi la sélectivité du procédé.
4. L'opération de dés extraction, qui consiste à récupérer le ou les solutés extrait(s) dans la phase organique. Cette dernière étape permet de régénérer le solvant d'extraction pour une utilisation ultérieure ainsi que de récupérer le soluté qui pourra alors subir des opérations de précipitation chimique ou d'électrodéposition par exemple.

L'ensemble de ces étapes est illustrées sur la Figure I-2.

L'extraction liquide-liquide présente de nombreux avantages : c'est une méthode qui permet une mise en œuvre relativement facile et elle peut s'appliquer à de très nombreux composés inorganiques ou organiques. Depuis les années 1940, elle est utilisée dans différents domaines, au même titre que d'autres techniques de séparation dont la distillation (Biegler 1997), l'échange d'ions (Flett 2004), la précipitation (Ordoñez et al. 2016) ou encore, plus récemment, les techniques membranaires (Tavlarides 1987). Elle connut sa première utilisation à grande échelle dans l'industrie nucléaire et dans l'industrie pharmaceutique, puis elle fut utilisée dans l'industrie pétrolière. Depuis les années 1960, l'extraction liquide-liquide fait partie intégrante des procédés hydrométallurgiques pour la récupération des métaux comme le cuivre, l'uranium, le gallium et d'autres métaux stratégiquement importants qui sont utilisés dans les technologies les plus avancées.

Afin de mettre en œuvre les opérations d'extraction liquide-liquide à l'échelle industrielle, les mélangeurs-décanteurs et les colonnes d'extraction sont les contacteurs le plus souvent utilisés. Le choix d'un extracteur doit prendre en compte plusieurs paramètres (Chagnes et Swiatowska 2015) :

- a) Les contraintes liées aux propriétés physiques du système : masse volumique, viscosité, tension interfaciale, *etc.* ;

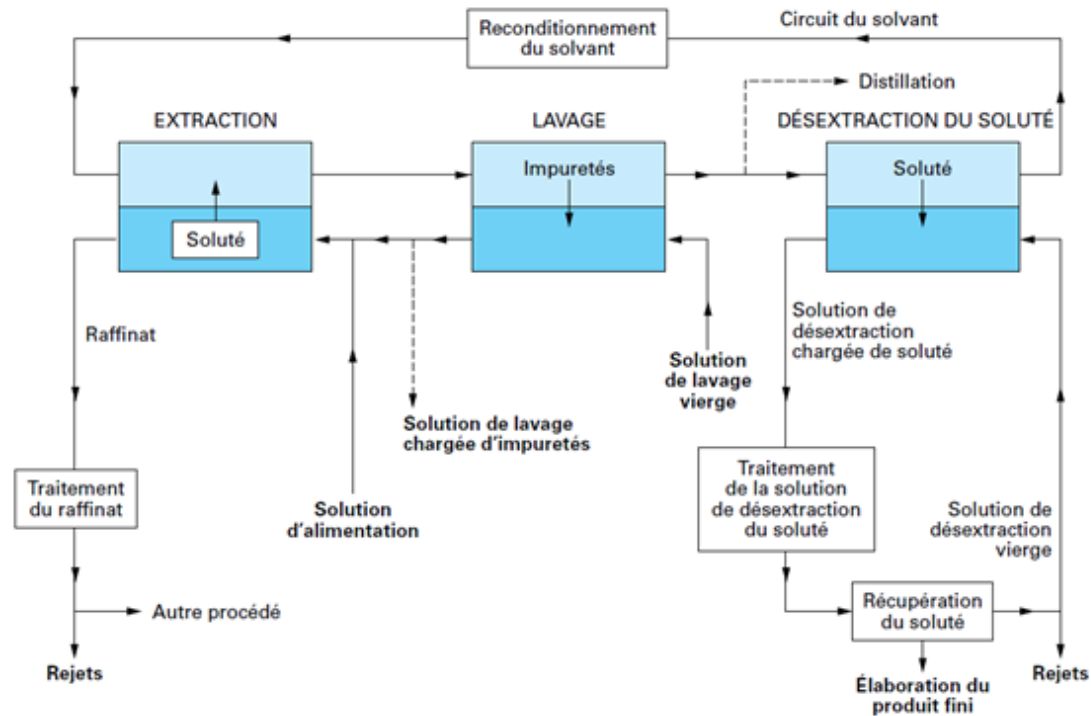


Figure I-2. Schéma général rappelant les différentes étapes d'un procédé d'extraction liquide-liquide (Cote 1998).

- b) Les contraintes liées à la thermodynamique du transfert : débits et concentrations des phases ;
- c) Les contraintes liées à la cinétique du transfert : temps de séjour des phases, aire interfaciale ;
- d) Diverses contraintes industrielles : la conception (fiabilité d'extrapolation), la construction (faisabilité des appareils), les réalités économiques (coûts des immobilisations, d'exploitation et d'entretien) et les modes opératoires (facilité d'exploitation et d'entretien, souplesse et adaptation aux variations commerciales). La Figure I-3 montre le schéma d'un mélangeur-décanteur typiquement utilisé dans l'industrie.

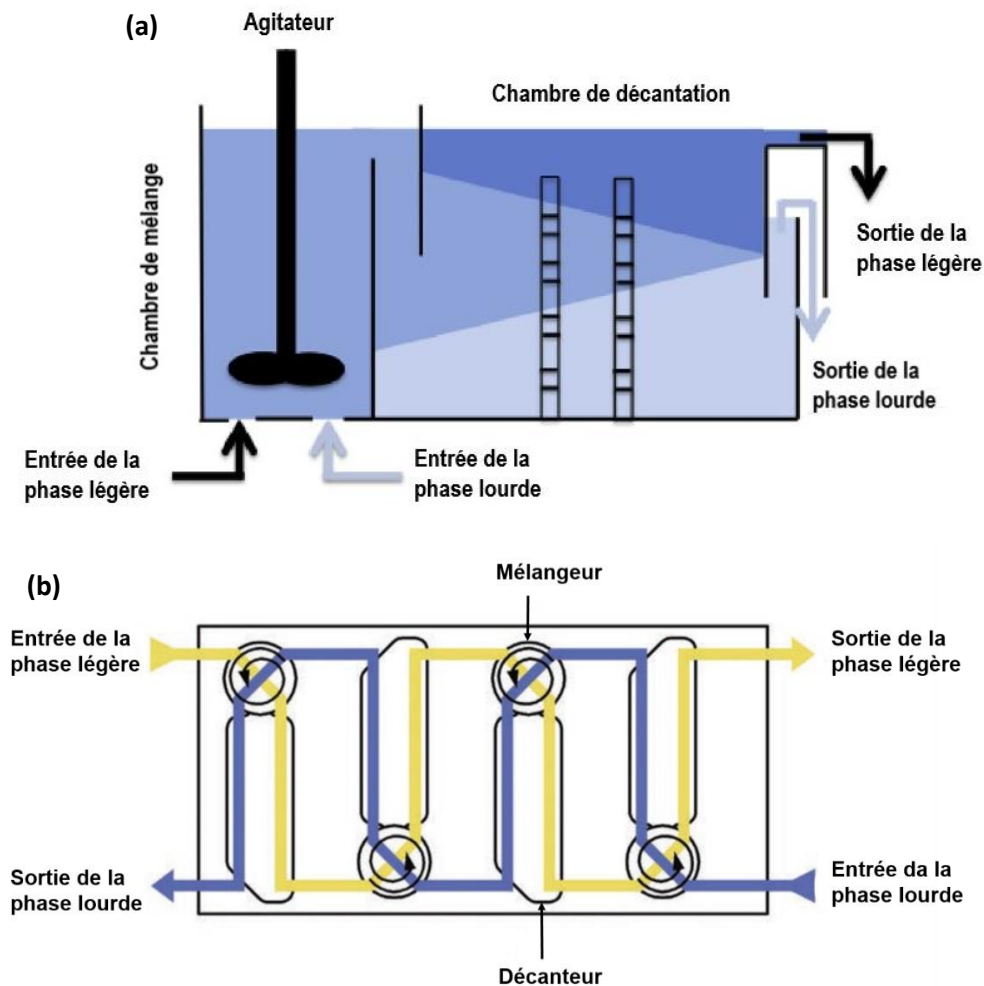


Figure I-3. Schéma d'un mélangeur-décanteur (a) et d'une série à 4 étages de mélangeurs-décanteurs à contre-courant (b).

Le nombre d'étages nécessaire pour atteindre l'extraction avec une efficacité globale définie peut-être calculé grâce au diagramme de McCabe-Thiele. Le diagramme se construit à l'aide de l'isotherme d'extraction OA déterminé expérimentalement pour un rapport des débits ou des volumes des phases organique et aqueuse donné V_o/V_a (Figure I-4).

On trace la ligne d'opération BC avec une pente égale au rapport des débits de deux phases aqueuse et organique lors de l'extraction (ou du rapport des volumes des phases V_o/V_a). Connaissant la concentration en métal dans la solution d'alimentation exprimée par $[M_4]$, il est alors possible de tracer les étages d'extraction de $[M_4]$ jusqu'à $[M_1]$ comme indiqué dans la Figure I-4. A chaque étage d'extraction correspond une concentration à l'équilibre du métal dans la phase aqueuse et dans la phase organique, déterminée par l'isotherme d'extraction.

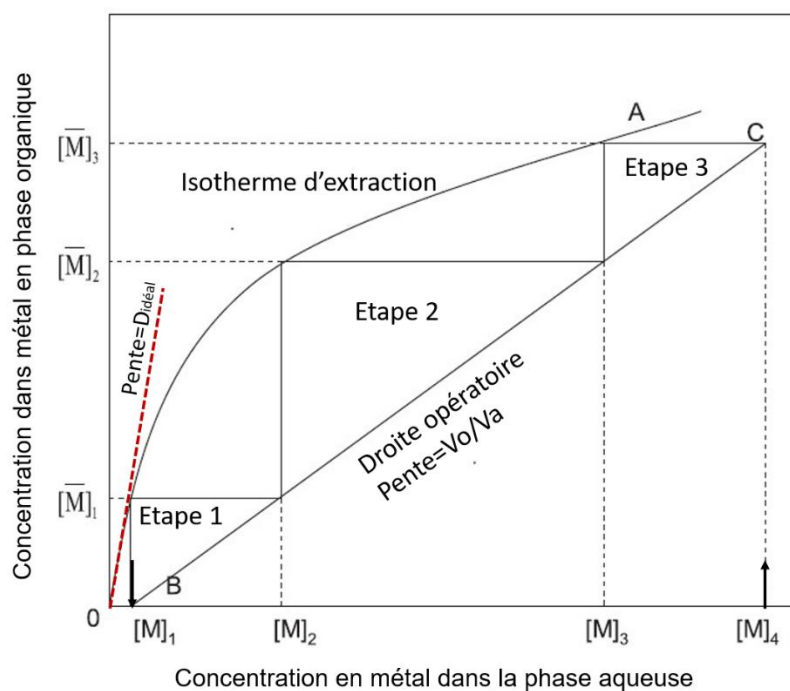


Figure I-4. Illustration de la détermination du nombre de mélangeurs-décanteurs par la méthode de McCabe-Thiele pour un procédé d'extraction à contre-courant (Xie et al. 2014a).

1.3 Formulation d'un solvant d'extraction

Le solvant d'extraction est l'élément principal du procédé d'extraction, car c'est lui qui confère en partie au procédé sa capacité d'extraction et sa sélectivité. Il doit répondre au cahier des charges suivant :

- Forte capacité d'extraction vis-à-vis de(s) soluté(s) ciblé(s).
- Sélectivité élevée (la sélectivité peut être atteinte à l'extraction ou à la dés extraction).
- Dés extraction efficace des espèces métalliques extraites lors de l'étape de dés extraction aussi appelée étape de ré extraction ou « stripping ».
- Faible solubilité dans la solution aqueuse d'alimentation et de dés extraction.
- Stabilité chimique.
- Propriétés physiques assurant une séparation rapide des phases lors de l'étape de décantation (faible viscosité, tension interfaciale faible ou modérée, masse volumique suffisamment différente de celle de la solution d'alimentation).
- Faibles risques pour l'homme et l'environnement (point flash élevé, toxicité, *etc.*).
- Coût le plus bas possible (une dizaine de dollars/kg pour l'extractant).

Pour atteindre toutes ces caractéristiques, les solvants d'extraction sont constitués d'un diluant, d'un extractant et, dans certains cas, d'un ou de plusieurs additifs (modificateur de phase, stabilisant chimique, *etc.*). Les paragraphes qui suivent présentent plus en détail chacun de ces constituants.

1.3.1 Diluant

Le diluant permet d'abaisser la viscosité du solvant d'extraction pour faciliter le transfert de matière tout en permettant à la phase organique d'avoir une masse volumique suffisamment différente de celle de la solution d'alimentation pour que la décantation soit efficace. Le Tableau I-1 rassemble les principales propriétés de quelques diluants utilisés industriellement en extraction liquide-liquide.

Tableau I-1. Propriétés physico-chimiques de diluants dans les procédés d'extraction liquide-liquide (Cote 2016). %arom. : Teneur massique en composés aromatiques ; d : Masse volumique à 15 °C (sauf mention contraire) en kg.m⁻³ ; T_{eb} : Température d'ébullition en °C ; P_{vap} : Pression de vapeur à 20 °C en kPa ; PE : Point-éclair en °C ; ν : Viscosité cinématique à 25 °C en mm².s⁻¹.

Nom commercial	% arom.	d	T _{eb}	P _{vap}	PE	ν
EXXSOL®D80	0,2 %	795 (à 15,6 °C)	208 à 236	0,01	82	2,18
SHELLSOL®D70	<100 ppm	789	198 à 242	0,05	74	2,0
ELIXORE®180	40 ppm	785 à 815	175 à 220	0,038	68	2,0
ISOPAR®V	0,1 %	815 (15,6 °C)	270 à 311	0,01	130	13,3
SOLVAREX®10A	99 %	894	182 à 209	0,09	65	0,96 (40 °C)

Ces diluants sont soit aliphatiques soit aromatiques (les teneurs en aromatique dans les diluants peuvent varier de 40 ppm à 99 %). Les diluants aromatiques ont l'avantage de retarder la formation d'une troisième phase mais ils sont de plus en plus délaissés au profit des diluants aliphatiques à cause du caractère cancérigène des coupes aromatiques.

Le choix du diluant est particulièrement important car il influence notamment la sélectivité et le rendement d'extraction. En effet, la nature aromatique du diluant peut diminuer le rendement d'extraction des métaux dans certains cas (Guo-Xin et al. 2000), (Gandhi 1993). Cela est lié aux diverses interactions qui peuvent exister entre le diluant, l'agent d'extraction et le soluté (interactions dipôle-dipôle, liaisons hydrogène, *etc.*). La solvation et la formation de la cavité de solvation sont aussi des caractéristiques du diluant qui influencent l'extraction. L'extraction liquide-liquide d'une espèce implique : (i) la rupture des interactions entre les molécules d'eau et le soluté dans la phase aqueuse et (ii) la formation d'une cavité dans la phase organique accompagnée par la création de nouvelles interactions. Ainsi, la nature de l'espèce extraite et du diluant jouent un rôle important dans les opérations d'extraction liquide-liquide.

L'énergie de formation des cavités dans la phase organique et le gain énergétique liés aux interactions créées jouent un rôle essentiel dans le processus de solvation. Les paramètres de solubilité peuvent décrire la quantité d'énergie nécessaire pour former la cavité, tandis que la polarité, les liaisons hydrogène et les interactions dipôle-dipôle décrivent le gain d'énergie pour la solvation.

L'énergie requise pour former la cavité peut être assimilée à la quantité d'énergie nécessaire pour maintenir les molécules ensemble. Cette énergie dépend des interactions intermoléculaires et donc de la nature de l'espèce extraite et du diluant. Les paramètres de solubilité d'Hildebrandt décrivent ces interactions intermoléculaires dans le diluant tandis que l'énergie nécessaire à la formation des cavités est déduite de l'enthalpie de vaporisation du diluant. Il a été considéré pendant longtemps que les diluants non polaires conduisaient aux meilleurs rendements d'extraction du fait de la faible énergie de formation de la cavité. Des études récentes (Lofstrom-Engdahl et al. 2010), (Nilsson et al. 2009), (Jaber et Al-Naser 1997) ont montré que la nature du diluant joue un rôle important dans le processus d'extraction liquide-liquide et que les interactions avec le diluant sont parfois plus importantes pour améliorer l'extraction que l'énergie nécessaire à la formation des cavités.

Il apparaît que la nature polaire du diluant et des valeurs élevées de constante diélectrique favorisent l'interaction entre l'agent d'extraction et le diluant, ce qui entraîne généralement une baisse du rendement d'extraction des métaux (Kuipa 2002). En revanche, une faible constante diélectrique du diluant augmente l'interaction entre les molécules extractantes au détriment de des interactions métal-extractant et donc de l'extraction des métaux comme c'est le cas pour les acides organophosphorés et les amines (Krašovec et al. 1966), (Liu 2016). Même si la nature du diluant a une influence importante dans le processus d'extraction, la complexité des interactions diluant-extractant est encore mal comprise.

1.3.2 Modificateur de phase

La charge élevée en métal et/ou en acide minéral dans le solvant d'extraction peut être responsable de la séparation de la phase organique en une phase légère et une phase lourde (Osseo-Asare 1991). La phase légère contient majoritairement le diluant et une faible concentration en agent d'extraction et en métaux. La phase lourde, appelée troisième phase, contient une forte concentration d'agent d'extraction et de métal mais peu de diluant (Chagnes et Swiatowska 2015).

La nature tensioactive des molécules extractantes favorise les phénomènes d'auto-association conduisant à la formation de micelles inverses au-delà d'une certaine concentration en extractant appelée « concentration micellaire critique ». Ces dernières peuvent interagir entre-elles par les forces de Van der Waals et également subir des répulsions stériques provenant des interactions entre les chaînes hydrophobes des molécules extractantes. Si les interactions sont suffisamment attractives, ces agrégats peuvent s'associer fortement et former une troisième phase (Cote 2003). La formation de la troisième phase dépend de la température.

L'augmentation de la température entraîne habituellement la disparition de la troisième phase car les interactions supramoléculaires s'affaiblissent (Foust et al. 2008).

L'addition d'un modificateur de phase permet de retarder la formation de la troisième phase. Les modificateurs de phase tels que les esters phosphoriques (tri-*n*-butylphosphate), les alcools à longues chaînes alkyle comme le nonyl-4-phénol, le 1-tridécanol et l'isodécanol évitent habituellement la formation de la troisième phase en augmentant les interactions stériques répulsives entre les micelles.

1.3.3 Extractant

Des interactions fortes entre l'extractant et les espèces métalliques à extraire permettent d'assurer un transfert efficace des espèces métalliques de la phase aqueuse vers la phase organique. L'extractant doit idéalement être sélectif vis-à-vis des autres espèces métalliques et assurer une extraction efficace, sans pour autant extraire irréversiblement les espèces métalliques afin de pouvoir les récupérer ultérieurement lors de l'étape de dés extraction. De plus, l'extractant doit être chimiquement stable, c'est-à-dire qu'il doit être robuste vis-à-vis de l'hydrolyse, de l'oxydation, *etc.* Il doit également être suffisamment hydrophobe pour minimiser les pertes par solubilité dans la phase aqueuse.

Il existe trois familles d'extractants : les échangeurs cationiques, les échangeurs anioniques et les agents solvatants.

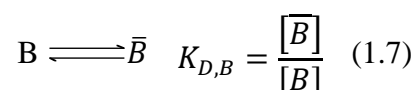
1.3.3.1 Agents solvatants

L'extraction par des agents solvatants se fait par l'intermédiaire de doublets libres portés par exemple par des atomes d'azote, d'oxygène ou de soufre solvatant le soluté. Ainsi, les propriétés d'extraction sont fortement liées à la basicité de l'agent solvatant considéré. L'extraction des métaux est généralement favorisée selon l'ordre suivant :

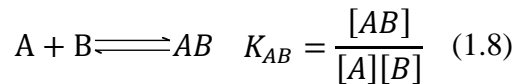
alcools < éthers < cétones < phosphates (comme le tri-*n*-butylphosphate noté TBP) < phosphonates < oxyde de phosphine (comme le l'oxyde de tri-*n*-octylphosphine noté TOPO)

L'extraction d'une espèce neutre A par un agent solvatant B fait intervenir les équilibres décrits ci-dessous :

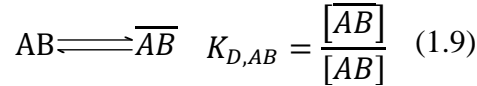
- Partage de l'agent solvatant entre la phase aqueuse et la phase organique décrit par la constante de partage $K_{D,B}$:



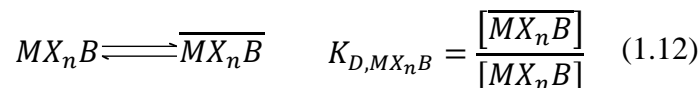
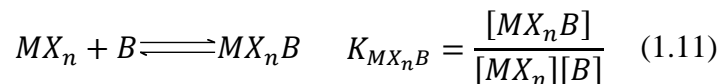
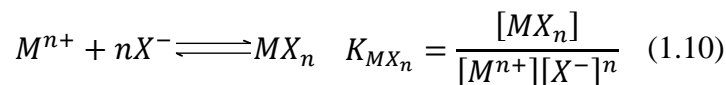
- Formation d'une espèce neutre avec le soluté et l'agent solvatant :



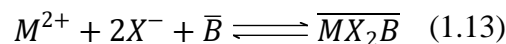
- Distribution de l'espèce formée précédemment entre la phase organique et la phase aqueuse :



Si l'espèce à extraire n'est pas électriquement neutre, une autre espèce de charge opposée doit être co-extraite. Dans le cas de l'ion métallique M^{n+} , un contre-ion X^- doit être co-extrait pour former un complexe neutre MX_n qui peut alors être solvaté et transféré dans la phase organique par l'extractant B :



L'équilibre de solvation d'un métal M^{2+} par un agent solvant B s'exprime ainsi :



avec la constante d'équilibre K_{ex} définie par :

$$K_{ex} = \frac{[\overline{MX_2B}]}{[M^{2+}][X^-]^2[\overline{B}]} \quad (1.14)$$

et le coefficient de distribution :

$$\log(D) = \log(K_{ex}) + 2\log([X^-]) + \log([\overline{B}]) \quad (1.15)$$

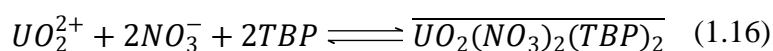
Ainsi l'extraction des métaux par des agents solvants ne dépend pas du pH du milieu. Le coefficient de distribution dépend par contre de la concentration en agent solvant B et de la concentration en contre-ion X^- comme le montre l'équation précédente.

Quelques agents solvants utilisés en extraction liquide-liquide sont rassemblés dans le Tableau I-2.

Tableau I-2. Principaux agents solvatants commerciaux utilisés en hydrométallurgie.

Nom commercial	Nom chimique	Structure chimique	Métaux cibles	Références
AGENTS SOLVATANTS				
TBP	Phosphate de tri-n-butyl	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{BuO}-\text{P}-\text{OBu} \\ \\ \text{OBu} \end{array}$	U en milieu HNO ₃ , Pt en milieu HCl, terres-rare	(Guigou 2004), (J. Y. Lee et al. 2010), (Valkov et al. 2014)
Cyanex®921 (TOPO)	Oxyde de trioctylphosphine	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}_8\text{H}_{17}-\text{P}-\text{C}_8\text{H}_{17} \\ \\ \text{C}_8\text{H}_{17} \end{array}$	U à partir de H ₃ PO ₄	(Girgin et al. 2002)
Cyanex®923	Mélange des oxydes de trioctylphosphine et trihexylphosphine	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}_1-\text{P}-\text{R}_2 \\ \\ \text{R}_3 \end{array}$	Acides organiques, U à partir de H ₃ PO ₄ , séparation de Nb et Tl	(Haesebroek 1990), (Singh et Mathur 2009), (Wisniewski et Pierzchalska 2005)

Un exemple typique est le TBP qui est utilisé pour l'extraction de l'uranium(VI) en milieu nitrique pour le retraitement des combustibles usés :

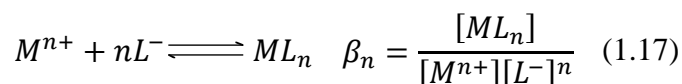


1.3.3.2 Echangeurs cationiques

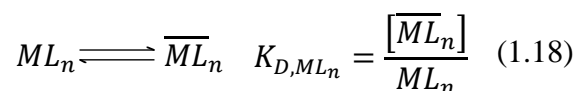
Les échangeurs cationiques sont des acides organiques qui sont capables d'échanger leur proton avec un cation métallique.

L'extraction des métaux de la phase organique vers la phase aqueuse fait intervenir les équilibres suivants :

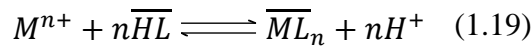
- Formation d'un complexe métal-extractant en phase aqueuse (L⁻ est la forme déprotonée de l'extractant solubilisé même faiblement dans la phase aqueuse) :



- Distribution du complexe formé précédemment entre la phase aqueuse et la phase organique :



Les deux étapes précédentes conduisent à l'équilibre global suivant :



L'équilibre (1.19) est décrit par la constante d'extraction K_{ex} définie par la relation :

$$K_{ex} = \frac{[\overline{ML}_n][H^+]^n}{[M^{n+}][\overline{HL}]^n} = \frac{D_M[H^+]^n}{[\overline{HL}]^n} \quad (1.20)$$

Il est alors possible d'écrire la relation ci-dessous entre le coefficient de distribution du métal D_M , le pH et la concentration en extractant à l'équilibre :

$$\log(D_M) = \log(K_{D,ML_n}) + n\log([\overline{HL}]) + npH \quad (1.21)$$

Cette équation montre que l'extraction sera favorisée en augmentant le pH et la concentration en extractant dans la phase organique à l'équilibre.

Le coefficient de distribution D_M est lié avec le rendement d'extraction ρ_M par :

$$\rho_M = \frac{D\vartheta}{1 + D\vartheta} \quad (1.22)$$

où ϑ correspond au rapport des volumes des phases aqueuse et organique.

Ainsi, l'équation (1.21) peut être ensuite décrite en fonction du rendement d'extraction ρ_M :

$$\log\left(\frac{\rho_M}{1 - \rho_M}\right) = \log(K_{D,ML_n}) + n\log([\overline{HL}]) + npH + \log(\vartheta) \quad (1.23)$$

Sachant que à $\log\left(\frac{\rho_M}{1 - \rho_M}\right) = 0$ à $pH_{1/2}^1$, on peut réécrire l'équation (1.23) comme suit :

$$\log\left(\frac{\rho_M}{1 - \rho_M}\right) = n(pH - pH_{1/2}) \quad (1.24)$$

On obtient alors facilement la relation suivante entre le rendement d'extraction, le $pH_{1/2}$ et le pH à l'équilibre :

$$\rho_M = \frac{1}{1 + 10^{\frac{n(pH_{1/2} - pH)}{2}}} \quad (1.25)$$

L'évolution du rendement d'extraction dépend donc du pH du milieu. La courbe représentant cette évolution s'appelle une isotherme d'extraction (Figure I-5).

¹ Le $pH_{1/2}$ représente le pH du milieu à l'équilibre pour lequel le rendement d'extraction est égal à 50%.

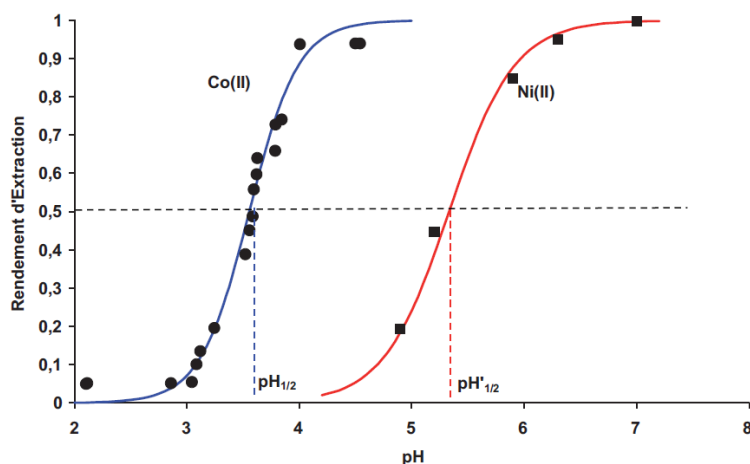


Figure I-5. Isothermes d'extraction du cobalt(II) (courbe bleue) et du nickel(II) (courbe rouge) en milieu chlorure. La courbe en pointillé représente les résultats expérimentaux et la courbe continue représente la courbe calculée avec l'équation (1.25) (Chagnes et Cote 2010).

Le Tableau I-3 réunit les principaux échangeurs cationiques utilisés en extraction liquide-liquide dans l'industrie hydrométallurgique.

Tableau I-3. Principaux extractants cationiques commerciaux utilisés en extraction liquide-liquide dans l'industrie hydrométallurgique.

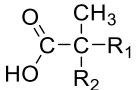
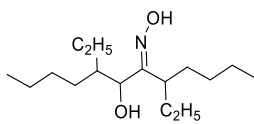
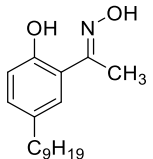
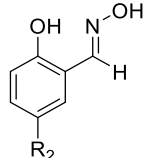
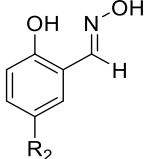
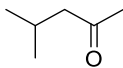
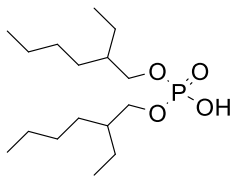
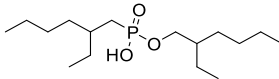
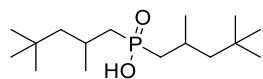
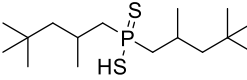
Nom commercial	Produit actif	Structure chimique	Métaux cibles	Références
ECHANGEURS CATIONIQUES				
Acides carboxyliques				
Versatic®10	Acide carboxylique tertiaire hautement ramifié		Cu et Ni, de terres rares	(Qiu et al. 2017), (Isogawa 2015)
α-Hydroxyoximes				
LIX®63	5,8-diethyl-7-hydroxydodecan-6-one oxime		Catalyseur dans l'extraction de Cu	(Zhu 2012)
β-Hydroxylaryloximes				
LIX 84I	Cétoxime		Cu et Ni à partir H ₂ SO ₄ dilué	(Reddy et Priya 2005)
LIX 860N-I; LIX 860-I	Aldoxime		Cu	(Lazarova et Lazarova 2007)

Tableau I-3. Suite

Nom commercial	Produit actif	Structure chimique	Métaux cibles	Références
ACORGA®M5640, M5774, M5970, M5850, M5050, NR10, NR20	Aldoxime avec modificateur ²		Cu	(Agarwal et al. 2010)
Cétones				
MIBK	Méthyl <i>iso</i> -butylcétone		Au, Nb/Ta, Zr/Hf	(Ichinose 1971), (Turkowska 2016)
Acides organophosphorés				
BAYSOLVEX® D2EHPA	Acide bis(2-ethylhexyl) phosphorique		U, Zn, Fe, Ca, Co, Mo	(Ali et al. 2012), (Pereira 2007), (Jin et al. 2014), (Bukowsky et al. 1992), (Hirai et al. 1995)
Ionquest®801, PC88A	Acide 2-ethylhexyl-2-ethylhexyl phosphonique		Co/Ni à partir de H ₂ SO ₄	(Panigrahi et al. 2009)
Cyanex® 272	Acide bis(2,4,4-triméthylpentyl) phosphinique		Co/Ni à partir des H ₂ SO ₄ et HCl	(Ghonem et al. 2015), (Sarangi et al. 1999)
Cyanex® 301	Acide bis(2,4,4-triméthylpentyl) dithiophosphinique		Séparation de Ni et Co de Mn et Mg	(Jakovljevic et al. 2004)
Cyanex®572	Mélange d'acides phosphinique et phosphonique	Mélange d'acides phosphinique et phosphonique	Séparation des terres rares	(Wang et al. 2017)

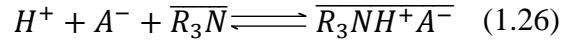
1.3.3.3 Echangeurs anioniques

Ce type d'extraction ne peut avoir lieu que dans des milieux dont la concentration en anion est suffisamment élevée ou lorsque les anions sont suffisamment complexants vis-à-vis du métal à extraire pour former des complexes métalliques anioniques (Rydberg 2004). L'exemple le

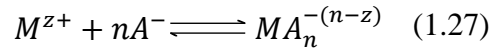
² Un ester d'un acide gras destiné à améliorer les conditions de désextraction.

plus courant est celui de l'extraction d'un métal (cobalt ou nickel) en milieu chlorhydrique par des amines primaires, secondaires, tertiaires ou quaternaires.

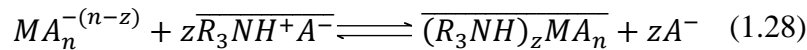
Dans le cas des amines primaires, secondaire ou tertiaires, l'amine doit être préalablement protonée par un acide minéral (Rydberg 2004) :



Une forte concentration en anions dans la phase aqueuse contenant le métal M^{z+} à extraire permet alors de former une espèce métallique chargée négativement :



Le sel d'ammonium quaternaire est ensuite capable d'échanger son anion A^- avec un ou plusieurs complexes $MA_n^{(z-n)}$ chargés négativement contenus dans la phase aqueuse :



La constante d'extraction associée à l'équilibre précédent s'écrit :

$$K_{ex} = \frac{[(\overline{R_3NH})_z\overline{MA_n}][A^-]^z}{[MA_n^{-(n-z)}][\overline{R_3NH^+A^-}]^z} = \frac{D_M[A^-]^z}{[\overline{R_3NH^+A^-}]^z} \quad ((1.29))$$

Il est alors possible d'écrire une relation entre le coefficient de distribution du métal D_M , la concentration des anions A^- et la concentration en extractant à l'équilibre :

$$\log(D_M) = \log(K_{ex}) + z\log([\overline{R_3NH^+A^-}]) - z\log[A^-] \quad (1.30)$$

Cette équation montre que l'extraction des métaux par les amines ne dépend pas du pH tant que la phase aqueuse est suffisamment acide pour protoner l'amine mais qu'elle dépend de la concentration en anion dans la phase aqueuse. Une concentration élevée en anion A^- va diminuer l'efficacité de l'extraction du fait d'une compétition entre l'espèce métallique à extraire et l'anion. Cependant, la concentration en A^- doit être suffisante pour former des complexes métalliques anioniques extractibles.

Tableau I-4. Principaux extractants anioniques commerciaux.

Nom commercial	Produit actif	Structure chimique	Métaux cibles	Références
ECHANGEURS ANIONIQUES				
Amines quaternaires				
Aliquat®336	Mélange de chlorure d'ammonium de tri- <i>n</i> -octyl et tri- <i>n</i> -decyl methyl	$C_8H_{17} \overset{Cl^-}{\underset{CH_3}{\overset{+}{N}}} C_8H_{17}$	Cd, Co, Mo, Pt, terres rares	(Banda 2013), (Wassink 2000), (Nguyen et al. 2015), (Xie et al. 2014b)

Tableau I-4. Suite

Nom commercial	Produit actif	Structure chimique	Métaux cibles	Références
Amines tertiaires				
Alamine®336	Tri- <i>n</i> -octyl/ <i>n</i> -décylamine	$\begin{array}{c} \text{C}_8\text{H}_{17} \\ \\ \text{N} \\ / \quad \backslash \\ \text{C}_8\text{H}_{17} \quad \text{C}_8\text{H}_{17} \end{array}$	Au, Mo, U	(Li et al. 2012), (Lee et al. 2010), (Avelar et al. 2017)
Alamine®304	Tri- <i>n</i> -dodécylamine	$\begin{array}{c} \text{C}_{12}\text{H}_{25} - \text{N} - \text{C}_{12}\text{H}_{25} \\ \\ \text{C}_{12}\text{H}_{25} \end{array}$	Mo	(Valverde 2008)

1.3.4 Mélanges synergiques/antagonistes

Un effet synergique ou antagoniste conduisant à l'exaltation ou à la chute du rendement d'extraction peut avoir lieu lorsque deux extractants sont mélangés dans un diluant. Les phénomènes de synergie ou d'antagonisme sont évalués par le coefficient de synergie SC défini ci-dessous (Siekierski et Taube 1961) :

$$SC = \log \frac{D_{12}}{D_1 + D_2} \quad (1.31)$$

où D_1 représente le coefficient de distribution de l'espèce extraite par l'extractant 1 ; D_2 représente le coefficient de distribution de l'espèce extraite par l'extractant 2 ; D_{12} représente le coefficient de distribution de l'espèce extraite par le mélange d'extractants 1 et 2, toutes conditions égales par ailleurs.

Une valeur de SC positive est caractéristique d'un phénomène de synergie tandis qu'une valeur négative indique la présence d'un phénomène d'antagonisme.

L'antagonisme a pour origine des interactions fortes entre les deux types de molécules extractantes constituant le solvant d'extraction. Les fortes interactions entre les molécules extractantes se font alors au détriment des interactions entre les molécules extractantes et les espèces métalliques. Ainsi, le rendement d'extraction des métaux par des mélanges conduisant à un phénomène antagoniste est inférieur à celui obtenu avec chaque extractant pris séparément.

L'effet antagoniste peut néanmoins être exploité dans certains cas. Par exemple, il est connu que l'acide bis(2,4,4-triméthylpentyl)dithiophosphinique (Cyanex® 301) extrait le cuivre avec une telle efficacité qu'il est ensuite extrêmement difficile de désextraire ce dernier, même dans des conditions extrêmes (Sole 1995). En revanche, lorsqu'un mélange de Cyanex® 301 et d'Aliquat®336 est utilisé, l'extraction du cuivre est un peu moins efficace mais la dés extraction devient possible dans des conditions relativement douces (Tait 1992).

Au contraire, le phénomène de synergie exalte l'extraction en augmentant l'affinité du solvant d'extraction pour une espèce métallique donnée (Choppin et al., 2000). Les mélanges

synergiques sont généralement constitués d'un échangeur cationique ou anionique et d'un agent solvatant. L'échangeur cationique ou anionique extrait l'espèce métallique en éliminant partiellement les molécules d'eau formant la couche de solvation de l'espèce métallique. L'agent solvatant élimine à son tour une partie des molécules d'eau restantes dans la couche de solvation, ce qui augmente l'hydrophobicité de l'espèce métallique et favorise ainsi son extraction dans la phase organique.

Cette synergie permet dans certains cas de séparer les métaux aux propriétés physico-chimiques similaires dans le mélange. Par exemple, l'acide bis-(2-ethylhexyl)-phosphorique (D2EHPA) est un échangeur cationique dont la sélectivité vis-à-vis du cobalt(II) et du nickel(II) est relativement faible. Cette sélectivité peut être améliorée en ajoutant l'hydroxyaryaldoxime LIX 860 qui conduit à un effet synergique pour le cobalt(II) uniquement (Elizalde et al., 2013).

2. Extraction du cobalt(II), du nickel(II) et du manganèse(II) par voie hydrométallurgique

Les principales ressources naturelles terrestres de nickel sont des minerais de linnéite, de latérite et de sulfure tandis que le cobalt est principalement extrait de la linnéite et de la cobaltine (Planetoscope-2017). Le manganèse se trouve quant à lui dans les roches de pyrolusite, de haussmannite et de braunite (Baba et al. 2014). La pyrométallurgie reste actuellement le moyen principal de récupération de ces trois métaux en plus de leur récupération comme produit secondaire dans les minerais de cuivre. Néanmoins, les minerais de latérite qui contiennent à la fois du nickel, du cobalt et d'autres métaux d'intérêt économique sont de plus en plus traités par des méthodes hydrométallurgiques ou des méthodes combinant à la fois de la pyrométallurgie et de l'hydrométallurgie (Sole et Cole 2002). La pyrométallurgie est de plus en plus délaissée pour l'hydrométallurgie car l'impact environnemental des procédés pyrométallurgiques est plus élevé et la pyrométallurgie n'est pas adaptée aux nouvelles ressources plus pauvres et polymétalliques.

Pour faire face à l'accroissement de la demande mondiale en cobalt, en nickel et en manganèse, d'autres ressources sont également susceptibles d'être exploitées dans un futur plus ou moins proche. A court terme, les batteries lithium-ion usagées apparaissent comme une ressource complémentaire en cobalt, en nickel et en manganèse, notamment avec l'émergence des véhicules électriques qui reposent actuellement sur des électrodes positives contenant ces matériaux comme $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$, LiMn_2O_4 , ou des technologies plus anciennes comme LiCoO_2 ou LiNiO_2 (Chagnes et Pospiech 2013). A plus long terme, les nodules marins sont également susceptibles d'approvisionner le marché en cobalt, en nickel et en manganèse (Senanayake 2011), (Sterk et Stein 2015).

Dans cette partie nous allons nous intéresser à trois types de ressources contenant du cobalt, du nickel et du manganèse : les latérites et les nodules marins qui sont des ressources

primaires, ainsi que les batteries lithium-ion usagées, ressources secondaires provenant du recyclage. Les méthodes hydrométallurgiques, impliquant notamment des étapes d'extraction liquide-liquide, sont adaptées pour traiter ce type de ressources. Nous avons donc choisi de présenter de manière non-exhaustive les procédés d'extraction liquide-liquide mis en œuvre pour récupérer le cobalt, le nickel et le manganèse en milieu chlorure. Ce type de milieu est en effet intéressant malgré son caractère corrosif car son pouvoir complexant lui permet de solubiliser certains minerais ou déchets plus facilement que l'acide sulfurique qui est davantage étudié dans la littérature.

2.1 Ressources de cobalt, de nickel et de manganèse

2.1.1 Minerais latéritiques

Les principales ressources naturelles de nickel et de cobalt sont des minerais de latérite et des minerais sulfurés dont les compositions typiques sont rapportées dans le Tableau I-5.

Tableau I-5. Concentrations typiques en nickel, en cobalt, en fer et en cuivre dans des minerais de latérite et de sulfure.

Minerai		Teneur, %				Références
		Ni	Co	Fe	Cu	
Latérite	Limonite	0,8-1,5	0,1-0,2	40-50	NC	(Paul 2009)
	Saprolite	1,8-3,0	0,02-1	10-25	NC	(Paul 2009)
Minerais de sulfure		1,5-3,0	0,05-0,1	NC	1-2	(Crundwell 2011)

Les latérites se trouvent principalement dans les régions tropicales et sont traitées en Indonésie, dans les Philippines et à Cuba. Les minerais sulfurés se trouvent majoritairement au Canada et en Sibérie du nord. En ce qui concerne le nickel, les ressources terrestres identifiées contenant en moyenne 1% de nickel ou plus proviennent à 70% des latérites et à 30% des minerais de sulfure. Ces minerais sont économiquement exploitables dès que les concentrations en cobalt et en nickel s'élèvent respectivement à 0,1 % et à 1,3 %.

Les minerais de latérite sont constitués d'une couche de limonite et d'une couche plus profonde de saprolite. En raison de leurs compositions et de leur minéralogie différente, il est nécessaire de mettre en œuvre différentes techniques d'extraction. La saprolite, qui a une teneur en fer relativement faible (<15%), est généralement traitée par voie pyrométallurgique tandis que les minerais de limonite caractérisés par une forte teneur en fer (>30%) et une faible teneur en nickel sont traités par voie hydrométallurgique (Crundwell 2011). Les procédés hydrométallurgiques sont encore en plein développement technologique afin d'améliorer leur efficacité et leur sélectivité, tout en minimisant les coûts et les impacts environnementaux (Jones 2010).

Quelques usines hydrométallurgiques de production de cobalt et de nickel à partir des minerais de latérite ont été construites dès les années 1960 afin de remplacer les procédés pyrométallurgiques comme ceux mis en œuvre dans l'usine de Moa Bay à Cuba (1959), de Coral Bay aux Philippines (2005) ou encore de Murrin-Murrin en Australie (1999). Il existe deux voies principales de traitements des latérites : le procédé Caron et le procédé PAL (lixiviation acide sous pression) (Dalvi 2004).

Le procédé Caron inclue des étapes de séchage, de broyage et de grillage avant de réaliser une opération de lixiviation avec du carbonate d'ammonium. Ce procédé est très coûteux car il consomme beaucoup d'énergie bien que le rendement d'extraction soit inférieur à celui obtenu avec le procédé PAL.

Le procédé PAL repose sur une lixiviation acide à température élevée (150-250 °C) sous une pression de 400 kPa. Dans ces conditions de température et de pression, le fer est éliminé sous forme d'hématite (Fe_2O_3) et de jarosite ($\text{KFe}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$).

Les procédés Murrin-Murrin, Bulong et Cawse reposent sur le procédé PAL. Dans le procédé Murrin-Murrin, le nickel, le cobalt, le cuivre et le zinc sont séparés des principales impuretés (manganèse, magnésium, calcium) qui sont alors précipitées sous forme de sulfure. Dans le procédé Cawse, le nickel et le cobalt sont séparés du manganèse, du magnésium et du calcium en réalisant une précipitation alcaline (Cheng et al. 2010).

Entre 1980 et 1995, plusieurs procédés de production de nickel utilisant la technologie d'extraction solvant ont vu le jour. Par exemple, l'usine de Queensland Nickel en Australie utilisait le LIX 84-I (cétoxime) en milieu ammoniacal après une étape d'oxydation du cobalt(II) en cobalt(III) pour séparer le nickel du cobalt (Sole et Cole 2002). La forte teneur en magnésie dans les minerais traités justifiait l'utilisation d'un milieu ammoniacal car ce type de milieu est plus adapté lorsque les minerais traités contiennent des quantités importantes de fer comme c'est le cas pour la limonite.

Les procédés Bulong, Cawse et Murrin-Murrin développés en 1998 pour traiter les minerais de latérites australiens mettent en œuvre une première étape de lixiviation à l'acide sulfurique sous pression (PAL) suivie par une étape de purification par extraction solvant (Sole et Cole 2002).

La combinaison de la lixiviation acide avec une étape d'extraction liquide en milieu ammoniacal est une spécificité du procédé Cawse. La lixiviation en milieu ammoniacal dans ce procédé permet d'atteindre une sélectivité élevée pour le nickel, le cobalt(II), le cuivre(II) et le zinc(II) vis-à-vis des impuretés comme le fer(III), le manganèse(II) et le magnésium(II) qui ne sont pas mis en solution. L'extraction sélective du nickel(II) en milieu ammoniacal est ensuite réalisée à l'aide de la cétoxime LiX® 84-I après une étape d'oxydation du cobalt(II) en cobalt(III) afin d'éviter sa co-extraction. Le cobalt peut ensuite être récupéré sous forme de sulfure par précipitation, à l'aide de sulfure d'ammonium ($(\text{NH}_4)_2\text{S}$).

Dans le procédé Bulong, le jus de lixiviation subit des étapes d'extraction successives sans traitement préalable : (i) extraction liquide-liquide sélective du nickel(II) en milieu sulfate par le Cyanex® 272, (ii) élimination des impuretés co-extraites avec le nickel(II) lors de l'étape d'extraction solvant précédente en réalisant une extraction liquide-liquide du nickel(II) en milieu ammoniacal à l'aide d'acide Versatic®10 (acide carboxylique), puis (iii) extraction liquide-liquide du zinc(II) par le D2EHPA en milieu ammoniacal. L'extraction directe du nickel(II), sans aucune étape de précipitation préalable, permet de diminuer les coûts de production en conservant un niveau de pureté des produits élevé (Donegan 2006). Le procédé Bulong a cessé son activité en 2003 en raison de difficultés financières (Donegan 2006) et le procédé Cawse a été arrêté pour des raisons techniques (Malhotra 2009).

Dans le procédé Murrin-Murrin, l'extraction liquide-liquide en milieu sulfate utilise un mélange de Cyanex® 272 de tri-*n*-butylphosphate (TBP) afin d'augmenter la pureté du nickel. Le zinc(II) et le cobalt(II) sont extraits sélectivement par rapport au nickel(II) en ajustant le pH à l'aide d'une solution ammoniacale. Bien que Murrin-Murrin ait connu des revers au démarrage, son impact relativement faible sur l'environnement est la raison pour laquelle le procédé est toujours en marche (Malhotra 2009).

En 2010, le procédé Goro a été construit en Nouvelle Calédonie pour le traitement des latérites. Il repose sur la technologie PAL (Figure I-6). Dans ce procédé, le minerai est lixivié en milieu sulfate sous haute pression à 270 °C et à 56 bars. La solution de lixiviation est ensuite partiellement neutralisée à l'aide carbonate de calcium (CaCO₃) afin de précipiter les principales impuretés (fer, aluminium, silicium et chrome). Le cuivre est ensuite éliminé sur une colonne contenant une résine échangeuse d'ions (diacétate d'imine). Le nickel(II), le zinc(II) et le cobalt(II) sont ensuite sélectivement extraits de la solution d'acide chlorhydrique par le Cyanex® 301 (acide bis-(2,4,4 triméthylpentyl) dithiophosphinique) à 55 °C de façon à éviter la co-extraction du calcium(II), du magnésium(II) et du manganèse(II). Une étape de dés extraction est ensuite réalisée en mettant en contact le solvant d'extraction chargé avec de l'acide chlorhydrique concentré. Le zinc(II) est alors éliminé de la solution de dés extraction en utilisant une résine échangeuse d'anion. La solution purifiée est soumise à une deuxième étape d'extraction liquide-liquide à l'aide d'Alamine® 336 pour séparer le nickel(II) et le cobalt(II). La solution de chlorure de nickel(II) produite est ensuite traitée par pyrohydrolyse afin de former une poudre d'oxyde de nickel. Le cobalt(II) est récupéré sous forme de carbonate de cobalt(II) par précipitation au carbonate de sodium (Crundwell 2011), (Sole et Cole 2002).

Le Cyanex® 301 est utilisé dans ce procédé car il permet d'extraire les métaux ciblés à des pH très bas tout en permettant d'atteindre une sélectivité élevée pour le cobalt(II), le nickel(II) et le zinc(II) vis-à-vis des impuretés comme le calcium(II), le magnésium(II) et le manganèse(II). Cependant, le Cyanex® 301 s'oxyde facilement en présence de traces de cuivre(II) et de fer(III), ce qui contribue à des pertes de solvant par dégradation et à une augmentation des coûts de fonctionnement du procédé (Sole et Cole 2002).

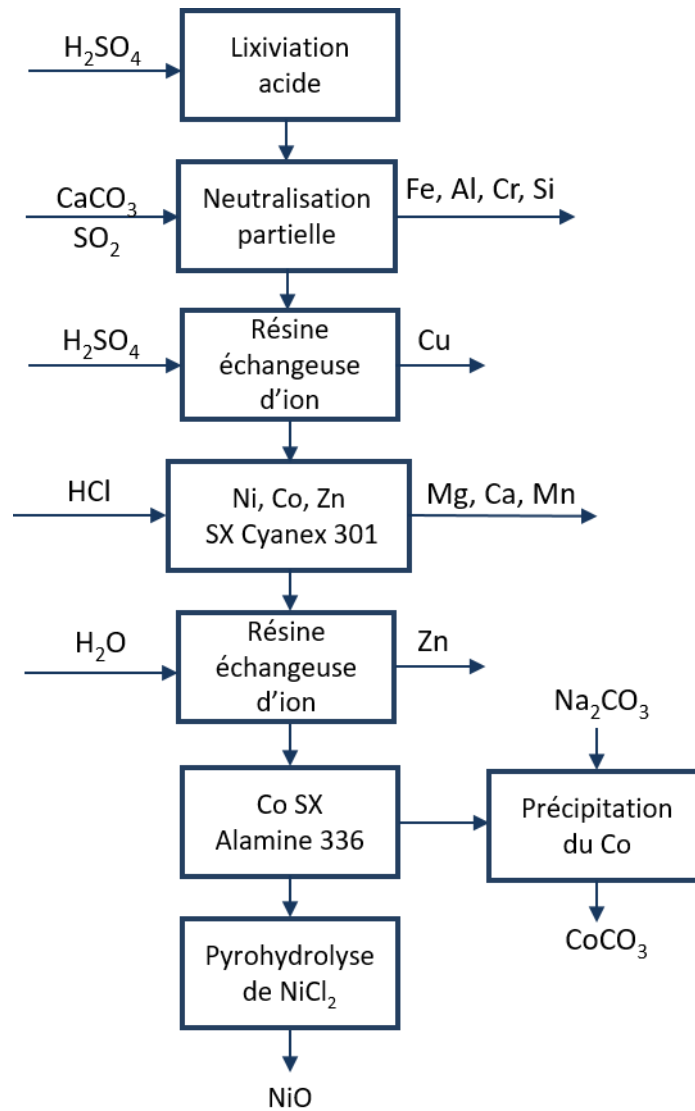


Figure I-6. Schéma simplifié du procédé Goro (Sole et Cole 2002).

2.1.2 Nodules marins et croutes polymétalliques

Les nodules de manganèse et les croutes polymétalliques sont deux ressources marines potentiellement intéressantes car elles contiennent du cobalt, du nickel et du manganèse. Les croutes polymétalliques se trouvent entre 800 et 2500 mètres au-dessous du niveau de la mer, dans l'océan pacifique central-équatorial et dans l'océan indien équatorial. Les nodules polymétalliques se trouvent majoritairement dans le bassin du Pérou et dans le nord de l'océan Indien à des profondeurs de l'ordre de 4000 mètres (Sterk et Stein 2015), (Senanayake 2011). Les nodules de manganèse sont les plus étudiés dans la littérature. Ils contiennent majoritairement du manganèse et du fer et en moindre quantité du nickel, du cuivre et du cobalt sous formes d'oxydes ou d'hydroxydes (Vu et al. 2005), (Manceau 2014). Le Tableau I-6 présente une composition typique de nodules marins :

Tableau I-6. Concentrations massiques typiques en cobalt, en nickel, en manganèse, en fer et en cuivre dans des nodules marins.

Localisation	Composition massique (%)					Références
	Fe	Mn	Cu	Ni	Co	
Océan Pacifique	22,8	16,6	0,2	0,35	0,44	(Sen 2010)
Océan Indien	6,3	20,1	0,9	0,99	0,1	(Acharya et al. 1999)
Bassin du Pérou	7,1	33,1	0,7	1,4	0,09	(Sen 2010)
Non précisé	4,1	27,1	1,2	1,2	0,13	(Vu et al. 2005)

Les teneurs en manganèse et en cuivre dans les nodules marins sont proches de celles des minerais latéritiques (Hein et al. 2013). Les nodules marins pourraient donc être une source de métaux intéressante à condition de réussir à exploiter les gisements à des coûts non prohibitifs malgré leur localisation à plusieurs milliers de mètres sous le niveau de la mer (Das et Anand 2017), (Senanayake 2011). Les nodules situés dans les océans Atlantique, Indien et Pacifique représenteraient environ 120 millions de tonnes de cobalt (Shedd 2017). D'importantes quantités de nickel et de manganèse se trouvent également dans ces nodules.

A titre d'exemple, la Figure I-7 montre un procédé de traitement des nodules marins développé à l'échelle pilote dans un laboratoire indien (Zhang et Cheng 2007).

Ce procédé repose sur une lixiviation réductrice en milieu ammoniacal permettant de mettre en solution le manganèse, le cuivre, le cobalt et le nickel contenus dans les nodules marins. Le manganèse est ensuite précipité sélectivement sous forme d'hydroxyde et de carbonate. Après une séparation solide/liquide, le jus de lixiviation exempt de manganèse subit une opération d'extraction liquide-liquide avec la LIX® 84-I dans le but d'extraire le cuivre(II) qui est ensuite réduit en cuivre métallique par électrolyse. Le cobalt(II) et le nickel(II) sont ensuite précipités à l'aide de sulfure de sodium. Le précipité est alors dissous dans de l'acide sulfurique sous air pour pouvoir ensuite extraire le cobalt(II) à l'aide de PC88A (aussi appelé Ionquest® 801). Le nickel(II) est extrait au cours d'une seconde opération d'extraction solvant à l'aide de D2EHPA. Le cobalt(II) et le nickel(II) sont ensuite électrodéposés sous forme métallique au cours de deux opérations distinctes d'électrolyse.

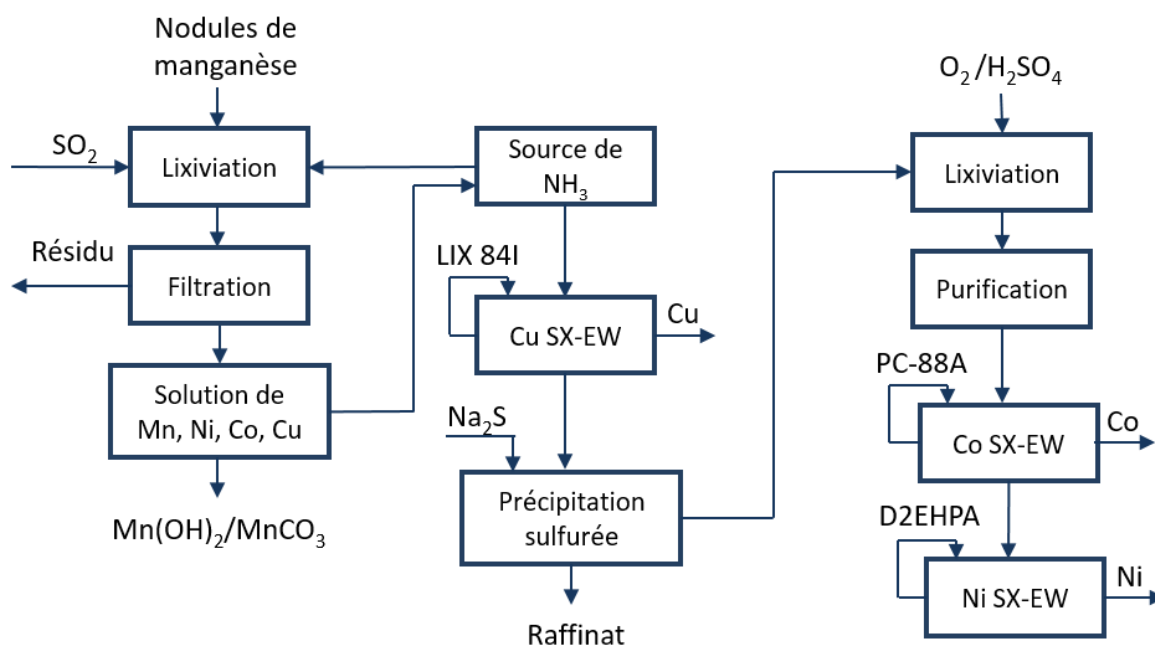


Figure I-7. Schéma simplifié d'un procédé développé pour le traitement hydrométallurgique de nodules marins (Zhang et Cheng 2007).

Deux procédés ont été brevetés en 1977 pour la valorisation des métaux contenus dans des nodules marins (Cardwell et Kane 1977), (Van Peteghem 1977). Le procédé développé par Cardwell et Kane (Cardwell et Kane 1977) repose sur une lixiviation en milieu chlorhydrique à 110 °C sous pression atmosphérique. Lors de cette étape de lixiviation, le Fe(III) précipite spontanément sous forme de Fe_2O_3 . Le cuivre(II) est ensuite extrait à pH 2,5 tandis que le nickel(II) et le cobalt(II) sont extraits respectivement à pH 3,5 et 4,2 par une α -hydroxyoxime. Le cuivre(II) contenu dans la solution de dés extraction d'acide chlorhydrique est purifié par l'électrolyse tandis que le manganèse(II) est précipité avec du sulfure d'hydrogène. Le nickel(II) et cobalt(II) précédemment extraits par extraction liquide-liquide sont des extraits avec de l'acide chlorhydrique. La solution de dés extraction est ensuite mise en contact avec un solvant contenant de la tri-*iso*-octylamine dilué dans un kérosène afin d'extraire sélectivement le cobalt(II). Après dés extraction du cobalt(II), une électrolyse est mise en œuvre pour produire du cobalt métallique. Le nickel(II) est également électrodéposé.

Dans le procédé développé par Van Peteghem (Van Peteghem 1977), les nodules marins sont lixiviés à 70 °C. Le fer(III) est extrait de la solution de lixiviation par le tri-*n*-butylphosphate tandis que le cuivre est précipité à pH 2,5 sous forme de CuS avec du sulfure d'hydrogène. La solution exempte de cuivre et de fer subit alors une étape de précipitation du nickel(II) et du cobalt(II) par du sulfure d'hydrogène à pH 4 contrôlé en ajoutant de l'oxyde de magnésium. Le précipité contenant le cobalt et le nickel est séparé de la phase liquide par filtration. Le manganèse(II) contenu dans la phase liquide est précipité sous forme d'oxyde de manganèse à pH 4 en présence de dichlore.

2.1.3 Déchets de batteries lithium-ion

Le marché des batteries lithium-ion a connu une ascension fulgurante depuis leur première mise sur le marché en 1991. D'abord utilisées dans les applications mobiles (téléphone, ordinateur), elles sont maintenant plébiscitées pour le véhicule électrique (Chagnes et Pospiech 2013), (Ordoñez 2016). Leur recyclage est donc un sujet d'actualité aussi bien pour la sauvegarde de l'environnement que pour la valorisation des métaux qu'elles contiennent.

Les technologies d'électrodes positives utilisées dans les batteries lithium-ion sont très variées et ont beaucoup évolué depuis la première batterie lithium-ion commercialisée par Sony en 1991. Parmi les électrodes positives sur le marché, LiCoO_2 (LCO), LiMn_2O_4 (LMO), $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ (NMC) et LiFePO_4 (LFP) sont actuellement les plus utilisées (Zou et al. 2013). Du fait de leur valeur sur le marché, il y a un réel intérêt économique à valoriser les métaux contenus dans les batteries lithium-ion usagées. La plupart des procédés visant à récupérer ces métaux sont basés sur la pyrométallurgie. Il apparaît important de récupérer efficacement tous les métaux contenus dans les électrodes positives et de réduire la consommation énergétique et les effluents générés au cours du procédé de recyclage. La voie hydrométallurgique est donc aujourd'hui favorisée par rapport à la voie pyrométallurgique (Chagnes et Swiatowska 2015).

La Figure I-8 montre les différentes étapes mises en œuvre dans un procédé de recyclage des batteries lithium-ion par voie hydrométallurgique.

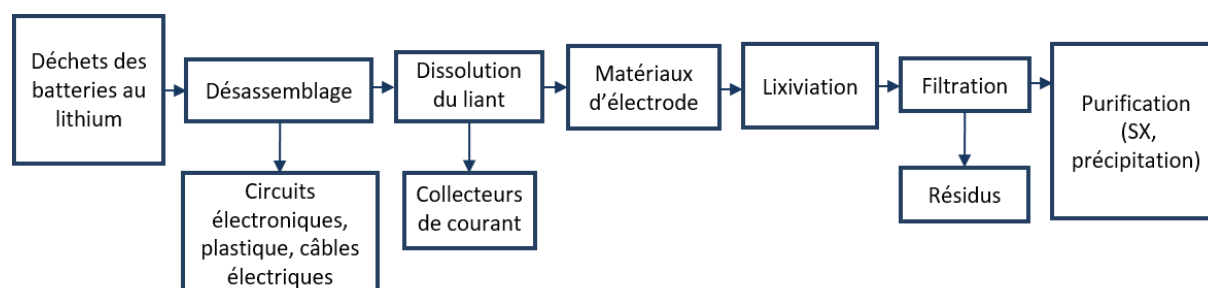


Figure I-8. Etapes impliquées dans un procédé hydrométallurgique dédié au recyclage des batteries lithium-ion.

Les batteries lithium-ion sont désassemblées après avoir subi une décharge profonde pour des raisons de sécurité. Les matériaux d'électrodes sont broyés puis lixiviés. Les métaux contenus dans le jus de lixiviation sont ensuite récupérés sélectivement par des étapes de précipitation, d'extraction liquide-liquide ou solide-liquide (Xu et al. 2008).

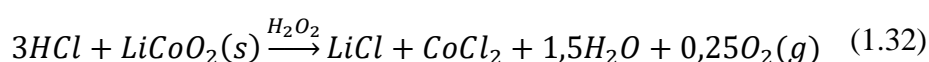
Le tableau ci-dessous montre les conditions expérimentales mises en œuvre pour la lixiviation d'électrodes positives de batteries lithium-ion :

Tableau I-7. Rendements de lixiviation du cobalt, nickel, manganèse, lithium, aluminium et cuivre contenus dans les électrodes positives des batteries lithium-ion (le cuivre et l'aluminium proviennent des collecteurs de courant utilisés dans les batteries lithium-ion).

Référence	Electrodes	Conditions de lixiviation	T, °C	Elément / Efficacité, %					
				Co	Ni	Mn	Li	Al	Cu
(Nan et al. 2006)	LiCoO ₂	H ₂ SO ₄ (3M) +3% m H ₂ O ₂	70	90	90	-	-	-	-
(Meshram 2015)	LiCoO ₂ , Li ₂ CoMn ₃ O ₈	H ₂ SO ₄ (1M)	95	66	96	50	93	-	-
(Tanong et al. 2016)	Mélanges de batteries*	H ₂ SO ₄ (2M)	20	50	67	30	23	-	-
(Granata et al. 2012)	Composition non indiquée	HCl (2M)	30	58	100	93	88	99	99
(Granata et al. 2012)	Composition non indiquée	HCl (1,5M)	90	100	100	100	99	100	100
(Granata et al. 2012)	Composition non indiquée	H ₂ SO ₄ (2M) +50% glucose	90	97	100	100	98	98	98
(He et al. 2017)	LiCoO ₂ , NCM	L-Acide tartrique(2M) +4% vol.H ₂ O ₂	70	99	99	99	99	-	-

* : mélanges de batteries alcalines, nickel-métal hydrure, nickel-cadmium, lithium-ion (voir article pour la composition exacte).

Une concentration en acide comprise entre 2 et 3 mol.L⁻¹ et une température de 70-90 °C avec un temps de contact d'une heure permet généralement de lixivier quantitativement les matériaux d'électrodes. L'acide chlorhydrique est plus efficace que l'acide sulfurique pour lixivier les électrodes positives des batteries lithium-ion car les ions chlorure sont plus complexant (Zeng 2014). La réaction de lixiviation de LiCoO₂ par un mélange d'acide chlorhydrique et de peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) s'écrit ainsi :



L'étape de lixiviation est généralement suivie par des étapes de précipitations sélectives (Nayl et al. 2014),(Wang et Wu 2009) ou des étapes de précipitations couplées à des étapes d'extractions liquide-liquide (Chen, Zhou, et al. 2015).

Un exemple d'un schéma de procédé développé à l'échelle du laboratoire mettant en œuvre des étapes de purification par précipitation et par extraction liquide-liquide est présenté dans la Figure I-9. Ce procédé met en œuvre une étape d'extraction liquide-liquide utilisant le Cyanex® 272 saponifié afin de récupérer le cobalt(II), le nickel(II), le manganèse(II) et le lithium(I) contenus dans la solution de lixiviation obtenue par attaque de l'électrode par l'acide sulfurique en présence de H₂O₂. Cette étape d'extraction liquide-liquide est ensuite suivie d'étapes de précipitations sélectives.

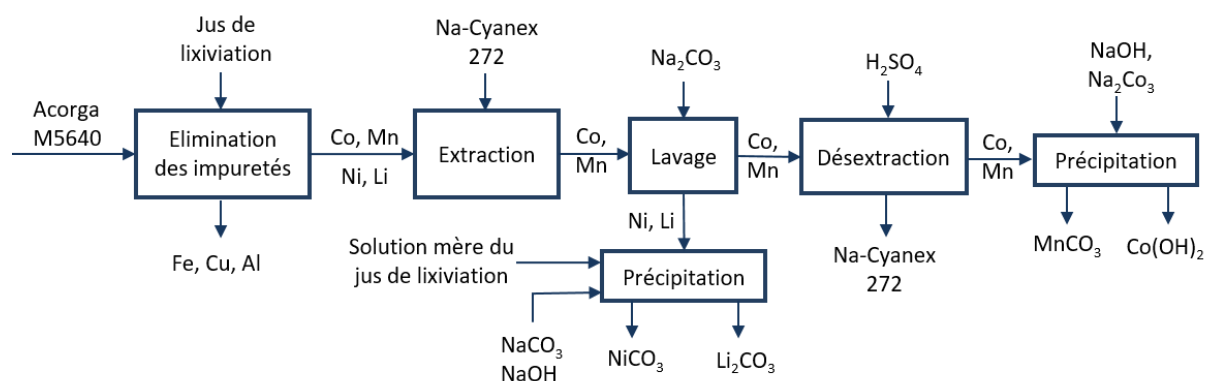


Figure I-9. Exemple d'un schéma de procédé pour la récupération des métaux contenus dans les batteries lithium-ion usagées (Nayl 2015).

Le fer, le cuivre et l'aluminium contenus en faibles concentrations dans la solution de lixiviation sont d'abord éliminés par extraction liquide-liquide à l'aide d'Acorga M5640 diluée dans du kérosène à pH 0-2. Le raffinat contient alors du cobalt(II), du nickel(II), du manganèse(II) et du lithium(I) à des concentrations égales à 32,7, 0,07, 18,6 et 2,26 g.L⁻¹. L'extraction peut aussi être effectuée à l'aide de Cyanex® 272 ayant été préalablement saponifié par de la soude comme le montre la Figure I-10.

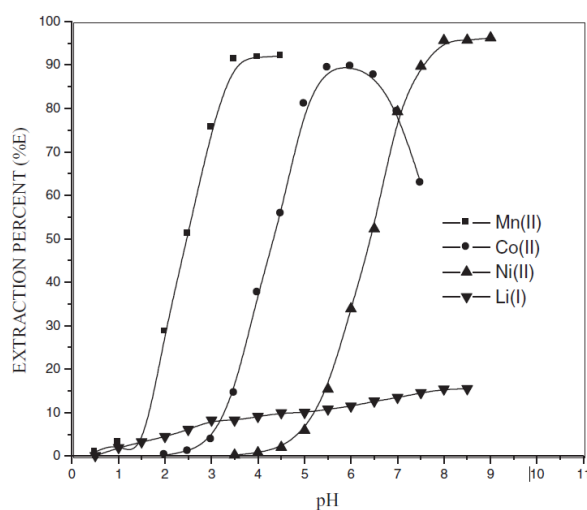


Figure I-10. Isothermes d'extraction du cobalt(II), du nickel(II), du manganèse(II) et du lithium(I) par le Cyanex® 272 (0,04 mol.L⁻¹) préalablement saponifié (Na-Cyanex® 272). Temps de contact = 10 min, T=25 °C, rapport des volumes des phases O/A=1.

L'extraction du manganèse(II), du cobalt(II) et du nickel(II) se fait respectivement à des valeurs de pH de 3,5, 5 et 8 tandis que l'extraction du lithium(I) varie très peu avec le pH. Les rendements d'extraction du cobalt(II), du nickel(II) et du manganèse(II) sont respectivement 89,3%, 95,6% et 91,2%.

Après l'étape d'extraction liquide-liquide, une solution de Na_2CO_3 à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ est utilisée afin d'éliminer le nickel(II) et le lithium(I) légèrement co-extraits dans la phase organique. Le nickel(II) et le lithium(I) contenus dans la solution de carbonate de sodium sont alors précipités respectivement à des pH égaux à 9 et 11-12. Une dés extraction de la phase organique chargée en cobalt(II) et en manganèse(II) provenant de l'étape d'extraction par l'Acorga M5640 est réalisée à l'aide d'acide sulfurique à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. Le manganèse(II) et le cobalt(II) sont séparés par précipitation en ajustant le pH de la solution à 7,5 pour le manganèse(II) et à 11 pour le cobalt (II). La pureté des sels récupérés est supérieure à 99%.

Bien que les extractants soient au cœur des procédés d'extraction liquide-liquide, peu de molécules existent sur le marché et l'optimisation des procédés est ainsi nécessaire pour pouvoir atteindre une efficacité et une sélectivité suffisante au détriment des coûts de production, en jouant notamment sur les paramètres opératoires ainsi que sur la multiplication des opérations unitaires. Afin de rendre les procédés plus efficaces et plus sélectifs, il apparaît nécessaire de développer de nouvelles molécules extractantes et/ou de s'assurer d'un fonctionnement optimal des procédés. Pour cela, une connaissance fine de la physico-chimie impliquée dans les procédés d'extraction liquide-liquide est nécessaire. La partie qui suit présente les principaux agents d'extraction utilisés dans les procédés d'extraction liquide-liquide pour la récupération du cobalt(II), du nickel(II) et du manganèse(II).

3. Etude de physico-chimie de l'extraction du cobalt(II), du nickel(II) et du manganèse(II)

3.1 Extraction liquide-liquide du cobalt(II) et du nickel(II)

Le cobalt et le nickel ont des propriétés chimiques et physiques très voisines qui les rendent difficilement séparables. La séparation de ces deux espèces métalliques en solution a finalement été rendue possible grâce au développement du Cyanex® 272. Cette molécule de la famille des acides phosphiniques est capable d'extraire le cobalt(II) et le nickel(II) à des valeurs de pH suffisamment différentes pour envisager de les séparer (Chagnes et Cote 2010). Bien que le Cyanex® 272 soit l'extractant le plus connu pour la séparation cobalt-nickel, d'autres molécules ont été étudiées dans la littérature et/ou utilisées à l'échelle industrielle. Parmi ces molécules, on peut citer les amines, les oximes, les acides carboxyliques et les cétones. Nous nous focaliserons davantage, dans la suite de cette partie, sur les propriétés d'extraction des acides organophosphorés, des oximes et des amines. Même si, l'acide carboxylique Versatic® 10 est un extractant intéressant notamment pour l'extraction simultanée du cobalt(II) et du nickel(II) sélectivement par rapport au magnésium(II) et au calcium(II) en milieu sulfate (Tsakiridis 2004), il a une solubilité relativement élevée dans les phases aqueuses et les pertes par solubilité engendrent des coûts de fonctionnement qui peuvent s'avérer élevés (Singh et al. 1999).

Le Tableau I-8 donne un aperçu des différentes familles d'extractants qui ont été étudiées dans le but d'extraire et de séparer le cobalt(II) et le nickel(II).

Tableau I-8. Molécules extractantes étudiées pour l'extraction liquide-liquide du cobalt(II) et du nickel(II). Les extractants marqués en rouge sont utilisés industriellement.

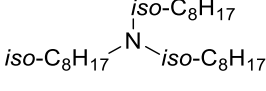
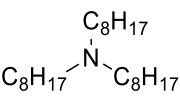
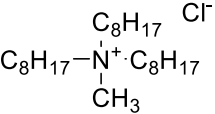
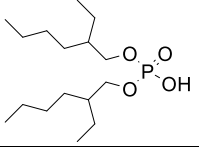
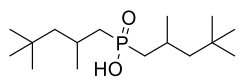
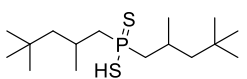
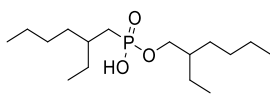
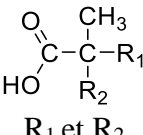
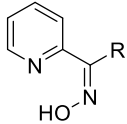
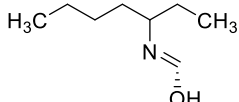
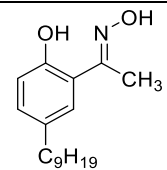
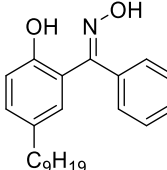
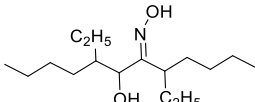
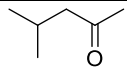
Famille	Nom	Structure chimique	Métal extrait/Milieu	Références
Amines	Alamine®308		Co(II) chlorure	(Banda, Sohn et Lee 2013)
	Alamine®336		Co(II) chlorure	(Sayar, Filiz, et Sayar 2009), (S. Biswas et Basu 1999)
	Aliquat®336		Co(II) sulfate	(Nayl 2010)
Acides organosphosphorés	D2EHPA		Co(II) sulfate ou chlorure	(Liu, Nam et Lee 2015), (Nadimi et al. 2014)
	Cyanex®272		Co(II), Ni(II) sulfate ou chlorure	(Ghonem et al. 2015), (Rickelton 1984)
	Cyanex®301		Co(II), Ni(II) sulfate ou chlorure	(Jakovljevic 2004), (R. Singh et al. 1999)
	Ionquest®801		Co(II), Ni(II) sulfate ou chlorure	(Lin et al. 2006), (Thakur 1998)
Acides carboxyliques	Versatic®10	 R ₁ et R ₂ représentent les chaînes alkyles	Co(II), Ni(II) sulfate ou chlorure	(Tsakiridis 2004)
Oximes	1-(2-pyridyl)tridecan-1-one oxime	 R=C ₁₀ H ₂₁ ; C ₁₂ H ₂₅ ; C ₁₄ H ₂₉	Co(II), Ni(II) sulfate ou chlorure	(Wieszczyk a et al. 2014), (Wieszczyk a et al. 2016)
	2-ethylhexanal oxime		Ni(II) chlorure	(Buch et al. 2001)

Tableau I-8. Suite

Hydroxyoximes	LIX®84-I		Ni(II) sulfate	(Tanaka 2010)
	LIX®65N		Ni(II) sulphate ou chlorure	(Akiba et Freiser 1982)
	LIX®63		Co(II), Ni(II) sulphate	(Chu Yong Cheng 2006b)
Cétones	MIBK		Ni(II) sulphate	(Ipinmoroti 1996)

Alamine®308 : tri-*iso*-octylamine ; Alamine®336 : mélange de tri-*n*-octylamine (composé majoritaire) et de *n*-décylamine ; Aliquat®336 : mélange de chlorure de tri-*n*-octylammonium (composé majoritaire) et de chlorure de tri-*n*-decylmethylammonium ; LIX®84-I : 2-hydroxy-5-nonylacetophenone oxime ; LIX®65N : 2-hydroxy-5-nonylbenzophenone oxime ; LIX®63 (5,8-diethyl-7-hydroxydodecan-6-one oxime) ; MIBK (méthylisobutylcétone).

Par la suite, nous allons détailler les propriétés d'extraction des acides organophosphorés, des oximes et des amines pour l'extraction du nickel(II), du cobalt(II) et du manganèse(II).

3.1.1 Acides organophosphorés

Les acides phosphoriques, phosphoniques et phosphiniques sont largement utilisés dans l'extraction du cobalt(II) et du nickel(II) car ce sont des molécules très stables chimiquement, qui conduisent à une sélectivité d'extraction généralement remarquable (Flett 2004).

Un des intérêts des acides organophosphorés par rapport aux amines provient de la sélectivité à l'extraction, qui peut plus aisément être atteinte en jouant sur le pH de la solution aqueuse en contact avec le solvant d'extraction. La sélectivité à l'extraction avec les amines nécessite quant à elle de jouer sur la concentration en anions dans la solution d'alimentation comme l'illustre la Figure I-11.

Dans le cas du D2EHPA, il est possible d'extraire facilement le zinc(II), le calcium(II) et le manganèse(II) à pH 3 sans co-extraire le cobalt(II) et le nickel(II) (Figure I-11). Il est donc possible d'envisager une séparation zinc-calcium-manganèse par rapport au cobalt et au nickel. Par contre, le D2EHPA ne permet pas de séparer facilement le cobalt(II) et le nickel(II).

Dans le cas de l'Alamine® 336, la séparation du cobalt(II) et du nickel(II) peut facilement être réalisée en jouant sur la concentration en ions chlorure dans la solution d'alimentation. En

revanche, cet extractant n'a pas de sélectivité vis-à-vis du manganèse(II), du fer(II), du fer(III) et du cuivre(II).

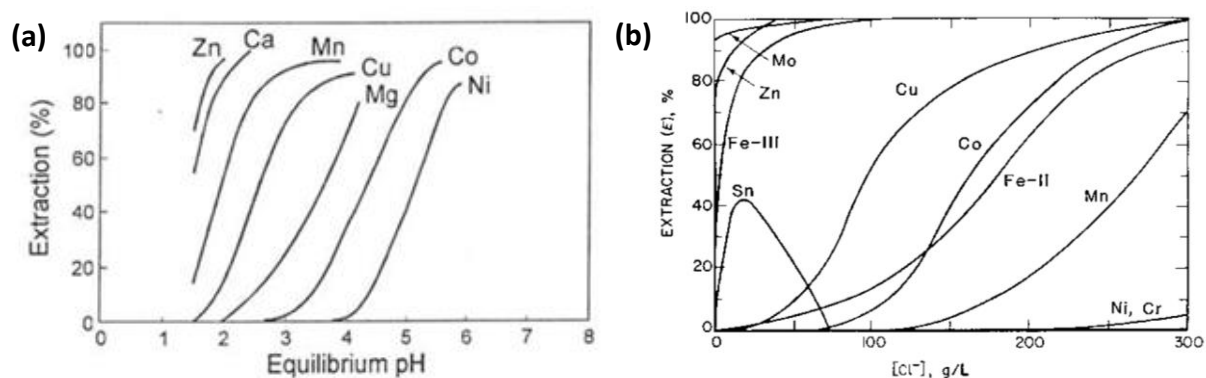


Figure I-11. Extraction de métaux par (a) du D2EHPA en fonction du pH en milieu sulfate (Sole et Cole 2002) et (b) de l'Alamine® 336 en fonction de la concentration en chlorure dans la phase aqueuse à 40 °C et pH=2 (Rydberg 2004).

La sélectivité peut également être atteinte en jouant sur le diluant du solvant d'extraction. Les propriétés du diluant comme le moment dipolaire, la solubilité et la constante diélectrique ont une influence sur l'extraction des métaux. Par exemple, les propriétés favorisant les interactions entre l'agent d'extraction et le diluant ou entre les molécules extractantes entraînent évidemment une chute de l'efficacité du système pour extraire les métaux (Kuipa et Hughes 2002). En particulier, la nature aromatique ou aliphatique du diluant a une influence notable sur les valeurs de $pH_{1/2}$ comme le montre le Tableau I-9.

Tableau I-9. Effet du diluant sur le $pH_{1/2}$ de l'isotherme d'extraction du cobalt(II) et du nickel(II) à 20°C.

Extractant	Diluant	ϵ	$pH_{1/2}$		$\Delta pH_{1/2}$
			Co	Ni	
D2EHPA	Xylène	2,57	3,68	4,11	0,43
	Heptane	1,90	3,47	3,68	0,21
Ionquest® 801	Xylène	2,57	3,90	5,12	1,22
	Heptane	1,90	3,60	4,67	1,07

Guo-Xin et al. (2000) ont constaté que l'extraction du nickel(II) par le D2EHPA augmente lorsque le taux d'aromaticité du diluant diminue. Ce phénomène peut être expliqué par la tension interfaciale du solvant d'extraction, plus faible dans les diluants aromatiques que dans les diluants aliphatiques. De même, des diluants constitués d'alcanes ayant une masse molaire élevée ont tendance à augmenter le caractère tensioactif du D2EHPA (Szymanowski et al. (1997)).

Une relation entre la constante diélectrique et le rendement d'extraction a été établie pour tous les systèmes d'extractants contenant des acides organophosphorés, des oximes et des amines (Liu 2016). L'augmentation de la constante diélectrique favorise l'interaction entre l'extractant et le diluant, ce qui entraîne la diminution du rendement d'extraction (Kolařík 1968). Le travail de Komasa (1983) sur l'extraction du nickel par les oximes dans différents diluants confirme cette hypothèse (Figure I-12). Cependant, les constantes diélectriques des diluants utilisés dans les procédés industriels sont tous des kérosènes aliphatiques ou aromatiques dont les valeurs de constantes diélectriques varient peu. Usuellement, l'effet de la constante diélectrique du diluant sur les propriétés d'extraction des solvants d'extraction n'est donc pas mis à profit en industrie. Cependant, l'ajout d'un modificateur de phase comme le tridécanol va forcément modifier la polarité et la constante diélectrique du milieu avec comme effet des modifications des propriétés d'extraction.

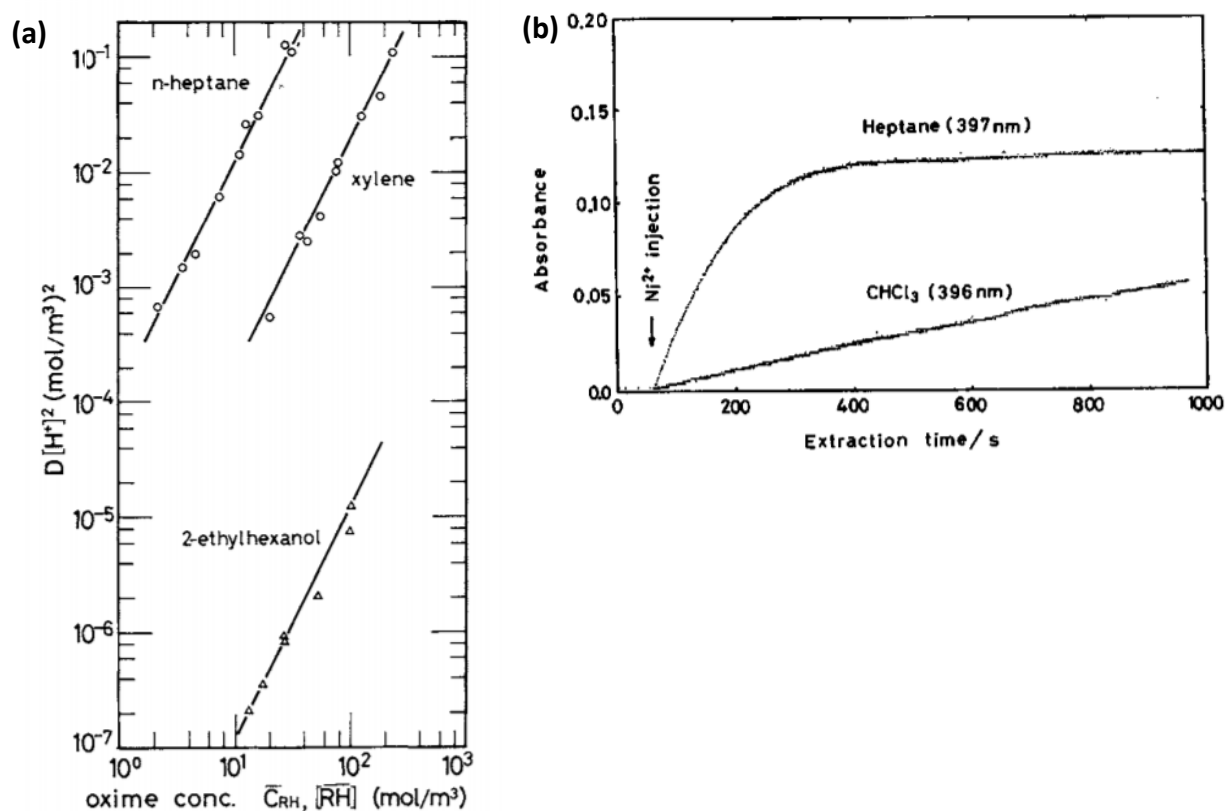
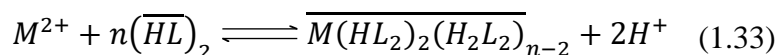


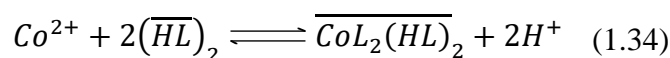
Figure I-12. Effet de la nature de diluant sur l'extraction de nickel(II) par l'oxime 2-hydroxy-5-nonylbenzophenone (a) (Komasawa 1983) et (b) (Watarai 1991).

L'influence du diluant mérite d'être étudiée de façon plus approfondie afin de pouvoir prendre en compte ses propriétés de solvation et les interactions intermoléculaire lors de l'extraction.

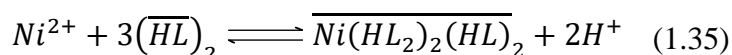
Selon les données de la littérature, indépendamment du milieu aqueux, le mécanisme général d'extraction d'un métal M^{2+} par les acides organophosphorés s'écrit ainsi (Komasawa, Otake, et Higaki 1981), (Danesi et al. 1985), (Torkaman et al. 2017) :



L'extraction du cobalt(II) se fait selon l'équilibre suivant (Buch 2001) :



et l'extraction du nickel(II) fait intervenir l'équilibre suivant:



Les complexes de nickel(II) et de cobalt(II) extraits en phase organique ont respectivement une structure octaédrique et tétraédrique. Preston a montré que suivant la concentration de l'extractant, trois types de complexes de nickel(II) peuvent être envisagés. Ainsi, l'extraction du nickel(II) par un acide organophosphoré HL lorsque le rapport des concentrations extractant/métal est élevée conduit à la formation du complexe $NiL_2(HL)_2(H_2L_2)_2$ tandis qu'un faible rapport extractant/métal favorise la formation du complexe $NiL_2(HL)_2(H_2O)_2$ (Preston 1982) :

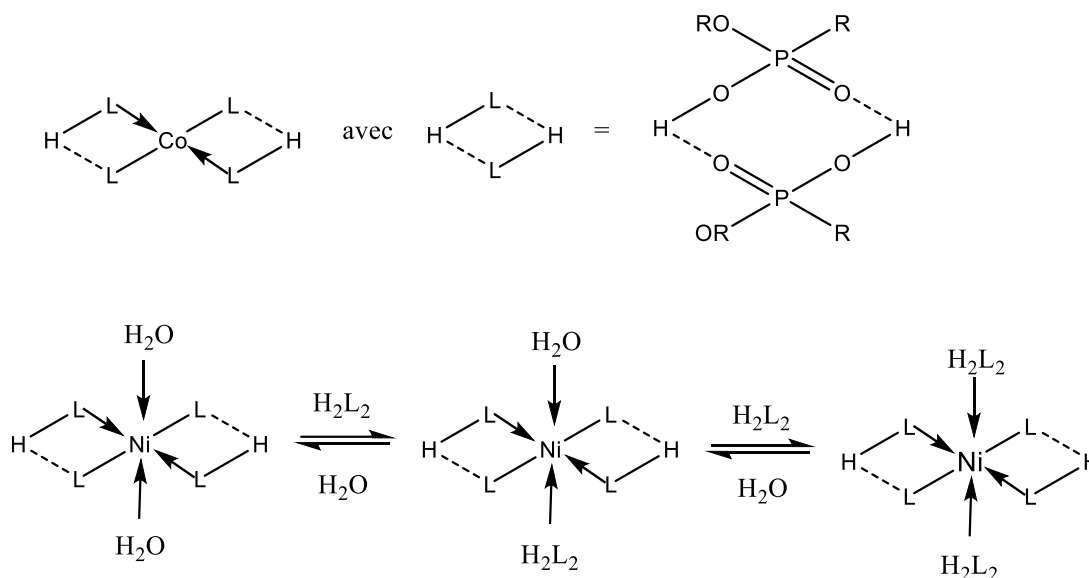


Figure I-13. Structures des complexes de cobalt(II) et de nickel(II) extraits par des acides organophosphorés.

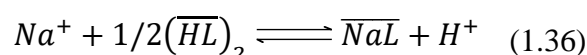
Indépendamment de l'acide organophosphoré, le cobalt(II) est toujours extrait à un pH plus bas que le nickel(II) ce qui signifie que le cobalt(II) est plus facilement extrait que le nickel(II). Cela s'explique par une différence significative de la coordination du cobalt(II) et du nickel(II) (Sole 1993). Les complexes de nickel(II) ont une structure octaédrique tandis que les complexes de cobalt(II) sont extraits sous forme tétraédrique. Le complexe de nickel(II) est quant à lui plus hydrophile, puisque plusieurs molécules d'eau entourent le cation Ni^{2+} pour conserver la structure octaédrique (Sole 1993).

Le complexe de nickel(II) extrait dans un solvant d'extraction fortement concentré en extractant existe sous la forme $NiL_2(HL)_2(H_2L_2)_2$ tandis que de faibles concentrations en extractant dans la phase organique favorisent la rétention des molécules d'eau dans la sphère de coordination du complexe et conduit à la formation du complexe octaédrique $NiL_2(HL)_2(H_2O)_2$ dans la phase organique (Preston 1982). Le Tableau I-10 rassemble les différents complexes de nickel(II) et de cobalt(II) formés lors du processus d'extraction liquide-liquide par des acides organophosphorés.

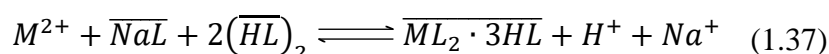
Tableau I-10. Nature des espèces extraites par les acides organophosphorés dans différents diluants.

Phase organique	[Extractant]/[Métal]	Complexe métallique extrait		Références
		Co	Ni	
Cyanex® 301	10	CoL ₂ (toluène)	NiL ₂ (toluène, nonane)	(Tait 1993), (R. Singh et al. 1999), (Pashkov et al. 2008)
D2EHPA	5	CoL ₂ (HL) ₂ (xylène)	NiL ₂ ·2(HL) ₂ (xylène)	(Preston 1982)
Cyanex® 272	5	CoL ₂ (HL) ₂ (xylène, toluène, hexane)	NiL ₂ ·2(HL) ₂ (xylène, hexane)	(Preston 1982), (Tait 1993), (Sole et Hiskey 1992)
Ionquest® 801	10	CoL ₂ (HL) ₂ (toluène)	NiL ₂ ·2(HL) ₂ (toluène)	(LUO et al. 2006)
60%Na-Cyanex 272 60%Na-Ionquest 801 60%Na-D2EHPA	3	CoL ₂ ·3HL (kérosène)	NiL ₂ ·3HL (kérosène)	(Sarangi 1999)

Les acides organophosphorés peuvent également être utilisés après une saponification partielle ou totale (généralement, des taux de saponification de 60% à 70% sont fixés). La réaction de saponification par de l'hydroxyde de sodium correspond en fait à la co-extraction du cation sodium :



L'équilibre suivant a été proposé pour décrire l'extraction de M^{2+} ($M=Ni(II)$ ou $Co(II)$) par du D2EHPA, du Cyanex® 272 ou du PC88A partiellement saponifiés (Sarangi et al., 1999) :



Les propriétés d'extraction des acides organophosphorés varient selon la nature de la phase aqueuse en contact avec le solvant d'extraction. Les données de la littérature obtenues dans des conditions expérimentales similaires ont été rassemblées dans le Tableau I-11. Celui-ci montre les changements de pH de demi-extraction ($\text{pH}_{1/2}$) observés lors de l'extraction du cobalt(II), du et nickel(II) par différents acides organophosphorés en fonction du milieu aqueux contenant initialement les métaux à extraire.

Tableau I-11. Influence du milieu aqueux sur le $\text{pH}_{1/2}$ de l'isotherme d'extraction du cobalt(II) et du nickel(II) par des acides organophosphorés (température : 25 °C ; diluant aliphatique).

Acide organophosphoré	pH _{1/2} de Cobalt		pH _{1/2} de Nickel		Références
	H ₂ SO ₄	HCl	H ₂ SO ₄	HCl	
Cyanex® 272	4,3	3,9	6,72	5,2	Rickelton et al. (1984)
Ionquest® 801	4,3	3,39	6,7	4,58	Park et al. (2006), Lin et al. (2006)
Cyanex® 301	0,45	0,45	1,05	1,05	Singh et al. (1999), Omelchuk et al. (2017)
D2EHPA	3,6	3,3	3,8	3,85	Chu Yong Cheng (2000), Omelchuk et al. (2017)

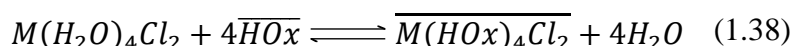
La nature du milieu aqueux n'a aucune influence sur le $\text{pH}_{1/2}$ de l'isotherme d'extraction du cobalt(II) et du nickel(II) par le D2EHPA ou par le Cyanex® 301 contrairement au Cyanex® 272 ou de Ionquest® 801. Une perte de la sélectivité importante est observée lorsque le Cyanex® 272 et l'Ionquest® 801 sont utilisés pour extraire le cobalt(II) et le nickel(II) contenus dans de l'acide chlorhydrique.

3.1.2 Oximes

La famille des oximes inclue les aldoximes, les cétoximes et les hydroxyoximes. Ces extractants peuvent être utilisés seuls ou en mélange avec des acides carboxyliques ou des acides organophosphorés (Van de Voorde et al. 2006), (Buch et al. 2002). Les aldoximes ont une cinétique rapide mais nécessitent une étape de régénération en raison de leur oxydation, contrairement aux cétoximes qui sont plus stables chimiquement (Singh et al. 1999). Les hydroxyoximes sont principalement utilisées pour l'extraction du cuivre(II) et du nickel(II) en milieu ammoniacal (Tanaka et Alam 2010).

L'extraction des métaux de transition par les oximes est essentiellement réalisée en milieu chlorure (Wieszczycka et al. 2014). Les ions chlorure jouent un rôle de ligand et permettent alors de former un complexe neutre extractible en milieu acide. Le milieu doit être suffisamment concentré en ions chlorure pour que l'extraction des métaux soit favorisée (à titre d'exemple, une concentration minimale en acide chlorhydrique de 1,5 mol.L⁻¹ est requise

pour l'extraction du nickel(II)). L'équilibre d'extraction du cobalt(II) et du nickel(II) en milieu chlorure est le suivant (Bogacki 1993), (Bezrukova et al. 1996) :



où M=Co(II) ou Ni(II) et HOx correspond à décanal et héptanal oximes.

Wieszczycka (2014) a étudié l'extraction du nickel(II) par les pyridylcétoximes en milieu sulfate et en milieu sulfate/chlorure. Ils ont constaté que le nickel(II) n'est pas extrait par les pyridylcétoximes en milieu sulfate. L'ajout de chlorure au milieu sulfate permet d'augmenter significativement le rendement d'extraction du nickel(II) grâce à un changement de spéciation en présence d'ions chlorure qui conduit à la formation de complexes neutres et cationiques de chlorure de nickel dans la phase aqueuse et sont extractibles. Ainsi, 75% de nickel(II) peut être extrait à partir d'une solution aqueuse constituée de 4,5 mol.L⁻¹ d'acide chlorhydrique et 0,5 mol.L⁻¹ d'acide sulfurique pour un pH à l'équilibre compris entre 5 et 5,5.

Les hydroxyoximes sont des échangeurs cationiques qui extraient généralement le cobalt(II) et le nickel(II) à des valeurs de pH supérieures à 5 en milieu chlorure (Buch et al. 2001) et à des valeurs de pH comprises entre 3 et 4 en milieu sulfate (Zhang et al. 1996).

L'équilibre suivant est généralement admis dans la littérature (Buch 2001) :



Cependant, la cinétique de cette réaction est très lente et peut atteindre 2 heures pour le nickel(II) (Buch 2001). Les hydroxyoximes seules sont utilisées plutôt pour l'extraction du cuivre(II) puisque la cinétique est plus rapide (autour de 20 min) et aussi parce que le cuivre(II) est extrait à des valeurs de pH relativement basses (pH=2-4) avec ces agents d'extraction (Van Der Zeeuw 1983).

Le mélange de l'hydroxyoxime LIX®63 avec l'acide Versatic® 10 permet d'obtenir un effet de synergie et, par conséquent, de diminuer le pH_{1/2} de l'isotherme d'extraction du cobalt(II) et du nickel(II) comme illustre la Figure I-14.

De plus, les hydroxyoximes deviennent plus stables en présence d'acide Versatic® 10, tandis que l'ajout de TBP améliore la cinétique d'extraction des métaux par ce mélange (Cheng 2006a), (Turner et Barnard 2012).

Cependant, l'utilisation industrielle de mélanges synergiques hydroxyoxime/acide carboxylique est limitée en raison de cinétiques d'extraction du nickel(II) trop lentes (Cheng et al. 2011).

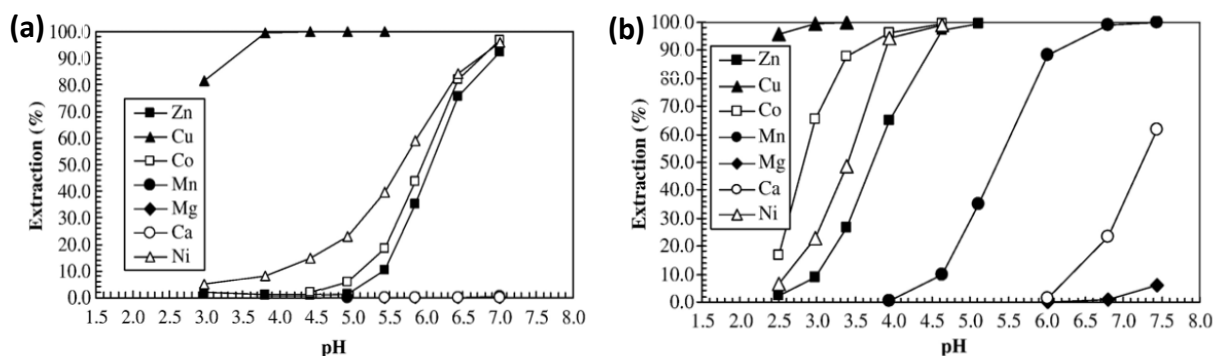
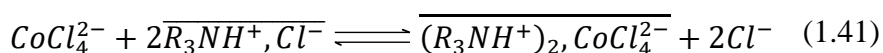
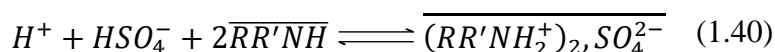


Figure I-14. Influence de la présence d'acide Versatic®10 sur le $pH_{1/2}$ de l'isotherme d'extraction du cobalt(II) et du nickel(II) en milieu sulfate à 40 °C : (a) extraction par LIX®63 (0,5M) seule et (b) extraction par un mélange de Versatic®10 (0,5 mol.L⁻¹) et de LIX®63 (0,35 mol.L⁻¹) (Chu Yong Cheng 2006a).

3.1.3 Amines

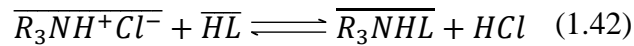
Les amines tertiaires sont largement utilisées dans l'extraction et la séparation du cobalt(II) et du nickel(II). Elles présentent une sélectivité élevée vis-à-vis du cobalt(II) par rapport au nickel(II) dans des solutions fortement concentrées en acide chlorhydrique (5-10 mol.L⁻¹) (Sayar 2009), (Eyupoglu et Kumbasar 2011). Par exemple, l'Alamine® 336 a été utilisée industriellement dans le procédé Falconbridge au Canada pour l'extraction du cobalt(II) en vue du raffinage de nickel à partir de matte de nickel contenant du cuivre et du fer (Thornhill et al. 1971), (Marcus 2001). L'utilisation des amines primaires, secondaires et tertiaires nécessite une étape de protonation pour qu'elles puissent jouer le rôle d'échangeur anionique (Cote 1998), (Liu et Lee 2016b) :



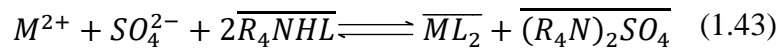
Les amines sont capables d'extraire sélectivement le cobalt(II) par rapport au nickel(II) en milieu chlorure, en prenant avantage de la différence de spéciation. Par exemple, le cobalt(II) existe majoritairement sous forme $CoCl_3^-$ et $CoCl_4^{2-}$ tandis que le nickel(II) se trouve principalement sous forme Ni^{2+} et $NiCl^+$ (Liu et Lee 2016b). En milieu sulfate, les facteurs de sélectivité et les rendements d'extraction du cobalt(II) et du nickel(II) sont plus faibles qu'en milieu chlorure, car ces deux métaux ont la même spéciation en milieu sulfate (Nayl 2010).

Des mélanges d'amines et d'acides organophosphorés ont été étudiés pour l'extraction du cobalt(II) et du nickel(II) en milieu chlorure (Jakovljevic 2004) ou en milieu sulfate (Tait 1992). Dans le cas d'un mélange d'une amine tertiaire R_3N et d'un acide organophosphoré

HL, les interactions intermoléculaires sont caractérisées par l'équilibre suivant (Syzova et al. 2004) :



Dans ces conditions, les amines tertiaires ou quaternaires peuvent extraire les métaux en jouant le rôle d'agents solvatants comme l'illustre l'équilibre suivant (Tait 1992), (Liu 2015) :



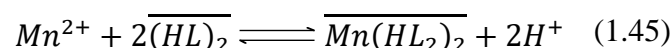
où $M^{2+} = Co(II)$ ou $Ni(II)$ et R_4NHL correspond à l'Aliquat® 336 associé à un acide organophosphoré.

L'interaction entre l'amine et l'acide organophosphoré doit être suffisamment forte pour que la réaction précédente d'extraction par solvation puisse avoir lieu. Par exemple l'Alamine® 336 en présence de D2EHPA conduit à une extraction solvatante tandis que l'Alamine® 336 en mélange avec le Cyanex® 272 extrait certains métaux par le biais de deux équilibres distincts mettant en jeu un équilibre d'échange anionique et un équilibre d'échange cationique (Liu 2015). Dans ce dernier cas, la présence de l'Alamine® 336 pourrait augmenter la basicité du Cyanex® 272 en favorisant le caractère labile du proton porté par l'acide organophosphoré, et ainsi modifier ses propriétés d'extraction.

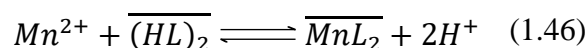
3.2 Extraction liquide-liquide du manganèse(II)

Il a été rapporté dans la littérature que les acides organophosphorés et les amines à longues chaînes alkyle ou bien leurs mélanges sont capables d'extraire le manganèse(II) (Batchu 2013), (Nayl 2014), (Filiz 2007). Devi et coll. (2000) ont étudié l'extraction du manganèse(II) en milieu sulfate par les acides organophosphorés saponifiés Na-Cyanex® 272, Na-D2EHPA et Na-Ionquest® 801. Tait (1992) a étudié le mélange Aliquat® 336 et Cyanex® 301 en vue d'extraire le manganèse en milieu sulfate. Batchu, Kim et Lee (2014) ont développé un modèle chimique décrivant l'extraction du manganèse(II) en milieu chlorure par le Cyanex® 272. Cheng (2006a) a utilisé un mélange synergique constitué de Versatic®10 et de LIX®63 en milieu sulfate.

Dans le cas de l'extraction du manganèse(II) par les acides organophosphorés, l'équilibre d'extraction suivant a été rapporté dans la littérature pour des rapports de concentrations Extractant/Métal élevés (Baba et al. 2014) :



Pour des rapports de concentration Extractant/Métal faibles, l'équilibre suivant prédomine :



A des rapports de concentrations Extractant/Métal intermédiaires, le manganèse(II) existe dans la phase organique sous forme $\overline{\text{Mn}(\text{HL}_2)_2}$ et $\overline{\text{MnL}_2}$.

Le complexe de manganèse a une coordination tétraédrique quel que soit le rapport de concentrations Extractant/Métal (Sole 1993). Le Tableau I-12 rassemble les différents complexes de manganèse(II) formés dans la phase organique lors de l'extraction liquide-liquide pour différents systèmes.

Tableau I-12. Nature des complexes de manganèse(II) formés dans le solvant d'extraction lors de l'extraction liquide-liquide du manganèse(II) par différents acides organophosphorés.

Extractant	D2EHPA	Cyanex® 272	Cyanex® 301	Ionquest® 801	60%Na- Extractant
Référence	(Tsai 2011), (Biswas et coll. 2000)	(Biswas et Rahman 2011)	(Shinde et Dhadke 1999)	(Thakur 1998)	(Nayl 2015)
Complexe métallique extrait	$\text{MnL}_2 \cdot (\text{HL})_2$ seul ou en mélange avec $\text{MnL}_2 \cdot (\text{HL})_3$ (kérosène)	MnL_2 (kérosène)	MnL_2 (toluène)	$\text{MnL}_2 \cdot (\text{HL})_2$ et MnL_2 (kérosène)	$\text{MnL}_2 \cdot 3\text{HL}$ (kérosène)

La Figure I-15 montre la spéciation du manganèse(II) extrait par les acides organophosphorés en fonction du rapport des concentrations Extractant/Métal ($[\text{HL}]/[\text{Mn}^{2+}]$) et du pH à l'équilibre :

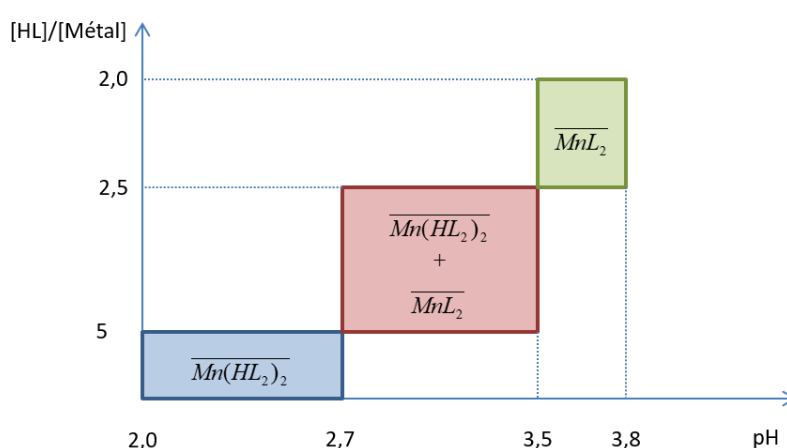


Figure I-15. Influence du rapport des concentrations Extractant/Métal et du pH d'équilibre sur la spéciation du manganèse(II) dans le solvant d'extraction (Thakur 1998).

Nayl et coll. (2014) ont étudié l'influence de la nature du diluant sur le rendement d'extraction du manganèse(II) en milieu sulfate par le Cyanex® 272 saponifié (Na-Cyanex® 272) (Tableau I-13). Il a constaté que certains diluants favorisent l'agrégation des agents d'extraction en affectant le processus d'échange cationique.

Tableau I-13. Influence de la nature de diluant sur l'extraction du manganèse(II) (Nayl et al.2014).

Diluant	Constante diélectrique	Rendement d'extraction, %
Kérosène	1,8	92
Hexane	1,88	50
Benzène	2,3	65
Toluène	2,38	57
Chloroforme	4,81	87

3.3 Séparation du cobalt(II), du nickel(II) et du manganèse(II)

La séparation du cobalt(II) et du nickel(II) est facilement réalisable, comme nous avons pu le voir précédemment (Swain et al. 2015). Par contre, la séparation du cobalt(II), du nickel(II) et du manganèse(II) par extraction liquide-liquide en un minimum d'étapes reste un défi à relever. Aujourd'hui, la valorisation du manganèse, considéré dans certains procédés comme une impureté est en effet essentielle dans un contexte où nous cherchons à valoriser le maximum de métaux dans les procédés de métallurgie extractive (Jones 2010).

Ainsi, plusieurs équipes se sont attachées à l'extraction liquide-liquide sélective du manganèse(II) en présence de cobalt(II) et de nickel(II). Cheng et coll. (2006a, 2010) ont étudié un mélange de Versatic®10 et de LIX 63 en milieu sulfate, alors que Hutton-Ashkeny et coll. (2015) et Zhu et coll. (2012) se sont respectivement intéressés aux milieux nitrate et chlorure. Le Cyanex® 301 a été quant à lui utilisé à l'échelle industrielle en milieu chlorure (Sole et Cole 2002) mais sa sélectivité pour extraire le manganèse(II) par rapport au cobalt(II) et au nickel (II) reste limitée.

Bien que le Cyanex® 301 soit peu sélectif, il a tendance à former des complexes plus stables que les autres acides organophosphorés grâce à la présence d'atomes de soufre dans la fonction complexante, connus pour avoir une forte affinité avec les métaux de transition 3d tels que le cobalt(II) et le nickel(II), d'après la théorie de Pearson (appelée aussi théorie HSAB pour « Hard-Soft-Acid-Base Theory ») (Sole et coll. 1992). Rickelton et al. (1990) ont montré que les rendements d'extraction du cobalt(II) et du nickel(II) suivaient l'ordre Cyanex® 272 ($pK_a = 6,37$) < Cyanex® 301 ($pK_a = 2,61$) et pouvaient être corrélés avec les valeurs de pK_a des acides organophosphorés. En particulier, plus le nombre d'atomes de

soufre dans l'extractant augmente, plus l'acidité augmente et meilleure est l'extraction du cobalt(II) et du nickel(II).

Il existe très peu de schémas de procédés envisageant la séparation du manganèse, du cobalt et du nickel. Dans le Tableau I-14 nous avons rassemblé les solvants d'extraction étudiés à ce jour en vue de récupérer le cobalt(II), le nickel(II) et le manganèse(II) à partir des minerais de latérites ou de batteries lithium-ion.

Tableau I-14. Extraction et séparation du cobalt(II), du nickel(II) et du manganèse(II) en milieu sulfate par divers systèmes d'extraction liquide-liquide.

Réf.	Extractant	[Extractant], (mol.L ⁻¹)	Métal	pH _{1/2}	Rdmt (%)	Pureté (%)	Conditions de désextraction
(Nayl, Hamed, et Rizk 2015)	Acorga M5640 ³ / Cyanex® 272	0,04 mol.L ⁻¹ Na-Cyanex 272 20% Acorga M5640	Mn	3,5	91,2	99	H ₂ SO ₄ (1 mol.L ⁻¹) pdt 10 min à 25°C
			Co	5,0	89,3	99	H ₂ SO ₄ (0,1 mol.L ⁻¹) pdt 10 min à 25°C
			Ni	8,0	95,6	94	Précipitation avec Na ₂ CO ₃
(Chen, Chen, et al. 2015)	Co- D2EHPA ⁴	-	Co	-	98,2	97,9	Précipitation avec solution ammoniacale d'oxalate
		-	Ni	-	98,7	97,8	Précipitation avec dimethylglyoxi me (0,05 mol.L ⁻¹) à 25°C
		15% vol.Co- D2EHPA	Mn	3,5	97	-	H ₂ SO ₄ (1 mol.L ⁻¹) à 25°C
(Mishra et al. 2016)	TOPS-99 ⁵ / Cyanex 272	0,0125 mol.L ⁻¹ NaCyanex 272	Co	6	93	-	H ₂ SO ₄ (20g/L)
		0,12 mol.L ⁻¹ NaTOPS-99	Ni	7	99	-	
		0,04 mol.L ⁻¹ NaTOPS-99	Mn	2,5	96	-	

³ L'aldoxime 5-nonylsalicyl modifié avec le TXIB (di-isobutyrate de 2,2,4-triméthyl-1,3-pentanediol).

⁴ L'extractant chargé en ions cobalt. Il est préparé par mise en contact de la phase aqueuse chargée en cobalt et de l'extractant dans un solvant à pH 5 pour atteindre son rendement d'extraction maximal.

⁵ Un équivalent de l'acide di-2-éthylhexyl phosphorique (de l'anglais Talcher Organo phosphorus solvent).

Le schéma de procédé proposé par Nayl et coll. (2015) est destiné à recycler des électrodes positives de batteries lithium-ion en opérant en milieu sulfate. Ce schéma a été décrit dans la partie concernant le recyclage des batteries lithium-ion. En utilisant deux étapes d'extraction liquide-liquide et deux étapes de précipitation, il permet de récupérer autour de 92% des métaux avec une pureté supérieure à 94%.

Le schéma de procédé proposé par Chen et coll. (2015) a quant à lui été développé pour traiter des latérites en milieu sulfate. Il permet de récupérer 97% des métaux en mettant en œuvre trois étapes de précipitations, suivies d'une étape d'extraction liquide-liquide. Le cobalt et le nickel produits par ce procédé ont une pureté de 98%.

Un schéma de procédé de récupération du cobalt(II), du nickel(II) et du manganèse(II) à partir d'une solution issue de la biolixiviation des latérites a été proposé par Mishra et coll. (2016). Les impuretés Fe(III), Al(II) et Cr(III) ont été précipitées à l'aide de carbonate de calcium en présence de 50% d'ammoniaque à un pH compris entre 4,4 à 5,4. Le zinc(II) et le manganèse(II) ont été sélectivement extraits sans co-extraction de cobalt(II) et de nickel(II) à l'aide de TOPS-99 à des valeurs de pH respectives de 1,5 et de 2,5. La dés-extraction a été réalisée à l'aide d'acide sulfurique à 15 g.L^{-1} . La solution contenant du cobalt(II) et du nickel(II) a été mise en contact avec du Cyanex® 272 à $0,005 \text{ mol.L}^{-1}$ préalablement saponifié afin d'extraire le cobalt(II) de la solution à pH 6. Le cobalt(II) a ensuite été dés-extrait avec de l'acide sulfurique à 1 g.L^{-1} . Le nickel(II) est par la suite extrait à pH 7 avec du TOPS-99 à $0,012 \text{ mol.L}^{-1}$ préalablement saponifié. La dés-extraction est réalisée avec de l'acide sulfurique à 20 g.L^{-1} . Le schéma de procédé est assez complexe à cause du nombre important d'étapes d'extraction liquide-liquide, de même qu'à cause de l'emploi de plusieurs solvants d'extraction, mais il permet de récupérer autour de 96% de nickel, de cobalt et de manganèse.

L'élaboration de nouveaux procédés et la recherche de nouveaux systèmes d'extraction pour une séparation simple du cobalt, du nickel et du manganèse semble donc nécessaire.

4. Conclusion

L'extraction liquide-liquide est une technologie mature et efficace ayant déjà été utilisée afin de traiter des ressources métalliques primaires et secondaires d'origines variées. La sélectivité des procédés d'extraction solvant repose notamment sur la nature des agents d'extraction utilisés et sur la façon dont le schéma de procédé est construit. La séparation du cobalt(II) et du nickel(II) est un des succès de l'extraction liquide-liquide. De nombreux procédés ont été imaginés pour traiter des ressources de plus en plus complexes comme les latérites, les nodules marins, les croûtes sous-marines polymétalliques ou encore les électrodes positives des batteries lithium-ion usagées. Tous ces procédés ne reposent pas uniquement sur un ou plusieurs atelier(s) d'extraction liquide-liquide mais sur une combinaison de cette technologie avec d'autres opérations unitaires comme la précipitation.

Le développement de procédés économiques, durables, efficaces et sélectifs est véritablement un des nouveaux enjeux du 21^{ème} siècle. En particulier, la réduction des coûts de réactifs et la diminution du nombre d'opérations unitaires est un moyen de minimiser les coûts d'un procédé. Jusqu'à présent, il n'existe pas de procédé utilisant uniquement l'extraction liquide-liquide pour récupérer du cobalt, du nickel et du manganèse contenus dans les ressources précédemment citées. Il y a donc un réel enjeu à identifier des extractants qui soient capables de séparer ces trois métaux. Il existe des extractants capables de séparer le cobalt du nickel mais aucune molécule extractante n'est actuellement capable de séparer le manganèse du cobalt et du nickel. La compréhension des relations entre la structure des extractants et leurs propriétés physico-chimiques est donc importante pour concevoir de nouveaux extractants efficaces et sélectifs. De même, la compréhension de la physico-chimie des procédés d'extraction liquide-liquide semble être la clé pour concevoir de nouveaux extractants ou pour optimiser les procédés d'extraction liquide-liquide à l'aide d'outils de modélisation reposant sur des modèles physico-chimiques.

Références

- Acharya, R, M. K Ghosh, S Anand, and R. P Das. 1999. "Leaching of Metals from Indian Ocean Nodules in SO₂-H₂O-H₂SO₄-(NH₄)₂SO₄ Medium." *Hydrometallurgy* 53 (2):169–75. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(99\)00040-7](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(99)00040-7).
- Agarwal, Shiva, Ana E. Ferreira, Sílvia M. C. Santos, M. Teresa A. Reis, M. Rosinda C. Ismael, M. Joana Neiva Correia, and Jorge M. R. Carvalho. 2010. "Separation and Recovery of Copper from Zinc Leach Liquor by Solvent Extraction Using Acorga M5640." *International Journal of Mineral Processing* 97 (1):85–91. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2010.08.009>.
- Akiba, Kenichi, and Henry Freiser. 1982. "The Role of the Solvent in Equilibrium and Kinetic Aspects of Metal Chelate Extractions." *Analytica Chimica Acta* 136 (Supplement C):329–37. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(01\)95393-0](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(01)95393-0).
- Ali, H.F., M.M. Ali, Mohamed Taha, and Ahmed Abdel-Magied. 2012. "Uranium Extraction Mechanism from Analytical Grade Phosphoric Acid Using D2EHPA and Synergistic D2EHPA-TOPO Mixture." In , 2:57–61.
- Avelar, E. C., C. L. G. Alvarenga, G. P. S. Resende, C. A. Morais, and M. B. Mansur. 2017. "Modeling of the Solvent Extraction Equilibrium of Uranium (vi) Sulfate with Alamine 336." *Brazilian Journal of Chemical Engineering* 34 (1):355–62. <https://doi.org/10.1590/0104-6632.20170341s20150301>.
- Baba, Alafara A., Lateef Ibrahim, Folahan A. Adekola, Rafiu B. Bale, Malay K. Ghosh, Abdul R. Sheik, Sangita R. Pradhan, Olushola S. Ayanda, and Ismail O. Folorunsho. 2014. "Hydrometallurgical Processing of Manganese Ores: A Review." *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering* 2 (3):230–47. <https://doi.org/10.4236/jmmce.2014.23028>.
- Banda, Raju, Seong Ho Sohn, and Man Seung Lee. 2013. "Solvent Extraction Separation of Mo and Co from Chloride Solution Containing Al." *Materials Transactions* 54 (1):61–65. <https://doi.org/10.2320/matertrans.M2012287>.
- Batchu, Nagaphani Kumar, Bo Eun Kim, and Man Seung Lee. 2014. "Chemical Model for Solvent Extraction Equilibrium of Mn(II) by Cyanex 272 from Chloride Solutions." *Korean Journal of Metals and Materials* 52 (6):445–50. <https://doi.org/10.3365/KJMM.2014.52.6.445>.
- Batchu, Nagaphani Kumar, Chong Ho Sonu, and Man Seung Lee. 2013. "Synergistic Solvent Extraction of manganese(II) with a Mixture of Cyanex 272 and Cyanex 301 from Chloride Solutions." *Hydrometallurgy* 140 (November):89–94. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2013.09.008>.
- Bezrukova, N. P., V. E. Taraban'ko, I. Ur Fleitlich, and G. V. Kolesnichenko. 1996. "The Influence of Solvent on the Extraction of Some Non-Ferrous Metals by Aliphatic Non-Chelating Aldoximes." *Solvent Extraction and Ion Exchange* 14 (6):1017–36. <https://doi.org/10.1080/07366299608918380>.
- Biegler, L. T., I. E. Grossmann, and A. W. Westerberg. 1997. "Systematic Methods for Chemical Process Design," December. <https://www.osti.gov/scitech/biblio/293030>.
- Biswas, R. K., M. A. Habib, and M. N. Islam. 2000. "Some Physicochemical Properties of (D2EHPA). 1. Distribution, Dimerization, and Acid Dissociation Constants of D2EHPA in a Kerosene/0.10 Kmol M⁻³ (Na⁺, H⁺)Cl⁻ System and the Extraction of Mn(II)." *Industrial & Engineering Chemistry Research* 39 (1):155–60. <https://doi.org/10.1021/ie9902535>.

- Biswas, R. K., and M.S. Rahman. 2011. "Solvent Extraction of Manganese from Sulphate-Acetato Medium with Cyanex 272." *Indian Journal of Chemical Technology*, 2011, sec. 18.
- Biswas, S., and S. Basu. 1999. "Synergistic Extraction of Cobalt (II) by Tri-Octylamine and Neutral Donors." *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 240 (1):387–390.
- Bogacki, Mariusz B., Gérard Cote, and Jan Szymanowski. 1993. "Modeling of Nickel Extraction with Decanal Oxime." *Separation Science and Technology* 28 (9):1783–88. <https://doi.org/10.1080/01496399308019042>.
- Buch, A. 2001. "Etude Thermodynamique et Cinétique de L'extraction Liquide-Liquide Du nickel(II) Par La 2-Ethylhexanal Oxime et D'acide Di-2-(Ethylhexyl)phosphorique."
- Buch, A., D. Pareau, M. Stambouli, and G. Durand. 2001. "Solvent Extraction of nickel(II) by 2-Ethylhexanal Oxime from Various Aqueous Solutions." *Solvent Extraction and Ion Exchange* 19 (2):277–99. <https://doi.org/10.1081/SEI-100102696>.
- Buch, A., M. Stambouli, D. Pareau, and G. Durand. 2002. "Solvent Extraction of nickel(II) by Mixture of 2-Ethylhexanal Oxime and bis(2-Ethylhexyl) Phosphoric Acid." *Solvent Extraction and Ion Exchange* 20 (1):49–66. <https://doi.org/10.1081/SEI-100108824>.
- Cardwell, P.H., and W. S. Kane. 1977. Method for separating metal constituents from ocean floor nodules. U.S. Patent No 4,042,664, filed 1977 1977, and issued 1977. <http://www.google.com/patents/US4042664>.
- Chagnes, Alexandre, and Gérard Cote. 2010. "Séparation du cobalt et du nickel à l'aide du Cyanex® 272 par extraction liquide-liquide." *L'Actualité chimique*, no. 346:29–34.
- Chagnes, Alexandre, and Beata Pospiech. 2013. "A Brief Review on Hydrometallurgical Technologies for Recycling Spent Lithium-Ion Batteries." *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 88 (7):1191–99. <https://doi.org/10.1002/jctb.4053>.
- Chagnes, Alexandre, and Jolanta Swiatowska, eds. 2015. *Lithium Process Chemistry: Resources, Extraction, Batteries, and Recycling*. Amsterdam Boston Heidelberg: Elsevier.
- Chen, Xiangping, Yongbin Chen, Tao Zhou, Depei Liu, Hang Hu, and Shaoyun Fan. 2015. "Hydrometallurgical Recovery of Metal Values from Sulfuric Acid Leaching Liquor of Spent Lithium-Ion Batteries." *Waste Management* 38 (April):349–56. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2014.12.023>.
- Chen, Xiangping, Tao Zhou, Jiangrong Kong, Huaxiong Fang, and Yongbin Chen. 2015. "Separation and Recovery of Metal Values from Leach Liquor of Waste Lithium Nickel Cobalt Manganese Oxide Based Cathodes." *Separation and Purification Technology* 141 (Supplement C):76–83. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2014.11.039>.
- Cheng, Chu Yong. 2000. "Purification of Synthetic Laterite Leach Solution by Solvent Extraction Using D2EHPA." *Hydrometallurgy* 56 (3):369–86. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(00\)00095-5](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(00)00095-5).
- . 2006a. "Solvent Extraction of Nickel and Cobalt with Synergistic Systems Consisting of Carboxylic Acid and Aliphatic Hydroxyoxime." *Hydrometallurgy* 84 (1–2):109–17. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2006.05.002>.
- . 2006b. "Solvent Extraction of Nickel and Cobalt with Synergistic Systems Consisting of Carboxylic Acid and Aliphatic Hydroxyoxime." *Hydrometallurgy* 84 (1):109–17. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2006.05.002>.
- Cheng, Chu Yong, Keith R. Barnard, Wensheng Zhang, and David J. Robinson. 2011. "Synergistic Solvent Extraction of Nickel and Cobalt: A Review of Recent Developments." *Solvent Extraction and Ion Exchange* 29 (5–6):719–54. <https://doi.org/10.1080/07366299.2011.595636>.
- Cheng, C.Y., G. Boddy, W. Zhang, M. Godfrey, D.J. Robinson, Y. Pranolo, Z. Zhu, and W. Wang. 2010. "Recovery of Nickel and Cobalt from Laterite Leach Solutions Using

- Direct Solvent Extraction: Part 1 — Selection of a Synergistic SX System.” *Hydrometallurgy* 104 (1):45–52. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2010.04.009>.
- Choppin, G. R., and A. Morgenstern. 2000. “Thermodynamics of solvent extraction.” *Solvent Extraction and Ion Exchange* 18 (6):1029–49. <https://doi.org/10.1080/07366290008934721>.
- Cote, G. 1998. “Extraction Liquide-Liquide - Présentation Générale.” *Techniques de l’ingénieur*.
- . 2003. “The Supramolecular Speciation: A Key for Improved Understanding and Modelling of Chemical Reactivity in Complex Systems.” *Radiochim. Acta* 91:639–643.
- . 2016. “Extraction Liquide-Liquide - Définition Du Procédé.” *Techniques de l’ingénieur*.
- Crundwell, F. K., ed. 2011. *Extractive Metallurgy of Nickel, Cobalt and Platinum-Group Materials*. Amsterdam ; Boston: Elsevier.
- Dalvi, A. D., W. G. Bacon, and R. C. Osborne. 2004. *Past and Future of Nickel Laterite Projects*. Edited by W. P. Imrie and D. M. Lane. Warrendale: Minerals, Metals & Materials Soc.
- Danesi, Pier R., L. Reichley-Yinger, G. Mason, L. Kaplan, E. P. Horwltz, and H. Diamond. 1985. “Selectivity-structure trends in the extraction of Co(II) and Ni(II) by dialkyl phosphoric, alkyl alkylphosphonic and dialkylphosphinic acids.” *Solvent Extraction and Ion Exchange* 3 (4):435–52. <https://doi.org/10.1080/07366298508918522>.
- Das, R. P., and S. Anand. 2017. “Metallurgical Processing of Polymetallic Ocean Nodules.” In *Deep-Sea Mining*, edited by Rahul Sharma, 365–94. Springer International Publishing. http://link.springer.com/accesdistant.upmc.fr/chapter/10.1007/978-3-319-52557-0_12.
- Devi, N. B., K. C. Nathsarma, and V. Chakravortty. 2000. “Separation of Divalent Manganese and Cobalt Ions from Sulphate Solutions Using Sodium Salts of D2EHPA, PC 88A and Cyanex 272.” *Hydrometallurgy* 54 (2–3):117–31. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(99\)00054-7](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(99)00054-7).
- Donegan, S. 2006. “Direct Solvent Extraction of Nickel at Bulong Operations.” *Minerals Engineering, Selected Papers from Processing of Nickel Ores and Concentrates ’05*, 19 (12):1234–45. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2006.03.003>.
- Elizalde, M., A. Ocio, F. Andrade, and B. Menoyo. 2013. “Synergistic Extraction of Cobalt(II) by Mixtures of Bis(2-Ethylhexyl)Phosphoric Acid and LIX 860.” *Solvent Extraction and Ion Exchange* 31 (3):269–80. <https://doi.org/10.1080/07366299.2012.757094>.
- Eyupoglu, Volkan, and Recep Kumbasar. 2011. “Separation of Co(II) from Zinc Plant Acidic Thiocyanate Leach Solutions Containing Co(II) and Ni(II) by Solvent Extraction Using Trioctylamine in Toluene.” *Solvent Extraction Research and Development* 18:37–53.
- Filiz, M. 2007. “Extraction of Mn(II) from Aqueous Hydrochloric Acid Solutions into Alamine 336–m-Xylene System.” *Hydrometallurgy* 87 (1–2):58–62. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2007.02.001>.
- Flett, Douglas S. 2004. “Cobalt-Nickel Separation in Hydrometallurgy: A Review.” *Chemistry for Sustainable Development* 12:81–91.
- Flett, D.S. 2004. “Cobalt-Nickel Separation in Hydrometallurgy: A Review.” *Chem. Sustain. Dev.* 12:81–91.
- Foust, A.S., L.A. Wenzel, L. Maus, and C.W. Clump. 2008. *Foust, A. S., Wenzel, L. A., Maus, L., Clump, C. W., & Andersen, L. B. (2008). Solvent Extraction*. Wiley. India.

- Gandhi, Mn, Nv Deorkar, and Sm Khopkar. 1993. "Solvent-Extraction Separation of Cobalt(ii) from Nickel and Other Metals with Cyanex-272." *Talanta* 40 (10):1535–39. [https://doi.org/10.1016/0039-9140\(93\)80365-X](https://doi.org/10.1016/0039-9140(93)80365-X).
- Ghonem, E. A., M. M. Hamed, Y. T. Mohamad, S. A. El-Reefy, M. Hegazy, and A. Abd El-Wahed. 2015. "Extraction of Cobalt (II) From Sulphate Medium and Possible Separation from Nickel (II)." *Arab Journal of Nuclear Sciences and Applications* 48 (3):17–21.
- Girgin, S., N. Acarkan, and A. Ali Sirkeci. 2002. "The uranium(VI) Extraction Mechanism of D2EHPA-TOPO from a Wet Process Phosphoric Acid." *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 251 (2):263–71. <https://doi.org/10.1023/A:1014816310718>.
- Granata, Giuseppe, Emanuela Moscardini, Francesca Pagnanelli, Franco Trabucco, and Luigi Toro. 2012. "Product Recovery from Li-Ion Battery Wastes Coming from an Industrial Pre-Treatment Plant: Lab Scale Tests and Process Simulations." *Journal of Power Sources* 206 (May):393–401. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.01.115>.
- Guigou, O. 2004. "Study of oxidation reactions of uranium (IV) and plutonium (III) in nitric aqueous and organic tri-n-butylphosphate (30%/n-dodecane) media III." http://inis.iaea.org/Search/search.aspx?orig_q=RN:37062565.
- Guo-Xin, Sun, Cui Yu, Sun Si-Xiu, Yang Yong-Hui, and Yang Yan-Zhao. 2000. "Interfacial activity of HDEHP and kinetics of nickel extraction in various diluents." *Solvent Extraction and Ion Exchange* 18 (3):517–31. <https://doi.org/10.1080/07366290008934695>.
- Haesebroek, G., J. Vliegen, and A. De Schepper. 1990. "Solvent Extraction Separation of Nb and Ta at Mho: Potentialities If Cyanex® 923 Versus Mibk." In .
- He, Li-Po, Shu-Ying Sun, Yan-Yu Mu, Xing-Fu Song, and Jian-Guo Yu. 2017. "Recovery of Lithium, Nickel, Cobalt, and Manganese from Spent Lithium-Ion Batteries Using L-Tartaric Acid as a Leachant." *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 5 (1):714–21. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b02056>.
- Hein, James R., Kira Mizell, Andrea Koschinsky, and Tracey A. Conrad. 2013. "Deep-Ocean Mineral Deposits as a Source of Critical Metals for High- and Green-Technology Applications: Comparison with Land-Based Resources." *Ore Geology Reviews* 51 (June):1–14. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2012.12.001>.
- Hutton-Ashkenny, M., D. Ibana, and K. R. Barnard. 2015. "Reagent Selection for Recovery of Nickel and Cobalt from Nitric Acid Nickel Laterite Leach Solutions by Solvent Extraction." *Minerals Engineering* 77 (Supplement C):42–51. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2015.02.010>.
- Ichinose, N. 1971. "Studies on Extraction and Determination of Metal Salts with Isobutyl Methyl Ketone .14. Extraction of Gold." *Talanta* 18 (1):105-. [https://doi.org/10.1016/0039-9140\(71\)80012-7](https://doi.org/10.1016/0039-9140(71)80012-7).
- Ipinmoroti, K. O., and R. T. Komolafe. 1996. "Extraction of Nickel(II) with Methyl Isobutyl Ketone and Tri-N-Butylphosphate." *IJC-A Vol.35A(05) [May 1996]*, May. <http://nopr.niscair.res.in/handle/123456789/41335>.
- Isogawa, C., N. Murayama, and J. Shibata. 2015. "Solvent Extraction of Scandium with Mixed Extractant of Versatic Acid 10+tbp." *Journal of Engineering Science and Technology* 10 (January):78–85.
- Jaber, A. M. Y, and Abdul-Elah Al-Naser. 1997. "Liquid–liquid Extraction of Some Lanthanide Metal Ions by Polyoxyalkylene Systems." *Talanta* 44 (10):1719–28. [https://doi.org/10.1016/S0039-9140\(97\)00033-7](https://doi.org/10.1016/S0039-9140(97)00033-7).
- Jakovljevic, B., C. Bourget, and D. Nucciarone. 2004. "CYANEX® 301 Binary Extractant Systems in Cobalt/nickel Recovery from Acidic Chloride Solutions." *Hydrometallurgy* 75 (1–4):25–36. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2004.06.006>.

- Jones, D. 2010. "A New Process for Cobalt-Nickel Separation." In . Perth, Australia.
- Kolařík, Z., J. Hejna, and H. Pankova. 1968. "Acidic Organophosphorus extractants—VII: The Dissociation, Self-Association and Distribution of Di-N-Butyl Phosphoric Acid." *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* 30 (10):2795–2806.
- Komasawa, I., T. Otake, and Y. Higaki. 1981. "Equilibrium Studies of the Extraction of Divalent Metals from Nitrate Media with Di-(2ethylhexyl) Phosphoric Acid." *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* 43 (12):3351–3356.
- Komasawa, Isao, and Tsutao Otake. 1983. "The Effects of Diluent in the Liquid-Liquid Extraction of Copper and Nickel Using 2-Hydroxy-5-Nonylbenzophenone Oxime." *Journal of Chemical Engineering of Japan* 16 (5):377–83. <https://doi.org/10.1252/jcej.16.377>.
- Krašovec, F., M. Ostanek, and C. Klofutar. 1966. "Dimerization and Association of an Organophosphoric Acid in Various Organic Solvents." *Analytica Chimica Acta* 36 (Supplement C):431–38. [https://doi.org/10.1016/0003-2670\(66\)80077-6](https://doi.org/10.1016/0003-2670(66)80077-6).
- Kuipa, Pardon K., and Michael A. Hughes. 2002. "Diluent Effect on the Solvent Extraction Rate of Copper." *Separation Science and Technology* 37 (5):1135–52. <https://doi.org/10.1081/SS-120002246>.
- Lazarova, Zdravka, and Madlena Lazarova. 2007. "Kinetic Aspects of Copper-LIX ® Extraction from Nitrate/Nitric Acid Aqueous Solutions." *Solvent Extraction and Ion Exchange* 25 (5):619–38. <https://doi.org/10.1080/07366290701512428>.
- Lee, Jin Young, B. Raju, B. Nagaphani Kumar, J. Rajesh Kumar, Hyung Kyu Park, and B. Ramachandra Reddy. 2010. "Solvent Extraction Separation and Recovery of Palladium and Platinum from Chloride Leach Liquors of Spent Automobile Catalyst." *Separation and Purification Technology* 73 (2):213–18. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2010.04.003>.
- Lee, Jin-Young, Jyothi Rajesh Kumar, Ho-Seok Jeon, and Joon-Soo Kim. 2010. "Extraction and Separation of Hexavalent Molybdenum from Acidic Sulfate Solutions Using Alamine 336 as an Extractant." *Periodica Polytechnica-Chemical Engineering* 54 (1):27–31. <https://doi.org/10.3311/pp.ch.2010-1.04>.
- Li, Jinshan, M. Sadegh Safarzadeh, Michael S. Moats, Jan D. Miller, K. Marc LeVier, Meg Dietrich, and Rong Yu Wan. 2012. "Thiocyanate Hydrometallurgy for the Recovery of Gold. Part IV: Solvent Extraction of Gold with Alamine 336." *Hydrometallurgy* 113 (February):25–30. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2011.11.006>.
- Lin, L. U. O., Jian-Hong Wei, Gen-Yi Wu, F. Toyohisa, and S. Atsushi. 2006. "Extraction Studies of Cobalt (II) and Nickel (II) from Chloride Solution Using PC88A." *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 16 (3):687–692.
- Liu, Yang, Ho Seok Jeon, and Man Seung Lee. 2015. "Extraction of Hydrochloric Acid with Binary Mixtures of Tertiary Amine and Organophosphorus Acid and Analysis of the Interaction between the Constituents of These Mixtures." *Hydrometallurgy* 155 (May):44–50. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2015.04.013>.
- Liu, Yang, and Man Seung Lee. 2016a. "Effect of the Diluents on the Interaction between Components in the Binary Mixtures of Organophosphorus Acid and Tertiary Amine." *Journal of Molecular Liquids* 220 (Supplement C):41–48. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.04.067>.
- . 2016b. "Separation of Cobalt and Nickel from Chloride Leach Solution of Nickel Laterite Ore by Solvent Extraction." *Geosystem Engineering* 19 (5):214–21. <https://doi.org/10.1080/12269328.2016.1164091>.
- Liu, Yang, Sang-Ho Nam, and Man-Seung Lee. 2015. "A Study on the Separation of Co(II), Ni(II), and Mg(II) by Solvent Extraction with Cationic Extractants: Separation of Co

- and Ni from Chloride Solution.” *Bulletin of the Korean Chemical Society* 36 (11):2646–50. <https://doi.org/10.1002/bkcs.10535>.
- Lofstrom-Engdahl, Elin, Emma Aneheim, and Cristian Ekberg. 2010. “Diluent Effects in Solvent Extraction.” In . Lisbon, Portugal.
- Luo, Lin, Jian-hong WEI, Gen-yi WU, F. TOYOHISA, and S. ATSUSHI. 2006. “Extraction Studies of Cobalt (II) and Nickel (II) from Chloride Solution Using PC88A.” *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 16 (3):687–92. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(06\)60122-2](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(06)60122-2).
- Malhotra, Deepak. 2009. *Recent Advances in Mineral Processing Plant Design*. SME.
- Manceau, A., M. Lanson, and Y. Takahashi. 2014. “Mineralogy and Crystal Chemistry of Mn, Fe, Co, Ni, and Cu in a Deep-Sea Pacific Polymetallic Nodule.” *American Mineralogist* 99 (10):2068–83. <https://doi.org/10.2138/am-2014-4742>.
- Marcus, Yitzhak, and Arup K. SenGupta. 2001. *Ion Exchange and Solvent Extraction: A Series of Advances*. CRC Press.
- Meshram, Pratima, B. D. Pandey, and T. R. Mankhand. 2015. “Recovery of Valuable Metals from Cathodic Active Material of Spent Lithium Ion Batteries: Leaching and Kinetic Aspects.” *Waste Management, Urban Mining*, 45 (November):306–13. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.05.027>.
- Mishra, R. K., P. C. ROUT, K. SARANGI, and K. C. NATHSARMA. 2016. “Solvent Extraction of Zinc, Manganese, Cobalt and Nickel from Nickel Laterite Bacterial Leach Liquor Using Sodium Salts of TOPS-99 and Cyanex 272.” *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 26 (1):301–9. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(16\)64119-5](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(16)64119-5).
- Nadimi, Hamed, Amirmostafa Amirjani, Davoud Haghshenas Fatmehsari, Sadegh Firoozi, and Amirreza Azadmehr. 2014. “Effect of Tartrate Ion on Extraction Behavior of Ni and Co via D2EHPA in Sulfate Media.” *Minerals Engineering* 69 (December):177–84. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2014.08.008>.
- Nan, Junmin, Dongmei Han, Minjie Yang, Ming Cui, and Xianlu Hou. 2006. “Recovery of Metal Values from a Mixture of Spent Lithium-Ion Batteries and Nickel-Metal Hydride Batteries.” *Hydrometallurgy* 84 (1–2):75–80. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2006.03.059>.
- Nayl, A. A. 2010. “Extraction and Separation of Co(II) and Ni(II) from Acidic Sulfate Solutions Using Aliquat 336.” *Journal of Hazardous Materials* 173 (1–3):223–30. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.08.072>.
- Nayl, A. A., I. M. Ahmed, and M. I. Aly. 2014. “Liquid-Liquid Extraction and Separation of Divalent Manganese and Zinc by Na-CYANEX 272 from Sulfate Solution.” *Separation Science and Technology* 49 (2):290–97. <https://doi.org/10.1080/01496395.2013.818037>.
- Nayl, A. A., Mostafa M. Hamed, and S. E. Rizk. 2015. “Selective Extraction and Separation of Metal Values from Leach Liquor of Mixed Spent Li-Ion Batteries.” *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 55 (October):119–25. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2015.04.006>.
- Nayl, A.A., R.A. Elkhatab, Sayed M. Badawy, and M.A. El-Khateeb. 2014. “Acid Leaching of Mixed Spent Li-Ion Batteries.” *Arabian Journal of Chemistry*, April. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.04.001>.
- Nguyen, Thi Hong, Chong Ho Sonu, and Man Seung Lee. 2015. “Separation of platinum(IV) and palladium(II) from Concentrated Hydrochloric Acid Solutions by Mixtures of Amines with Neutral Extractants.” *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 32 (December):238–45. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2015.08.022>.

- Nilsson, M., Sofie Andersson, C. Ekberg, M. R. S. Foreman, M. J. Hudson, and G. Skarnemark. 2009. "Inhibiting Radiolysis of BTP Molecules by Addition of Nitrobenzene." *Radiochimica Acta* 94 (2):103–106. <https://doi.org/10.1524/ract.2006.94.2.103>.
- Omelchuk, Kateryna, Piotr Szczepański, Akhilesh Shrotre, Mansour Haddad, and Alexandre Chagnes. 2017. "Effects of Structural Changes of New Organophosphorus Cationic Exchangers on a Solvent Extraction of Cobalt, Nickel and Manganese from Acidic Chloride Media." *RSC Adv.* 7 (10):5660–68. <https://doi.org/10.1039/C6RA21695A>.
- Ordoñez, J., E.J. Gago, and A. Girard. 2016. "Processes and Technologies for the Recycling and Recovery of Spent Lithium-Ion Batteries." *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 60 (July):195–205. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.363>.
- Osseo-Asare, K. 1991. "Aggregation, Reversed Micelles, and Microemulsions in Liquid-Liquid Extraction: The Tri-N-Butyl Phosphatediluent-Water-Electrolyte System." *Advances in Colloid and Interface Science* 37 (1–2):123–173.
- Panigrahi, S., P. K. Parhi, K. C. Nathsarma, and K. Sarangi. 2009. "Processing of Manganese Nodule Leach Liquor for the Separation of Cobalt and Nickel Using PC 88A." *Minerals & Metallurgical Processing* 26 (3):133–40.
- Park, Kyung Ho, B. Ramachandra Reddy, Sun Hee Jung, and D. Mohapatra. 2006. "Transfer of Cobalt and Nickel from Sulphate Solutions to Spent Electrolyte through Solvent Extraction and Stripping." *Separation and Purification Technology* 51 (3):265–71. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2006.02.007>.
- Pashkov, G. L., N. A. Grigorieva, N. I. Pavlenko, I. Yu Fleitlikh, L. K. Nikiforova, and M. A. Pleshkov. 2008. "Nickel(II) Extraction from Sulphate Media with Bis (2,4,4-Trimethylpentyl)Dithiophosphinic Acid Dissolved in Nonane." *Solvent Extraction and Ion Exchange* 26 (6):749–63. <https://doi.org/10.1080/07366290802495192>.
- Paul, R. 2009. "Developments in the Hydrometallurgical Processing of Base Metals and Uranium." presented at the Council for Mineral Technology MINTeK.
- "Planetoscope - Statistiques : Production de Cobalt Dans Le Monde." n.d. Accessed October 12, 2017. <https://www.planetoscope.com/matieres-premieres/173-production-de-cobalt-dans-le-monde.html>.
- Preston, John S. 1982. "Solvent Extraction of Cobalt and Nickel by Organophosphorus Acids I. Comparison of Phosphoric, Phosphonic and Phosphonic Acid Systems." *Hydrometallurgy* 9 (2):115–33. [https://doi.org/10.1016/0304-386X\(82\)90012-3](https://doi.org/10.1016/0304-386X(82)90012-3).
- Qiu, Yinxuan, Limei Yang, Songtao Huang, Zhongguang Ji, and Yan Li. 2017. "The Separation and Recovery of copper(II), nickel(II), cobalt(II), zinc(II), and cadmium(II) in a Sulfate-Based Solution Using a Mixture of Versatic 10 Acid and Mextral 984H." *Chinese Journal of Chemical Engineering* 25 (6):760–67. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2016.10.013>.
- Reddy, B. R., and D. N. Priya. 2005. "Process Development for the Separation of copper(II), nickel(II) and zinc(II) from Sulphate Solutions by Solvent Extraction Using LIX 84 I." *Separation and Purification Technology* 45 (2):163–67. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2005.02.014>.
- Rickelton, W. A., and R. J. Boyle. 1990. "The Selective Recovery of Zinc with New Thiophosphinic Acids." *Solvent Extraction and Ion Exchange* 8 (6):783–97. <https://doi.org/10.1080/07366299008918030>.
- Rickelton, W.A., D.S. Flett, and D.W. West. 1984. "Cobalt-nickel separation by solvent extraction with bis(2,4,4 trimethylpentyl) phosphinic acid." *Solvent Extraction and Ion Exchange* 2 (6):815–38. <https://doi.org/10.1080/07366298408918476>.
- Rydberg, Jan, ed. 2004. *Solvent Extraction Principles and Practice*. 2nd ed., And expanded. New York: M. Dekker.

- Sarangi, K., B. R. Reddy, and R. P. Das. 1999. "Extraction Studies of Cobalt (II) and Nickel (II) from Chloride Solutions Using Na-Cyanex 272.: Separation of Co(II)/Ni(II) by the Sodium Salts of D2EHPA, PC88A and Cyanex 272 and Their Mixtures." *Hydrometallurgy* 52 (3):253–65. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(99\)00025-0](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(99)00025-0).
- Sayar, N.A., M. Filiz, and A.A. Sayar. 2009. "Extraction of Co(II) and Ni(II) from Concentrated HCl Solutions Using Alamine 336." *Hydrometallurgy* 96 (1–2):148–53. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2008.09.005>.
- Sen, P K. 2010. "Metals and Materials from Deep Sea Nodules: An Outlook for the Future." *International Materials Reviews* 55 (6):364–91. <https://doi.org/10.1179/095066010X12777205875714>.
- Senanayake, G. 2011. "Acid Leaching of Metals from Deep-Sea Manganese Nodules – A Critical Review of Fundamentals and Applications." *Minerals Engineering* 24 (13):1379–96. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2011.06.003>.
- Shedd, Kim B. 2017. "Cobalt U.S. Geological Survey." Mineral Commodity Summaries.
- Shinde, and Dhadke. 1999. "Extraction and Separation Studies of Manganese (II) with Cyanex 301.," 1999, Indian J. Chem. edition.
- Siekierski, S., and M. Taube. 1961. "General Remarks on Synergic Effects in the Extraction of Uranium and Plutonium Compounds," 1961, Nukleonika edition, sec. 6.
- Singh, D. K., H. Singh, and J. N. Mathur. 2009. "Synergistic Extraction of U(VI) with Mixtures of 2-Ethyl Hexyl Phosphonic Acid-Mono-2-Ethyl Hexyl Ester (PC-88A) and TBP, TOPO or Cyanex 923." *Radiochimica Acta* 89 (9):573–578. <https://doi.org/10.1524/ract.2001.89.9.573>.
- Singh, Rashmi, A.R. Kliwaja, Bina Gupta, and S.N. Tandon. 1999. "EXTRACTION AND SEPARATION OF NICKEL(H) USING BIS (2,4,4-TRIMETHYLPENTYL) DITHIOPHOSPHINIC ACID (CYANEX 301) AND ITS RECOVERY FROM SPENT CATALYST AND ELECTROPLATING BATH RESIDUE." *Solvent Extraction and Ion Exchange* 17 (2):367–90. <https://doi.org/10.1080/07366299908934618>.
- Sole, K. C., and P.M Cole. 2002. "Purification of Nickel by Solvent Extraction." In *Ion Exchange and Solvent Extraction*. Vol. 15. New York: Marcel Dekker.
- Sole, Kathryn C. 1993. "Solvent Extraction of First-Row Transition Metals by Thiosubstituted Organophosphinic Acids." Arizona. <http://arizona.openrepository.com/arizona/handle/10150/565565>.
- Sole, Kathryn C., and J. Brent Hiskey. 1992. "Solvent Extraction Characteristics of Thiosubstituted Organophosphinic Acid Extractants." *Hydrometallurgy* 30 (1–3):345–365.
- . 1995. "Solvent Extraction of Copper by Cyanex 272, Cyanex 302 and Cyanex 301." *Hydrometallurgy* 37 (2):129–147.
- Sterk, R., and J. K. Stein. 2015. "Seabed Mineral Resources: A Review of Current Mineral Resources and Future Developments." *Deep Sea Mining Summit, Aberdeen: Scotland* 27. <http://www.rscmme.com/s/150209SterkStein2015-SeabedMineralResources-AReviewofCurrentMineralResourcesandFutureDevelopments2.pdf>.
- Swain, Basudev, Sung-Soo Cho, Gae Ho Lee, Chan Gi Lee, and Sunghyun Uhm. 2015. "Extraction/Separation of Cobalt by Solvent Extraction: A Review." *Applied Chemistry for Engineering* 26 (6):631–39. <https://doi.org/10.14478/ace.2015.1120>.
- Syzova, N., Dr A. M. Eyal, A. Vitner, and B. Hazan. 2004. "Interactions Between the Components of ABC Extractants and Extraction of Monocarboxylic Acids by These Extractants." *Solvent Extraction and Ion Exchange* 22 (1):31–49. <https://doi.org/10.1081/SEI-120027572>.

- Szymanowski, J., G. Cote, I. Blondet, C. Bouvier, D. Bauer, and J. L. Sabot. 1997. "Interfacial Activity of bis(2-Ethylhexyl) Phosphoric Acid in Model Liquid-Liquid Extraction Systems." *Hydrometallurgy* 44 (1):163–78. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(96\)00040-0](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(96)00040-0).
- Tait, Brian K. 1992. "THE EXTRACTION OF SOME BASE METAL IONS BY CYANEX 30L CYANEX 302 AND THEIR BINARY EXTRACTANT MIXTURES WITH ALIQUAT 336." *Solvent Extraction and Ion Exchange* 10 (5):799–809. <https://doi.org/10.1080/07366299208918136>.
- . 1993. "Cobalt-Nickel Separation: The Extraction of Cobalt (II) and Nickel (II) by Cyanex 301, Cyanex 302 and Cyanex 272." *Hydrometallurgy* 32 (3):365–372.
- Tanaka, Mikiya. 2010. "Nickel Recycling from Spent Electroless Nickel Plating Baths Using Solvent Extraction." *KAGAKU KOGAKU RONBUNSHU* 36 (4):201–6.
- Tanaka, Mikiya, and Shafiq Alam. 2010. "Solvent Extraction Equilibria of Nickel from Ammonium Nitrate Solution with LIX84I." *Hydrometallurgy* 105 (1):134–39. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2010.08.009>.
- Tanong, Kulchaya, Lucie Coudert, Guy Mercier, and Jean-Francois Blais. 2016. "Recovery of Metals from a Mixture of Various Spent Batteries by a Hydrometallurgical Process." *Journal of Environmental Management* 181 (October):95–107. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.05.084>.
- Tavlarides, L. L., J. H. Bae, and C. K. Lee. 1987. "Solvent Extraction, Membranes, and Ion Exchange in Hydrometallurgical Dilute Metals Separation." *Separation Science and Technology* 22 (2–3):581–617. <https://doi.org/10.1080/01496398708068970>.
- Thakur, N. V. 1998. "Extraction Studies of Base Metals (Mn, Cu, Co and Ni) Using the Extractant 2-Ethylhexyl 2-Ethylhexyl Phosphonic Acid, PC 88A." *Hydrometallurgy* 48 (1):125–131.
- Thornhill, P. G., E. Wigstol, and G. Van Weert. 1971. "The Falconbridge Matte Leach Process." *JOM* 23 (7):13–18. <https://doi.org/10.1007/BF03355711>.
- Torkaman, Rezvan, Mehdi Asadollahzadeh, Meisam Torab-Mostaedi, and Mohammad Ghanadi Maragheh. 2017. "Recovery of Cobalt from Spent Lithium Ion Batteries by Using Acidic and Basic Extractants in Solvent Extraction Process." *Separation and Purification Technology* 186 (Supplement C):318–25. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.06.023>.
- Tsai, Hung-Hsin, and Teh-Hua Tsai. 2011. "Extraction Equilibrium of manganese(II) from Sulfate Solutions by di(2-Ethylhexyl)phosphoric Acid Dissolved in Kerosene." *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 42 (3):486–91. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2010.09.009>.
- Tsakiridis, P. E., and S. L. Agatzini. 2004. "Process for the Recovery of Cobalt and Nickel in the Presence of Magnesium and Calcium from Sulphate Solutions by Versatic 10 and Cyanex 272." *Minerals Engineering* 17 (4):535–43. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2003.12.003>.
- Turkowska, Magdalena, and Marek Smolik. 2016. "Pre-Concentration of Ta(V) by Solvent Extraction before Determination of Trace Amounts of Ta in Nb and Nb Compounds." *Analytical Methods* 8 (26):5304–10. <https://doi.org/10.1039/c6ay01231k>.
- Turner, N. L., and K. R. Barnard. 2012. "The Effect of Individual Complexed Metals on Hydroxyoxime Stability in the LIX 63–Versatic 10–tributyl Phosphate Synergistic Solvent Extraction System under Synthetic Nickel Laterite Extract Conditions." *Hydrometallurgy* 117 (Supplement C):79–85. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2012.02.006>.
- Valkov, A. V., V. V. Sergievskiy, V. L. Sofronov, M. E. Kalaev, and Ya. V. Ermakova. 2014. "Studies in the Field of Rare Earth Elements." *Procedia Chemistry*, 1st International

- Symposium on Inorganic Fluorides: Chemistry and Technology, ISIF 2014, 11 (Supplement C):171–75. <https://doi.org/10.1016/j.proche.2014.11.030>.
- Valverde, Ivam Macedo, Jessica Frontino Paulino, and Julio Carlos Afonso. 2008. “Hydrometallurgical Route to Recover Molybdenum, Nickel, Cobalt and Aluminum from Spent Hydrotreating Catalysts in Sulphuric Acid Medium.” *Journal of Hazardous Materials* 160 (2–3):310–17. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.03.003>.
- Van de Voorde, I., L. Pinoy, E. Courtijn, and F. Verpoort. 2006. “Equilibrium Studies of Nickel(II), Copper(II), and Cobalt(II) Extraction with Aloxime 800, D₂ EHPA, and Cyanex Reagents.” *Solvent Extraction and Ion Exchange* 24 (6):893–914. <https://doi.org/10.1080/07366290600952717>.
- Van Der Zeeuw, Abraham Johannes. 1983. “Solvent Extraction in the Winning of Copper, Nickel and Cobalt.” <http://repository.tudelft.nl/islandora/object/uuid:f7f35f44-4d5f-4d4a-a2d9-0ae00a8be325/datastream/OBJ/view>.
- Van Peteghem, A. L. 1977. Extracting metal values from manganiferous ocean nodules. U.S. Patent No. 4,026,773, filed 1977 1977, and issued 1977. <http://www.google.com/patents/US4026773>.
- Vu, H., J. Jandová, K. Lisá, and F. Vranka. 2005. “Leaching of Manganese Deep Ocean Nodules in FeSO₄–H₂SO₄–H₂O Solutions.” *Hydrometallurgy* 77 (1–2):147–53. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2004.09.012>.
- Wang, Rong-Chi, Yu-Chuan Lin, and She-Huang Wu. 2009. “A Novel Recovery Process of Metal Values from the Cathode Active Materials of the Lithium-Ion Secondary Batteries.” *Hydrometallurgy* 99 (3–4):194–201. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2009.08.005>.
- Wang, Yanliang, Chao Huang, Fujian Li, Yamin Dong, and Xiaoqi Sun. 2017. “Process for the Separation of Thorium and Rare Earth Elements from Radioactive Waste Residues Using Cyanex (R) 572 as a New Extractant.” *Hydrometallurgy* 169 (May):158–64. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2017.01.005>.
- Wassink, B., D. Dreisinger, and J. Howard. 2000. “Solvent Extraction Separation of Zinc and Cadmium from Nickel and Cobalt Using Aliquat 336, a Strong Base Anion Exchanger, in the Chloride and Thiocyanate Forms.” *Hydrometallurgy* 57 (3):235–52. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(00\)00116-X](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(00)00116-X).
- Watarai, H., and M. Endoh. 1991. “Interfacial Kinetics in the Extraction of Copper(ii) and Nickel(ii) with 2’-Hydroxy-5’-Nonylbenzophenone Oxime.” *Analytical Sciences* 7 (1):137–40. <https://doi.org/10.2116/analsci.7.137>.
- Wieszczycka, Karolina, Marta Krupa, Aleksandra Wojciechowska, and Andrzej Olszanowski. 2014. “Recovery of Nickel(II) Ions from Sulphate/Chloride Solutions Using Hydrophobic Pyridylketoximes.” *Solvent Extraction and Ion Exchange* 32 (3):267–80. <https://doi.org/10.1080/07366299.2013.850334>.
- Wieszczycka, Karolina, Marta Krupa, Aleksandra Wojciechowska, Irmina Wojciechowska, and Andrzej Olszanowski. 2016. “Equilibrium Studies of cobalt(II) Extraction with 2-Pyridineketoxime from Mixed Sulphate/chloride Solution.” *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 307 (2):1155–64. <https://doi.org/10.1007/s10967-015-4246-7>.
- Wisniewski, Maciej, and Magdalena Pierzchalska. 2005. “Recovery of Carboxylic Acids C1–C3 with Organophosphine Oxide Solvating Extractants.” *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 80 (12):1425–30. <https://doi.org/10.1002/jctb.1348>.
- Xie, Feng, Ting An Zhang, David Dreisinger, and Fiona Doyle. 2014a. “A Critical Review on Solvent Extraction of Rare Earths from Aqueous Solutions.” *Minerals Engineering* 56 (February):10–28. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2013.10.021>.

- . 2014b. “A Critical Review on Solvent Extraction of Rare Earths from Aqueous Solutions.” *Minerals Engineering* 56 (February):10–28. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2013.10.021>.
- Xu, Jinqiu, H.R. Thomas, Rob W. Francis, Ken R. Lum, Jingwei Wang, and Bo Liang. 2008. “A Review of Processes and Technologies for the Recycling of Lithium-Ion Secondary Batteries.” *Journal of Power Sources* 177 (2):512–27. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.11.074>.
- Yuan, Chengye, Qingren Xu, Shengang Yuan, Haiyan Long, Dingzhang Shen, Yatong Jiang, Hanzhen Feng, Fubing Wu, and Wuhua Chen. 1988. “A Quantitative Structure-Reactivity Study of Mono-Basic Organophosphorus Acids in Cobalt and Nickel Extraction.” *Solvent Extraction and Ion Exchange* 6 (3):393–416. <https://doi.org/10.1080/07366298808917945>.
- Zeng, Xianlai, Jinhui Li, and Narendra Singh. 2014. “Recycling of Spent Lithium-Ion Battery: A Critical Review.” *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 44 (10):1129–65. <https://doi.org/10.1080/10643389.2013.763578>.
- Zhang, Pingwei, Katsutoshi Inoue, Kazuharu Yoshizuka, and Hiromi Tsuyama. 1996. “Extraction and Selective Stripping of molybdenum(VI) and vanadium(IV) from Sulfuric Acid Solution Containing aluminum(III), Cobalt(II), nickel(II) and iron(III) by LIX 63 in Exxsol D80.” *Hydrometallurgy* 41 (1):45–53. [https://doi.org/10.1016/0304-386X\(95\)00015-9](https://doi.org/10.1016/0304-386X(95)00015-9).
- Zhang, Wensheng, and Chu Yong Cheng. 2007. “Manganese Metallurgy Review. Part I: Leaching of Ores/secondary Materials and Recovery of Electrolytic/chemical Manganese Dioxide.” *Hydrometallurgy* 89 (3–4):137–59. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2007.08.010>.
- Zhu, Z., W. Zhang, and C. Y. Cheng. 2012. “A Synergistic Solvent Extraction System for Separating Copper from Iron in High Chloride Concentration Solutions.” *Hydrometallurgy* 113–114 (Supplement C):155–59. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2011.12.016>.
- Zhu, Z., W. Zhang, Y. Pranolo, and C. Y. Cheng. 2012. “Separation and Recovery of Copper, Nickel, Cobalt and Zinc in Chloride Solutions by Synergistic Solvent Extraction.” *Hydrometallurgy* 127–128 (October):1–7. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2012.07.001>.
- Zou, Haiyang, Eric Gratz, Diran Apelian, and Yan Wang. 2013. “A Novel Method to Recycle Mixed Cathode Materials for Lithium Ion Batteries.” *Green Chemistry* 15 (5):1183–91. <https://doi.org/10.1039/C3GC40182K>.

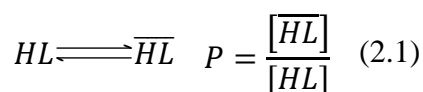
**Chapitre II : Caractérisation physico-
chimique de nouveaux
extractants organophosphorés**

L'extraction liquide-liquide semble à première vue une opération simple, puisqu'elle consiste à mettre en contact sous agitation deux phases non-miscibles afin de faciliter le transfert d'un soluté d'une phase à l'autre, puis à séparer ces deux phases par décantation. Cependant, la physico-chimie impliquée dans les procédés d'extraction liquide-liquide est complexe du fait de la présence d'une interphase entre la solution aqueuse et la solution organique, de la non-idéalité des phases aqueuses et organiques ainsi que des nombreux équilibres chimiques ayant lieu dans chacune des deux phases (hydrolyse, précipitation, complexation, agrégation, *etc.*).

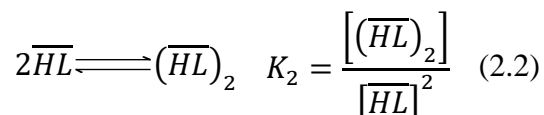
Afin de décrire précisément les phénomènes de transfert des métaux de la phase aqueuse vers la phase organique (ou de la phase organique vers la phase aqueuse dans le cas d'une dés extraction), il est important de pouvoir caractériser finement les équilibres prenant place dans chacune de ces phases et de déterminer les constantes thermodynamiques (ou les constantes thermodynamiques apparentes) associées à ces équilibres.

Dans ce chapitre, après avoir décrit la synthèse des acides organophosphorés étudiés (HL), une attention particulière sera portée sur l'étude des équilibres suivants (la barre au-dessus de l'espèce signifie qu'elle se situe dans la phase organique, tandis que l'absence de barre indique que l'espèce se situe en phase aqueuse) :

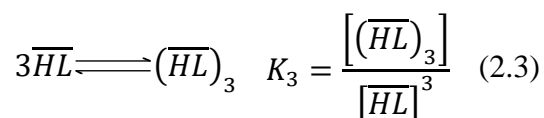
- L'équilibre de partage de HL entre la phase organique et la phase aqueuse s'écrit de la sorte :



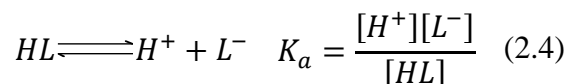
- L'équilibre de dimérisation de HL se définit par :



- L'équilibre de trimérisation de HL est donné par :



- L'équilibre acido-basique pour HL solubilisé dans la phase aqueuse est décrit par :



Comme cela a été vu dans le Chapitre I, l'extraction des espèces métalliques par des acides organophosphorés dépend du pH de la solution aqueuse. Le contrôle du pH à l'aide d'une base telle que la soude (NaOH) engendre de possibles réactions de saponification, parallèlement aux équilibres précédents ainsi qu'aux équilibres d'extraction. La saponification des extractants a donc également été étudiée dans ce chapitre. L'ensemble des données

recueillies a ensuite été utilisé dans le chapitre suivant, afin de comprendre les phénomènes à l'origine de l'extraction du cobalt(II), du nickel(II) et du manganèse(II) de la phase aqueuse vers la phase organique.

1. Synthèse des extractants organophosphorés

1.1 Méthodes de synthèse

Les extractants classiquement étudiés dans la littérature et usuellement utilisés dans l'industrie de la métallurgie extractive sont le Cyanex® 272 (acide bis(2,4,4-triméthylpentyl) phosphinique), le Cyanex® 301 (acide bis(2,4,4-triméthylpentyl)dithiophosphinique), l'Ionquest® 801 (acide 2-ethylhexyl 2-ethylhexyphosphonique) et le D2EHPA (acide bis(2-ethylhexyl)phosphorique). Dans ce travail, nous avons choisi de synthétiser des molécules dérivées de ces extractants, afin d'étudier l'influence de la structure des acides organophosphorés sur leurs propriétés d'extraction. En particulier, nous nous sommes intéressés à la longueur et à la ramification des chaînes alkyle ainsi qu'à la présence d'hétéroatomes, car ils influencent très certainement les équilibres d'extraction présentés précédemment, et donc les propriétés d'extraction des molécules extractantes.

Plus précisément, les six extractants de la Figure II-1 ont été synthétisés au cours de ce travail de thèse, en quantité suffisante pour pouvoir caractériser leurs propriétés physico-chimiques de même que leurs propriétés d'extraction.

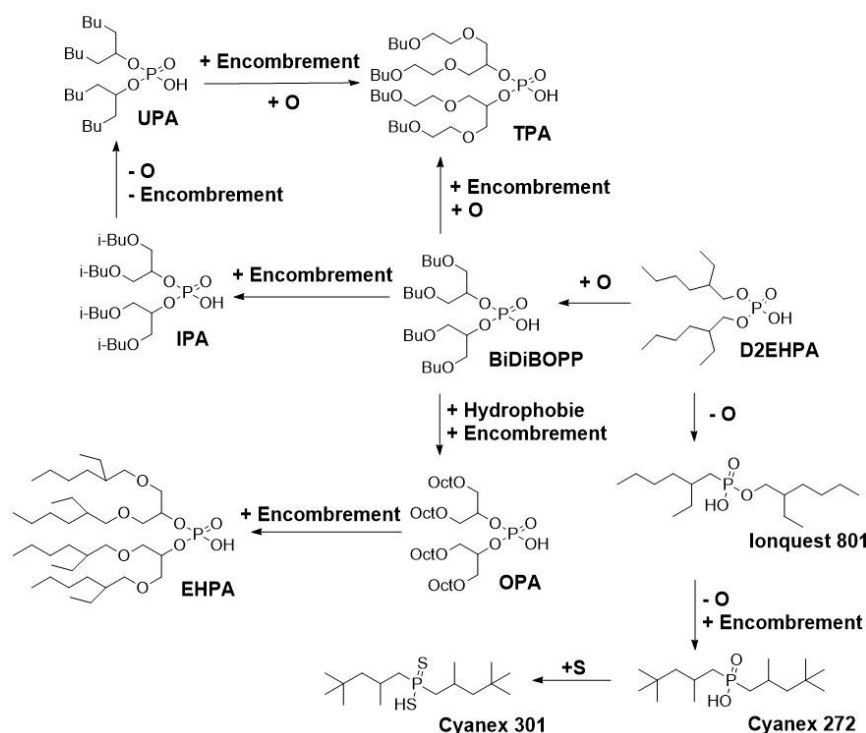


Figure II-1. Structures des acides commerciaux et des acides organophosphorés synthétisés.

Leur purification a été effectuée par distillation sous vide (0,1 mm Hg), ce qui nous a permis de les isoler avec un rendement variant entre 71% et 89%. En revanche, la température d'ébullition des alcools **2d** et **2e** est trop élevée pour qu'ils puissent être distillés dans ces conditions. Les impuretés ont donc été éliminées en évacuant la tête de la colonne lors de la distillation sous vide à 0,1 mm Hg.

Afin de synthétiser l'undécan-6-ol **2f**, une autre réaction a été envisagée (Figure III-3). Ce produit a été obtenu par la réduction de la cétone commerciale **1f**, la undécan-6-one, à l'aide de LiAlH_4 dans du THF. Après distillation, le composé **2f** est obtenu avec un rendement de 85%.

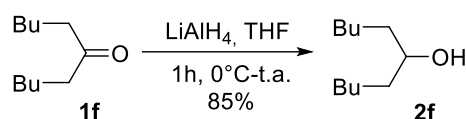


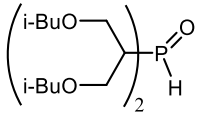
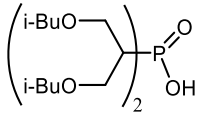
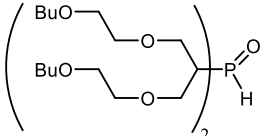
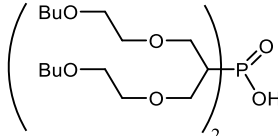
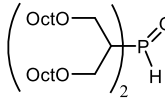
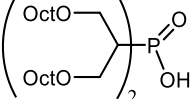
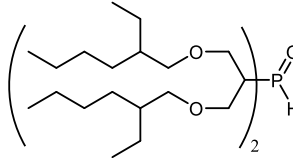
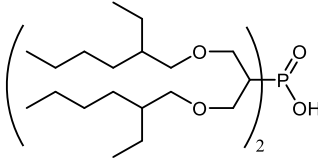
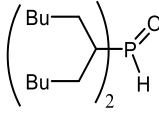
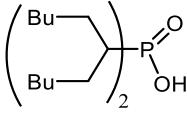
Figure II-3. Synthèse de l'undécan-6-ol.

Les alcools précurseurs **2a-f** ont ensuite été transformés en phosphites par réaction avec du trichlorure de phosphore (PCl_3). Les composés chlorés formés, qui sont des sous-produits de la réaction, ont par la suite été éliminés par distillation sous vide. La disparition totale de l'alcool de départ (**2a-e**) a été suivie par chromatographie sur couche mince (CCM). Les phosphites **3a-f** ont été obtenues avec des rendements compris entre 75% et 96%. Elles ont ensuite été oxydées en présence d'iode. Après plusieurs lavages de la phase organique et évaporation du solvant, les extractants **4a-f** ont été obtenus avec des rendements variant entre 77% et 92% et une pureté supérieure à 90%. Les structures et les rendements des phosphites **3a-f** et des acides dialkylphosphoriques **4a-f** ainsi que les puretés finales de ces derniers sont rassemblés dans le Tableau II-2.

Tableau II-2. Rendements de synthèse et puretés des phosphites 3a-f et des acides dialkylphosphoriques 4a-f synthétisés. Les rendements des réactions et les puretés des produits ont été déterminés par spectroscopie RMN ^1H , ^{13}C et ^{31}P , par spectrométrie de masse (MS) et par spectrométrie de masse couplée à une source d'ionisation électrospray (MS-ES) [voir paragraphe suivant].

N°	Phosphite	Rdt, %	Nom	Extractant	Pureté, %	Rdt,%
3a		89	4a Bibibopp		96	78

Tableau II-2. Suite

N°	Phosphite	Rdt, %	Nom	Extractant	Pureté, %	Rdt, %
3b		75	4b IPA		94	90
3c		96	4c TPA		93	84
3d		75	4d OPA		90	75
3e		86	4e EHPA		92	77
3f		88	4f UPA		92	92

1.2 Caractérisation des impuretés contenues dans les extractants

La pureté des extractants a été déterminée grâce à trois techniques analytiques : la spectrométrie de masse (MS), la RMN du proton (^1H), du carbone (^{13}C) et du phosphore (^{31}P) et la spectrométrie de masse couplée à une source ionisation électrospray (MS-ES). Le Tableau II-3 rassemble les puretés des produits analysés.

Les spectres MS, RMN et MS-ES des molécules du Tableau II-3 sont rassemblés dans l'Annexe 1.

Il est possible de constater une assez bonne cohérence entre les puretés déterminées par RMN ^{31}P et celles déterminées par MS et MS-ES.

Les méthodes MS et MS-ES sont complémentaires. La première méthode MS est plus sensible, mais elle ne permet pas d'observer les composés ayant une masse moléculaire supérieure à $1000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, contrairement à l'MS-ES, dont la sensibilité n'est cependant pas compatible avec la concentration des espèces à analyser. Ainsi, les puretés des molécules

déterminées par MS et MS-ES sont approximatives car la procédure nécessite un étalonnage de l'appareil pour chaque impureté isolée. Finalement, la pureté des molécules synthétisées est déterminée par RMN ^{31}P . Les spectres RMN ^{31}P de l'UPA et l'EHPA montrent la présence d'une impureté dont les déplacements chimiques sont respectivement de -14 ppm et de -13 ppm (voir Annexe 1).

Tableau II-3. Puretés des extractants déduites des analyses par MS, RMN et MS-ES. La pureté estimée prend en compte la meilleure méthode d'analyse par rapport aux conditions d'analyses.

Molécules extractantes	Masses moléculaires, g.mol ⁻¹	Puretés, %					Puretés estimée, %
		MS	MS-ES	RMN			
				^{31}P	^1H	^{13}C	
IPA	470	99	99	97	94	99	94
UPA	406	99	99	94	92	99	92
TPA	646	99	99	98	93	99	93
Bidibopp	470	99	99	100	96	99	96
OPA	695	99	99	97	90	99	90
EHPA	695	99	99	93	92	99	92

Ces valeurs de déplacements chimiques et les méthodes de synthèse de ces molécules laissent penser que ces impuretés ont les structures chimiques rapportées dans le Tableau II-4 (Tebby 1991). En particulier, la structure de l'UPA a été confirmée par MS.

Tableau II-4. Impuretés phosphorées identifiées susceptibles d'être présentes dans l'UPA et l'EHPA.

Extractants	Déplacements chimiques (ppm)	Structures chimiques
UPA	-14	
EHPA	-13	

La RMN ^{31}P montre également que toutes les molécules synthétisées contiennent des impuretés dans la zone 0,5-20 ppm, dont la teneur varie entre 0% et 3% (sauf pour l'EHPA dont la teneur est de 5%) [Annexe 1]. Cette région de déplacement chimique correspond à des phosphonates, des oxydes de phosphine et des esters d'acide phosphorique :

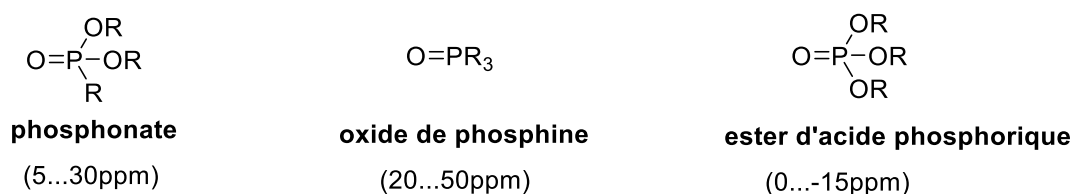


Figure II-4. Familles d'impuretés susceptibles d'être présentes dans les acides organophosphorés synthétisés (<https://www.chem.wisc.edu/areas/reich/nmr/11-P-Data.htm>).

L'analyse par MS a permis de confirmer la présence d'ester d'acide phosphorique et de phosphonate. En revanche, aucune trace d'oxyde de phosphine n'a été observée.

En ce qui concerne le Cyanex® 272, le Cyanex® 301, l'Ionquest® 801 et le D2EHPA, aucune analyse n'a été effectuée puisque des travaux publiés dans la littérature ont déjà permis d'identifier les impuretés présentes. Ainsi, le Cyanex® 272 contient généralement 11% d'oxyde de phosphine et 4,6% d'impuretés avec une fonction acide (Biswas 2005). Le Cyanex® 301 contient généralement 10% d'oxyde de phosphine, tandis que le D2EHPA et l'Ionquest® 801 contiennent seulement 1% et 3% d'impuretés de nature acide et/ou ester (voir Annexe 1).

Les impuretés du Tableau II-4 et de la Figure II-4 peuvent jouer un rôle d'agent solvatant et peuvent donc potentiellement contribuer à l'extraction des métaux. Cependant, de part leur nature, le rendement d'extraction restera constant quelle que soit la valeur du pH, puisque ce sont des agents solvatants (voir Chapitre I). La RMN ^{31}P a permis de confirmer la présence de 0% à 1% d'acides organophosphorés dans les composés synthétisés. La présence de 0 à 1% d'impuretés de type acide a sûrement une influence sur les valeurs de pK_a , mais nous considérerons que cet impact est négligeable puisque la concentration des impuretés est négligeable par rapport à celle des extractants lors de la détermination par potentiométrie des pK_a .

L'hypothèse sera alors faite qu'elles n'influenceront pas non plus les équilibres de formation des dimères et des trimères des acides organophosphorés, du fait de leur faible concentration par rapport à la concentration des molécules étudiées.

Les mesures réalisées par spectrophotométrie UV-Visible déterminant les coefficients de partage des acides organophosphorés étudiés pourraient être influencées par la présence des esters (Biswas 2005). Cependant, il sera considéré que la présence d'impuretés de type ester

et acide organophosphorés n'influence pas les analyses UV-Visible, étant donné que les spectres RMN ^{31}P signalent une faible présence de seulement de 0% à 1% d'esters et/ou d'acides (zone de déplacements chimiques comprise entre -2 ppm et +6 ppm).

2. Caractérisation physico-chimique

2.1 Constantes d'agrégation

Comme cela a été mentionné dans la partie introductive de ce chapitre, les extractants interagissent entre eux pour former de petits agrégats et parfois des entités supramoléculaires. La littérature regorge d'exemples où les extractants s'associent pour former des dimères et/ou des trimères dans des diluants apolaires comme le *n*-dodécane (Komasawa 1981), (Fu et al. 1990), (Biswas 2000), (Biswas 2005), (Kolarik 2010). Les acides organophosphorés sont en particulier bien connus pour former de telles espèces. Les liaisons hydrogène sont responsables de la formation de ces agrégats comme l'illustre la Figure II-5.

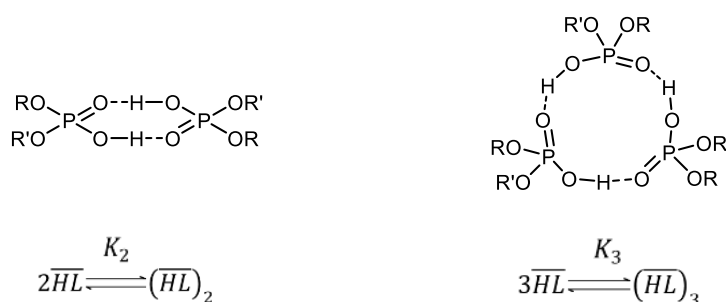


Figure II-5. Agrégation des acides organophosphorés en dimère et en trimère dans un diluant apolaire.

2.1.1 Méthodes de détermination des constantes d'agrégation

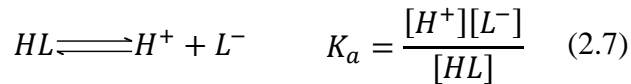
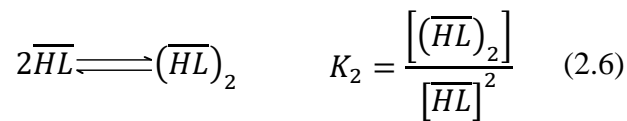
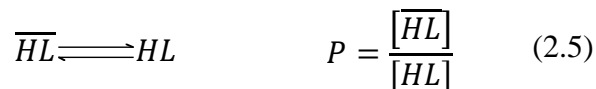
Les premières études visant à déterminer les constantes d'agrégation de molécules extractantes dans divers diluants ont été réalisées par extraction liquide-liquide, en étudiant la distribution des molécules extractantes entre deux phases non miscibles (Kolarik 1982). Plus tard, d'autres techniques ont été utilisées comme la résonance magnétique nucléaire (RMN) (Jensen 2002), la spectroscopie infrarouge (IR) (Grigorieva 2009) ou encore l'osmométrie à pression de vapeur (OPV) (Miralles 1992), (Buch et al. 2002). Des techniques plus complexes ont ensuite été mises à contribution pour étudier les phénomènes d'agrégation et la formation de micelles comme la Diffusion des Neutrons aux Petits Angles (DNPA) ou la Diffusion des Rayons X aux Petits Angles (DXPA), qui donnent accès à la taille et à la forme des agrégats sans pour autant permettre de déterminer des constantes d'agrégation. Les méthodes les plus

utilisées dans la littérature pour étudier les phénomènes d'agrégation sont l'extraction liquide-liquide et l'OPV.

2.1.1.1 Principe de la méthode d'extraction liquide-liquide

La méthode d'extraction liquide-liquide a longtemps été le moyen privilégié de détermination des constantes de dimérisation, des constantes acido-basique et des coefficients de partage (Kolarik 1982), (Huang 1986). Cette méthode repose sur l'étude de la solubilité de l'extractant dans la phase aqueuse, en contact avec la phase organique contenant la molécule étudiée. L'étude de l'influence de la solubilité de l'extractant dans la phase aqueuse en fonction du pH et de la concentration en extractant à force ionique et température constantes permet ainsi de déterminer les constantes de dimérisation, les constantes acido-basiques et les coefficients de partage de l'extractant. Diverses techniques analytiques ont été utilisées pour déterminer la concentration en extractant dans la solution aqueuse, comme c'est le cas de la spectrophotométrie UV-visible (Bhattacharya 1974), (Komasawa 1981). La détermination de la concentration en orthophosphate par une méthode colorimétrique au bleu de molybdène a également été utilisée, après avoir converti quantitativement l'acide organophosphoré étudié en orthophosphate (Biswas 2000), (Biswas 2005). Le marquage du D2EHPA avec du ^{32}P (Kolařík 1967), ou bien encore la spectrométrie à plasma à couplage inductif (ICP), sont d'autres méthodes permettant de déterminer précisément la concentration en phosphore dans une phase aqueuse, et d'en déduire ainsi le coefficient de partage de l'extractant entre une phase aqueuse et une phase organique (An 1985), (Azam 2010).

A partir des équations (2.5) à (2.7), il est possible d'écrire l'expression du coefficient de distribution de l'acide organophosphoré HL (Eq. 2.8) (Huang et Juang 1986) :



$$D_{HL} = \frac{[\overline{HL}]_0}{[HL]_0} = \frac{[\overline{HL}] + 2[(\overline{HL})_2]}{[HL] + [L^-]} \quad (2.8)$$

où $[\overline{HL}]_0$ et $[HL]_0$ représentent respectivement les concentrations totales de HL dans la phase organique et dans la phase aqueuse.

En première approximation, l'extractant est considéré comme ayant une forte tendance à former des dimères, et que la forme dimère est donc majoritaire en phase organique :

$$[\overline{HL}]_0 = 2 [(\overline{HL})_2] \quad (2.9)$$

Ainsi, il est possible d'écrire la relation suivante en utilisant les équations (2.6) et (2.9) :

$$K_2 = \frac{[\overline{HL}]_0}{2[\overline{HL}]^2} \quad (2.10)$$

Le coefficient de distribution D_{HL} peut être exprimé sous la forme suivante, à l'aide des équations (2.9) et (2.7) :

$$D_{HL} = \frac{[\overline{HL}]_0}{[\overline{HL}] + [L^-]} = \frac{[\overline{HL}]_0}{[\overline{HL}](1 + \frac{K_a}{[H^+]})} \quad (2.11)$$

A partir de l'équation (2.5), il est également possible d'écrire l'expression de la concentration en HL sous forme monomérique dans la phase aqueuse :

$$[HL] = \frac{[\overline{HL}]}{P} \quad (2.12)$$

A partir de l'ensemble des équations précédentes, il est possible de réécrire l'équation (2.11) sous la forme suivante :

$$D_{HL} = \frac{[\overline{HL}]_0 P}{[\overline{HL}] \left(1 + \frac{K_a}{[H^+]}\right)} \quad (2.13)$$

L'équation (2.10) permet de déduire la relation suivante :

$$[\overline{HL}] = \sqrt{\frac{[\overline{HL}]_0}{2K_2}} \quad (2.14)$$

Finalement, il est ainsi possible d'établir une relation entre le coefficient de distribution de HL et la constante de dimérisation, la constante acidobasique et le coefficient de partage :

$$D_{HL} = \frac{\sqrt{2K_2[\overline{HL}]_0} P}{1 + \frac{K_a}{[H^+]}} \quad (2.15)$$

Pour déterminer la constante d'acidité K_a , il est ainsi nécessaire de tracer la courbe $\log D_{HL} = f(\log[H^+])$. Cette courbe possède deux asymptotes dont les équations sont les suivantes :

$$1) \text{ quand } [H^+] \rightarrow \infty \quad \log D_{HL} = \log \left(\sqrt{2K_2[\overline{HL}]_0} P \right)$$

$$2) \text{ quand } [H^+] \rightarrow 0 \quad \log D_{HL} = \log \left(\sqrt{2K_2[HL]_0} P \right) - \log K_a + \log [H^+]$$

L'intersection des deux asymptotes donne la valeur de K_a comme l'illustre la Figure II-6.

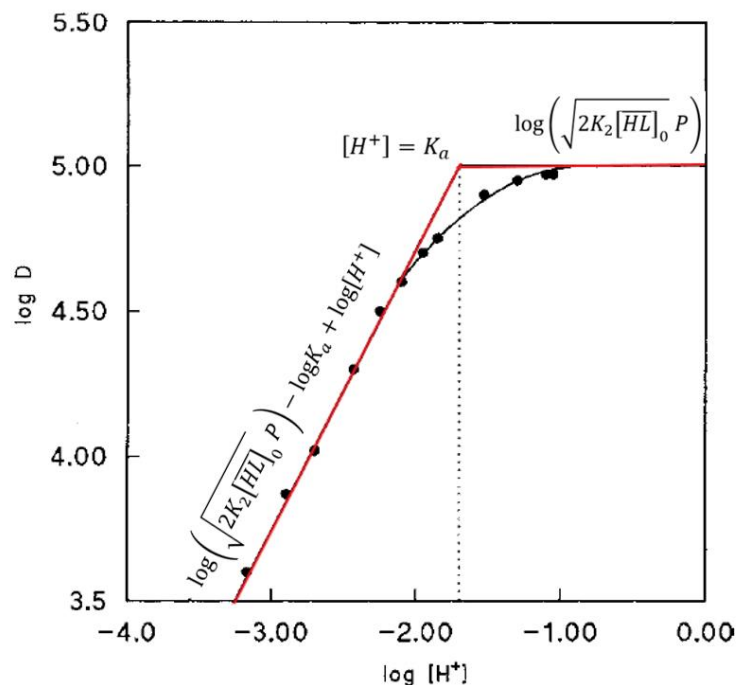


Figure II-6. Détermination graphique de la constante d'acidité (K_a) à concentration constante en HL dans la phase organique . [Dans le graphique, D est le coefficient de distribution de l'extractant HL entre la phase organique et la phase aqueuse] (Biswas 2000).

En introduisant les constantes d'équilibre des équations (2.5) - (2.7) dans l'équation (2.8) on obtient :

$$D_{HL} = \frac{P[HL] + 2K_2[HL]^2}{[HL] + \frac{K_a[HL]}{[H^+]}} \quad (2.16)$$

L'équation (2.16) conduit à :

$$D_{HL} = \frac{P}{1 + \frac{K_a}{[H^+]}} + 2K_2P^2 \frac{[HL]}{1 + \frac{K_a}{[H^+]}} \quad (2.17)$$

$$D_{HL} = \frac{P}{1 + \frac{K_a}{[H^+]}} (2K_2P[HL] + 1) \quad (2.18)$$

$$\log D_{HL} = \log \left(\frac{P}{1 + \frac{K_a}{[H^+]}} \right) + \log(1 + 2K_2P[HL]) \quad (2.19)$$

La courbe $\log D_{HL}=f(\log[HL])$ présente donc deux asymptotes dont les équations sont :

- 1) quand $[HL] \rightarrow 0$, $\log D_{HL} = \log \left(\frac{P}{1 + \frac{K_a}{[H^+]}} \right)$
- 2) quand $[HL] \rightarrow \infty$, $\log D_{HL} = \log(2K_2P) + \log([HL])$

Au point d'intersection de ces deux asymptotes, la relation suivante est valable :

$$\log(2K_2P) + \log([HL]) = \log \left(\frac{P}{1 + \frac{K_a}{[H^+]}} \right) \quad (2.20)$$

Ainsi, à pH constant, il est possible de déterminer graphiquement les constantes K_2 et P comme l'illustre la Figure II-7 .

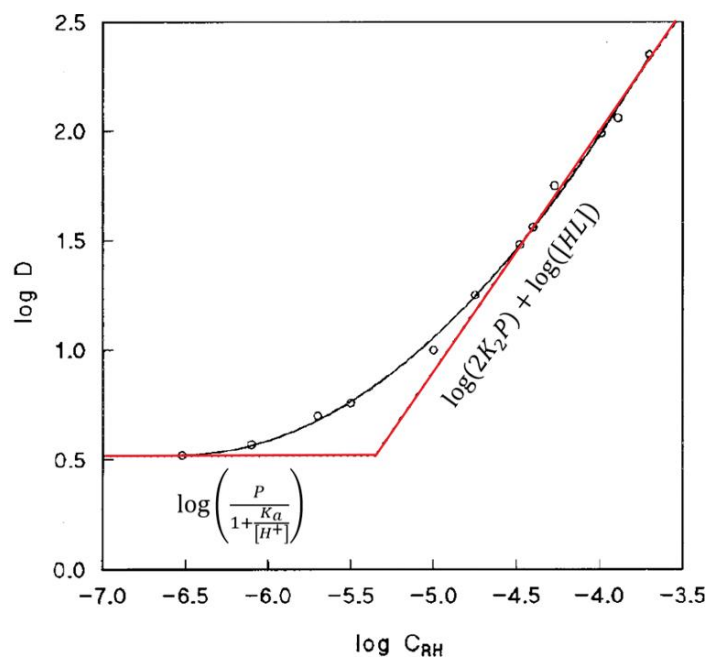


Figure II-7. Détermination graphique à pH constant de la constante de dimérisation (K_2) et du coefficient de partage (P) [Dans le graphique RH correspond à HL et D est le coefficient de distribution de l'extractant HL ou RH entre la phase organique et la phase aqueuse] (Biswas 2000).

Cette méthode présente l'avantage de déterminer les constantes dans des conditions identiques à celles rencontrées dans les procédés d'extraction liquide-liquide (activité d'eau fixée par la phase aqueuse, co-extraction d'eau dans la phase organique), mais elle ne permet pas de

déterminer directement les constantes de trimérisation sans un traitement mathématique plus complexe.

2.1.1.2 Principe de l'osmométrie à pression de vapeur

L'osmométrie à pression de vapeur (OPV) a souvent été rapportée dans la littérature comme une méthode de choix pour la détermination des constantes d'agrégation. Elle a par exemple été utilisée pour étudier l'agrégation de l'amide N,N-di(ethylhexyl)isobutyramide (Ferru 2012) ou de systèmes contenant un acide dialkylphosphorique seul ou en mélange avec une amide (Antonio 2008), ou un oxime (Buch 2002, Yu 1998) dans un diluant hydrocarboné.

La méthode d'OPV repose sur la mesure de l'abaissement de la pression de vapeur ΔP_s lorsqu'un soluté non volatil est ajouté à un diluant (Gannaz 2007) :

$$\Delta P_s = P_s^o - P_s \quad (2.15)$$

P_s^o et P_s représentent respectivement la pression de vapeur du diluant pur et celle du diluant en présence d'un soluté non volatil.

Il est possible de relier la pression de vapeur du diluant avec la fraction molaire du soluté i notée x_i à l'aide la loi de Raoult :

$$P_i = x_i \cdot P_s \quad (2.16)$$

où P_i est la pression de vapeur partielle de i , x_i est la fraction molaire du soluté i , P_s est la pression de vapeur saturante du solvant pur.

Le solvant pur se situe dans la chambre de l'appareil, à une pression P et à une température T qui sont constantes. L'équilibre entre la phase liquide L et la phase gazeuse G conduit à l'égalité des potentiels chimiques dans chacune des phases :

$$\mu_1^L = \mu_1^G \quad (2.17)$$

où μ_1^L et μ_1^G sont les potentiels chimiques du solvant (1) dans la phase aqueuse et dans la phase gazeuse. Lorsque le solvant est pur, les potentiels chimiques dépendent uniquement de la pression et de la température. En présence d'un soluté, les potentiels chimiques dépendent de la pression, de la température et de la fraction molaire en soluté x_i .

La différence totale exacte des potentiels chimiques de la phase liquide et de la phase gaz s'écrivent :

$$d\mu_1^L(T, P, x_1^L) = \left(\frac{\partial \mu_1^L}{\partial T} \right)_{P, x_1^L} dT + \left(\frac{\partial \mu_1^L}{\partial x_1^L} \right)_{P, T} dx_1^L + \left(\frac{\partial \mu_1^L}{\partial P} \right)_{T, x_1^L} dP \quad (2.18)$$

$$d\mu_1^G(T, P, x_1^G) = \left(\frac{\partial \mu_1^G}{\partial T} \right)_{P, x_1^G} dT + \left(\frac{\partial \mu_1^G}{\partial x_1^G} \right)_{P, T} dx_1^G + \left(\frac{\partial \mu_1^G}{\partial P} \right)_{T, x_1^G} dP \quad (2.19)$$

Or :

- $dP = 0$ puisque la pression est constante
- $dx_1^G = 0$ dans le cas d'un soluté non volatil.
- Le nouvel équilibre est atteint lorsque

$$d\mu_1^L = d\mu_1^G \quad (2.20)$$

Il est ainsi possible de déduire la relation suivante à partir des équations (2.18) - (2.20) :

$$\left(\frac{\partial\mu_1^L}{\partial T}\right)_{P,x_1^L} dT + \left(\frac{\partial\mu_1^L}{\partial x_1^L}\right)_{P,T} dx_1^L = \left(\frac{\partial\mu_1^G}{\partial T}\right)_{P,x_1^G} dT \quad (2.21)$$

Or,

$$\mu_1^L = \mu_1^{L,0} + RT \ln a_1 \quad (2.22)$$

$$\left(\frac{\partial\mu_1^L}{\partial x_1^L}\right)_{P,T} = RT \left(\frac{\partial \ln a_1}{\partial x_1^L}\right)_{P,T} \quad (2.23)$$

soit

$$\left(\frac{\partial\mu_1^L}{\partial x_1^L}\right)_{P,T} dx = RT \partial \ln a_1 \quad (2.24)$$

En partant de la définition de l'enthalpie libre :

$$dG = -SdT + VdP + \sum \mu_i dx_i \quad (2.13)$$

On en déduit :

$$\left(\frac{\partial\mu_1^L}{\partial T}\right)_{P,x_1^L} = -S_1^L \text{ et } \left(\frac{\partial\mu_1^G}{\partial T}\right)_{P,x_1^G} = -S_1^G \quad (2.25)$$

d'où

$$-S_1^L dT + RT \ln a_1 = -S_1^G dT \quad (2.26)$$

Ce qui donne ensuite

$$d \ln a_1 = \left(\frac{S_1^L - S_1^G}{R}\right) \frac{dT}{T} \quad (2.27)$$

Or, la variation d'entropie au cours de la condensation du solvant peut être exprimée comme suit :

$$S_1^L - S_1^G = -\frac{\Delta H_{vap}}{T} \quad (2.28)$$

d'où

$$d \ln a_1 = -\frac{\Delta H_{vap}}{RT^2} dT \quad (2.29)$$

En considérant que l'enthalpie de vaporisation du solvant ΔH_{vap} ne varie pas sur de faibles variations de températures, il est possible d'intégrer l'équation (2.29) :

$$\int_1^{a_1} d \ln a_1 = -\frac{\Delta H_{vap}}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2} \quad (2.30)$$

soit

$$\ln a_1 = \frac{\Delta H_{vap}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (2.31)$$

où T_1 et T_2 sont respectivement les températures de condensation du solvant pur et du solvant en présence du soluté.

Si $dT \ll T_1$ et T_2 alors $T_1 \approx T_2$ et l'équation devient :

$$\ln a_1 = \frac{\Delta H_{vap}}{RT_1^2} dT \quad (2.32)$$

Soit, pour les solutions très diluées,

$$\Delta T = -\frac{RT_1^2}{\Delta H_{vap}} x_2 \quad (2.33)$$

avec x_2 la fraction molaire de soluté.

Etant donné que $x_2 = \frac{n_2}{n_1+n_2} \approx \frac{n_2}{n_1}$, il est possible de déduire la relation suivante :

$$x_2 = \frac{n_2}{n_1} = \frac{w_2/M_2}{w_1/M_1} = \frac{w_2}{M_2} \cdot \frac{M_1}{w_1} = \frac{w_2}{w_1} M_1 \frac{1}{M_2} \quad (2.34)$$

Avec w_1 et w_2 les masses respectives de solvant et de soluté.

D'où l'équation finale suivante :

$$\Delta T = -\frac{RT_1^2 M_1}{\Delta H_{vap}} m_2 = K m_2 \quad (2.35)$$

avec m_2 la molalité de la solution et K une constante qui dépend uniquement du solvant (diluante) et qui peut être déterminée en réalisant un étalonnage de l'appareil au préalable.

Il est donc possible d'utiliser l'équation (2.35) afin de déterminer la masse molaire du soluté M_2 dissous dans le diluant connaissant les masses initiales du diluant w_1 et du soluté w_2 . Pour cela, il suffit de mesurer la différence de température entre la solution et le diluant pur ($T_1 - T_2$) à condition que :

- La solution soit suffisamment diluée pour la considérer comme idéale.
- ΔH_{vap} soit indépendante de la température dans l'intervalle de température considéré.

c) Le coefficient d'activité du solvant pur soit égal à 1.

Pour réaliser ces mesures, l'équipement de la Figure II-8 a été utilisé. Deux thermistances sont placées dans une cuve thermostatée qui est saturée par la vapeur du diluant. Une goutte de diluant pur est déposée sur chaque thermistance. Lorsque les températures des deux gouttes sont égales et ne varient plus, une des gouttes de soluté constitué de l'extractant étudié dans diluant est placée sur une des deux thermistances à la place de la goutte de diluant. Etant donné que la pression de vapeur de la solution est inférieure à celle du diluant (loi de Raoult), les molécules du diluant de la chambre de mesure se condensent sur la goutte de soluté. L'enthalpie de condensation étant exothermique, la température de la goutte de soluté augmente au cours de la condensation. Cette variation de température est mesurée par les thermistances. Il est alors possible de déterminer la valeur de la constante K connaissant la molalité du soluté (m_2) dans le diluant et la variation de la température au cours de la condensation du diluant sur la goutte de soluté :

$$\Delta T = Km_2 \quad (2.36)$$

Comme cela sera expliqué dans le paragraphe suivant, c'est à partir de cette relation qu'il sera possible de calculer la masse molaire du soluté et en déduire un nombre d'agrégation.

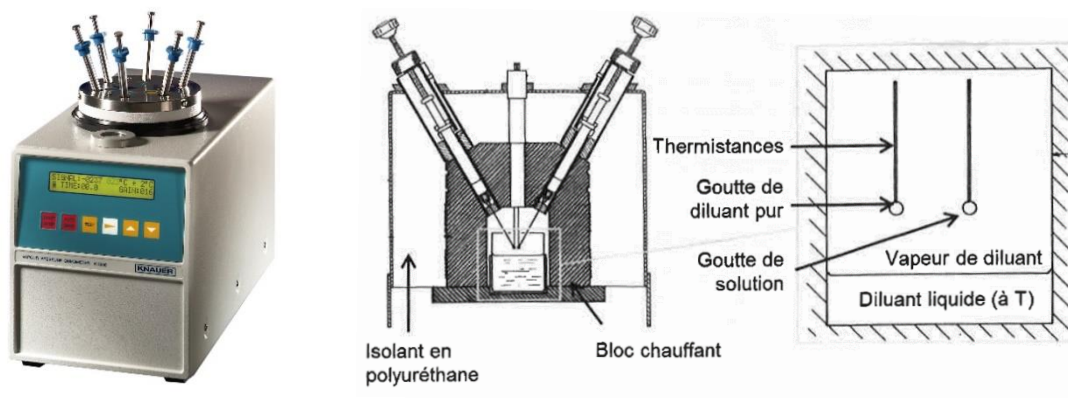


Figure II-8. Photographie et schéma de principe de l'osmomètre KNAUER K-7000.

2.1.1.2.1 Calcul de la masse molaire moyenne des acides organophosphorés

La méthode OPV repose sur des mesures indirectes de pressions de vapeur. Les systèmes étudiés doivent donc avoir une pression de vapeur élevée à la température considérée. Malheureusement, le kérosène et le *n*-dodécane utilisés comme diluants dans les études d'extraction liquide-liquide sont relativement peu volatiles (températures d'ébullition comprises entre 180 et 188 °C). Le choix s'est donc porté sur l'utilisation d'un diluant plus volatil, le *n*-heptane (température d'ébullition égale à 98 °C) présentant une constante

diélectrique proche de celle du kérosène et du *n*-dodécane (ceci est particulièrement important puisque la constante diélectrique influence les phénomènes d'association en solution).

Afin de déterminer l'osmolarité totale des solutions organiques, il est nécessaire d'étalonner l'osmomètre (KNAUER K-7000). Pour cela, des mesures sont effectuées avec de la tri-*n*-octylamine (TOA) diluée dans du *n*-heptane. Le choix s'est porté sur la tri-*n*-octylamine car ce composé est connu pour ne pas former d'agrégats dans le *n*-heptane, dans nos conditions expérimentales.

Les solutions sont préparées par pesées, puis trois mesures sont réalisées pour chaque échantillon afin de s'assurer de la bonne répétabilité. Il est important que la durée de la mesure permette d'atteindre l'équilibre et soit la même pour toutes les mesures d'une même série.

La Figure II-9 montre la courbe d'étalonnage obtenue à 25 °C avec la TOA diluée dans le *n*-heptane.

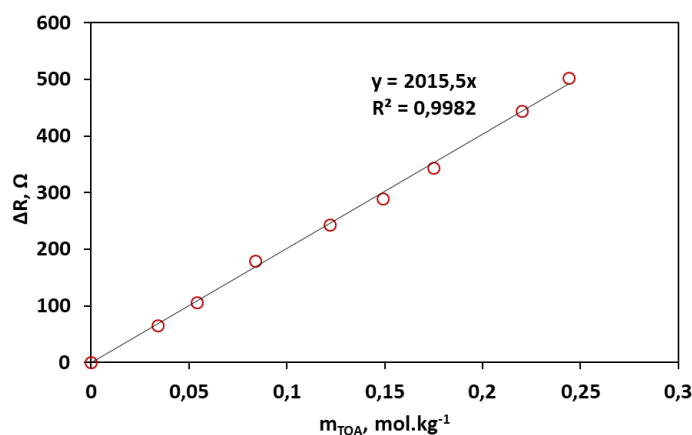


Figure II-9. Courbe d'étalonnage de l'osmomètre (Résistance ΔR mesurée en fonction de la molalité de la tri-*n*-octylamine (m_{TOA}) dans le *n*-heptane à 25 °C). ΔR correspond à la différence de résistances des thermistances entre la goutte de soluté et la goutte de diluant pur (celle-ci peut être reliée facilement à la différence de température entre les gouttes).

Cette courbe d'étalonnage permet d'obtenir une relation proportionnelle entre le signal et la molalité en TOA (m_{TOA}) :

$$\Delta R = K_{etalonnage} m_{TOA} \quad (2.37)$$

La constante d'étalonnage de notre appareil ($K_{etalonnage}$) est donc égale à 2015,5 Ω.kg.mol⁻¹.

Dans le cas de solutions faiblement concentrées, l'utilisation de l'équation (2.37) est satisfaisante. En revanche, dans le cas de solutions plus concentrées, une relation de calibration de second ordre peut être nécessaire afin de prendre en compte la non-idéalité (Gannaz 2007).

Tableau II-5. Masses molaires des extractants déduites des mesures OPV.

Extractants	Bidibopp	IPA	UPA	EHPA
$\bar{M}, g. mol^{-1}$	699	680	483	847

Connaissant la masse molaire de la forme monomère de chaque extractant, il est possible d'en déduire le nombre moyen d'agrégation dans la gamme de molalités étudiée :

$$\bar{n} = \frac{\bar{M}_{agrégation}}{M_{monomère}} \quad (2.40)$$

Les nombres moyens d'agrégats calculés pour chaque extractant sont rassemblés dans le Tableau II-6.

Tableau II-6. Nombres moyens d'agrégation dans le *n*-heptane des extractants synthétisés au laboratoire (T=25 °C).

Extractants	Bidibopp	IPA	UPA	EHPA
\bar{n}	1,5±0,23	1,5±0,19	1,2±0,14	1,2±0,12

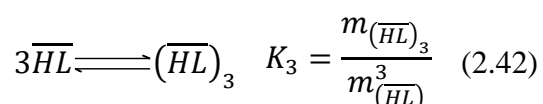
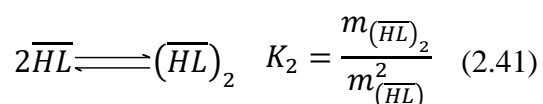
Les résultats montrent que les molécules ont une faible tendance à former des agrégats dans les conditions étudiées. Ils se trouvent à la fois sous forme de monomères et de dimères, mais une formation éventuelle de trimères est possible.

La détermination des constantes de dimérisation et de trimérisation éventuelle des extractants, de même que l'analyse des résultats d'OPV, reposent sur :

- La détermination de la concentration des monomères en utilisant le modèle mathématique présenté dans la thèse d'A. Buch (Buch 2001).
- La résolution d'un système d'équations de troisième degré par une méthode numérique ou par une méthode graphique. Dans ce travail, nous avons choisi d'utiliser un traitement graphique qui donne des résultats suffisamment précis tout en étant simple à mettre en œuvre.

2.1.1.2.2 Calculs des constantes de dimérisation et de trimérisation

Dans le modèle mathématique utilisé, seules les formations éventuelles de monomères, de dimères et de trimères sont prises en compte, étant donnée les faibles valeurs des nombres moyens d'agrégats calculés précédemment pour chaque extractant :



On peut définir la concentration totale d'acide organophosphoré sous forme de monomères m_{HL}^0 aussi appelée concentration analytique :

$$m_{HL}^0 = m_{HL} + 2m_{(HL)_2} + 3m_{(HL)_3} \quad (2.43)$$

soit

$$m_{HL}^0 = m_{HL} + 2K_2m_{HL}^2 + 3K_3m_{HL}^3 \quad (2.44)$$

La concentration totale d'acide considéré sous sa forme associée ou monomérique est appelée concentration apparente m_{HL}^{app} . Elle est déterminée expérimentalement et peut s'écrire :

$$m_{HL}^{app} = m_{HL} + m_{(HL)_2} + m_{(HL)_3} \quad (2.45)$$

$$m_{HL}^{app} = m_{HL} + K_2m_{HL}^2 + K_3m_{HL}^3 \quad (2.46)$$

Par la suite et afin de simplifier les équations, l'écriture suivante sera adoptée :

$$\begin{aligned} m_{HL}^{app} &= S \\ m_{HL}^0 &= B \\ m_{HL} &= b \end{aligned} \quad (2.47)$$

En utilisant les notations S , B et b , on peut réécrire les équations (2.44) et (2.46) comme suit :

$$B = b + 2K_2b^2 + 3K_3b^3 \quad (2.48)$$

$$S = b + K_2b^2 + K_3b^3 \quad (2.49)$$

La concentration en monomère b est évaluée en utilisant une méthode graphique pour calculer les intégrales. Pour cela, l'équation (2.49) est dérivée :

$$\frac{dS}{db} = 1 + 2K_2b + 3K_3b^2 \quad (2.50)$$

Selon l'équation (2.48), l'équation (2.50) s'écrit alors de la manière suivante :

$$\frac{dS}{db} = 1 + 2K_2b + 3K_3b^2 = \frac{B}{b} \quad (2.51)$$

D'autre part, d'après la définition de \bar{n} :

$$\bar{n} = \frac{m_{HL}^0}{m_{HL}^{app}} = \frac{B}{S} \quad (2.52)$$

et en prenant en compte l'équation (2.52), on peut réécrire l'équation (2.51) de la façon suivante :

$$\frac{dS}{db} = \bar{n} \frac{S}{b} \quad (2.53)$$

Soit

$$\frac{db}{b} = \frac{1}{\bar{n}} \cdot \frac{dS}{S} \quad (2.54)$$

$$d(\ln b) = \frac{1}{\bar{n}} d(\ln S) \quad (2.55)$$

En intégrant l'équation (2.55), on obtient alors :

$$\ln b - \ln b_0 = \int_{S_0}^S \frac{1}{\bar{n}} d(\ln S) \quad (2.56)$$

S_0 correspond à une valeur de S tellement faible que cela suppose la présence uniquement de monomères, i.e. $S_0 = B_0 = b_0$, ce qui correspond à $\bar{n}_0 \approx \frac{B_0}{S_0} \approx 1$. La valeur de l'intégrale (2.56) qui permet de calculer la concentration en monomère b a été évaluée par la méthode graphique des trapèzes.

Une valeur de S_0 correspondant à l'existence des monomères seuls est donnée, et pour chaque valeur de S_i , l'aire $\int_{S_0}^{S_i} \frac{1}{\bar{n}} d(\ln S)$ est calculée.

Les valeurs de S_i et B_i sont déterminées expérimentalement de la façon suivante :

$$B(\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}) = \frac{w(\text{extractant}) \cdot 1000}{w(\text{solvant}) \cdot MW(\text{extractant})} \quad (2.57)$$

$$S(\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}) = \frac{\Delta R}{K_{\text{etalonnage}}} \quad (2.58)$$

où $w(i)$ correspond à la masse de i (i =diluant ou extractant), $MW(\text{extractant})$ est la masse molaire de l'extractant, ΔR correspond à la différence de résistances des thermistances entre les deux gouttes (diluant et soluté) et $K_{\text{etalonnage}}$ est la constante d'étalonnage.

Ainsi, en tout point de S_i et B_i , les valeurs de b_i peuvent être calculées.

Les valeurs des constantes de dimérisation et de trimérisation peuvent être calculées en traçant les courbes :

$$(1) \frac{\left(\frac{B}{b}-1\right)}{b} = f(b) \quad (2) \frac{\left(\frac{S}{b}-1\right)}{b} = g(b).$$

et en utilisant les équations suivantes :

$$\frac{\frac{B}{b}-1}{b} = 2K_2 + 3K_3b \quad (2.59)$$

$$\frac{\frac{S}{b}-1}{b} = K_2 + K_3b \quad (2.60)$$

Les équations linéaires tirées de $f(b)$ et de $g(b)$ sont présentées dans le Tableau ci-dessous :

Tableau II-7. Equations linéaires tirées de $f(b)$ et de $g(b)$.

Extractants	Régression linéaire	
	$\frac{\left(\frac{B}{b} - 1\right)}{b} = f(b)$	$\frac{\left(\frac{S}{b} - 1\right)}{b} = f(b)$
Bidibopp	$y = 12,167x + 4,9051$	$y = 7,9976x + 2,1181$
IPA	$y = 12,995x + 9,705$	$y = 9,8469x + 3,9995$
UPA	$y = 0,0473x + 2,9693$	$y = 0,7003x + 1,5341$
EHPA	$y = 0,1404x + 4,8189$	$y = 0,9023x + 3,0641$

Une pente nulle pour $f(b)$ et $g(b)$ traduit la formation de dimères uniquement. Dans ce cas, il est possible de calculer la valeur de la constante de dimérisation à partir de l'ordonnée à l'origine des courbes (y_0). La courbe $f(b)$ permet de calculer K_2 en utilisant la relation $y_0 = 2K_2$ tandis que la courbe $g(b)$ permet de déduire la constante K_2 en utilisant la relation $y_0 = K_2$.

Lors de la formation des dimères et des trimères, les fonctions $f(b)$ et $g(b)$ sont linéaires de pentes non nulles. La valeur de la pente permet alors de calculer la constante de trimérisation tandis que l'ordonnée à l'origine permet de déterminer la constante de dimérisation.

Le tableau précédent montre que le Bidibopp et l'IPA conduisent à la formation de dimères et de trimères (pentes non nulles) tandis que l'UPA et l'EHPA ne forment que des dimères (pentes proches de zéro). Les valeurs moyennes des constantes de dimérisation et trimérisation ont ainsi pu être calculées.

Une fois les valeurs de K_2 et de K_3 déterminées, les valeurs de B et de S peuvent être calculées grâce aux équations (2.48) et (2.49). Afin de vérifier la précision du modèle, les deux courbes $B_{modèle} = h(B_{exp})$ et $S_{modèle} = h(S_{exp})$ ont été tracées. Le modèle peut être considéré de bonne qualité, puisque la pente et le coefficient de régression R^2 sont proches de l'unité dans tous les cas (Tableau II-8).

Tableau II-8. Validation du modèle mathématique.

Extractant	$B_{modèle} = h(B_{exp})$		$S_{modèle} = h(S_{exp})$	
	Pente	R^2	Pente	R^2
Bidibopp	0,982	0,995	1,035	0,999
IPA	1,017	0,987	1,022	0,999
UPA	1,010	0,999	1,063	0,986
EHPA	0,989	0,998	0,940	0,998

Le nombre moyen d'agrégation est quant à lui défini comme suit :

$$\bar{n} = \frac{[HL]_0}{[HL]_{app}} = \frac{B}{S} \quad (2.61)$$

Ainsi, le nombre moyen d'agrégation a pu être déterminé en fonction de la molalité totale B et de la molalité apparente S à partir des mesures expérimentales et grâce au modèle. La Figure II-11 montre un bon accord entre les valeurs mesurées et les valeurs calculées.

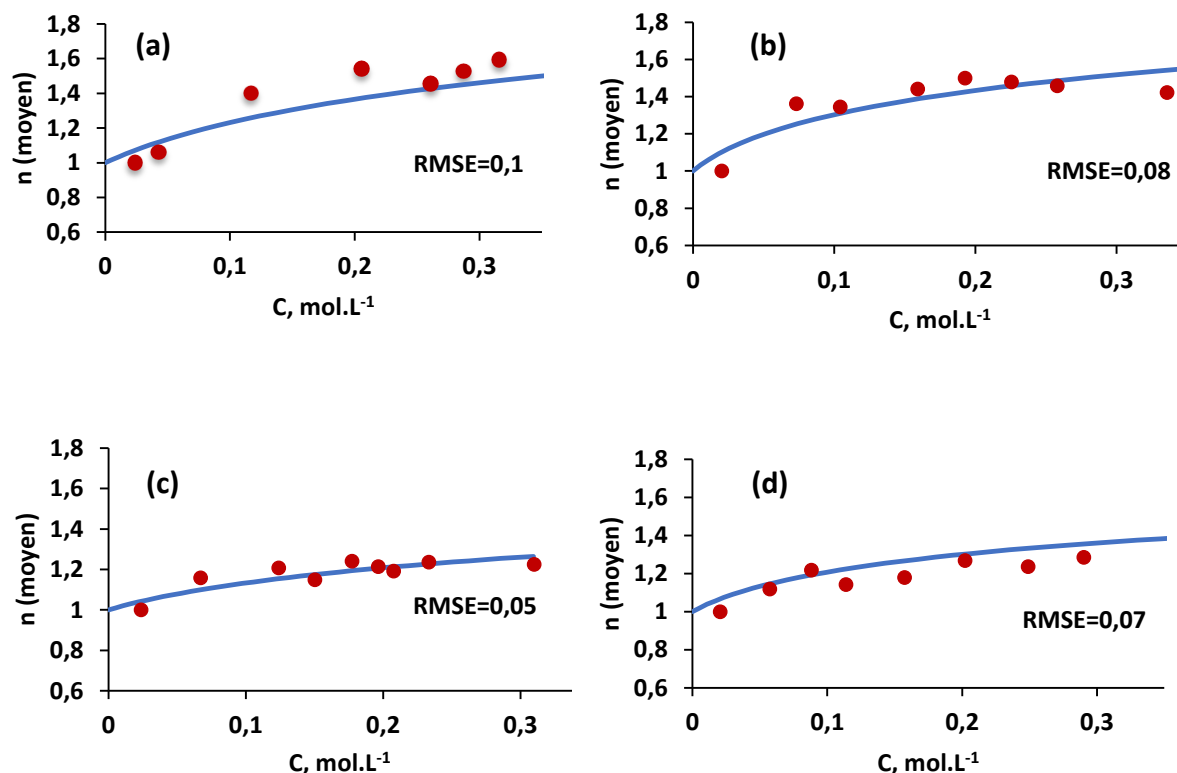


Figure II-11. Nombres moyens d'agrégation des extractants étudiés en fonction de la concentration totale en mol.L⁻¹ à 25 °C (la courbe représente le modèle et les points représentent les données expérimentales) : (a) Bidibopp, (b) IPA, (c) UPA, (d) EHPA (RMSE : racine de l'erreur quadratique moyenne).

2.1.1.2.3 Evaluation des constantes d'agrégation

La formation des agrégats a été étudiée pour les extractants synthétisés au laboratoire à l'exception de TPA et OPA car ces derniers n'ont pu être synthétisés en quantité suffisante. Les valeurs des constantes d'agrégation déterminées par OPV dans le *n*-heptane à 25 °C pour le Bidibopp, IPA, UPA et EHPA sont rassemblées dans le Tableau II-9.

Tableau II-9. Constantes de dimérisation et de trimérisation des extractants déterminées par OPV dans le *n*-heptane à 25 °C.

Extractant	Bidibopp	IPA	UPA	EHPA
$K_2, \text{L.mol}^{-1}$	3	6	2	4
$K_3, \text{L}^2.\text{mol}^{-2}$	9	10	0	0

La formation de dimères seuls a été observée, dans le cas de l'UPA et de l'EHPA, ainsi que celle de dimères et de trimères, dans le cas de Bidibopp et de IPA. Les valeurs des constantes d'agrégation trouvées sont beaucoup plus faibles que celles déterminées par OPV dans une autre étude pour le D2EHPA ($K_2 = 115, K_3 = 3286$)(Buch et al. 2002). Cela peut être dû à la structure encombrée des extractants qui ne favoriserait pas les interactions par liaisons hydrogène, ou déstabiliserait tout simplement l'agrégat.

A partir des constantes rapportées dans le Tableau II-9, il est possible de tracer les diagrammes de spéciation pour chaque extractant dans le *n*-heptane à 25 °C (Figure II-12).

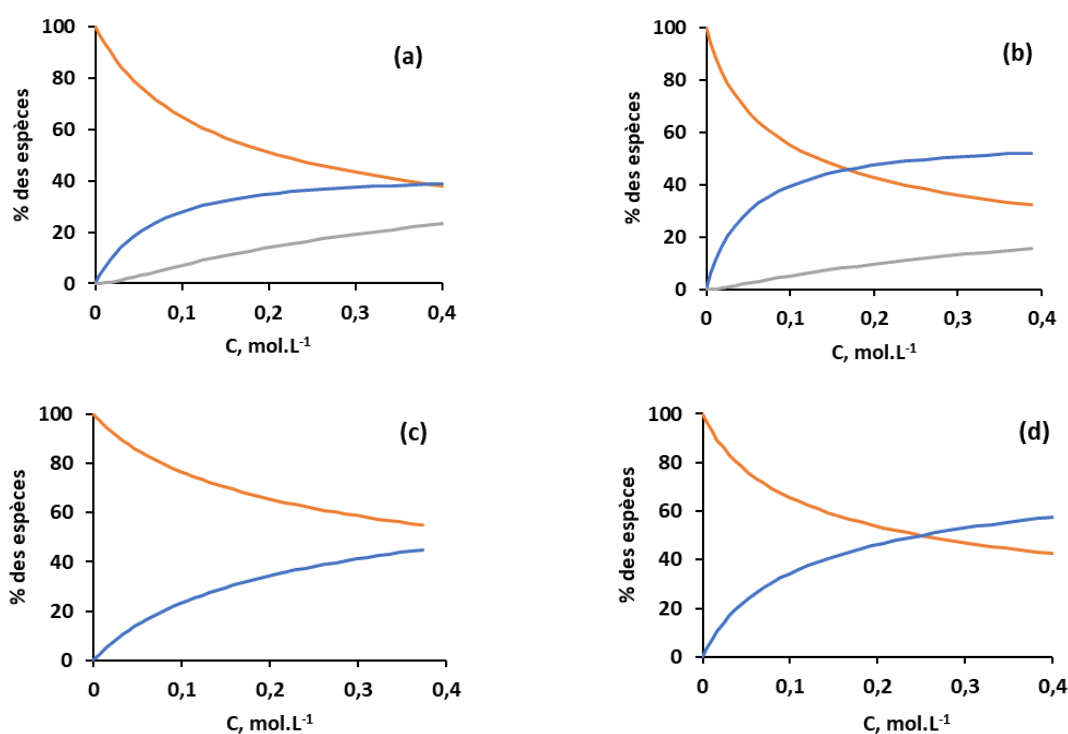


Figure II-12. Diagrammes de spéciation des extractants étudiés : (a) Bidibopp, (b) IPA, (c) UPA, (d) EHPA dans le *n*-heptane à 25 °C (courbes orange, bleue et grise correspondent au monomère, dimère et trimère respectivement).

Ces résultats montrent que l'UPA s'associe très peu dans le *n*-heptane. En revanche, les isomères Bidibopp et IPA forment davantage de dimères et de trimères. A la concentration étudiée, presque 40% de dimères et 20% de trimères sont formés dans le cas de Bidibopp et

50% de dimères et 10% de trimères sont présents dans l'IPA. Le comportement similaire du Bidibopp et de IPA est logique, étant donnée la structure proche de ces deux molécules.

2.2 Détermination du pK_a des extractants par titrage potentiométrique

2.2.1 Etalonnage en milieu hydro-alcoolique

Les titrages potentiométriques ont été réalisés à l'aide d'une électrode de verre dans des mélanges eau-alcool en présence de KCl ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) afin de fixer la force ionique (il n'a pas été possible de travailler à des forces ioniques supérieures en raison de problèmes de solubilité de certains extractants dans le milieu hydro-alcoolique en présence de KCl). Il est nécessaire d'étalonner cette électrode avec des solutions tampon dont le pH est parfaitement connu, afin d'établir une relation entre la différence de potentiel mesurée à l'électrode de verre et le pH. Le Tableau II-10 rassemble les valeurs de pH des tampons en milieu eau-éthanol qui seront utilisés dans ce travail pour étalonner le pH-mètre.

La Figure II-13 montre les droites d'étalonnage obtenues pour différentes proportions en éthanol dans les mélanges eau-éthanol en utilisant les solutions tampons du Tableau II-10.

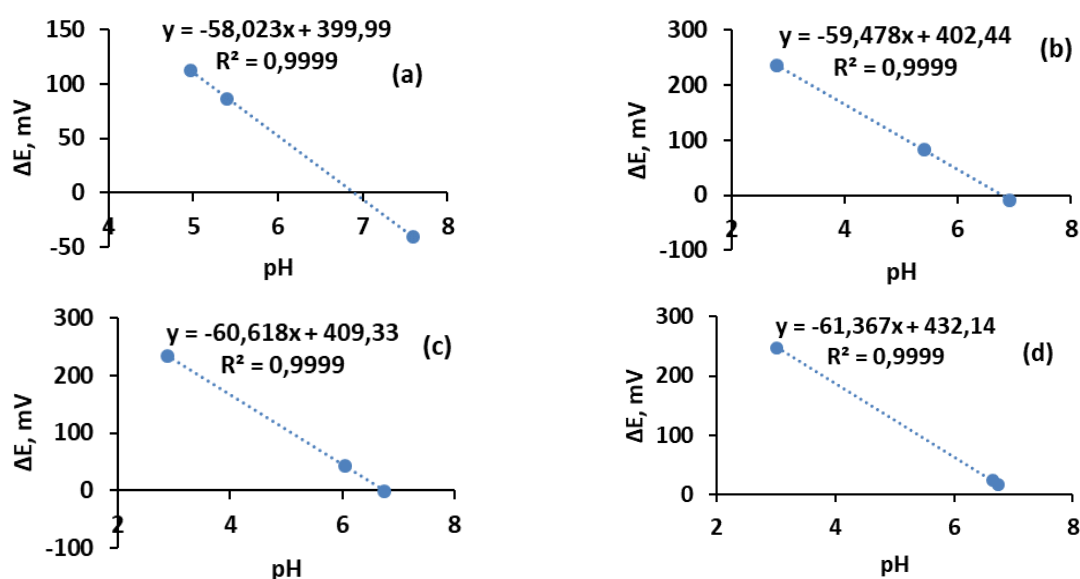


Figure II-13. Droites d'étalonnage à 25 °C de l'électrode de verre dans des milieux eau-éthanol contenant les proportions massiques suivantes en éthanol : a) 40%(w/w), b) 52%(w/w), c) 73,4%(w/w), d) 85,4 %(w/w).

Toutes les molécules étudiées dans ce travail ne sont pas solubles dans les mélanges eau-éthanol et il a été nécessaire de substituer l'éthanol par un alcool plus hydrophobe. La Figure

II-14 montre que l'électrode de verre se comporte de la même façon dans le milieu eau/éthanol que dans le milieu eau/2-propanol.

Tableau II-10. Valeurs de pH des tampons en milieu éthanol-eau à 25 °C.

Ethanol, %(w/w)	pH à 25°C	Tampon		Références
		Composé	Concentration, mol.kg ⁻¹	
40,0	4,973	KHPh	0,05	(Mussini, Mussini, et Rondinini 1997)
	7,597	KH ₂ PO ₄	0,025	(Mussini, Mussini, et Rondinini 1997)
		Na ₂ HPO ₄	0,025	
	5,395	HOAc	0,05	(Mussini, Mussini, et Rondinini 1997)
		NaOAc	0,05	
52,0	2,79	NaCl	0,008 840	(D.D. Perrin 1979)
		HCl	0,002210	
	5,40	NaCl	0,00553	(D.D. Perrin 1979)
		HOAc	0,0221	
	6,92	TEA	0,00221	(D.D. Perrin 1979)
		TEA-HCl	0,00442	
73,4	2,88	NaCl	0,009352	(D.D. Perrin 1979)
		HCl	0,002338	
	6,06	NaCl	0,00585	(D.D. Perrin 1979)
		HOAc	0,0234	
		NaOAc	0,0117	
	6,75	TEA	0,00234	(D.D. Perrin 1979)
		TEA-HCl	0,00468	
85,4	3,01	NaCl	0,009688	(D.D. Perrin 1979)
		HCl	0,002422	
	6,65	NaCl	0,00605	(D.D. Perrin 1979)
		HOAc	0,0242	
		NaOAc	0,0121	
	6,74	TEA	0,00242	(D.D. Perrin 1979)
		TEA-HCl	0,00484	

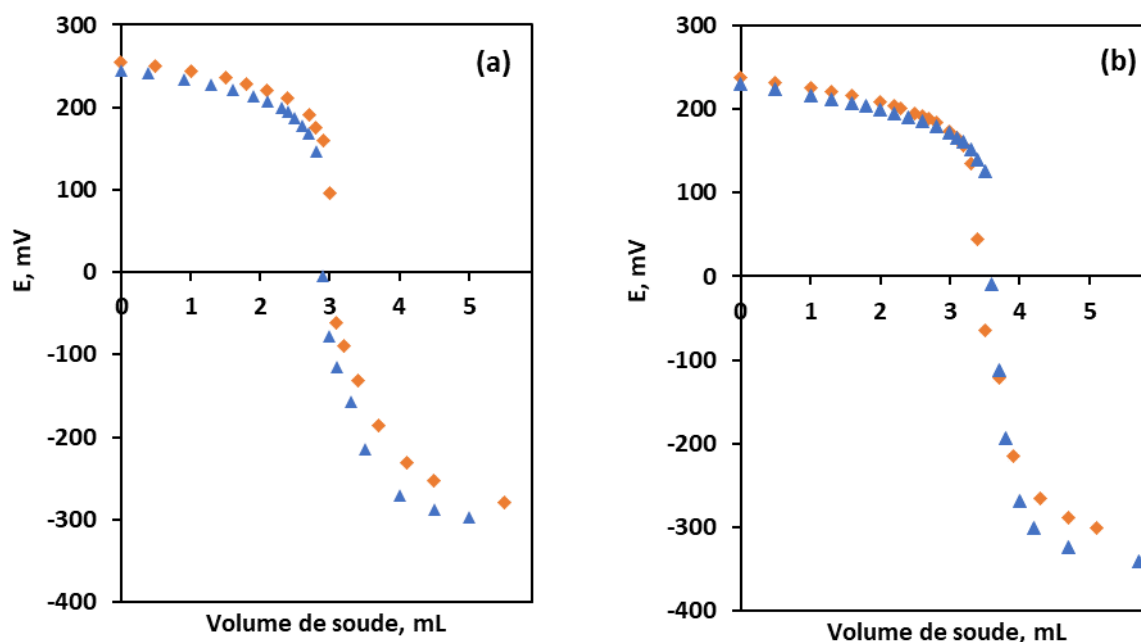


Figure II-14. Comparaison des courbes de titrage potentiométrique du D2EHPA (0,005 M) dans les mélanges éthanol/eau (points oranges) et 2-propanol/eau (points bleus) pour des proportions en alcool de a) 40% (w/w) et b) 85,4% (w/w).

Afin d'étalonner l'électrode de verre dans le milieu eau/2-propanol, des tampons eau/propanol ont été préparés en utilisant les mêmes solutés que ceux utilisés pour les tampons eau/éthanol aux mêmes concentrations (Tableau II-10). L'hypothèse a également été faite que les valeurs de pH des tampons eau/éthanol et des tampons eau/2-propanol sont identiques, étant donné que ces deux milieux ont des constantes diélectriques voisines et des fonctions chimiques identiques (24,5 pour l'éthanol et 19,9 pour le 2-propanol). La détermination du pK_a du D2EHPA dans l'eau par la méthode potentiométrique, décrite ci-dessous en utilisant des milieux eau/éthanol et eau/2-propanol, a montré que cette hypothèse n'est pas tout à fait vérifiée puisque le pK_a du D2EHPA dans l'eau déduit à partir de mesures potentiométriques dans un milieu eau/éthanol est légèrement différent de celui déduit par des mesures potentiométriques dans un milieu eau/2-propanol ($pK_a(\text{D2EHPA})=2,32$ pour des mesures réalisées dans des mélanges eau-éthanol contre 2,62 dans le cas de mesures réalisées dans des mélanges eau/2-propanol). Cependant, faute d'avoir en notre possession d'autres solutions tampons permettant de solubiliser nos molécules extractantes, nous avons considéré que les tampons eau-2-propanol nous permettront d'obtenir des valeurs de pK_a suffisamment précises en première approximation. Ceci ajoute évidemment une imprécision supplémentaire dont nous sommes conscients. Cependant, l'analyse des données de la littérature montre clairement qu'il est difficile, quelle que soit la méthode, d'atteindre un niveau de précision inférieur à quelques dixièmes d'unité pH pour les valeurs de pK_a dans l'eau de molécules extractantes

fortement hydrophobes (de fortes disparités entre les valeurs de pK_a sont observées dans la littérature pour une même molécule).

2.2.2 Titrages potentiométriques acido-basiques en milieu hydro-alcoolique

Une quantité connue de chaque acide organophosphoré a été solubilisée dans les milieux hydro-alcooliques contenant des proportions variables. La valeur des pK_a des extractants dans les différents milieux eau-alcool étudiés a été déterminée par la méthode de Gran qui repose sur l'équation suivante :

$$V_b \cdot 10^{-pH} = \frac{\gamma_{HA}}{\gamma_{A^-}} K_a (V_e - V_b) \quad (2.62)$$

où V_b est le volume du titrant, γ_{HA} et γ_{A^-} sont respectivement les coefficients d'activité de l'acide HA et de sa forme déprotonée, K_a est la constante d'activité de l'acide HA et V_e est le volume d'équivalence.

Le rapport $\frac{\gamma_{HA}}{\gamma_{A^-}}$ est considéré comme égal à 1 lorsque la force ionique est constante au cours du titrage. Dans ce cas, il est possible de déterminer la valeur du pK_a à l'aide de l'équation (2.62) en traçant la courbe $V_b \cdot 10^{-pH} = f(pH)$. La méthode de détermination des pK_a à partir des mesures potentiométriques est illustrée dans Figure II-15 pour le D2EHPA dilué dans un mélange eau/2-propanol (60/40 ; w/w).

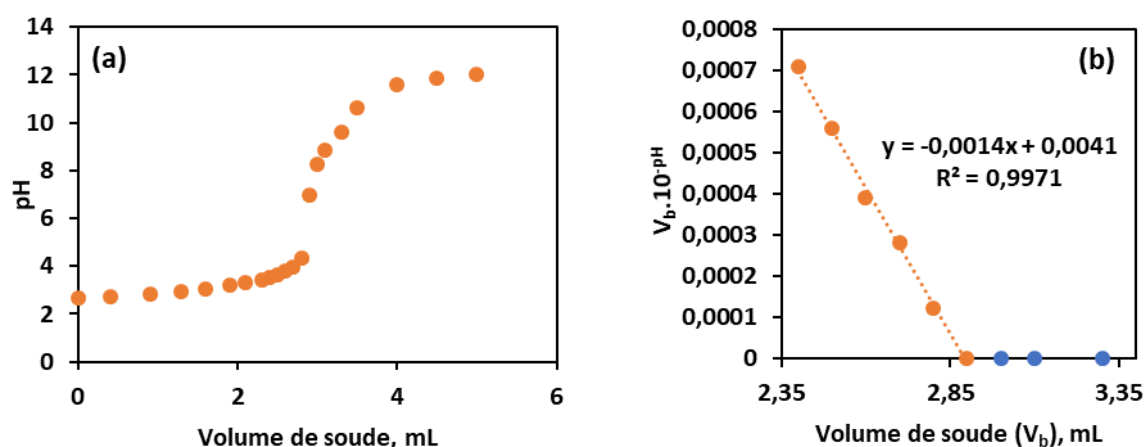


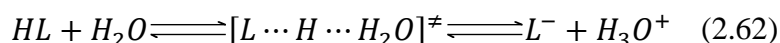
Figure II-15. (a) Titrage potentiométrique du D2EHPA dans le milieu eau/2-propanol (60/40 ; w/w) de 2-propanol ; (b) Détermination graphique de la valeur de pK_a par la méthode de Gran.

La valeur de la pente de la courbe de la Figure II-15(b) est égale à $-K_a$. Par la suite, nous avons utilisé cette méthode pour déterminer les valeurs de pK_a de la série des acides organophosphorés étudiés dans des mélanges hydro-alcooliques contenant des proportions variables d'alcool.

2.2.3 Détermination du pK_a dans l'eau

Il a été rapporté dans la littérature que les valeurs de pK_a sont inversement proportionnelles à la constante diélectrique du milieu (Castro, Giordano et Blanco 2003).

La dissociation de l'acide peut être présentée comme suit :



où $[L \cdots H \cdots H_2O]^\ddagger$ correspond au complexe activé.

L'équation (2.62) montre que lors de la dissociation, les molécules dipolaires et les ions sont en équilibre. L'influence du solvant sur les interactions ion-ion, ion-dipôle et dipôle-dipôle peut être analysée en utilisant l'équation de Kirkwood (Kirkwood 1934), (Laidler 1987) :

$$pK_a = pK_a^0 + \frac{1}{2,303} \left[\frac{e^2}{2kT} \left(\frac{1}{r_{L^-}} + \frac{1}{r_{H_3O^+}} \right) + \frac{3}{4kT} \left(\frac{\mu_\ddagger^2}{r_\ddagger^3} - \frac{\mu_{HL}^2}{r_{HL}^3} - \frac{\mu_{H_2O}^2}{r_{H_2O}^3} \right) \right] \frac{1}{\varepsilon} \quad (2.63)$$

où ε est la constante diélectrique, pK_a^0 est la valeur de pK_a lorsque la constante diélectrique tend vers l'infini, e est l'unité de la charge électrique ($1,6 \cdot 10^{-19}$ C), k est la constante de Boltzmann ($1,38 \cdot 10^{-23}$ m² kg.s⁻².K⁻¹), T est la température en Kelvin, r est le rayon des espèces chargées (en mètre) et μ est le moment dipolaire du dipôle considéré (en Debye). Les indices se réfèrent aux espèces considérées (correspond au complexe activé).

Ainsi, il est possible de déduire les valeurs des pK_a des acides organophosphorés dans l'eau par interpolation, en reportant les valeurs de pK_a déterminées dans les milieux hydro-alcooliques en fonction de l'inverse des constantes diélectriques des milieux hydro-alcooliques.

Les constantes diélectriques des mélanges 2-propanol/eau ont été calculées selon la méthode décrite par (Mialkowski et al. 2002) en utilisant les valeurs des constantes diélectriques des mélanges de 2-propanol/eau à 20 °C tirées du livre de Hasted (Hasted 1973).

A titre d'illustration, la Figure II-16 montre la variation linéaire observée entre les valeurs de pK_a du D2EHPA dans les mélanges eau/2-propanol et l'inverse des constantes diélectriques des mélanges eau/2-propanol :

La constante diélectrique du D2EHPA dans l'eau peut alors être déduite de la relation :

$$pK_a = \frac{30,6}{\varepsilon} + 2,2 \quad (2.64)$$

en prenant comme valeur de constante diélectrique la valeur correspondante à celle de l'eau à 20 °C ($\epsilon_r=80,4$). On trouve alors $pK_a(D2EHPA) = 2,6$ dans l'eau. Cette valeur est proche de celle déterminée par Binghua et al. (1996), qui est de 2,75.

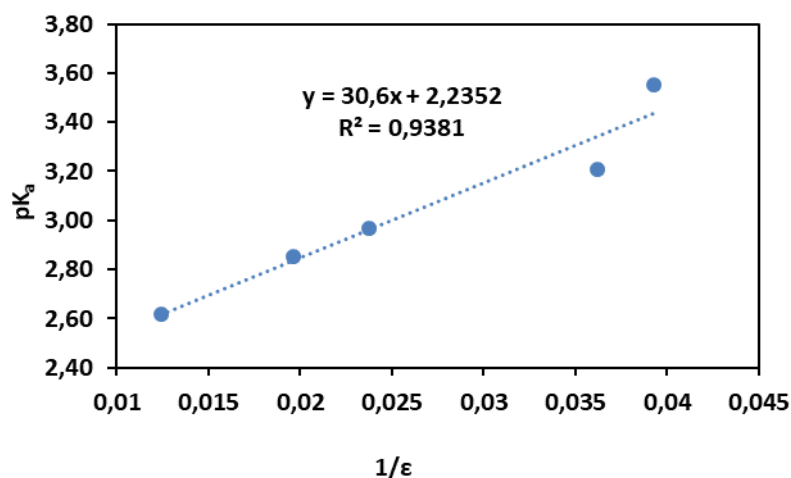


Figure II-16. Variation linéaire entre les valeurs de pK_a du D2EHPA dans les mélanges eau/2-propanol et l'inverse des constantes diélectriques de ces mélanges hydro-alcooliques.

2.2.4 Détermination des valeurs de pK_a des acides organophosphorés dans l'eau

La Figure II-17 montre la variation des valeurs de pK_a des acides organophosphorés étudiés en fonction de l'inverse de la constante diélectrique des mélanges eau/2-propanol.

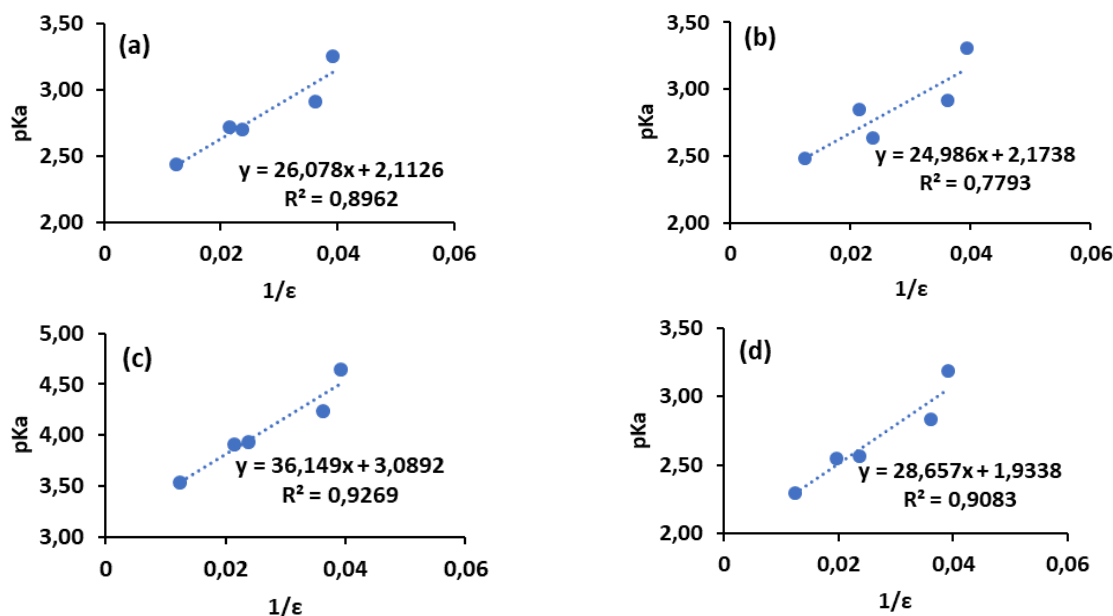


Figure II-17. Valeur des pK_a de (a) Bidibopp, (b) IPA, (c) UPA, (d) TPA dans les mélanges eau/2-propanol à 25 °C en fonction de l'inverse de la constante diélectrique des mélanges eau/2-propanol.

Les résultats confirment la relation linéaire entre les valeurs de pK_a et l'inverse des constantes diélectriques, puisque les coefficients de régression linéaire obtenus sont compris entre 0,9 et 0,96, à l'exception de celui obtenu avec l'IPA qui est $R^2=0,78$. Les courbes obtenues avec les autres extractants sont disponibles dans l'Annexe 2. A partir des relations linéaires obtenues, il est donc possible de calculer les valeurs des pK_a des acides organophosphorés dans l'eau en prenant comme valeur de constante diélectrique de l'eau $\epsilon_r=80,4$ à 20 °C (Tableau II-11).

Tableau II-11. Valeurs expérimentales de pK_a dans l'eau des acides organophosphorés étudiés issues de la littérature, du présent travail et calculées à l'aide d'un modèle QSPR (température=25 °C) (Omelchuk et al. 2017).

N°	Acides organophosphorés	pK_a		pK_a (littérature)	Références
		Modèle QSPR	Titration potentiométrique		
1	Cyanex® 301	-	2,9	2,84	(Xun et al. 2002)
2	Cyanex® 272	3,72	4,2	3,73	(Binghua et al. 1996)
3	Ionquest® 801	3,33	3,0	3,30	(Fu et al. 1990)
4	D2EHPA	2,76	2,6	2,75	(Binghua et al. 1996)
5	Bidibopp	2,35	2,4	-	-
6	IPA	2,42	2,5	-	-
7	TPA	1,66	2,3	-	-
8	UPA	2,85	3,5	-	-
9	OPA	3,07	-	-	-
10	EHPA	4,02	-	-	-

L'examen de ce tableau montre que les valeurs de pK_a déterminées au cours de ce travail pour les molécules commerciales sont voisines de celles rapportées dans la littérature. Il y a également un bon accord entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées par une méthode QSPR, développée dans le cadre d'une collaboration avec Dr. Piotr Szczepanski de l'Université Nicolas Copernic (Pologne). Pour ces calculs QSPR, une base de données rassemblant les valeurs des constantes acido-basiques de 36 molécules a été développée. Celle-ci est disponible dans l'Annexe 3. Une attention particulière a été portée en vue de

sélectionner uniquement des molécules dont les valeurs de pK_a ont été déterminées dans des conditions expérimentales les plus proches possible de celles utilisées dans notre étude (milieu, force ionique, température). Pour plus de détail sur le développement des modèles QSPR utilisés, il est possible de se rapporter à l'article que nous avons récemment publié (Omelchuk et al. 2017).

L'examen du Tableau II-11 montre également que la force des acides organophosphorés croît avec l'augmentation du nombre d'atomes d'oxygène dans les chaînes alkyle ainsi qu'avec l'augmentation du nombre de liaisons P-O du fait de l'effet attracteur inductif des atomes d'oxygène, qui augmente la polarisation de la liaison O-H et diminue ainsi les valeurs de pK_a . Cette tendance a également été observée dans la littérature (Fu et al. 1990), (Binghua et al. 1996).

Il est également intéressant de remarquer que la longueur des chaînes alkyle influence peu les valeurs de pK_a , excepté pour les isomères Bidibopp et IPA, puisque la ramification des chaînes alkyles engendre une légère augmentation des valeurs de pK_a , comme cela avait également été observé par Martinez et al. (Martinez et al. 1993). De plus, l'acidité est plus importante lorsqu'un atome d'oxygène est remplacé par un atome de soufre, probablement à cause de la longueur de liaison S-H étant plus longue que celle O-H qui rend le proton plus labile en présence d'un atome de soufre (Xun et al. 2002).

2.3 Coefficient de partage

Dans cette partie du manuscrit, l'intérêt s'est porté sur la détermination des coefficients de partage de la forme monomère des acides organophosphorés étudiés (HL) entre une phase aqueuse constituée d'acide chlorhydrique à une concentration de 1 mol.L^{-1} et une phase organique constituée de l'extractant HL dilué dans du *n*-dodécane. Le coefficient de partage d'un extractant organophosphoré sous sa forme monomérique est défini par la relation suivante :

$$HL \rightleftharpoons \overline{HL} \quad P = \frac{[\overline{HL}]}{[HL]} \quad (2.65)$$

La concentration en acide organophosphoré protoné sous forme monomérique dans la phase aqueuse $[HL]$ peut être calculée à partir de la solubilité de l'acide organophosphoré dans l'eau (S_{HL}), qui correspond à la somme des concentrations en acide organophosphoré sous forme protonée et non protonée, du pH et du pK_a :

$$[HL] = \frac{S_{HL}}{\left(1 + \frac{K_a}{[H^+]}\right)} \quad (2.66)$$

La concentration en acide organophosphoré sous forme monomérique dans la phase organique $[\overline{HL}]$ peut être déduite en résolvant l'équation suivante :

$$[\overline{HL}]_0 = [\overline{HL}] + 2 [(\overline{HL})_2] + 3 [(\overline{HL})_3] = [\overline{HL}] + 2K_2 [(\overline{HL})]^2 + 3K_3 [(\overline{HL})]^3 \quad (2.67)$$

où $[\overline{HL}]$, K_2 et K_3 sont respectivement la concentration initiale en extractant dans la phase organique et les constantes de dimérisation et de trimérisation.

Ainsi, il est possible de calculer le coefficient de partage de HL sous sa forme monomérique protonée connaissant la solubilité de l'acide organophosphoré dans la phase aqueuse et la concentration initiale en extractant dans la phase organique (Tableau II-12).

Tableau II-12. Coefficients de partage (P) de la forme monomérique de l'extractants organophosphoré à 0,1 mol.L⁻¹ entre une phase organique contenant du *n*-dodécane et une phase aqueuse d'acide chlorhydrique à 1 mol.L⁻¹ (température = 25 °C).

Extractant	Cyanex®272	Cyanex®301	Ionquest®801	D ₂ EHPA	Bidibopp	IPA	TPA	UPA	OPA	EHPA
P	657	1231	88	211	40539	34873	30000	13252	31723	31723

L'examen du Tableau II-12 montre que le coefficient de partage des molécules synthétisées (Bidibopp, IPA, TPA, UPA, OPA et EHPA) est globalement 10 ou 100 fois plus élevé par rapport aux extractants commerciaux. Ceci est tout à fait normal puisque les chaînes alkyles des extractants synthétisés sont plus longues, d'où une augmentation du caractère hydrophobe.

2.4 Etude de la saponification des acides organophosphorés

L'extraction des métaux par des extractants organophosphorés nécessite d'augmenter le pH de la solution de lixiviation acide par addition de réactifs alcalins tels que l'hydroxyde de sodium, qui conduit parfois à la saponification partielle ou totale des extractants. Dans cette partie, nous nous intéressons donc à la saponification des acides organophosphorés étudiés. Pour cela, des titrages potentiométriques biphasiques entre des phases aqueuses contenant du perchlorate de sodium (NaClO₄) à une concentration de 1 mol.L⁻¹ et des phases organiques contenant les extractants étudiés à des concentrations comprises entre 0,1 mol.L⁻¹ et 0,25 mol.L⁻¹ dans du kérosène ont été réalisés. Les courbes obtenues ont ensuite été

modélisées à l'aide du modèle physico-chimique présenté ci-dessous dans le but de déterminer les constantes associées.

2.4.1 Modèle physico-chimique de saponification

Les équilibres intégrés dans le modèle physico-chimique décrivant les phénomènes prenant place lors du titrage potentiométrique biphasique des acides organophosphorés est présenté dans la Figure II-18.

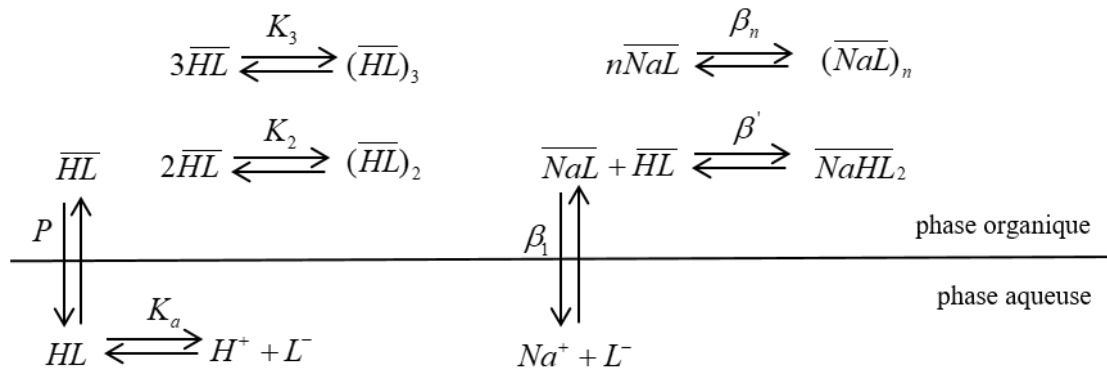
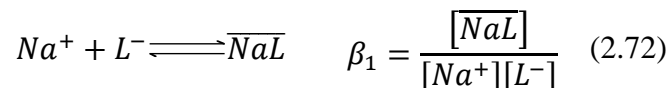
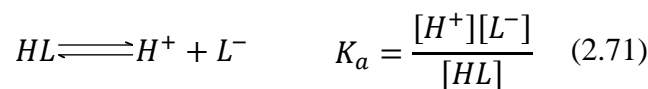
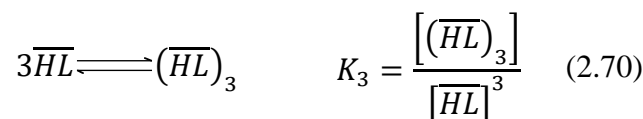
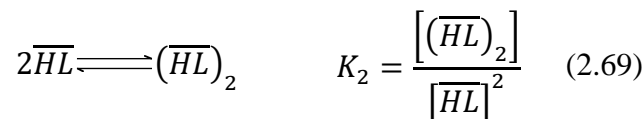
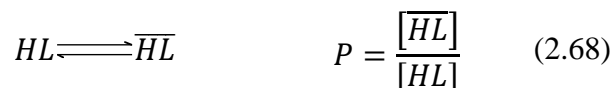
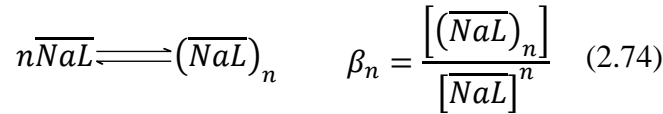
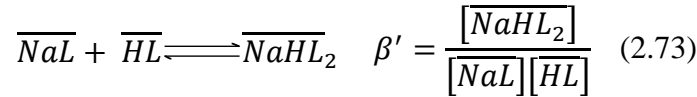


Figure II-18. Equilibres inclus dans le modèle physico-chimique de saponification.

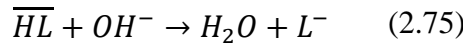
Les valeurs de β_1 , β' et β_n sont déterminées par ajustement entre les données expérimentales du titrage biphasique et le modèle, tandis que les valeurs de K_2 , K_3 , K_a et P ont été déterminées précédemment par des mesure d'osmométrie par pression de vapeur, par des titrages potentiométriques en milieu hydro-alcoolique et par des mesures de solubilité des extractants dans une phase aqueuse d'acide chlorhydrique.

Les équilibres suivants sont donc inclus dans le modèle, ainsi que les constantes correspondantes :





Aux équilibres précédents, il faut ajouter la réaction irréversible de titration biphasique de l'acide organophosphoré :



Il est possible d'écrire les relations suivantes à partir des équations (2.68)-(2.74) et des bilans de masse sur l'extractant HL et le sodium :

$$\begin{aligned} [L^-](V_{aq,0} + v) + \frac{[H^+][L^-]}{K_a}(V_{aq,0} + v) + \frac{P}{K_a}[H^+][L^-]V_{org} + \\ 2K_2\left(\frac{P}{K_a}\right)^2[H^+]^2[L^-]^2V_{org} + 3K_3\left(\frac{P}{K_a}\right)^3[H^+]^3[L^-]^3V_{org} + \beta_1[Na^+][L^-]V_{org} + \\ 2\beta'\beta_1\frac{P}{K_a}[H^+][Na^+][L^-]^2V_{org} + n\beta_n\beta_1^n[Na^+]^n[L^-]^nV_{org} - [\overline{HL}]_0V_{org} = 0 \end{aligned} \quad (2.76)$$

$$\begin{aligned} [Na^+](V_{aq,0} + v) + \beta_1[Na^+][L^-]V_{org} + \beta'\beta_1\frac{P}{K_a}[H^+][Na^+][L^-]^2V_{org} + \\ n\beta_n\beta_1^n[Na^+]^n[L^-]^nV_{org} - C_{NaClO_4}V_{aq,0} - C_{NaOH}v = 0 \end{aligned} \quad (2.77)$$

où V_{org} , $V_{aq,0}$ et v représentent respectivement le volume de la phase organique à l'équilibre qui est en fait le volume initial de la phase organique ($V_{aq,0}$) si on considère qu'il n'y a pas de variation du volume de la phase organique au cours du titrage, le volume de la phase aqueuse initial et le volume de soude versé. C_{NaOH} représente la concentration en soude dans la solution de titration ($0,5 \text{ mol.L}^{-1}$) et C_{NaClO_4} la concentration initiale en perchlorate de sodium utilisé pour fixer la force ionique (1 mol.L^{-1}).

A ces équations s'ajoute l'équation d'électroneutralité dans la phase aqueuse :

$$[Na^+] + [H^+] - \frac{K_w}{[H^+]} - \frac{C_{NaClO_4}V_{aq,0}}{V_{aq,0} + v} - [L^-] = 0 \quad (2.78)$$

La résolution numérique de ce système à trois équations non-linéaires par la méthode de Powell sous Scilab permet de déduire par ajustement les valeurs de β_1 , β' et β_n .

2.4.2 Sensibilité du modèle

Dans cette partie, l'influence de différents paramètres du modèle sur l'allure de titrage potentiométrique d'un système biphasique a été étudiée, afin d'avoir une idée des paramètres qui influencent le plus le modèle de saponification.

- Influence de β_1

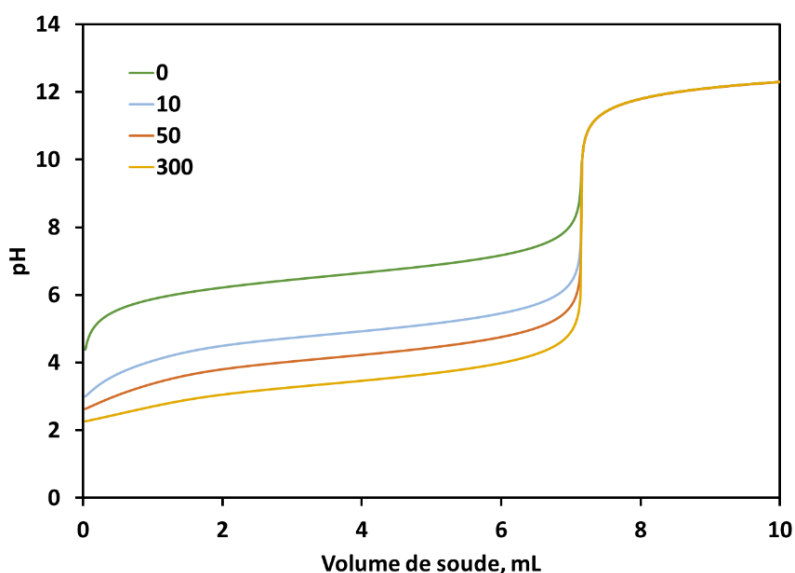
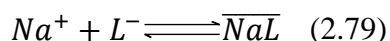
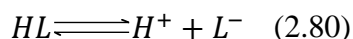


Figure II-19 . Influence de β_1 sur la courbe de titration potentiométrique pour un système biphasique calculée par le modèle physico-chimique de saponification. Les autres paramètres utilisés dans le modèle sont : $pK_a=2,44$; $K_2=3$; $K_3=9$; $P=40539$; $\beta'=210$; $\beta_n=10^{10}$; $n=5$. $HL_{org,0}=0,1 \text{ mol.L}^{-1}$; $[NaOH]=1 \text{ mol.L}^{-1}$; $[NaClO_4]=1 \text{ mol.L}^{-1}$; $V_{org}=20 \text{ mL}$; $V_{aq,0}=25 \text{ mL}$.

La variation de la valeur de β_1 a une influence importante sur la position du plateau de pH. Il est possible d'observer une diminution de la valeur du plateau de pH de 6 à 3,5 lorsque β_1 augmente de 0 à 50. En revanche, une augmentation de β_1 de 50 à 300 influence beaucoup moins la valeur du pH à l'équilibre puisque celui-ci diminue de 3,5 à 2,5 dans la région du plateau. Une augmentation du paramètre β_1 engendre une augmentation de la concentration en NaL dans la phase organique selon l'équilibre suivant :



Davantage d'ions L^- dans la phase aqueuse sont donc consommés lorsque β_1 augmente, ce qui est responsable de la libération de protons dans la phase aqueuse et donc d'une diminution de son pH selon l'équilibre acido-basique suivant :



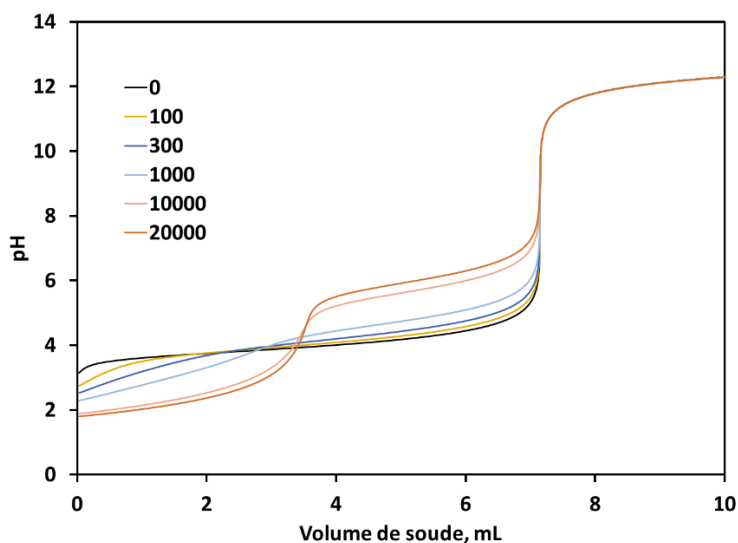
- Influence de β' 

Figure II-20. Influence de β' sur la courbe de titration potentiométrique pour un système biphasique calculée avec le modèle physico-chimique de saponification. Les autres paramètres utilisés dans le modèle sont : $pK_a=2,44$; $K_2=3$; $K_3=9$; $P=40539$; $\beta_1=600$; $\beta_n=10^{10}$; $n=5$. $HL_{org,0}=0,1 \text{ mol.L}^{-1}$; $[NaOH]=1 \text{ mol.L}^{-1}$; $[NaClO_4]=1 \text{ mol.L}^{-1}$; $V_{org}=20 \text{ mL}$; $V_{aq,0}=25 \text{ mL}$.

La Figure II-20 montre que le pH à l'équilibre évolue très peu lorsque les valeurs de β' augmentent de 0 à 1000. Ensuite, on observe l'apparition nette d'un deuxième saut de pH. La Figure II-21 montre que le saut de pH localisé vers 3,5 mL correspond à l'espèce $NaHL_2$ dans la phase organique, dont la concentration augmente évidemment lorsque la valeur de β' augmente.

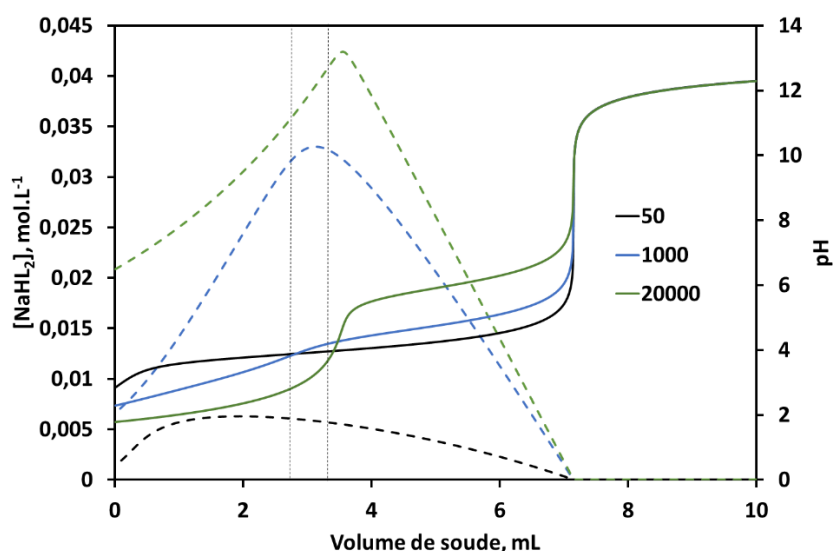


Figure II-21. Variation de la concentration de $NaHL_2$ en fonction du volume de soude ajouté (courbe discontinue) et courbes de titrage potentiométrique d'un système biphasique pour différentes valeurs de β' (courbe continue). Les paramètres sont les mêmes que précédemment à l'exception de β' .

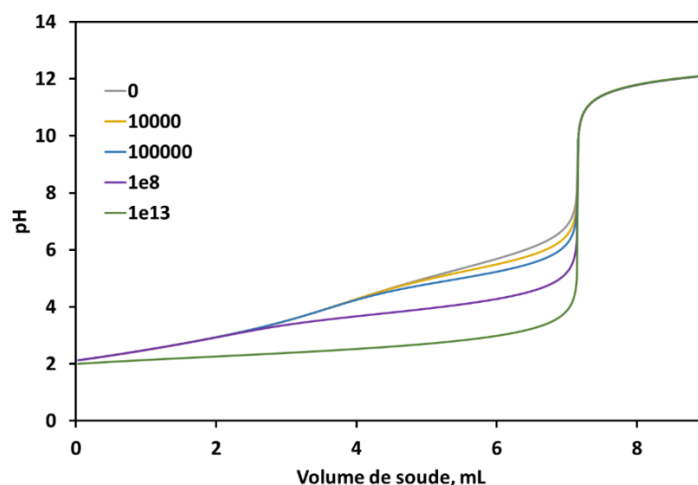
- Influence de β_n 

Figure II-22. Influence de β_n sur la courbe de de titration potentiométrique pour un système biphasique calculé avec le modèle physico-chimique de saponification. Les autres paramètres utilisés dans le modèle sont : $pK_a=2,44$; $K_2=3$; $K_3=9$; $P=40539$; $\beta_1=600$; $\beta'=210$; $n=5$. $HL_{org,0}=0,1 \text{ mol.L}^{-1}$; $[NaOH]=1 \text{ mol.L}^{-1}$; $[NaClO_4]=1 \text{ mol.L}^{-1}$; $V_{org}=20 \text{ mL}$; $V_{aq,0}=25 \text{ mL}$.

La Figure II-22 montre qu'une augmentation de la valeur de β_n est responsable d'une diminution du pH à l'équilibre dans la zone correspondant au plateau de la courbe. Cette diminution est beaucoup plus importante pour les fortes valeurs de β_n . Elle est due à l'augmentation de la concentration en $(NaL)_n$ dans la phase organique (Figure II-23), qui consomme l'espèce NaL qui est elle-même formée par l'équilibre suivant :

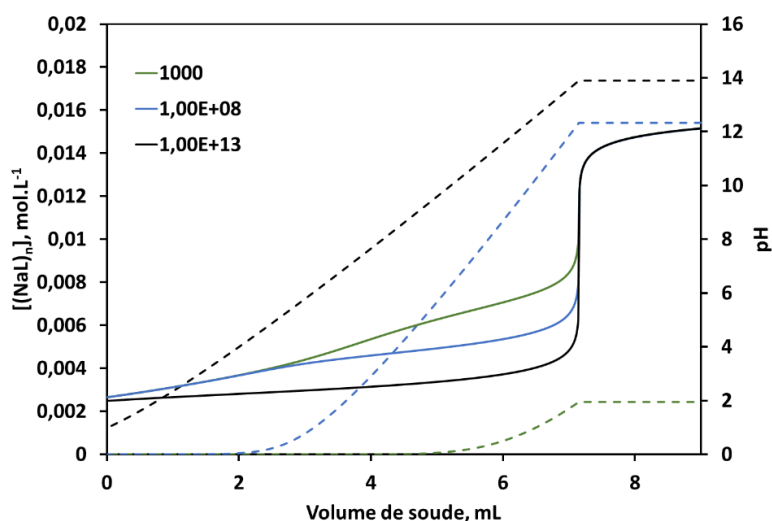
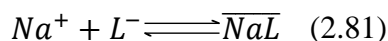
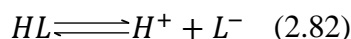


Figure II-23. Variation de la concentration des agrégats $(NaL)_n$ en fonction du volume de soude ajouté (courbe discontinue) et courbes de titrage potentiométrique d'un système biphasique pour différentes valeurs de β_n (courbe continue). Les paramètres (à l'exception de β_n) sont les mêmes que précédemment.

Ainsi, une stabilisation de l'espèce $(\text{NaL})_n$ dans la phase organique consomme indirectement la forme déprotonée de l'acide organophosphoré, ce qui est responsable de la libération de protons dans la phase aqueuse et donc d'une diminution de son pH selon l'équilibre acido-basique suivant :



- Influence de n

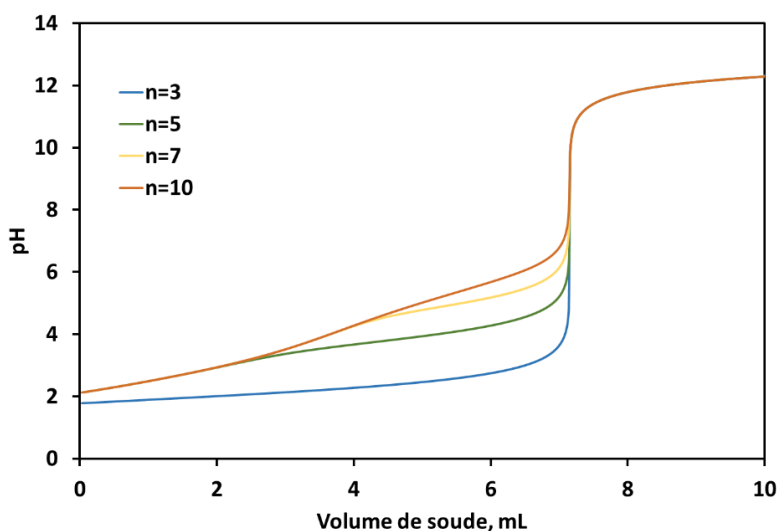


Figure II-24. Influence du nombre d'agrégats (n) sur la courbe de titration potentiométrique pour un système biphasique calculée avec le modèle physico-chimique de saponification. Les autres paramètres utilisés dans le modèle sont : $\text{pK}_a=2,44$; $\text{K}_2=3$; $\text{K}_3=9$; $\text{P}=40539$; $\beta_1=600$; $\beta'=210$; $\beta_n=10^{10}$. $\text{HL}_{\text{org},0}=0,1 \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{NaOH}]=1 \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{NaClO}_4]=1 \text{ mol.L}^{-1}$; $V_{\text{org}}=20 \text{ mL}$; $V_{\text{aq},0}=25 \text{ mL}$.

Il est possible d'observer qu'une augmentation de 3 à 10 du nombre d'agrégat n dans l'espèce $(\text{NaL})_n$ est responsable d'une augmentation du pH dans la zone correspondant au plateau de la courbe. On observe l'apparition d'une vague de mieux en mieux définie lorsque le nombre d'agrégation augmente et lorsque sa valeur est supérieure à 7.

- Influence de K_2 et K_3

La Figure II-25 montre que les courbes de titration potentiométrique des systèmes biphasiques sont peu sensibles au degré de dimérisation et de trimérisation des acides organophosphorés. D'une manière générale, une augmentation de ces constantes d'association est responsable d'une très légère augmentation du pH dans la zone de pH correspondant au plateau de la courbe potentiométrique.

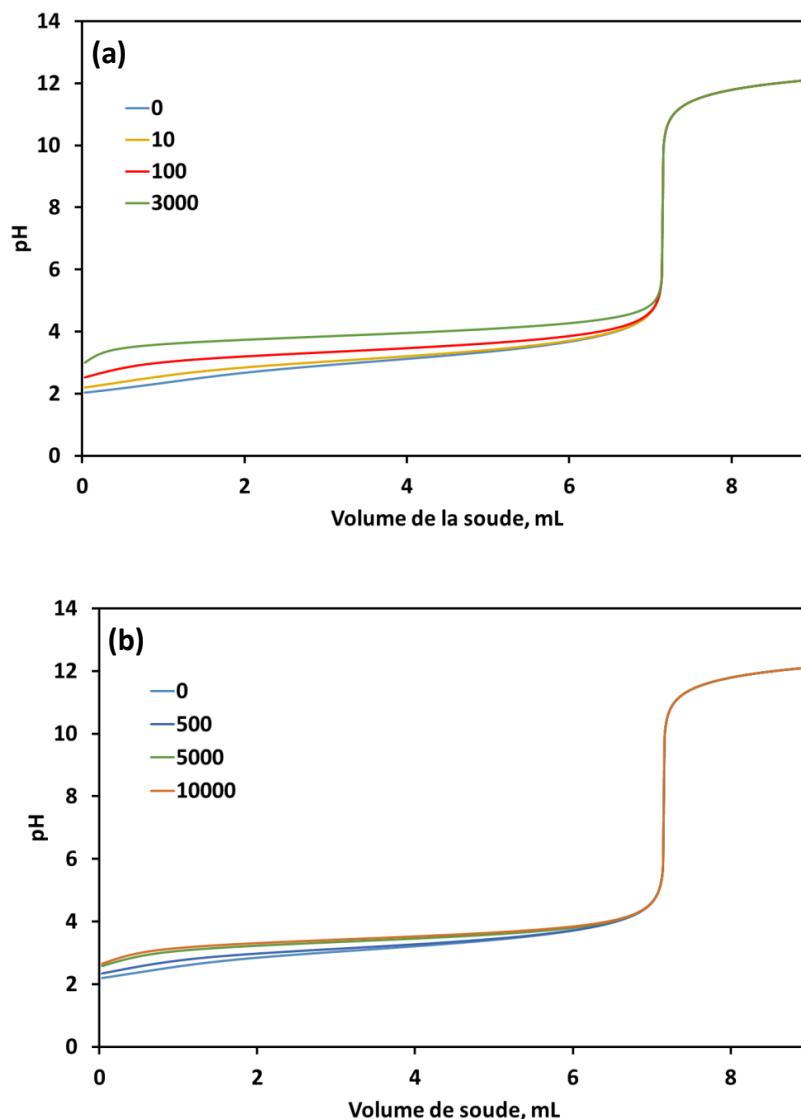


Figure II-25. Influences de (a) la constante de dimérisation K_2 ($K_3=9$) et de (b) la constante de trimérisation K_3 ($K_2=3$) sur la courbe de titration biphasique calculée avec le modèle physico-chimique de saponification. Les autres paramètres utilisés dans le modèle sont : $pK_a=2,44$; $P=40539$; $\beta_1=600$; $\beta'_1=210$; $\beta_n=10^{10}$; $n=5$. $HL_{org,0}=0,1 \text{ mol.L}^{-1}$; $[NaOH]=1 \text{ mol.L}^{-1}$; $[NaClO_4]=1 \text{ mol.L}^{-1}$; $V_{org}=20 \text{ mL}$; $V_{aq,0}=25 \text{ mL}$.

- Influence de P

Le coefficient de partage influence sensiblement l'allure de la courbe de titration potentiométrique d'un système biphasique (Figure II-26). Une forte augmentation de P est responsable d'une augmentation des valeurs de pH de la zone correspondant au plateau de la courbe. En effet, une augmentation de P engendre une diminution de la concentration de HL dans la phase aqueuse et donc moins de protons libérés par la dissociation de HL en phase aqueuse.

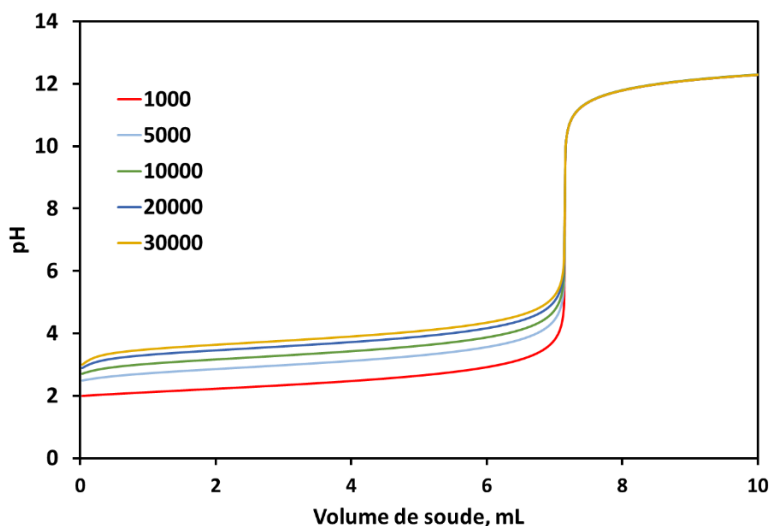


Figure II-26. Influence du coefficient de partage P sur la courbe de titration potentiométrique pour un système biphasique calculée avec le modèle physico-chimique de saponification. Les autres paramètres utilisés dans le modèle sont : $pK_a=2,44$; $K_2=3$; $K_3=9$; $\beta_1=600$; $\beta'=210$; $\beta_n=10^{10}$; $n=5$. $HL_{org,0}=0,1 \text{ mol.L}^{-1}$; $[NaOH]=1 \text{ mol.L}^{-1}$; $[NaClO_4]=1 \text{ mol.L}^{-1}$; $V_{org}=20 \text{ mL}$; $V_{aq,0}=25 \text{ mL}$.

- Influence de pK_a

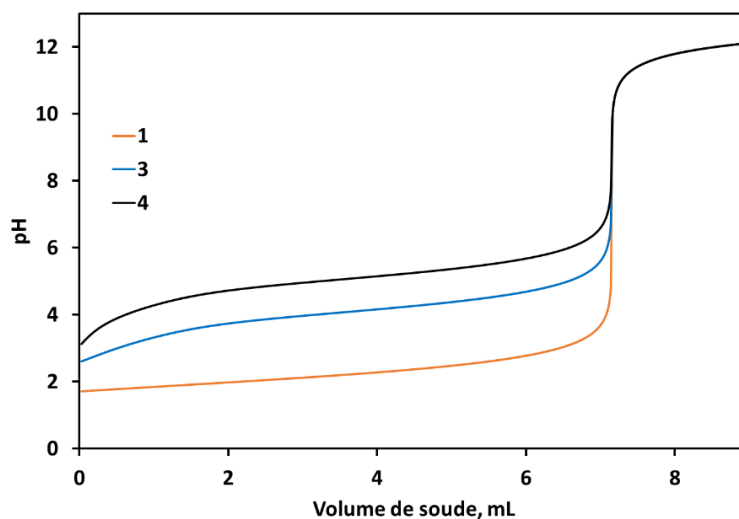


Figure II-27. Influence du pK_a sur la courbe de titration potentiométrique pour un système biphasique calculée avec le modèle physico-chimique de saponification. Les autres paramètres utilisés dans le modèle sont : $K_2=3$; $K_3=9$; $P=40539$; $\beta_1=600$; $\beta'=210$; $\beta_n=10^{10}$; $n=5$. $HL_{org,0}=0,1 \text{ mol.L}^{-1}$; $[NaOH]=1 \text{ mol.L}^{-1}$; $[NaClO_4]=1 \text{ mol.L}^{-1}$; $V_{org}=20 \text{ mL}$; $V_{aq,0}=25 \text{ mL}$.

La variation des valeurs de pK_a influence fortement le pH du plateau observé dans la courbe de titrage potentiométrique (Figure II-27). Celui-ci augmente lorsque la valeur du pK_a

augmente. Une augmentation du pK_a favorise la protonation de l'acide organophosphoré et donc diminue la concentration en proton dans la phase aqueuse.

Ainsi, cette étude de sensibilité du modèle physico-chimique de saponification a permis de constater que la constante d'acidité (K_a), la constante de formation de NaL (β_1), le coefficient de partage (P) et le nombre d'agrégats (n) influencent de manière significative l'allure des courbes de titrage potentiométrique contrairement aux constantes de dimérisation (K_2) et de trimérisation (K_3) et aux constantes de formation de $NaHL_2$ et $(NaL)_n$ notées respectivement β' et β_n .

2.4.3 Résultats

La Figure II-28 montre les points expérimentaux du titrage potentiométrique biphasique et les courbes calculées à partir du modèle physico-chimique de saponification pour les nouveaux acides organophosphorés. Les données pour les acides commerciaux sont rassemblées dans l'Annexe 2.

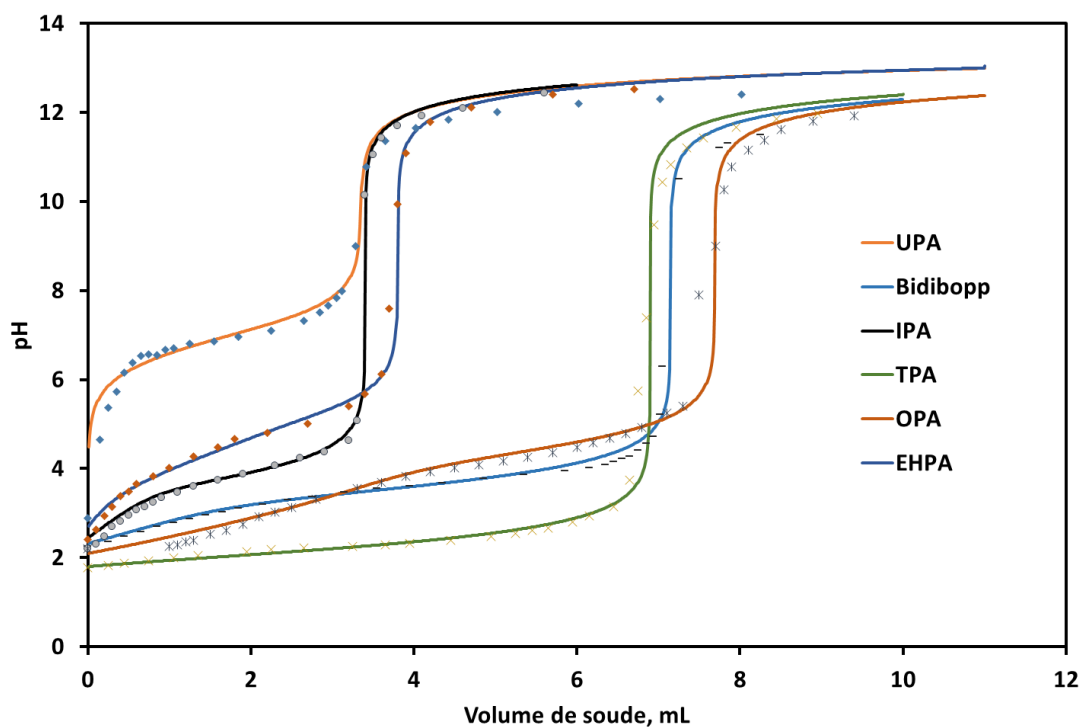


Figure II-28. Courbes de titrage potentiométrique (courbes en pointillée) à 25 °C des nouveaux acides organophosphorés et courbes calculées par le modèle physico-chimique de saponification (courbes continues). $[HL]_{org,0}=0,1 \text{ mol.L}^{-1}$; $[NaOH]=0,5 \text{ mol.L}^{-1}$; $[NaClO_4]=1 \text{ mol.L}^{-1}$; $V_{org}=20 \text{ mL}$; $V_{aq,0}=25 \text{ mL}$. Les paramètres du modèle physico-chimique de saponification sont rapportés dans le Tableau II-13.

Les valeurs des constantes du modèle physico-chimique de saponification déduites par ajustement de façon à ce que les courbes de titration biphasique calculées se rapprochent au mieux des points expérimentaux sont rassemblées dans le Tableau II-13.

Tableau II-13. Constantes des équilibres du modèle physico-chimique de saponification à 25 °C (valeurs en noir déterminées précédemment ; valeurs en rouge déterminées par ajustement avec le modèle physico-chimique de saponification).

	Cyanex®272	Cyanex®301	Ionquest®801	D2EHPA	Bidibopp	IPA	TPA	UPA	OPA	EHPA
P	657	1231	88	211	40539	34972	30000	13252	31723	31723
pK_a	4,2	2,9	3,0	2,6	2,4	2,5	2,3	3,5	3,07	3,07
K₂	190	5	2703	184	3	6	5	2	4	4
K₃	0	0	0	8385	9	10	0	0	0	0
β₁	1,5	0,5	20	8	600	80	3500	3	5800	5800
β'	20	2	120	230	210	1000	150	4	150	150
β_n	10 ⁵	10 ¹³	0	10 ⁷	10 ¹⁰	10 ¹³	10 ¹³	10 ⁴	10 ⁶	10 ⁶
n	5	7	5	7	5	5	5	5	5	5

La qualité du modèle peut être évaluée en traçant le pH calculé par le modèle (pH_{calc}) en fonction du pH expérimental correspondant (pH_{exp}) qui doit suivre l'équation suivante :

$$pH_{calc} = a \cdot pH_{exp} \quad (2.83)$$

Les résultats sont rassemblés dans le Tableau II-14.

Tableau II-14. Indicateurs de la qualité du modèle physico-chimique de saponification.

Extractant	$pH_{calc} = f(pH_{exp})$	
	Pente	R ²
Cyanex® 272	0,997	0,954
Cyanex® 301	0,964	0,940
Ionquest® 801	0,957	0,952
D2EHPA	1,0012	0,973
Bidibopp	1,021	0,991
IPA	0,998	0,987
TPA	1,006	0,966
UPA	0,983	0,990
OPA	0,985	0,981
EHPA	1,01	0,984

La qualité du modèle peut être considérée d'autant meilleure que la valeur de la pente a et que le coefficient de régression linéaire R^2 de l'équation 2.83) sont proches de l'unité. Le Tableau II-14 montre clairement que le modèle physico-chimique de saponification décrit parfaitement les courbes de titrage potentiométrique biphasique.

2.4.4 Spéciation dans la phase organique

La saponification des extractants organophosphorés a fait l'objet de quelques articles, qui se sont notamment intéressés aux espèces formées lors du phénomène de saponification. La présence de NaL₃HL (McDowell 1965), de micelles inverses (Ibrahim 2010) et d'agrégats (Myers 1964) ont par exemple été rapportés dans la littérature. Plus précisément, Sella (1988) et (1995) se sont intéressés à étudier la spéciation dans la phase organique au cours de la saponification par la soude du D2EHPA, du Cyanex® 272, de l'Ionquest® 801 et du DOPPA en modélisant des titrages potentiométriques. Cette étude a en particulier montré la formation de NaL, NaHL₂ et d'agrégats (NaL)_n dont le nombre d'agrégat était de l'ordre de 13.

Dans cette partie de la thèse, nous nous sommes également intéressés à la spéciation des molécules extractantes qui font l'objet de ce travail dans la phase organique au cours de la saponification par la soude. Pour cela, nous avons également calculé la spéciation dans la phase organique au cours de la saponification à l'aide du modèle physico-chimique précédemment présenté qui repose sur les mêmes équilibres de saponification que ceux rapportés dans le travail de Sella *et al.*

A titre d'illustration, nous avons choisi de présenter dans cette partie les diagrammes de spéciation pour le Bidibopp, l'UPA, TPA et Cyanex® 272 (Figure II-29 et Figure II-30). Les autres diagrammes de spéciation sont rassemblés dans l'Annexe 2.

Ces diagrammes de spéciation montrent qu'une augmentation du pH est responsable d'une diminution de la concentration en extractant sous forme monomère et sous forme dimère à cause de l'extraction du sodium au cours de la saponification qui conduit à la formation de NaL, NaHL₂ et de (NaL)_n dans la phase organique. Les extractants possédant un faible pK_a sont plus facilement saponifiés que ceux ayant un pK_a élevé. En effet, le TPA, possédant un pK_a très faible est saponifié à partir de pH 3 tandis que le Cyanex® 272, dont le pK_a est plus élevé, est saponifié à partir de pH 8. De même, les extractants ayant de faibles valeurs de pK_a comme le Cyanex® 301, le TPA, le Bidibopp et l'IPA, forment plus facilement des agrégats (NaL)_n. En revanche, pour tous les autres extractants, la concentration en NaL est plus élevée que la concentration en (NaL)_n dans la phase organique, quel que soit le pH.

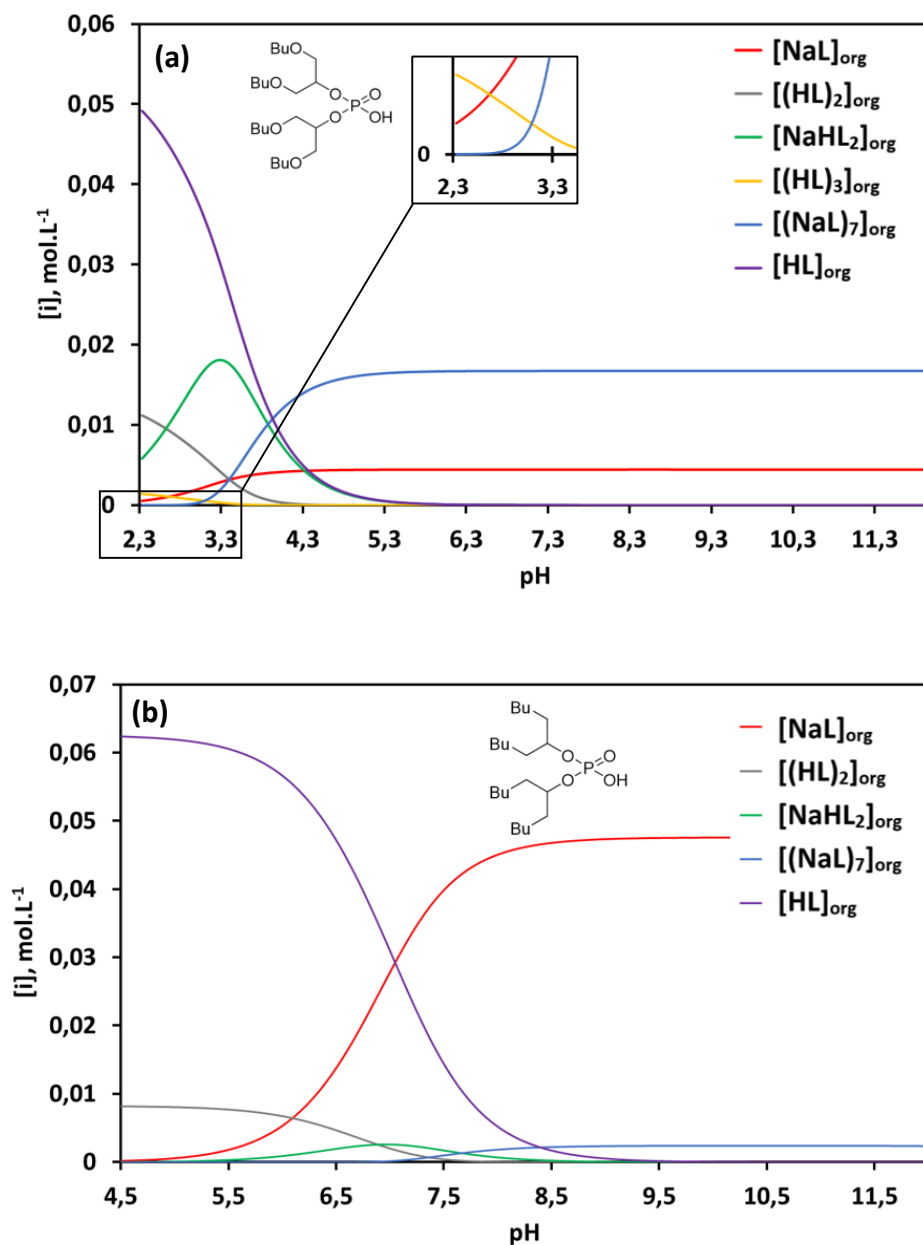


Figure II-29. Comparaison de l'évolution de la concentration en NaL et NaHL₂ en fonction du pH de la phase aqueuse pour le Bidibopp (a) et UPA (b). $[\text{HL}]_{\text{org},0} = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{NaOH}] = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{NaClO}_4] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$; $V_{\text{org}} = 20 \text{ mL}$; $V_{\text{aq},0} = 25 \text{ mL}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

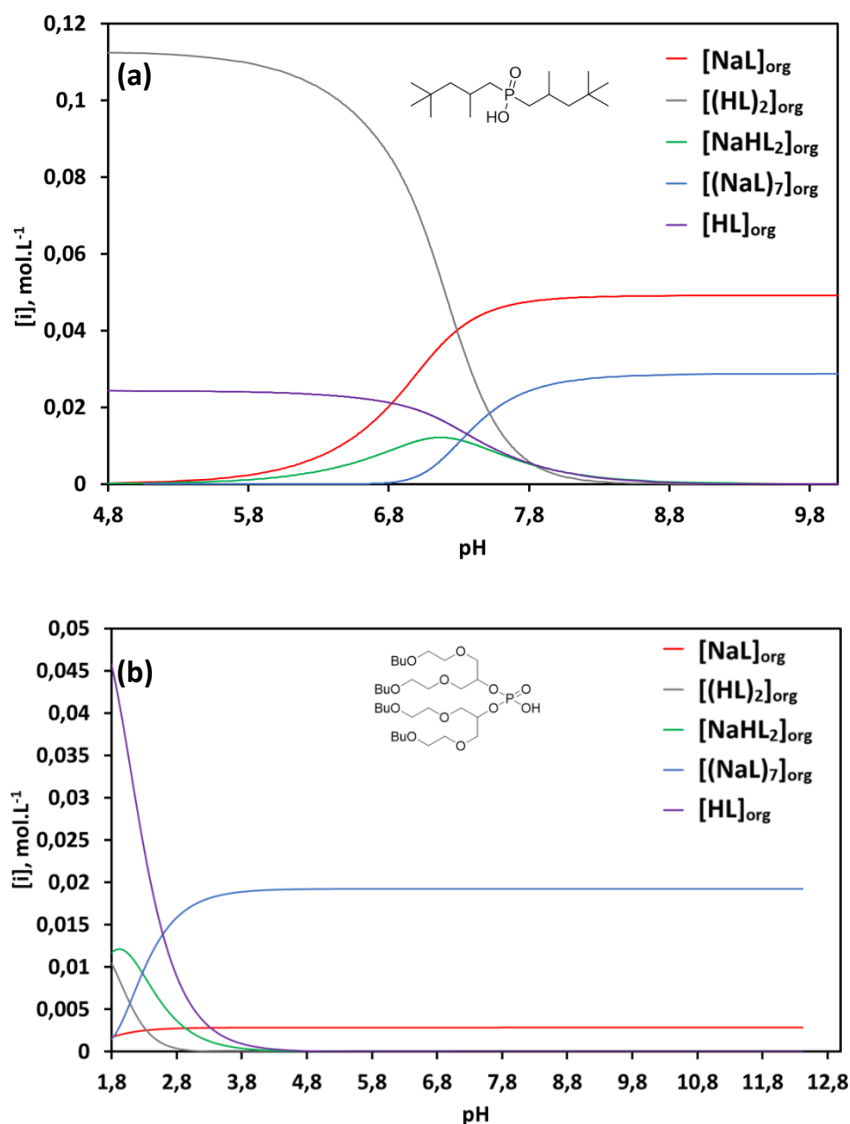


Figure II-30. Comparaison de l'évolution de la concentration en NaL et $(\text{NaL})_n$ en fonction du pH de la phase aqueuse pour le Cyanex® 272 (a) et le TPA (b). $[\text{HL}]_{\text{org},0}=0,1 \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{NaOH}]=0,5 \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{NaClO}_4]=1 \text{ mol.L}^{-1}$; $V_{\text{org}}=20 \text{ mL}$; $V_{\text{aq},0}=25 \text{ mL}$, $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

3. Conclusion

Dans ce chapitre, nous nous sommes attachés à caractériser les propriétés physico-chimiques de dix acides organophosphorés, dont six nouvelles molécules synthétisées au laboratoire. Ce travail a permis de déterminer les constantes acido-basiques, les constantes de dimérisation et de trimérisation, le coefficient de partage de la forme monomère des extractants, et d'étudier finement le phénomène de saponification conduisant à la formation de NaL, NaHL₂ et d'agrégats $(\text{NaL})_n$ dans la phase organique. Les constantes thermodynamiques apparentes déduites de cette étude seront utilisées dans le Chapitre III, afin de modéliser les isothermes d'extraction du cobalt(II), du nickel(II) et du manganèse(II).

Références

- An, Li Ke, S. Muralidharan, and Henry Freiser. 1985. "Determination of the equilibrium constants of organophosphorus liquid-liquid extractants by inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy." *Solvent Extraction and Ion Exchange* 3 (6): 895–908. doi:10.1080/07366298508918547.
- Antonio, M. R., R. Chiarizia, B. Gannaz, L. Berthon, N. Zorz, C. Hill, and G. Cote. 2008. "Aggregation in Solvent Extraction Systems Containing a Malonamide, a Dialkylphosphoric Acid and Their Mixtures." *Separation Science and Technology* 43 (9–10): 2572–2605. doi:10.1080/01496390802121537.
- Azam, M. A., S. Alam, and F. I. Khan. 2010. "The Solubility/Degradation Study of Organophosphoric Acid Extractants in Sulphuric Acid Media." *Journal of Chemical Engineering* 25: 18–21.
- Beltrami, Denis, Alexandre Chagnes, Mansour Haddad, Hugo Laureano, Hamid Mokhtari, Bruno Courtaud, Sylvain Jugé, and Gérard Cote. 2013. "Development of New Cationic Exchangers for the Recovery of Uranium (VI) from Concentrated Phosphoric Acid." *Separation Science and Technology* 48 (3): 480–86. <https://doi.org/10.1080/01496395.2012.703752>.
- Bhattacharya, K., and T. K. S. Murthy. 1974. "Extraction-Spectrophotometric Determination of Di (2-Ethylhexyl) Phosphoric Acid with Rhodamine B." *Analytica Chimica Acta* 71 (1): 107–111.
- Binghua, Yao, Yukio Nagaosa, Masatada Satake, Akihiko Nomura, and Kiyoshi Horita. 1996. "Solvent extraction of metal ions and separation of nickel(II) from other metal ions by organophosphorus acids." *Solvent Extraction and Ion Exchange* 14 (5): 849–70. doi:10.1080/07366299608918372.
- Biswas, R. K., M. A. Habib, and M. N. Islam. 2000. "Some Physicochemical Properties of (D2EHPA). 1. Distribution, Dimerization, and Acid Dissociation Constants of D2EHPA in a Kerosene/0.10 Kmol M⁻³ (Na⁺, H⁺)Cl⁻ System and the Extraction of Mn(II)." *Industrial & Engineering Chemistry Research* 39 (1): 155–60. doi:10.1021/ie9902535.
- Biswas, R.K., M.A. Habib, and M.G.K. Mondal. 2005. "Kinetics and Mechanism of Stripping of Mn(II)D2EHPA Complex by Sulphuric Acid Solution." *Hydrometallurgy* 80 (3): 186–95. doi:10.1016/j.hydromet.2005.06.013.
- Biswas, R.K., M.A. Habib, and H.P. Singha. 2005. "Colorimetric Estimation and Some Physicochemical Properties of Purified Cyanex 272." *Hydrometallurgy* 76 (1–2): 97–104. doi:10.1016/j.hydromet.2004.09.005.
- Buch, A. 2001. "Etude Thermodynamique et Cinétique de L'extraction Liquide-Liquide Du nickel(II) Par La 2-Ethylhexanal Oxime et D'acide Di-2-(Ethylhexyl)phosphorique."
- Buch, A., M. Stambouli, D. Pareau, and G. Durand. 2002. "Solvent extraction of nickel(II) by mixture of 2-ethylhexanal oxime and bis(2-ethylhexyl) phosphoric acid." *Solvent Extraction and Ion Exchange* 20 (1): 49–66. doi:10.1081/SEI-100108824.
- Castro, G.T., O.S. Giordano, and S.E. Blanco. 2003. "Determination of the pKa of Hydroxy-Benzophenones in Ethanol–water Mixtures. Solvent Effects." *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* 626 (1–3): 167–78. doi:10.1016/S0166-1280(03)00079-4.
- Ferru, G., L. Berthon, C. Sorel, O. Diat, P. Bauduin, and J.-P. Simonin. 2012. "Influence of Extracted Solute on the Organization of a Monoamide Organic Solution." *Procedia Chemistry* 7: 27–32. doi:10.1016/j.proche.2012.10.006.

- Fu, Xun, Zhengshui Hu, Yide Liu, and J. A. Golding. 1990. "Extraction of sodium in bis(2,4,4-trimethylpentyl) phosphoric acid Cyanex 272. Basic constants and extraction equilibria." *Solvent Extraction and Ion Exchange* 8 (4–5): 573–95. doi:10.1080/07366299008918018.
- Gannaz, B. 2007. "Spéciations moléculaire et supramoléculaire de systèmes d'extraction liquide-liquide à base de malonamide et/ou d'acides dialkylphosphoriques pour la séparation An(III) et Ln(III)."
- Grigorieva, N. A., N. I. Pavlenko, M. A. Pleshkov, G. L. Pashkov, and I. Yu. Fleitlikh. 2009. "Investigation of the State of Bis(2,4,4-Trimethylpentyl)dithiophosphinic Acid in Nonane and Toluene Solutions." *Solvent Extraction and Ion Exchange* 27 (5–6): 745–60. doi:10.1080/07366290903113983.
- Hasted, J.B. 1973. "Water, a Comprehensive Treatise." In , 2:405. "https://www.chem.wisc.edu/areas/reich/nmr/11-P-Data.htm." n.d.
- Huang, Ting Chia, and Ruey Shin Juang. 1986. "Extraction Equilibrium of Zinc from Sulfate Media with Bis (2-Ethylhexyl) Phosphoric Acid." *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals* 25 (4): 752–757.
- Ibrahim, Taleb H. 2010. "Role of Water Molecules in Sodium bis(2-Ethylhexyl) Phosphate Reversed Micelles in N-Heptane." *Journal of the Franklin Institute* 347 (5): 875–81. doi:10.1016/j.jfranklin.2010.03.010.
- Jensen, M. P., and A.H. Bond. 2002. "Influence of Aggregation on the Extraction of Trivalent Lanthanide and Actinide Cations by Purified Cyanex 272, Cyanex 301, and Cyanex 302." *Radiochimica Acta*.
- Kirkwood, John G. 1934. "Theory of Solutions of Molecules Containing Widely Separated Charges with Special Application to Zwitterions." *The Journal of Chemical Physics* 2 (7): 351–61. doi:10.1063/1.1749489.
- Kolařík, Z. 1967. "Acidic Organophosphorus Extractants. II. Studies of the Dissociation, Dimerisation and Distribution of Some Diamylphosphoric Acids." *Collection of Czechoslovak Chemical Communications* 32 (1): 311–321.
- Kolarik, Z. 1982. "Critical Evaluation of Some Equilibrium Constants Involving Acidic Organophosphorus Extractants," sec. 54(12).
- . 2010. "Review: Dissociation, Self-Association, and Partition of Monoacidic Organophosphorus Extractants." *Solvent Extraction and Ion Exchange* 28 (6): 707–63. doi:10.1080/07366299.2010.515172.
- Komasawa, I., T. Otake, and Y. Higaki. 1981. "Equilibrium Studies of the Extraction of Divalent Metals from Nitrate Media with Di-(2ethylhexyl) Phosphoric Acid." *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* 43 (12): 3351–3356.
- Laidler, K.J. 1987. *Chemical Kinetics*. Third ed. New York: Harper Collins.
- Martinez, M., N. Miralles, A. Sastre, and E. Bosch. 1993. "Dissociation Constants of Organophosphinic Acid Compounds." *Talanta* 40 (9): 1339–1343.
- McDowell, W. J., and C. F. Coleman. 1965. "Sodium and Strontium Extraction by di(2-Ethylhexyl)phosphate: Mechanisms and Equilibria." *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* 27 (5): 1117–39. doi:10.1016/0022-1902(65)80425-0.
- Mialkowski, C, A Chagnes, B Carré, D Lemordant, and P Willmann. 2002. "Excess Thermodynamic Properties of Binary Liquid Mixtures Containing Dimethylcarbonate and γ -Butyrolactone." *The Journal of Chemical Thermodynamics* 34 (11): 1847–56. doi:10.1016/S0021-9614(02)00232-X.
- Miralles, N., A. Sastre, M. Martinez, and M. Aguilar. 1992. "The Aggregation of Organophosphorus Acid Compounds in Toluene1." *Analytical Sciences* 8 (6): 773–777.

- Mussini, P. R., T. Mussini, and S. Rondinini. 1997. "Reference Value Standards and Primary Standards for pH Measurements in D₂O and Aqueousorganic Solvent Mixtures: New Accessions and Assessments (Technical Report)." *Pure and applied chemistry*. 69(5), 1007-1014.
- Myers, A. L., W. J. McDowell, and C. F. Coleman. 1964. "Degree of Polymerization of di(2-Ethylhexyl) Phosphoric Acid and Sodium di(2-Ethylhexyl) Phosphate in Wet Benzene by Differential Vapour-Pressure Measurements." *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* 26 (11): 2005–11. doi:10.1016/0022-1902(64)80025-7.
- Omelchuk, Kateryna, Piotr Szczepański, Akhilesh Shrotre, Mansour Haddad, and Alexandre Chagnes. 2017. "Effects of Structural Changes of New Organophosphorus Cationic Exchangers on a Solvent Extraction of Cobalt, Nickel and Manganese from Acidic Chloride Media." *RSC Adv.* 7 (10): 5660–68. doi:10.1039/C6RA21695A.
- Perrin D.D., B. Dempsey. 1979. *Buffers for Ph and metal ion control*. Cham: Chapman and hall.
- Sella, C., and D. Bauer. 1988. "Diphasic acido-basic properties of organophosphorus acids." *Solvent Extraction and Ion Exchange* 6 (5): 819–33. doi:10.1080/07366298808917967.
- Sella, C., A. Becis, G. Cote, and D. Bauer. 1995. "Diphasic acido-basic properties of di(octylphenyl)phosphoric acid (DOPPA)." *Solvent Extraction and Ion Exchange* 13 (4): 715–29. doi:10.1080/07366299508918299.
- Tebby, J.C. 1991. *Handbook of Phosphorus-31 Nuclear Magnetic Resonance Data*. Boca Raton.: CRC.
- Xun, Fu, Xiong Yahong, Xue Shuyun, Zhang Shaona, and Hu Zhengshui. 2002. "Study on the thiophosphinic extractants. I. The basic properties of the thiophosphinic extractants and the phase behavior in their saponified systems." *Solvent Extraction and Ion Exchange* 20 (3): 331–44. doi:10.1081/SEI-120004808.
- Yu, Zhi-Jian, Taleb H. Ibrahim, and Ronald D. Neuman. 1998. "Aggregation behavior of cobalt(II), nickel(II) and copper(II) bis(2-ethylhexyl) phosphate complexes in n-heptane." *Solvent Extraction and Ion Exchange* 16 (6): 1437–63. doi:10.1080/07366299808934589.

**Chapitre III : Etudes des phénomènes
d'extraction du cobalt(II),
nickel(II) et manganèse(II)
par des acides
organophosphorés**

Le précédent chapitre présentait les phénomènes de dimérisation, de trimérisation, de saponification et de dissociation acido-basique prenant place dans les solvants d'extraction. L'ensemble de ces phénomènes a été caractérisé par les constantes d'équilibres, déterminées par des méthodes appropriées. Ce chapitre se focalise maintenant sur la description des équilibres d'extraction du cobalt(II), du nickel(II) et du manganèse(II) en milieu chlorure par les extractants organophosphorés étudiés dans le Chapitre II.

Peu de modèles ont été rapportés dans la littérature décrivant les transferts d'espèces métalliques à l'interface liquide-liquide. Il existe trois types de modèles, dont la complexité est très variable selon la finesse du modèle ou encore la prise en compte ou non de la non-idéalité (Stefanakis 1987):

(i) les modèles thermodynamiques et physico-chimiques (Hoh et Bautista 1978) basés sur des bilans de matière prenant en compte ou non les comportements non-idéaux (Kumar 2013), (Dartiguelongue et coll. 2016), (Dartiguelongue, Chagnes, et al. 2016), (Beltrami 2012).

(ii) les modèles semi-empiriques faisant une analogie avec l'adsorption gazeuse ou les équilibres vapeur-liquide (Ioannou 1971).

(iii) les modèles totalement empiriques (Robinson 1971), (Goto 1971).

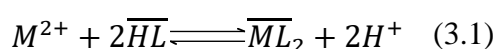
Les modèles simples et permettant de prédire les propriétés d'extraction sous diverses conditions expérimentales sont privilégiés. Ce sont des outils importants pour comprendre la physico-chimie associée au transfert de matière à l'interface liquide-liquide. Ce sont aussi des outils précieux d'aide au développement, à l'optimisation et au pilotage des procédés d'extraction liquide-liquide.

Ce chapitre a pour objectif de modéliser les isothermes d'extraction représentant la variation du rendement d'extraction des espèces métalliques en fonction du pH, dans le but de mieux comprendre les phénomènes à l'origine de l'extraction du cobalt(II), du nickel(II) et du manganèse(II) en milieu chlorure.

1. Etude des propriétés d'extraction des acides organophosphorés

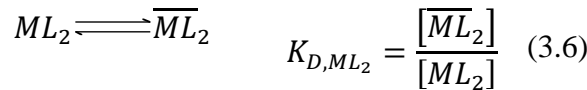
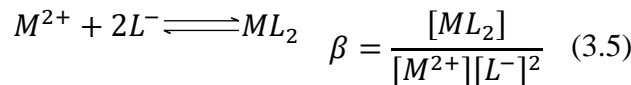
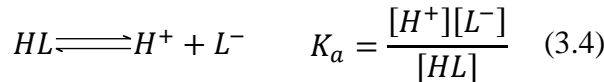
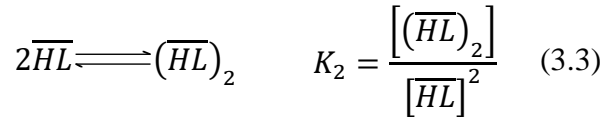
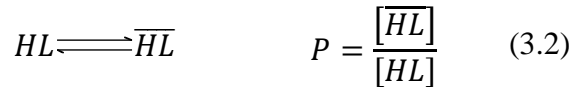
1.1 Relations structure - propriétés des extractants

L'extraction d'une espèce métallique M^{2+} par les acides organophosphorés HL s'exprime selon l'équilibre d'échange cationique suivant :



où la barre au-dessus d'une espèce signifie que celle-ci est dans la phase organique et l'absence de barre indique que l'espèce se situe dans la phase aqueuse.

Dans le cas d'un composé organophosphoré, les équilibres chimiques suivants déjà présentés dans le Chapitre II peuvent avoir lieu :



En utilisant les équations des équilibres chimiques (3.2) – (3.6), le coefficient de distribution D peut être écrit ainsi :

$$\log(D) = \log(K_{D,ML_2}) + \log(\beta) - 2pK_a + 2\log(\overline{HL}) - 2\log(P) + 2pH \quad (3.7)$$

d'où

$$pH_{1/2} = pK_a - \log(P) - \frac{1}{2} \left(\log(K_{D,ML_2}) + \log(\beta) - \log(\overline{HL}) + \log(\vartheta) \right) \quad (3.8)$$

où $pH_{1/2}$ est le pH de la phase aqueuse correspondant à un rendement d'extraction de 50%, et ϑ est le rapport des volumes des phases organique et aqueuse (volume de la phase organique sur volume de la phase aqueuse).

L'équation (3.8) montre que la valeur du $pH_{1/2}$ est influencée par :

- l'hydrophobie du complexe ML_2 reliée à K_{D,ML_2} : plus le complexe métallique formé sera hydrophobe, plus le coefficient de distribution du métal sera élevé,
- l'acidité de HL représentée par le pK_a : plus l'acide organophosphoré aura une valeur faible de pK_a , plus le coefficient de distribution du métal sera élevé et plus la valeur de $pH_{1/2}$ sera faible,
- l'affinité de l'acide organophosphoré vis-à-vis du métal extrait, relié à la constante β : plus la constante β sera élevée, c'est-à-dire plus le ligand aura d'affinité pour le métal, plus le coefficient de distribution du métal sera élevé et plus la valeur de $pH_{1/2}$ sera faible,
- l'hydrophobie de l'extractant : plus le coefficient de partage de l'extractant entre la phase organique et la phase aqueuse sera élevé, c'est-à-dire plus l'extractant sera hydrophobe, et plus le $pH_{1/2}$ sera faible.

Ainsi, la structure chimique de l'extractant (ramification, longueur des chaînes, *etc.*) et la présence d'hétéroatomes dans les extractants modifiant la dureté au sens de Pearson vont influencer les propriétés d'extraction pour un métal donné. On s'attend par exemple à ce que la ramification des chaînes alkyle au voisinage du groupement acide soit responsable d'une diminution de β lorsque les chaînes sont très encombrées. Ainsi, une augmentation de l'encombrement stérique d'un ligand aurait comme conséquence une augmentation de la valeur de $\text{pH}_{1/2}$. De même, la présence d'atomes d'oxygène ou de soufre dans la fonction acide des agents d'extraction modifierait l'affinité du ligand vis-à-vis du métal selon la théorie de Pearson aussi appelée théorie de HSAB (Hard-Soft-Acid-Base theory) (Choppin 2000), et par conséquent, la valeur du $\text{pH}_{1/2}$.

La diversité des molécules synthétisées ainsi que des agents d'extraction commerciaux étudiés dans le chapitre précédent permet d'étudier l'impact de la présence d'hétéroatomes, de la ramification et de l'hydrophobie des molécules extractantes sur les propriétés d'extraction du cobalt(II), du nickel(II) et du manganèse(II) comme l'illustre la Figure III-1.

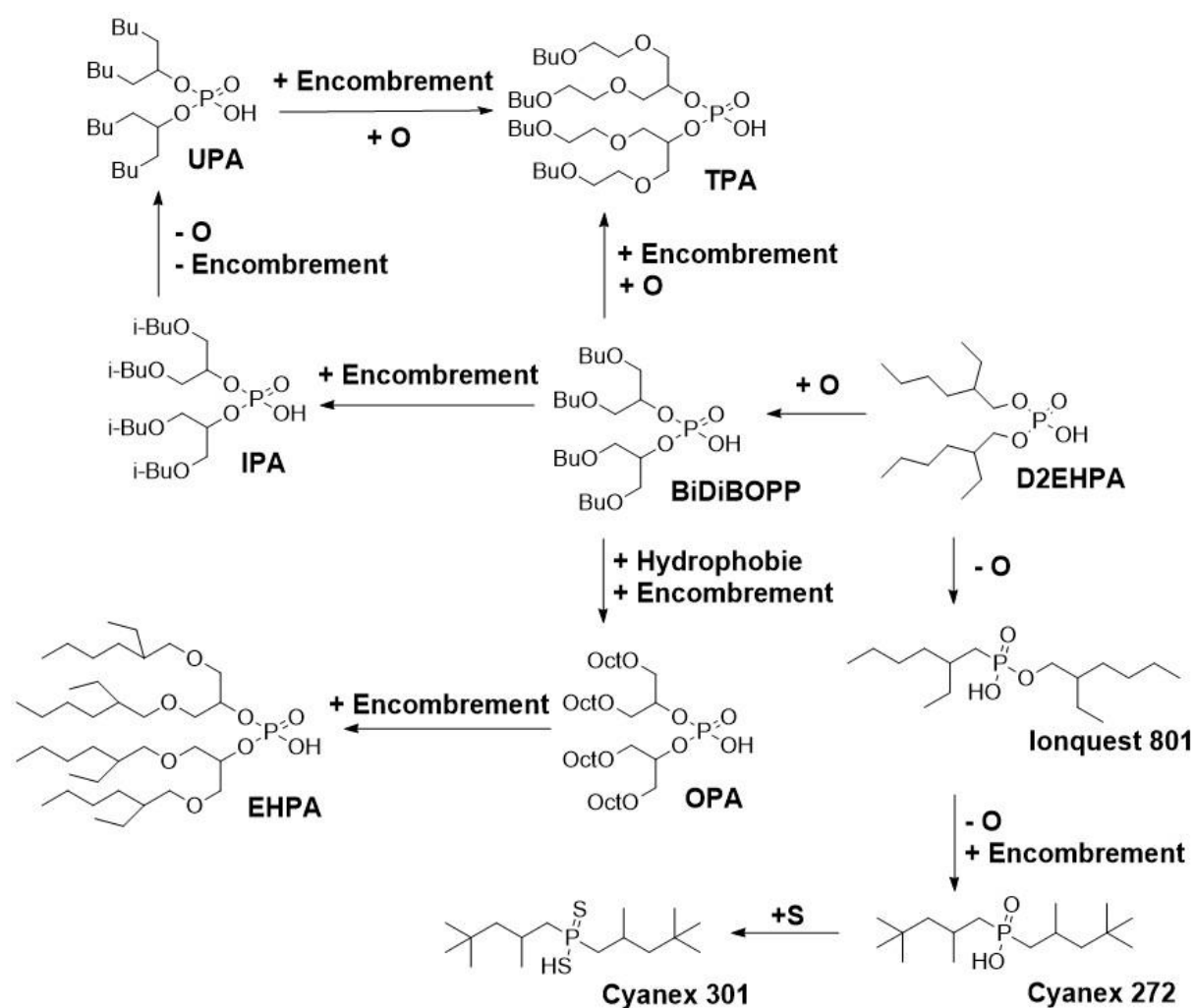


Figure III-1. Structures des acides commerciaux et des acides organophosphorés synthétisés.

La Figure III-2 regroupe l'ensemble des isothermes d'extraction du cobalt(II), du nickel(II) et du manganèse(II) obtenues dans le cadre de ce travail pour les acides organophosphorés rapportés dans la Figure III-1. Les isothermes d'extraction du cobalt(II) et du nickel(II) par l'EHPA et l'OPA n'ont pas pu être obtenues à cause de problèmes de reproductibilité (diminution de la valeur de $pH_{1/2}$ d'une série d'extraction à une autre dans les mêmes conditions).

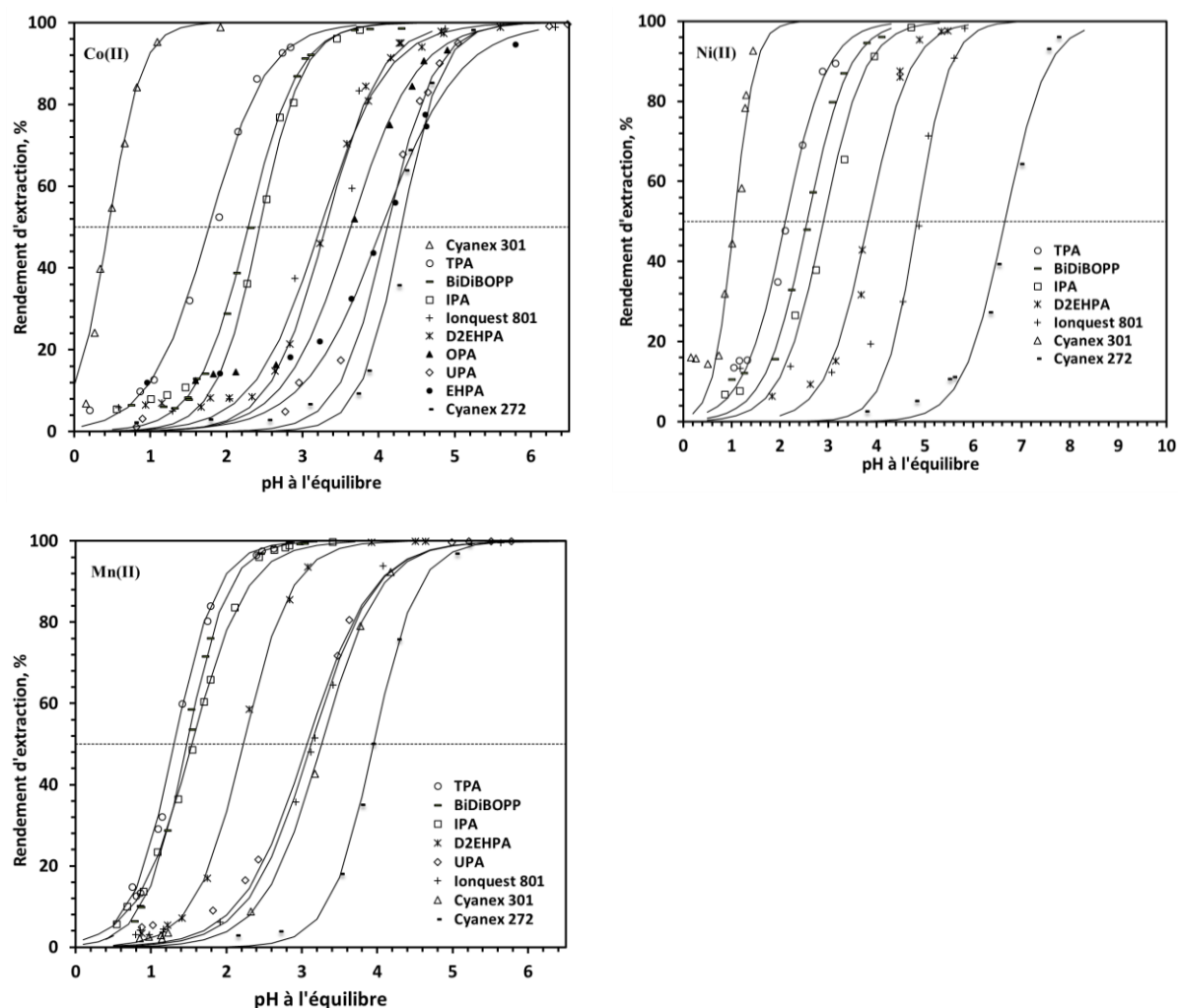


Figure III-2. Isothermes d'extraction du cobalt(II), du nickel(II) et du manganèse(II) par les acides organophosphorés étudiés. $[HL]_{org,0}=0,25 \text{ mol.L}^{-1}$; $[HCl]=1 \text{ mol.L}^{-1}$; $[NaOH]=5 \text{ mol.L}^{-1}$; $[M^{2+}]_0=0,02 \text{ mol.L}^{-1}$; $V_{org,0}=10 \text{ mL}$; $V_{aq,0}=10 \text{ mL}$.

Les valeurs de $pH_{1/2}$ déduites des isothermes de la Figure III-2 sont rassemblées dans le Tableau III-1 ainsi que les valeurs des pK_a déterminées dans le Chapitre II soit par titrages potentiométriques, soit par des calculs QSPR (Omelchuk et al. 2017):

Tableau III-1. Valeurs de pK_a calculées par un modèle QSPR décrit dans (Omelchuk et al. 2017) ou par titrages potentiométriques (voir Chapitre II) et valeurs de $pH_{1/2}$ déduites des isothermes d'extraction du manganèse(II), du cobalt(II) et du nickel(II) par les acides organophosphorés étudiés.

Acides organophosphorés	pK_a		$pH_{1/2}$		
	exp.	calc.	Mn(II)	Co(II)	Ni(II)
Cyanex® 301	2,9	-	3,2	0,5	1,0
Cyanex® 272	4,2	3,72	3,9	4,3	6,6
Ionquest® 801	3,0	3,33	3,1	3,2	4,8
D2EHPA	2,6	2,76	2,2	3,3	3,8
Bidibopp	2,4	2,35	1,5	2,3	2,6
IPA	2,5	2,42	1,5	2,4	2,9
TPA	2,3	1,66	1,3	1,8	2,1
UPA	3,5	2,85	3,0	4,1	-
OPA	-	3,07	-	3,6	-
EHPA	-	4,02	-	4,0	-

Le Cyanex® 272 et l'Ionquest® 801 permettent d'obtenir une bonne sélectivité pour la séparation du cobalt(II) et du nickel(II) en milieu chlorure puisque les valeurs de $pH_{1/2}$ sont suffisamment différentes (Tableau III-1). En revanche, la séparation manganèse(II)-cobalt(II) est difficile aux vues des valeurs de $pH_{1/2}$ très proches.

Le Cyanex® 301 permet de séparer facilement le cobalt(II) et le manganèse(II) ainsi que le nickel(II) et le manganèse(II) tandis que la séparation cobalt(II)-nickel(II) est plus difficile.

Le D2EHPA et les extractants synthétisés montrent une affinité pour le manganèse(II) assurant une séparation efficace vis-à-vis du cobalt(II) et du nickel(II) sans pouvoir pour autant séparer le cobalt(II) et le nickel(II).

Globalement, le Tableau III-1 montre que les valeurs de pK_a et de $pH_{1/2}$ augmentent selon les ordres suivants :

- pK_a :

TPA < BiDiBOPP ≤ IPA < D2EHPA < Cyanex® 301 ≤ Ionquest® 801 < OPA < UPA < EHPA < Cyanex® 272.

- $pH_{1/2}$ pour le Mn(II):

TPA ≤ Bidibopp = IPA < D2EHPA < Ionquest® 801 ≤ UPA < Cyanex® 301 < Cyanex® 272.

- $pH_{1/2}$ pour le Co(II):

Cyanex® 301 << TPA < Bidibopp ≤ IPA < D2EHPA < OPA < EHPA < UPA < Ionquest® 801 < Cyanex® 272.

- pH_{1/2} pour le Ni(II):

Cyanex® 301 << TPA < Bidibopp < IPA < D2EHPA < Ionquest® 801 < Cyanex® 272.

Il est intéressant de noter que l'extraction de manganèse(II) en milieu chlorure par les échangeurs cationiques étudiés est principalement contrôlée par le pK_a, probablement parce que la somme de log β et de log K_{D,ML₂} varie peu d'un acide organophosphoré à un autre (la variation de β peut compenser la variation de log K_{D,ML₂}). Cela signifie donc que plus l'échangeur cationique est hydrophobe, plus l'affinité entre le manganèse(II) et l'échangeur cationique est affaiblie. L'extraction de nickel(II) et de cobalt(II) par les extractants étudiés est similaire, étant donné que les valeurs de pH_{1/2} varient de la même manière pour les deux métaux. Les valeurs de pH_{1/2} ne semblent pas suivre les valeurs de pK_a des extractants. Ainsi, contrairement au manganèse(II), le terme log(β)+log(K_{D,ML₂}) semble être très différent d'un extractant à l'autre.

Il est aussi intéressant de noter que les isothermes d'extraction du cobalt(II) et du nickel(II) par le Cyanex® 301 présentent les pH_{1/2} les plus bas alors que le pK_a du Cyanex® 301 n'est pas le plus faible parmi les pK_a des molécules étudiées (pK_a = 2,9 pour le Cyanex® 301, alors que tous les échangeurs cationiques étudiés présentent des valeurs de pK_a comprises entre 2,29 et 4,17). Cette faible valeur de pH_{1/2} provient très probablement d'une forte affinité du Cyanex® 301 pour le cobalt(II) et le nickel(II), qui se traduit par une valeur élevée de β (l'équation 3.8 montre bien que plus la valeur de β est élevée, plus la valeur de pH_{1/2} est faible). La valeur du pH_{1/2} est en revanche beaucoup plus élevée pour l'isotherme d'extraction du manganèse(II), du fait d'une plus faible affinité du Cyanex®301 pour le manganèse(II). Cette affinité accrue du Cyanex® 301 pour le cobalt(II) et le nickel(II) par rapport au manganèse(II) s'explique très bien par la théorie de Pearson (Choppin 2000). En effet, la forme déprotonée du Cyanex® 301 a plus d'affinité pour les acides mous ou les acides plutôt mous comme le cobalt(II) et le nickel(II), et moins d'affinité pour les acides durs comme le manganèse(II), puisque la présence d'atomes de soufre confère un caractère mou à la forme déprotonée du Cyanex® 301.

On peut observer que la présence d'atomes d'oxygène dans les chaînes hydrophobes des échangeurs cationiques diminue les valeurs de pH_{1/2}. Cependant, la sélectivité diminue également, puisque la présence d'atomes d'oxygène dans les chaînes alkyle est responsable d'un rapprochement des valeurs de pH_{1/2} des isothermes d'extraction des métaux étudiés pour un même extractant (Tableau III-1). Par exemple, une perte de sélectivité est observée entre le Bidibopp ou l'IPA et le D2EHPA ou l'UPA.

L'étude des isothermes d'extraction montre donc des tendances entre la structure chimique des molécules extractantes et leurs propriétés d'extraction (aptitude à extraire, sélectivité). Cependant, la complexité des phénomènes d'extraction nécessite de ne pas seulement prendre

en compte la molécule de manière isolée mais également son environnement : effet du diluant, interactions intermoléculaires conduisant à des phénomènes d'agrégation, *etc.*

2. Etude des phénomènes d'extraction par la méthode des pentes

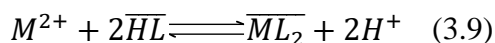
L'étude de la nature de l'espèce formée au cours de l'extraction d'un cation métallique est le plus souvent réalisée par la méthode des pentes, qui repose sur les points suivants (Gannaz 2007) :

- Une seule espèce métallique est prépondérante en phase organique : le complexe extrait.
- La concentration d'extractant dans la phase organique à l'équilibre est corrigée, afin de tenir compte de son partage entre phase aqueuse et phase organique, ou de son association avec d'autres constituants du système.

L'utilisation de la méthode des pentes peut être limitée, à cause (Duyckaerts 1977) :

- De l'extraction de plusieurs espèces métalliques.
- Du comportement non-idéal du système étudié qui nécessite alors de corriger les concentrations par des coefficients d'activité.
- De l'existence d'une ou de plusieurs impuretés dans le solvant d'extraction qui ont des propriétés d'extraction vis-à-vis des espèces métalliques étudiées.

L'extraction d'un métal M^{2+} par un échangeur cationique HL peut par exemple être décrite par l'équilibre suivant :



La constante apparente de la réaction d'extraction s'écrit alors :

$$K_{ex} = \frac{[\overline{ML_2}][H^+]^2}{[M^{2+}][\overline{HL}]^2} \quad (3.10)$$

et le coefficient de distribution du métal s'exprime ainsi:

$$D = \frac{[\overline{ML_2}]}{[M^{2+}]} = K_{ex} \frac{[\overline{HL}]^2}{[H^+]^2} \quad (3.11)$$

ou encore sous forme logarithmique :

$$\text{Log}(D) = \text{Log}(K_{ex}) + 2\text{log}([\overline{HL}]) + 2\text{pH} \quad (3.12)$$

Ainsi, la méthode des pentes consiste à étudier la variation des coefficients de distribution en fonction du pH ou de la concentration en extractant, en maintenant respectivement constant la concentration en extractant ou le pH de la solution aqueuse en équilibre avec la phase organique.

Il est facile de démontrer que le coefficient de distribution est relié au rendement d'extraction par la relation suivante :

$$\rho = \frac{D\vartheta}{D\vartheta + 1} \quad (3.13)$$

où ρ est le rendement d'extraction du métal et ϑ est le rapport des volumes des phases (volume de la phase organique sur volume de la phase aqueuse).

On peut alors déduire la relation suivante entre le rendement d'extraction et le pH :

$$\log\left(\frac{\rho}{1-\rho}\right) = \log(K_{ex}) + 2\log([\overline{HL}]) + 2pH \quad (3.14)$$

Les pentes des relations affines $\log(\rho/(1-\rho))=f(pH)$ et $\log(\rho/(1-\rho))=f(\log(\overline{HL}))$ permettent donc de déduire respectivement le nombre de protons échangés et le nombre de molécules d'extractant impliquées au cours de l'extraction (pH et $[\overline{HL}]$ sont respectivement le pH et la concentration en HL dans la phase organique à l'équilibre). En utilisant ces deux informations, il est alors possible d'en déduire la stœchiométrie du complexe métallique extrait, si celui-ci est majoritairement extrait ou encore si un unique complexe métallique est extrait.

A titre d'illustration, la Figure III-3 présente la méthode des pentes appliquée à l'extraction du cobalt(II) par le Cyanex®301, l'UPA et le TPA :

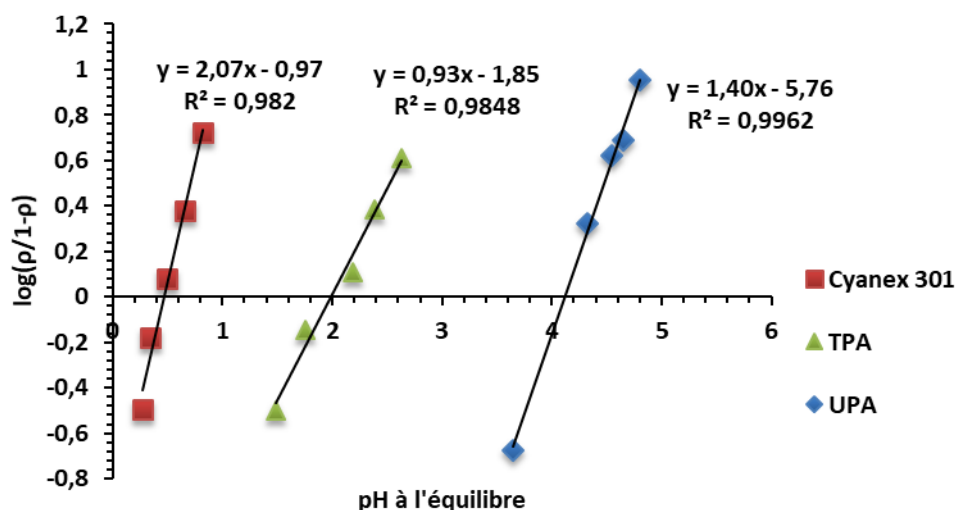


Figure III-3. Méthode des pentes appliquée à l'étude de l'extraction du cobalt(II) par le Cyanex® 301, le TPA et l'UPA. Conditions expérimentales : $[\overline{HL}]_{org,0} = 0,25 \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{HCl}] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{NaOH}] = 5 \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{M}^{2+}]_0 = 0,02 \text{ mol.L}^{-1}$; $V_{org,0} = 10 \text{ mL}$; $V_{aq,0} = 10 \text{ mL}$.

Le Tableau III-2 rassemble les valeurs des pentes obtenues pour l'extraction du cobalt(II), du nickel(II) et du manganèse(II) pour chaque extractant étudié.

Tableau III-2. Pentas de $\text{Log}(\rho/(1-\rho))=f(\text{pH})$ pour l'extraction de cobalt(II), nickel(II) et manganèse(II) par les acides organophosphorés étudiés. Conditions expérimentales : $[\text{HL}]_{\text{org},0}=0,25 \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{HCl}]=1 \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{NaOH}]=5 \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{M}^{2+}]_0=0,02 \text{ mol.L}^{-1}$; $V_{\text{org},0}=10 \text{ mL}$; $V_{\text{aq},0}=10 \text{ mL}$.

Extractant	Co(II)	Ni(II)	Mn(II)
Cyanex® 272	1,9	1,0	1,5
Cyanex® 301	2,0	2,0	1,1
Ionquest® 801	1,0	1,3	1,0
D2EHPA	1,2	1,2	1,3
Bidibopp	1,3	1,0	1,6
IPA	1,1	1,0	1,2
TPA	1,0	1,2	1,6
UPA	1,4	-	1,0
OPA	1,0	-	1,4
EHPA	1,0	-	1,4

En considérant l'équilibre d'extraction (3.9), nous nous attendions à trouver une pente de 2, quel que soit le métal extrait et l'extractant étudié.

La plupart des valeurs de pentas du Tableau III-2 sont comprises entre 1,1 et 1,6, mise à part l'extraction du cobalt(II) par le Cyanex® 272 et le Cyanex® 301 et l'extraction du Ni(II) par le Cyanex® 301, pour lesquels la pente est égale à 2 (ou très proche de 2). *A priori*, cela signifie qu'il n'y a pas uniquement un seul équilibre d'extraction dans la plupart des cas, mais que plusieurs équilibres ont lieu simultanément.

Deux phénomènes pourraient expliquer les différences de pentas observées :

- La présence d'un autre ou de plusieurs autres équilibre(s) d'extraction à cause notamment d'une spéciation plus complexe dans la phase aqueuse.
- La co-existence du phénomène de saponification des extractants.

Par la suite, nous avons calculé la spéciation du nickel(II), du cobalt(II) et du manganèse(II) en milieu chlorure et les rendements de saponification pour les différents extractants étudiés.

2.1. Spéciation de cobalt(II), nickel(II) et manganèse(II) en milieu chlorure

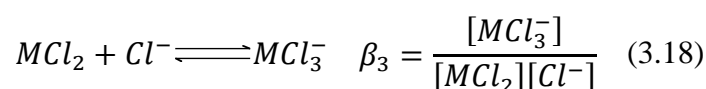
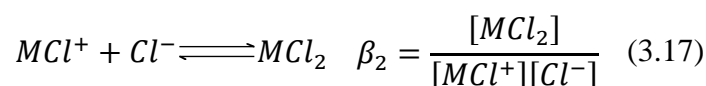
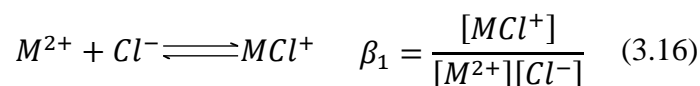
La spectroscopie par absorption des rayons X (Tian et al. 2012) et la spectrophotométrie par UV visible (Liu 2012) sont les techniques le plus souvent utilisées pour étudier les complexes en phase aqueuse et leurs constantes de formation. Il est possible de tracer des diagrammes de spéciation à partir des constantes de formation, en réalisant simplement des bilans de matière comme illustré ci-dessous, dans le cas d'un cation métallique dans une solution aqueuse de chlorure.

La concentration totale en métal M sous toutes ses formes dans la phase aqueuse peut s'écrire selon l'équation suivante :

$$[M]_{tot} = [M^{2+}] + [MCl^+] + [MCl_2] + \dots [MCl_j^{(2-j)+}] = [M^{2+}] \left(1 + \sum_{j=1}^n \beta_j [Cl^-]^j \right) \quad (3.15)$$

où M=Co(II), Ni(II) ou Mn(II) dans la phase aqueuse et β_j est la constante de formation du complexe $MCl_j^{(2-j)+}$.

Dans le cas des complexes de cobalt(II), nickel(II) ou manganèse(II) en milieu chlorure, on peut écrire les équilibres suivants, tirés de la littérature (Morris et al. 1965) :



Les constantes de formation des complexes métalliques du cobalt(II), du nickel(II) et du manganèse(II) en milieu chlorure sont rassemblées dans le Tableau III-3 pour une température de 20 °C et une force ionique de 0,691 mol.L⁻¹ qui reste proche de la force ionique à laquelle nous travaillons.

Tableau III-3. Constantes de formation des complexes de chlorure de cobalt(II), nickel(II) et manganèse(II) à 20 °C à une force ionique de 0,691 mol.L⁻¹ (Morris et al. 1965).

Métal	$\log(\beta_1)$	$\log(\beta_2)$	$\log(\beta_3)$
<i>Mn</i> ²⁺	0,59	0,26	-0,36
<i>Co</i> ²⁺	0,69	0,51	-
<i>Ni</i> ²⁺	0,23	-0,04	-

A partir des données du Tableau III-3, les diagrammes de spéciation du cobalt(II), du nickel(II) et du manganèse(II) en milieu chlorure ont été calculés, sans prendre en compte la non-idéalité de la solution (Figure III-4).

Les calculs montrent que le cobalt(II) et le nickel(II) se trouvent respectivement sous forme Co^{2+} , $CoCl^+$, $CoCl_2^0$ et Ni^{2+} , $NiCl^+$, $NiCl_2^0$, tandis que le manganèse(II) existe sous forme de Mn^{2+} , $MnCl^+$, $MnCl_2^0$ et $MnCl_3^-$. Les cations Co^{2+} , Ni^{2+} et Mn^{2+} se trouvent respectivement à 13%, 27% et 14 % dans la solution aqueuse de concentration 1 mol.L⁻¹ en chlorure, les cations $CoCl^+$, $NiCl^+$ et $MnCl^+$ à 48%, 45% et 55 %, les espèces neutres $CoCl_2^0$, $NiCl_2^0$ et $MnCl_2^0$ à 39%, 28% et 25% et l'anion $MnCl_3^-$ à 6%.

Le cation Mn^{2+} forme préférentiellement des complexes de type $MnCl^+$ car il a plus d'affinité avec les ions Cl^- que les cations Co^{2+} et Ni^{2+} . Cela s'explique par la théorie de Pearson

(Choppin 2000) qui classe l'anion Cl^- dans la catégorie des bases dures qui, de fait, s'associe plus facilement avec un acide dur comme Mn^{2+} plutôt qu'avec des cations classés comme des acides relativement durs comme Co^{2+} et Ni^{2+} .

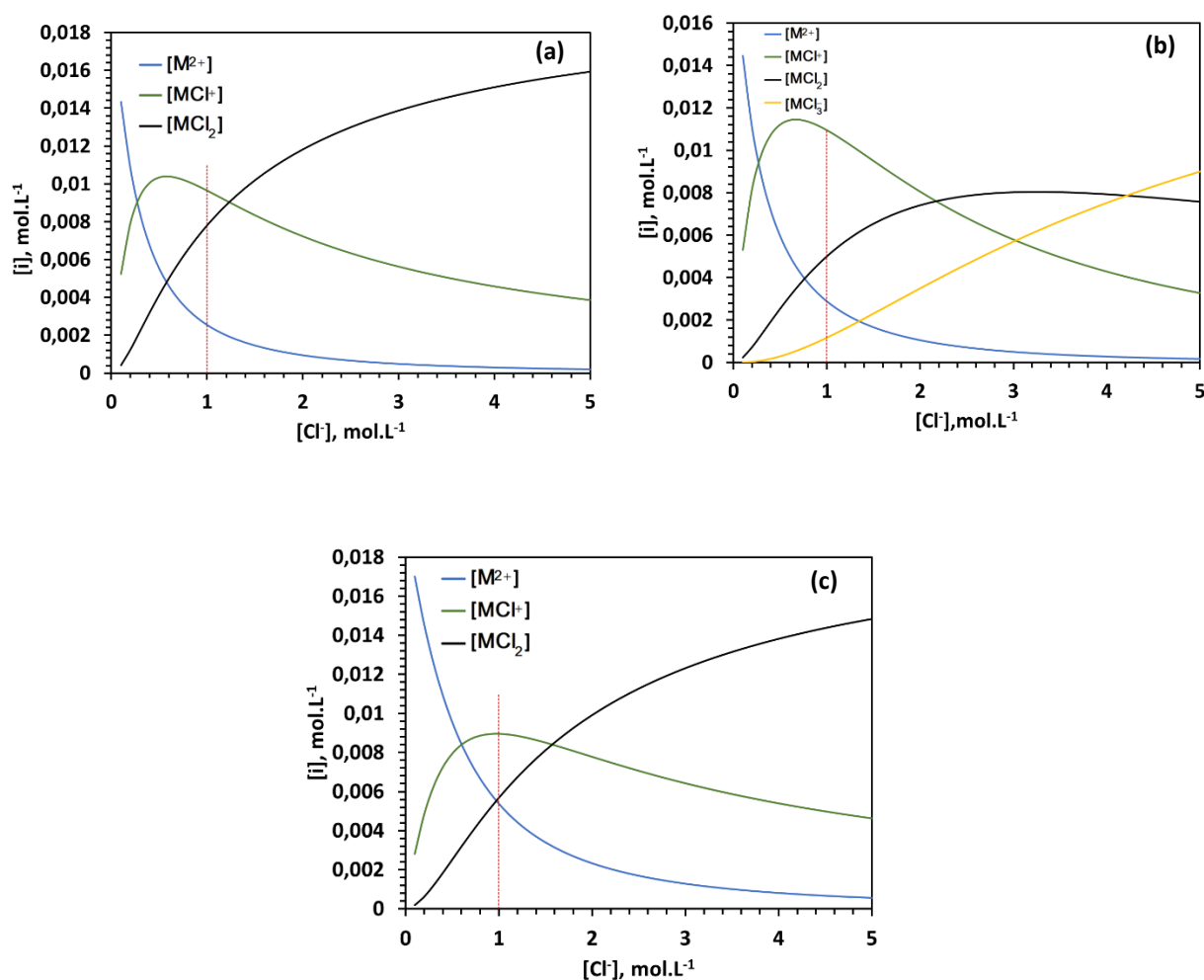
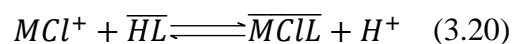
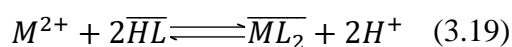


Figure III-4. Diagrammes de spéciation (a) du cobalt(II), (b) du manganèse(II) et (c) du nickel(II) en fonction de la concentration en chlorure à 20 °C. Attention, ces diagrammes de spéciation ont été calculés en ne considérant, en première approximation, aucun effet de milieu (l'effet de la force ionique sur les constantes de formation n'a pas été pris en compte). Le pH est considéré suffisamment bas pour qu'il n'y ait pas de réaction d'hydrolyse conduisant à la formation d'hydroxydes de cobalt(II), de nickel(II) et de manganèse(II).

Ainsi, le cobalt(II), le nickel(II) et le manganèse(II) pourraient être extraits à la fois sous forme Co^{2+} , Ni^{2+} et Mn^{2+} et sous forme CoCl^+ , NiCl^+ et MnCl^+ par les acides organophosphorés étudiés, qui sont des échangeurs cationiques. La co-extraction de ces ions pourrait donc contribuer à abaisser la pente déduite de la méthode des pentes :



2.2. Saponification des extractants

Dans le Chapitre II, nous avons étudié la saponification des extractants en modélisant des courbes de titrage potentiométrique. Le modèle physico-chimique de saponification décrit parfaitement ces courbes et a permis de déterminer les constantes thermodynamiques apparentes associées aux équilibres de saponification. A partir de ces constantes rapportées dans le Tableau II-13, il est possible de calculer le rendement de saponification défini par :

$$\rho_{sapo} (\%) = 100 \frac{[NaL] + 2[NaHL_2] + n[(NaL)_n]}{[NaL] + 2[NaHL_2] + n[(NaL)_n] + [HL] + 2[(HL)_2] + 3[(HL)_3]} \quad (3.21)$$

La Figure III-5 présente la variation des rendements de saponification en fonction du pH, pour chacune des molécules étudiées dans ce travail.

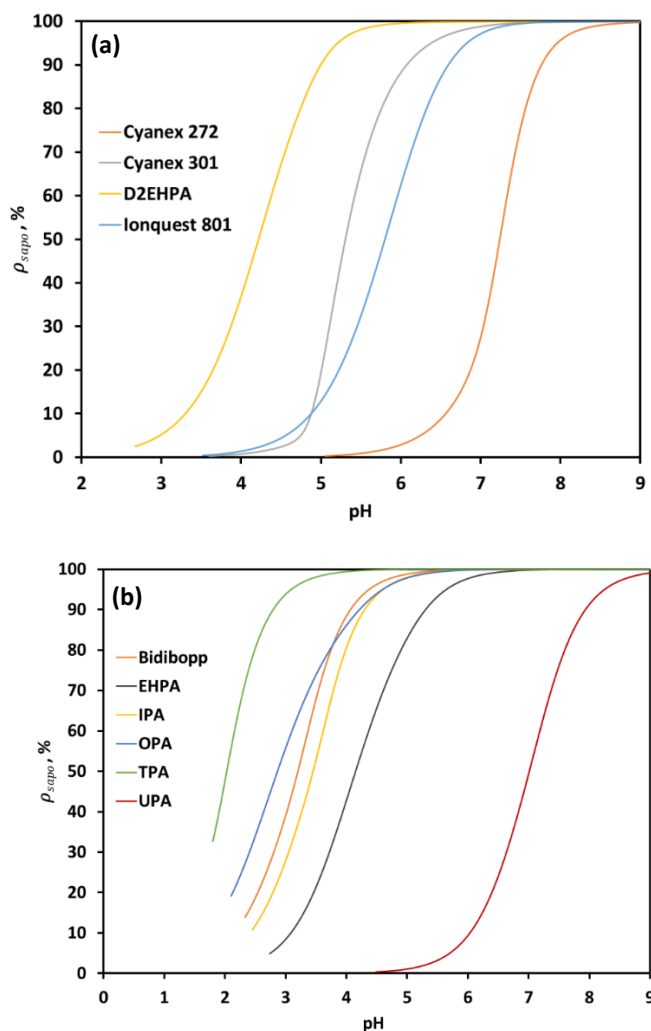


Figure III-5. Rendements de saponification (ρ_{sapo}) en fonction du pH pour (a) les acides organophosphorés commerciaux et (b) les acides organophosphorés synthétisés (rendements calculés à partir des constantes du modèle de saponification présenté dans le Chapitre II et de l'Eq. 3.21).

A partir de ces courbes, nous avons déterminé les valeurs de pH pour lesquelles 50% des extractants sont saponifiés ($\text{pH}_{\rho(\text{sapo})=50\%}$). Ces valeurs sont rassemblées dans le Tableau III-4 :

Tableau III-4. Valeurs de pK_a des extractants et de pH correspondant à un rendement de saponification de 50%.

Extractant	pK_a	$\text{pH}_{\rho(\text{sapo})=50\%}$
TPA	2,3	2,03
Bidibopp	2,4	3,20
IPA	2,5	3,46
D2EHPA	2,6	4,22
Cyanex® 301	2,9	5,30
Ionquest® 801	3,0	5,80
UPA	3,5	7,07
Cyanex® 272	4,2	7,24
OPA	3,07*	2,86
EHPA	4,02*	4,15

*Valeurs déterminées par le modèle QSPR.

Comme l'on pouvait s'y attendre, la saponification est d'autant plus importante que les valeurs de pK_a des extractants sont faibles, étant donné que le proton des acides organophosphorés est d'autant plus labile que le pK_a est faible, sauf dans le cas de OPA et de EHPA. Cependant, les valeurs de pK_a de ces molécules n'ont pas pu être déterminées expérimentalement mais par un modèle QSPR, contrairement aux autres molécules. Généralement, la saponification de l'extractant n'est pas négligeable dans l'intervalle de pH correspondant à celui utilisé dans la méthode des pentes.

L'étude de la spéciation a montré l'existence de cations M^{2+} et de cations MCl^+ ($\text{M}=\text{Co}, \text{Ni}$ ou Mn) en présence de chlorure en concentration 1 mol.L^{-1} , lorsque le pH est suffisamment bas pour éviter des réactions d'hydrolyse conduisant à la formation d'hydroxyde de cobalt(II), de nickel(II) et de manganèse(II). Dans la majorité des cas, la saponification des extractants est suffisamment importante pour ne pas pouvoir être négligée dans la modélisation des isothermes d'extraction. Ces deux phénomènes contribuent donc très certainement à l'obtention d'une pente inférieure à 2 lorsque la méthode des pentes est appliquée ($\text{Log } D=f(\text{pH})$). La modélisation des isothermes d'extraction présentée ci-après devra donc prendre en compte à la fois la co-extraction de MCl^+ ($\text{M}=\text{Co}, \text{Ni}$ ou Mn) et le phénomène de saponification.

3. Modélisation des isothermes d'extraction

3.1 Description du modèle physico-chimique

Les isothermes d'extraction ont été modélisées au moyen d'un modèle physico-chimique basé sur les équilibres de la Figure III-6.

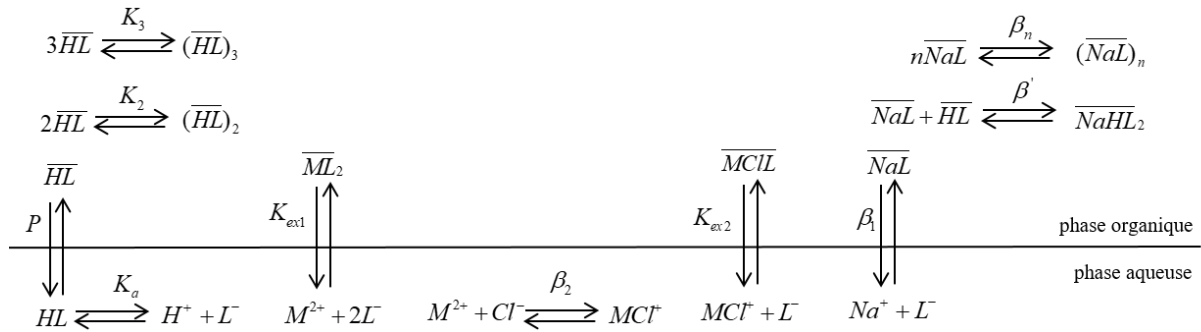


Figure III-6. Équilibres chimiques inclus dans le modèle physico-chimique.

Les équations ci-dessous définissent les constantes associées aux équilibres de la Figure III-6 :

- Équilibres d'association et de partage de l'extractant :

$$HL \rightleftharpoons \overline{HL} \quad P = \frac{[\overline{HL}]}{[HL]} \quad (3.22)$$

$$2\overline{HL} \rightleftharpoons (\overline{HL})_2 \quad K_2 = \frac{[(\overline{HL})_2]}{[\overline{HL}]^2} \quad (3.23)$$

$$3\overline{HL} \rightleftharpoons (\overline{HL})_3 \quad K_3 = \frac{[(\overline{HL})_3]}{[\overline{HL}]^3} \quad (3.24)$$

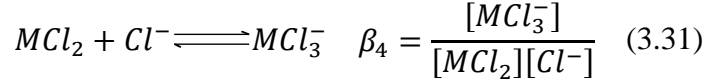
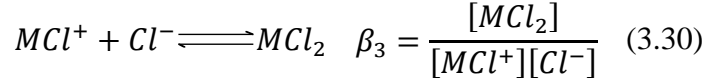
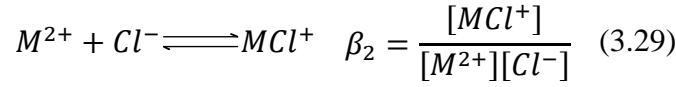
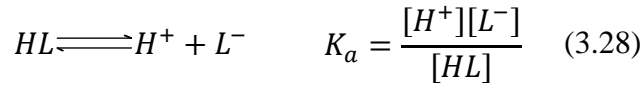
- Équilibres de saponification :

$$Na^+ + L^- \rightleftharpoons \overline{NaL} \quad \beta_1 = \frac{[\overline{NaL}]}{[Na^+][L^-]} \quad (3.25)$$

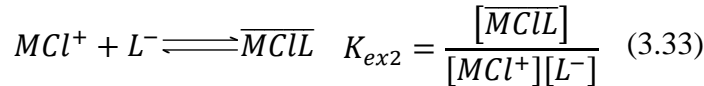
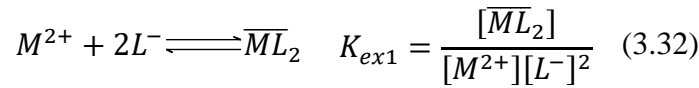
$$\overline{NaL} + \overline{HL} \rightleftharpoons \overline{NaHL}_2 \quad \beta' = \frac{[\overline{NaHL}_2]}{[\overline{NaL}][\overline{HL}]} \quad (3.26)$$

$$n\overline{NaL} \rightleftharpoons (\overline{NaL})_n \quad \beta_n = \frac{[(\overline{NaL})_n]}{[\overline{NaL}]^n} \quad (3.27)$$

- Equilibres en phase aqueuse :



- Equilibres d'extraction :



Les bilans de matière sur HL, M^{2+} , Na^+ et Cl^- peuvent être écrits en utilisant les équations précédentes :

- Bilan sur HL :

$$\begin{aligned} & [\overline{HL}]V_{org} + 2K_2[\overline{HL}]^2V_{org} + 3K_3[\overline{HL}]^3V_{org} + \frac{\beta_1 K_a [Na^+][\overline{HL}]}{P[H^+]}V_{org} \\ & + 2\beta'\beta_1 \frac{K_a [Na^+][\overline{HL}]^2}{P[H^+]}V_{org} + \frac{n\beta_n \beta_1^n K_a^n [Na^+]^n [\overline{HL}]^n}{P^n [H^+]^n}V_{org} \\ & + 2 \frac{K_{ex1} K_a^2 [M^{2+}][\overline{HL}]^2}{P^2 [H^+]^2}V_{org} + \frac{K_{ex2} \beta_2 K_a [M^{2+}][Cl^-][\overline{HL}]}{P[H^+]}V_{org} \\ & + \frac{K_a [\overline{HL}]}{P[H^+]}V_{aq} + \frac{[\overline{HL}]}{P}V_{aq} - [\overline{HL}]_0 V_{org,0} = 0 \end{aligned} \quad (3.34)$$

où $V_{aq,0}$ représente le volume initial de la phase aqueuse et V_{aq} correspond au volume de la phase aqueuse à l'équilibre. V_{org} correspond au volume de la phase organique à l'équilibre qui est le volume initial de la phase organique ($V_{org,0}$) si l'on considère qu'il n'y a pas de variation du volume de la phase organique au cours du titrage.

- Bilan sur Na⁺ :

$$\begin{aligned}
 [Na^+]V_{aq} + \frac{\beta_1 K_a [Na^+] [\overline{HL}]}{P[H^+]} V_{org} + \frac{\beta' \beta_1 K_a [Na^+] [\overline{HL}]^2}{P[H^+]} V_{org} \\
 + \frac{n \beta_n \beta_1^n K_a^n [Na^+]^n [\overline{HL}]^n}{P^n [H^+]^n} V_{org} - [Na^+]_0 V_{aq,0} = 0
 \end{aligned} \quad (3.35)$$

- Bilan sur M²⁺ :

$$\begin{aligned}
 [M^{2+}]V_{aq} + \beta_2 [M^{2+}] [Cl^-] V_{aq} + \beta_3 [MCl^+] [Cl^-] V_{aq} + \beta_4 [MCl_2] [Cl^-] V_{aq} \\
 + \frac{K_{ex1} K_a^2 [M^{2+}] [\overline{HL}]^2}{P^2 [H^+]^2} V_{org} + \frac{K_{ex2} \beta_2 K_a [M^{2+}] [Cl^-] [\overline{HL}]}{P[H^+]} V_{org} \\
 - [M^{2+}]_0 V_{aq,0} = 0
 \end{aligned} \quad (3.36)$$

- Bilan sur Cl⁻ :

$$\begin{aligned}
 [Cl^-]V_{aq} + \beta_2 [M^{2+}] [Cl^-] V_{aq} + \beta_3 [MCl^+] [Cl^-] V_{aq} + \beta_4 [MCl_2] [Cl^-] V_{aq} \\
 + \frac{K_{ex2} \beta_2 K_a [M^{2+}] [Cl^-] [\overline{HL}]}{P[H^+]} V_{org} - [Cl^-]_0 V_{aq,0} = 0
 \end{aligned} \quad (3.37)$$

En plus de ces équations, il faut également tenir compte de l'électroneutralité de la phase aqueuse :

$$2[M^{2+}] + [MCl^+] + [Na^+] + [H^+] - \frac{K_w}{[H^+]} - [L^-] - [Cl^-] - [MCl_3^-] = 0 \quad (3.38)$$

où

$$[L^-] = \frac{K_a [\overline{HL}]}{P[H^+]} \quad (3.39)$$

La résolution numérique de ce système d'équations non-linéaires par la méthode de Powell sous Scilab permet de déduire β_2 , K_{ex1} et K_{ex2} par ajustement entre les valeurs expérimentales des isothermes d'extraction et les valeurs calculées.

3.2 Sensibilité du modèle

Dans cette partie, l'influence de différents paramètres du modèle sur l'allure des isothermes d'extraction a été étudiée.

- Influence de β_1

La Figure III-7 montre que les isothermes d'extraction sont sensibles à la variation du paramètre β_1 . Une augmentation de la constante β_1 entraîne une diminution de la concentration en extractant libre dans la phase organique, du fait de la formation de l'espèce NaL dans cette même phase. Celle-ci est favorisée au dépend de l'extraction du métal, ce qui diminue le rendement d'extraction de ce dernier.

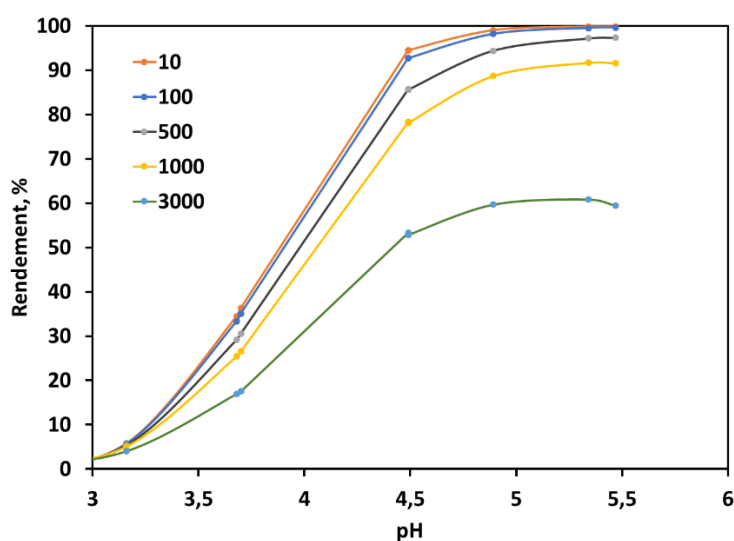


Figure III-7. Influence de β_1 sur les isothermes d'extraction. Paramètres utilisés dans le modèle : $pK_a=2,62$; $K_2=184$; $K_3=8385$; $P=20000$; $\beta'=230$; $\beta_n=10^7$; $n=7$; $\beta_2=10^{0,23}$; $\beta_3=10^{0,04}$; $K_{ex1}=10^{12}$; $K_{ex2}=10^5$, $[HL]_{org,0}=0,25 \text{ mol.L}^{-1}$; $[HCl]=1 \text{ mol.L}^{-1}$; $[NaOH]=5 \text{ mol.L}^{-1}$; $[M^{2+}]_0=0,02 \text{ mol.L}^{-1}$; $V_{org,0}=10 \text{ mL}$; $V_{aq,0}=10 \text{ mL}$.

- Influence de β'

La Figure III-8 montre que la constante β' influence très peu l'allure des isothermes d'extraction. Une légère baisse des rendements d'extraction est observée lorsque β' augmente. Ceci peut être expliqué par la formation de l'espèce $NaHL_2$ dans la phase organique, qui diminue légèrement la concentration en extractant disponible pour l'extraction du métal visé.

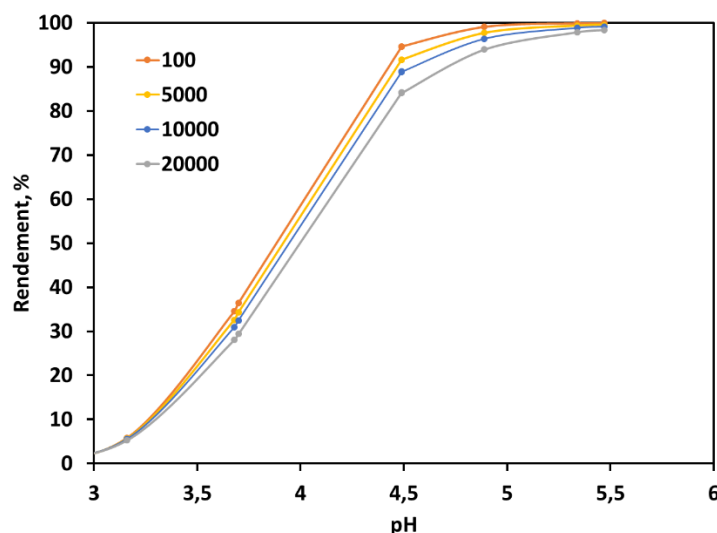


Figure III-8. Influence de β' sur les isothermes d'extraction. Paramètres utilisés dans le modèle : $pK_a=2,62$; $K_2=184$; $K_3=8385$; $P=20000$; $\beta_1=8$; $\beta_n=10^7$; $n=7$; $\beta_2=10^{0,23}$; $\beta_3=10^{0,04}$; $K_{ex1}=10^{12}$; $K_{ex2}=10^5$. $[HL]_{org,0}=0,25 \text{ mol.L}^{-1}$; $[HCl]=1 \text{ mol.L}^{-1}$; $[NaOH]=5 \text{ mol.L}^{-1}$; $[M^{2+}]_0=0,02 \text{ mol.L}^{-1}$; $V_{org,0}=10 \text{ mL}$; $V_{aq,0}=10 \text{ mL}$.

- Influence de β_n et de n

La constante β_n n'influence pas l'extraction des métaux pour une gamme de valeurs comprises entre 10^3 et 10^{10} lorsque le nombre d'agrégat est fixé. Cependant, dans tous les cas, il est nécessaire d'inclure dans le modèle la formation d'espèces supramoléculaires résultant de la saponification, afin de pouvoir modéliser l'isotherme d'extraction. L'allure de l'isotherme d'extraction est alors sensiblement modifiée selon la valeur de n , comme le montre la Figure III-9.

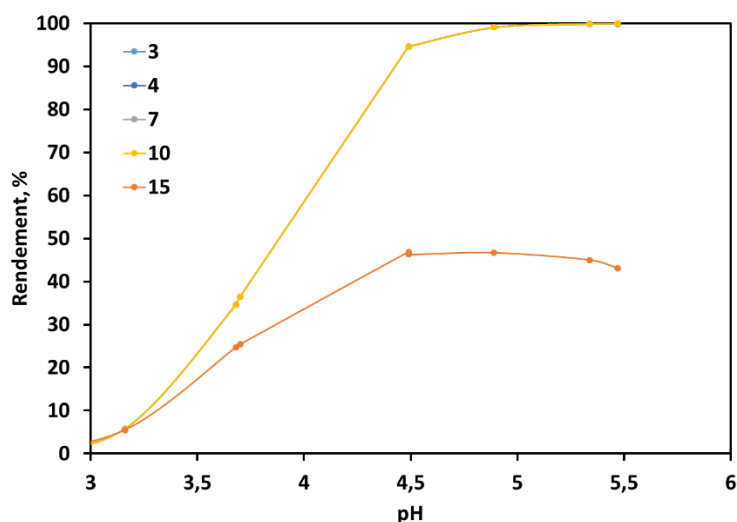


Figure III-9. Influence de n sur les isothermes d'extraction. Paramètres utilisés dans le modèle : $pK_a=2,62$; $K_2=184$; $K_3=8385$; $P=20000$; $\beta_1=8$; $\beta'=230$; $\beta_n=10^7$; $\beta_2=10^{0,23}$; $\beta_3=10^{0,04}$; $K_{ex1}=10^{12}$; $K_{ex2}=10^5$; $[HL]_{org,0}=0,25 \text{ mol.L}^{-1}$; $[HCl]=1 \text{ mol.L}^{-1}$; $[NaOH]=5 \text{ mol.L}^{-1}$; $[M^{2+}]_0=0,02 \text{ mol.L}^{-1}$; $V_{org,0}=10 \text{ mL}$; $V_{aq,0}=10 \text{ mL}$.

Il est intéressant de souligner que dans le cas présenté ci-dessus à titre d'illustration, l'allure de l'isotherme d'extraction ne change pas pour des valeurs de n comprises entre 3 et 10. Par contre, une forte diminution du rendement d'extraction est observée lorsque n est égal à 15. La formation de l'espèce $(NaL)_n$ dans la phase organique diminue significativement la quantité d'extractant disponible pour extraire le métal ciblé, le rendement s'en trouvant fortement diminué.

- Influence de K_2 et K_3

La Figure III-10 montre que l'association des molécules extractantes sous forme de dimères et de trimères entraîne un décalage des isothermes d'extraction vers les valeurs de pH plus élevées. Ce changement est beaucoup plus significatif pour la dimérisation que la trimérisation.

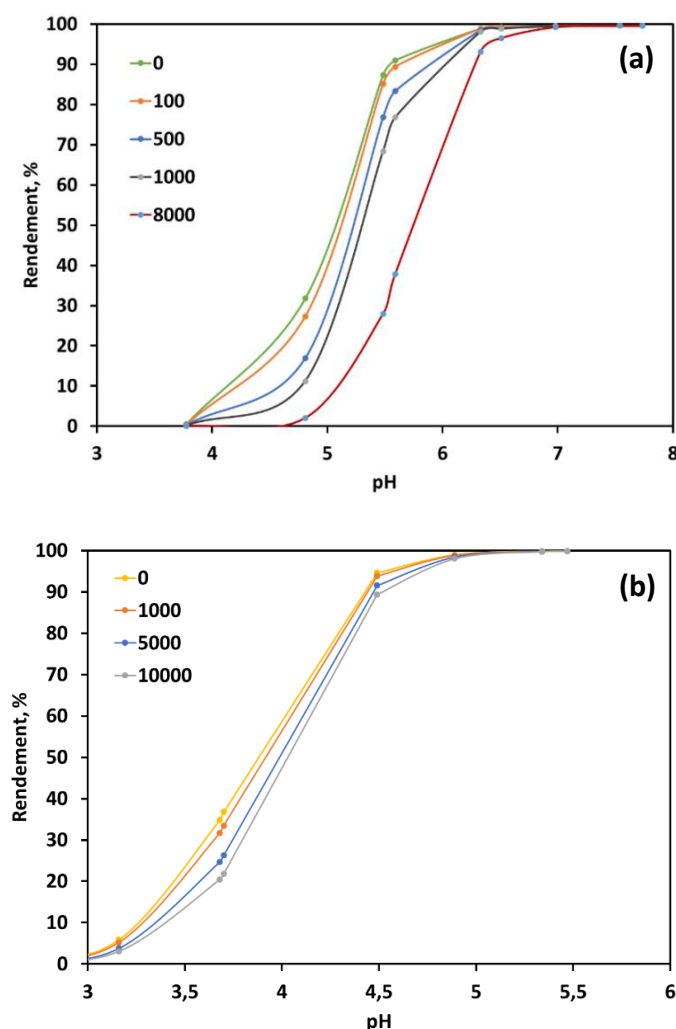


Figure III-10. Influence de (a) la constante de dimérisation K_2 ($K_3=8385$) et de (b) la constante de trimérisation K_3 ($K_2=184$) sur les isothermes d'extraction. Les autres paramètres utilisés dans le modèle sont : $pK_a=2,62$; $P=20000$; $\beta_1=8$; $\beta^*=230$; $\beta_n=10^7$; $n=7$; $\beta_2=10^{0,23}$; $\beta_3=10^{0,04}$; $K_{ex1}=10^{12}$; $K_{ex2}=10^5$. Les conditions de l'extraction : $HL_{org,0}=0,25 \text{ mol.L}^{-1}$; $[HCl]=1 \text{ mol.L}^{-1}$; $[NaOH]=5 \text{ mol.L}^{-1}$; $[M^{2+}]=0,02 \text{ mol.L}^{-1}$; $V_{org}=10 \text{ mL}$; $V_{aq,0}=10 \text{ mL}$.

- Influence de P

Le coefficient de partage (P) influence sensiblement le pH à l'équilibre lors de l'extraction (Figure III-11). Une forte augmentation de P est responsable d'un décalage des isothermes d'extraction vers les pH plus élevés. En effet, plus la molécule extractante est hydrophobe, moins l'extractant est disponible en phase aqueuse pour extraire le métal vers la phase organique. Il faut donc que le pH de la phase aqueuse soit plus élevé pour observer une extraction significative du métal.

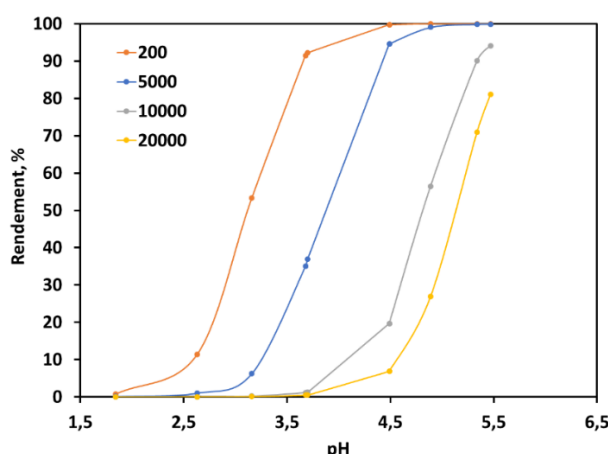


Figure III-11. Influence de P sur les isothermes d'extraction. Paramètres utilisés dans le modèle : $pK_a=2,62$; $K_2=184$; $K_3=8385$; $\beta_1=8$; $\beta'=230$; $\beta_n=10^7$; $n=7$; $\beta_2=10^{0,23}$; $\beta_3=10^{0,04}$; $K_{ex1}=10^{12}$; $K_{ex2}=10^5$; $[HL]_{org,0}=0,25 \text{ mol.L}^{-1}$; $[HCl]=1 \text{ mol.L}^{-1}$; $[NaOH]=5 \text{ mol.L}^{-1}$; $[M^{2+}]_0=0,02 \text{ mol.L}^{-1}$; $V_{org,0}=10 \text{ mL}$; $V_{aq,0}=10 \text{ mL}$.

- Influence de pK_a

La variation des valeurs de pK_a influence fortement le $pH_{1/2}$ de l'isotherme d'extraction (Figure III-12).

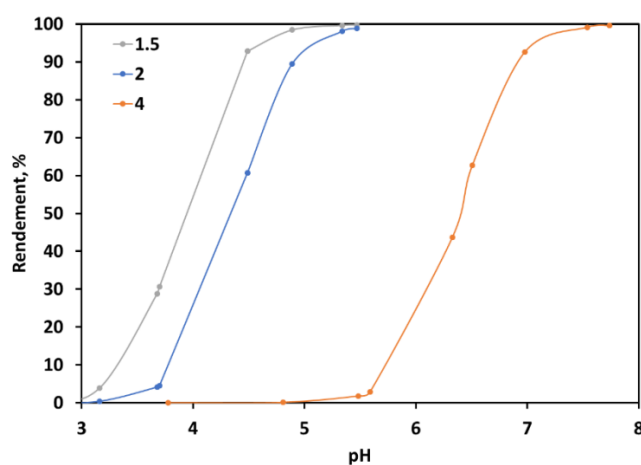


Figure III-12. Influence du pK_a sur les isothermes d'extraction. Paramètres utilisés dans le modèle : $K_2=184$; $K_3=8385$; $P=20000$; $\beta_1=8$; $\beta'=230$; $\beta_n=10^7$; $n=7$; $\beta_2=10^{0,23}$; $\beta_3=10^{0,04}$; $K_{ex1}=10^{12}$; $K_{ex2}=10^5$; $[HL]_{org,0}=0,25 \text{ mol.L}^{-1}$; $[HCl]=1 \text{ mol.L}^{-1}$; $[NaOH]=5 \text{ mol.L}^{-1}$; $[M^{2+}]_0=0,02 \text{ mol.L}^{-1}$; $V_{org,0}=10 \text{ mL}$; $V_{aq,0}=10 \text{ mL}$.

Celui-ci augmente lorsque la valeur du pK_a augmente. Ceci est cohérent avec l'équation (3.4) démontrée précédemment.

- Influence de K_{ex1} et de K_{ex2}

Comme attendu, une augmentation des valeurs de K_{ex1} ou de K_{ex2} entraîne un décalage des isothermes d'extraction vers les pH plus acides, puisque les métaux sont davantage extraits lorsque les valeurs des constantes d'extraction sont plus élevées (Figure III-13). Il y a donc une forte sensibilité du modèle aux valeurs de K_{ex1} et de K_{ex2} .

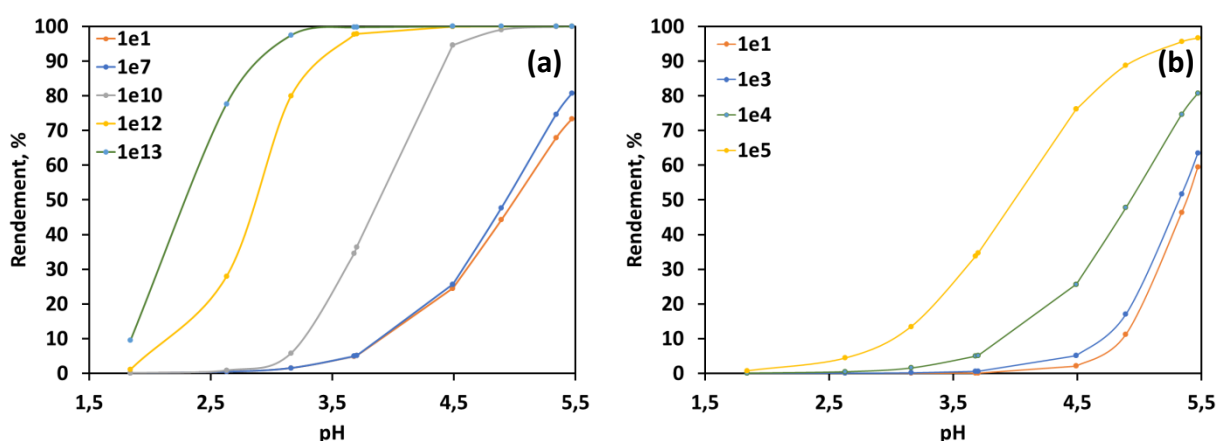


Figure III-13. Influence de (a) K_{ex1} et de (b) K_{ex2} sur les isothermes d'extraction. Paramètres utilisés dans le modèle : $pK_a=2,62$; $K_2=184$; $K_3=8385$; $P=20000$; $\beta_1=8$; $\beta'=230$; $\beta_n=10^7$; $n=7$; $\beta_2=10^{0,23}$; $\beta_3=10^{0,04}$; $[HL]_{org,0}=0,25 \text{ mol.L}^{-1}$; $[HCl]=1 \text{ mol.L}^{-1}$; $[NaOH]=5 \text{ mol.L}^{-1}$; $[M^{2+}]_0=0,02 \text{ mol.L}^{-1}$; $V_{org,0}=10 \text{ mL}$; $V_{aq,0}=10 \text{ mL}$. Pour l'étude de l'influence de K_{ex1} , la valeur de K_{ex2} a été fixée à $K_{ex2}=10^5$. Pour l'étude de l'influence de K_{ex2} , la valeur de K_{ex1} a été fixée à $K_{ex1}=10^5$.

Ainsi, cette étude de la sensibilité du modèle d'isotherme d'extraction a permis de constater que la constante d'acidité (K_a), le coefficient de partage (P) et les constantes d'extraction K_{ex1} et K_{ex2} influencent de manière significative la valeur du pH de demi-extraction, tandis que la constante de formation de NaL (β_1), les constantes de dimérisation (K_2) et de trimérisation (K_3) modifient légèrement l'allure des isothermes d'extraction. En revanche, il y a une très faible influence des valeurs de β' et β_n sur l'allure des isothermes, tandis que la valeur de n influence fortement l'allure des isothermes d'extraction.

3.3 Application du modèle physico-chimique

Le modèle physico-chimique d'extraction développé précédemment, prenant en compte la spéciation du cobalt(II), du nickel(II) et du manganèse(II) dans la phase aqueuse ainsi que le phénomène de saponification a été appliqué aux courbes expérimentales afin de déduire les

constantes du modèle. Les constantes déterminées dans le Chapitre II ont été utilisées dans le modèle (Tableau II-13). Seulement quatre paramètres ajustables ont ainsi pu être utilisés. Pour certaines isothermes, il a été nécessaire de prendre en compte un paramètre ajustable supplémentaire (le pK_a) dans le cas de l'extraction du cobalt(II), du nickel(II) et du manganèse(II) par le Bidibopp, l'IPA, le TPA, l'EHPA et l'Ionquest® 801, afin de pouvoir modéliser les isothermes d'extraction.

La Figure III-14 présente les isothermes d'extraction modélisées du cobalt(II), du nickel(II), du manganèse(II) par les dix acides organophosphorés étudiés dans ce travail.

La qualité du modèle a été évaluée en traçant le rendement d'extraction, calculé par le modèle ($\rho_{M,calc}$) en fonction du rendement d'extraction expérimental correspondant ($\rho_{M,exp}$). La relation linéaire suivante permet d'évaluer la qualité du modèle :

$$\rho_{M,calc} = a \cdot \rho_{M,exp} \quad (3.40)$$

Le modèle peut être considéré d'autant meilleur que la valeur de la pente a et que le coefficient de régression linéaire R^2 sont proches de l'unité.

Le Tableau III-5 montre clairement que le modèle physico-chimique d'extraction décrit parfaitement les isothermes d'extraction.

Tableau III-5. Indicateurs de la qualité du modèle physico-chimique pour la modélisation des isothermes d'extraction du cobalt(II), du nickel(II) et du manganèse(II) par les acides organophosphorés.

Extractants	$\rho_{M,calc} = f(\rho_{M,exp})$					
	Cobalt(II)		Nickel(II)		Manganèse(II)	
	Pente	R ²	Pente	R ²	Pente	R ²
Cyanex® 272	0,973	0,986	0,997	0,993	1,003	0,999
Cyanex® 301	0,971	0,970	-	-	0,997	0,999
Ionquest® 801	1,01	0,976	1,066	0,983	1,028	0,997
D2EHPA	1,0	0,997	0,979	0,996	1,001	0,995
Bidibopp	0,984	0,997	1,000	0,997	0,977	0,991
IPA	1,02	0,990	1,050	0,975	0,996	0,997
TPA	0,986	0,994	1,000	0,996	1,018	0,997
UPA	1,090	0,991	-	-	1,002	0,999
OPA	1,015	0,998	-	-	1,006	0,998
EHPA	0,973	0,982	-	-	0,994	0,998

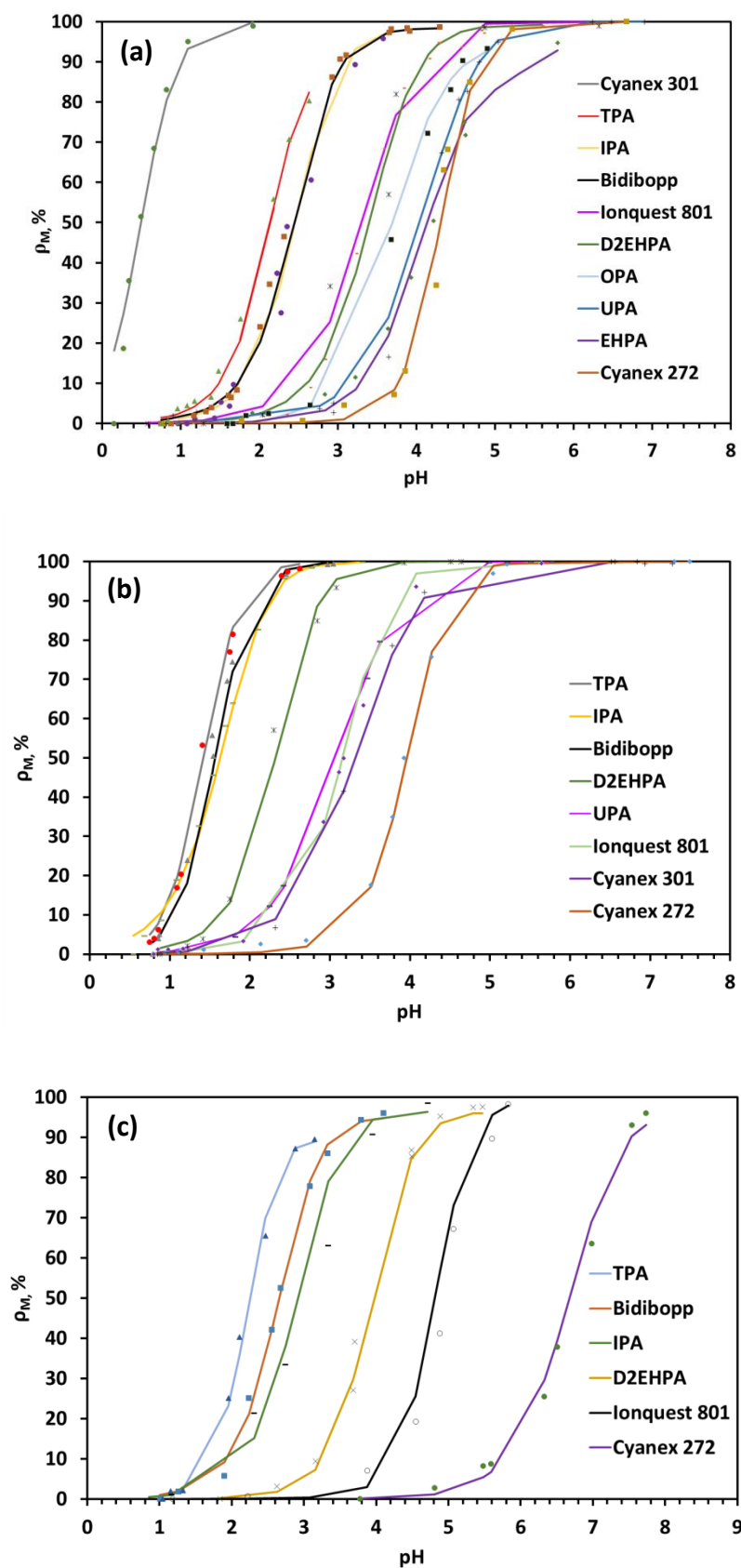


Figure III-14. Isothermes d'extraction expérimentales (points) et calculées par le modèle physico-chimique (traits pleins) à 25 °C pour le (a) cobalt(II), (b) manganèse(II) et (c) nickel(II). $[\text{HL}]_{\text{org},0} = 0,25 \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{HCl}] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{NaOH}] = 5 \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{M}^{2+}]_0 = 0,02 \text{ mol.L}^{-1}$; $V_{\text{org},0} = 10 \text{ mL}$; $V_{\text{aq},0} = 10 \text{ mL}$.

Les valeurs des constantes du modèle physico-chimique décrivant la variation de rendement d'extraction en fonction du pH sont rassemblées dans le Tableau III-6.

Tableau III-6. Constantes physico-chimiques utilisées pour la modélisation des isothermes d'extraction du cobalt(II), du nickel(II) et du manganèse(II) par les acides organophosphorés. *Valeur ajustée en remplacement des valeurs déterminées expérimentalement dans le Chapitre II afin de pouvoir modéliser l'isotherme d'extraction. ** Valeur provenant du modèle QSPR.

Extractants	Constantes du solvant		Co(II)		Ni(II)		Mn(II)	
			$K_{ex,1}$	$K_{ex,2}$	$K_{ex,1}$	$K_{ex,2}$	$K_{ex,1}$	$K_{ex,2}$
Bidibopp	P	40589	4.10^{12}	8.10^5	6.10^{11}	5.10^5	3.10^{14}	0
	pK _a	2,8*						
	K ₂	3						
	K ₃	9						
	β_1	600						
	β'	210						
	β_n	10^{10}						
	n	5						
Cyanex® 272	P	657	3.10^9	5.10^3	6.10^3	2.10^2	10^{10}	3.10^4
	pK _a	4,2						
	K ₂	190						
	K ₃	0						
	β_1	1,5						
	β'	20						
	β_n	10^5						
	n	5						
Cyanex® 301	P	1231	4.10^{13}	0	-	-	10^7	9.10^3
	pK _a	2,9						
	K ₂	5						
	K ₃	0						
	β_1	0,5						
	β'	2						
	β_n	10^{13}						
	n	7						

Tableau III-6. Suite

Extractants	Constantes du solvant		Co(II)		Ni(II)		Mn(II)	
			$K_{ex,1}$	$K_{ex,2}$	$K_{ex,1}$	$K_{ex,2}$	$K_{ex,1}$	$K_{ex,2}$
D2EHPA	P	211	$2 \cdot 10^7$	$3 \cdot 10^3$	$2 \cdot 10^6$	$5 \cdot 10^2$	$3 \cdot 10^9$	$2 \cdot 10^4$
	pK_a	2,62						
	K_2	184						
	K_3	8385						
	β_1	8						
	β'	230						
	β_n	10^7						
	n	7						
EHPA	P	31723	$2 \cdot 10^{12}$	$4 \cdot 10^5$	-	-	$4 \cdot 10^{15}$	10^7
	pK_a	4,2*						
	K_2	4						
	K_3	0						
	β_1	5800						
	β'	140						
	β_n	10^6						
	n	5						
Ionquest® 801	P	88	10^{11}	$5 \cdot 10^5$	$5 \cdot 10^8$	$3 \cdot 10^3$	$5 \cdot 10^{11}$	$5 \cdot 10^5$
	pK_a	4,6*						
	K_2	2703						
	K_3	0						
	β_1	120						
	β'	20						
	β_n	0						
	n	5						
IPA	P	34972	10^{12}	$3 \cdot 10^5$	$2 \cdot 10^{11}$	$4 \cdot 10^5$	10^{14}	$6 \cdot 10^6$
	pK_a	2,8*						
	K_2	6						
	K_3	10						
	β_1	80						
	β'	1000						
	β_n	10^{13}						
	n	5						

Tableau III-6. Suite

Extractants	Constantes du solvant		Co(II)		Ni(II)		Mn(II)	
			$K_{ex,1}$	$K_{ex,2}$	$K_{ex,1}$	$K_{ex,2}$	$K_{ex,1}$	$K_{ex,2}$
OPA	P	31723	2.10^{13}	2.10^6	-	-	10^{15}	0
	pK_a	3,07**						
	K_2	4						
	K_3	0						
	β_1	5800						
	β'	150						
	β_n	10^6						
n	5							
TPA	P	30000	3.10^{14}	5.10^6	2.10^{14}	10^6	10^{16}	0
	pK_a	3,55*						
	K_2	5						
	K_3	0						
	β_1	3500						
	β'	150						
	β_n	10^{13}						
n	5							
UPA	P	13 252	8.10^8	5.10^4	-	-	3.10^{10}	5.10^5
	pK_a	3,5						
	K_2	2						
	K_3	0						
	β_1	3						
	β'	4						
	β_n	10^4						
n	5							

En ce qui concerne les extractants rassemblés dans le Tableau III-7, nous avons dû considérer le pK_a comme un paramètre ajustable supplémentaire dans le modèle physico-chimique, car il n'a pas été possible d'obtenir une isotherme d'extraction calculée représentative des données expérimentales en utilisant les valeurs de pK_a déterminées expérimentalement dans le Chapitre II.

Tableau III-7. Valeurs de pK_a déterminées par titrage potentiométrique (ou par calcul QSPR) et par le modèle physico-chimique décrivant les isothermes d'extraction.

Extractants	pK _a	
	Titrage potentiométrique	Modèle physicochimique
Ionquest® 801	3,0	4,6
Bidibopp	2,4	2,8
IPA	2,5	2,8
TPA	2,3	3,55
OPA	3,07 ^a	3,8
EHPA	4,02 ^a	4,2

^a Déterminé par modèle QSPR.

Les conditions expérimentales entre les titrages potentiométriques pour déterminer les valeurs des pK_a et l'acquisition des données pour tracer les isothermes d'extraction sont différentes. Pour les titrages potentiométriques, nous avons dû travailler à une force ionique fixée par KCl à une concentration de 0,1 mol.L⁻¹ en milieu hydro-alcoolique. Il n'a pas été possible de travailler à des forces ioniques plus élevées à cause d'un problème de solubilité des extractants dans le milieu hydro-alcoolique. Pour l'acquisition des données d'extraction, nous avons travaillé à une force ionique de 1 mol.L⁻¹.

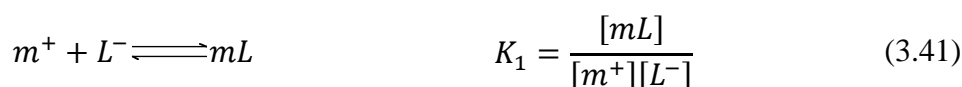
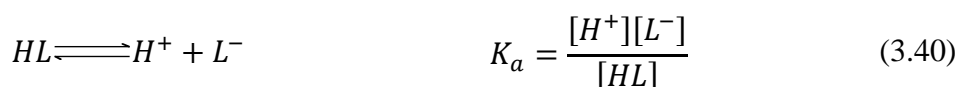
Deux phénomènes pourraient expliquer les écarts observés entre les valeurs de pK_a déterminées par titrage potentiométrique et celles déterminées par le modèle physico-chimique modélisant les isothermes d'extraction :

- a) La présence de cations interagissant fortement avec l'extractant favorisant la déprotonation de l'extractant

Lors du titrage potentiométrique en milieu hydro-alcoolique, le cation interagissant avec l'extractant pourrait être K⁺ provenant du sel fixant la force ionique, ou Na⁺ provenant de la soude servant à faire varier le pH lors du dosage.

Lors de l'acquisition des données d'extraction pour tracer les isothermes d'extraction, le cation interagissant avec l'extractant pourrait être Na⁺, provenant de l'ajout de soude pour ajuster le pH.

Considérons l'extractant HL solubilisé dans la phase aqueuse en contact avec le solvant organique dans le cas de l'acquisition des données d'extraction ou en contact avec l'extractant HL solubilisé dans la solution hydro-alcoolique dans le cas du titrage potentiométrique. Soit m⁺, le cation interagissant avec l'extractant (m⁺=K⁺ et/ou Na⁺ selon le cas).



$$[L^-]_{tot} = [L^-] + [mL] \quad (3.42)$$

Ainsi

$$K'_a = \frac{[H^+][L^-]_{tot}}{[HL]} \quad (3.43)$$

$$K'_a = \frac{[H^+][L^-]}{[HL]} (1 + K_1[m^+]) \quad (3.44)$$

Ce qui conduit à l'expression suivante :

$$pK'_a = pK_a - (1 + K_1[m^+]) \quad (3.45)$$

Le pK_a apparent de l'extractant doit donc diminuer en présence de cations métalliques. Cette diminution est d'autant plus importante que les cations interagissent fortement avec l'extractant sous sa forme déprotonée.

Lors de l'acquisition des données d'extraction ou lors du titrage potentiométrique la force ionique du milieu n'est pas la même. En effet, la concentration en Na^+ pour tracer l'isotherme d'extraction est d'environ $0,8 \text{ mol.L}^{-1}$ alors que la concentration de K^+ lors du titrage potentiométrique est de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. En considérant que les constantes de complexation de K^+ et de Na^+ par les extractants sont du même ordre de grandeur, on peut donc s'attendre à des valeurs de pK_a plus élevées lorsqu'elles sont déterminées par le modèle physico-chimique décrivant l'extraction que lorsqu'elles sont déterminées par un titrage potentiométrique.

Etant donné que les valeurs de pK_a déterminées lors de l'acquisition des données d'extraction sont plus élevées que celles déterminées lors du titrage potentiométrique, il semblerait que l'interaction des cations avec les extractants ne puissent pas expliquer la différence de pK_a observée entre les deux études.

b) L'effet de la force ionique sur les constantes acido-basiques.

$$K'_a = \frac{\gamma_{H^+}\gamma_{L^-}}{\gamma_{HL}} \frac{[H^+][L^-]}{[HL]} \quad (3.46)$$

soit

$$pK'_a = pK_a + \log\left(\frac{\gamma_{H^+}\gamma_{L^-}}{\gamma_{HL}}\right) \quad (3.47)$$

Si $\frac{\gamma_{H^+}\gamma_{L^-}}{\gamma_{HL}} > 1$, la non-idéalité de la solution est responsable d'une augmentation du pK_a apparent, tandis qu'une diminution du pK_a est observée dans le cas contraire.

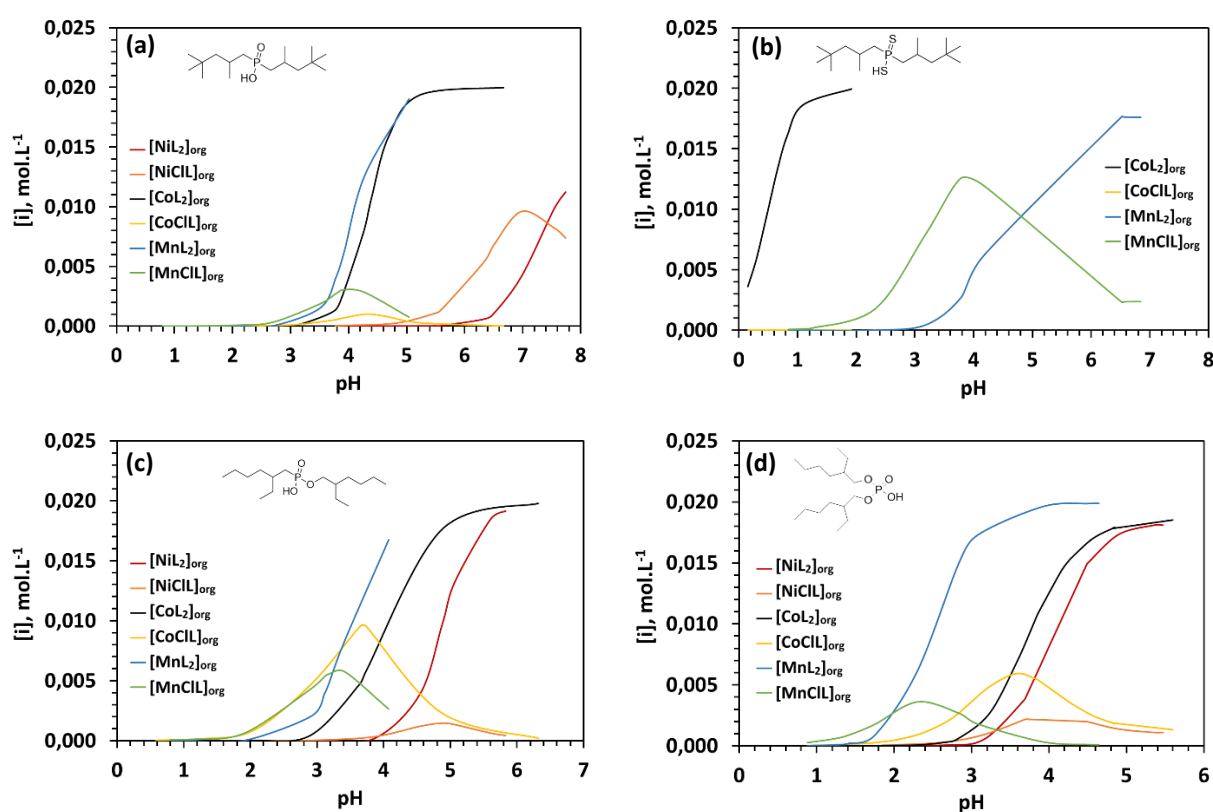
Etant donné qu'il n'y a aucune donnée dans la littérature concernant la variation des coefficients d'activités dans des systèmes similaires, il est difficile d'affirmer que la différence de force ionique (et donc d'activité d'eau) entre les deux expériences soit

responsable de la différence de pK_a déduits par titrages potentiométriques et lors de l'acquisition des données d'extraction.

3.4 Spéciation des métaux dans la phase organique

A partir du modèle physico-chimique décrivant l'extraction liquide-liquide des métaux, il est possible de déduire la spéciation dans la phase organique et dans la phase aqueuse. Dans cette partie, nous allons nous focaliser sur la spéciation des espèces métalliques extraites. Les concentrations des dimères, des trimères, des formes protonées, déprotonées et saponifiées des extractants en fonction du pH sont peu modifiées par l'extraction des métaux, par rapport à ce qui avait été déterminé dans le Chapitre II par titrage potentiométrique et par osmométrie à pression de vapeur.

La Figure III-15 montre la concentration des espèces $MCIL$ et ML_2 où $M=Co, Ni$ ou Mn sont dans la phase organique, en fonction du pH. Les courbes ont des allures similaires pour un même métal, quel que soit l'extractant. Les concentrations en NiL_2 , CoL_2 et MnL_2 dans la phase organique augmentent quand le pH croît, jusqu'à atteindre un palier qui correspond à l'extraction de la totalité du métal contenu initialement dans la phase aqueuse (rendement d'extraction de 100%).



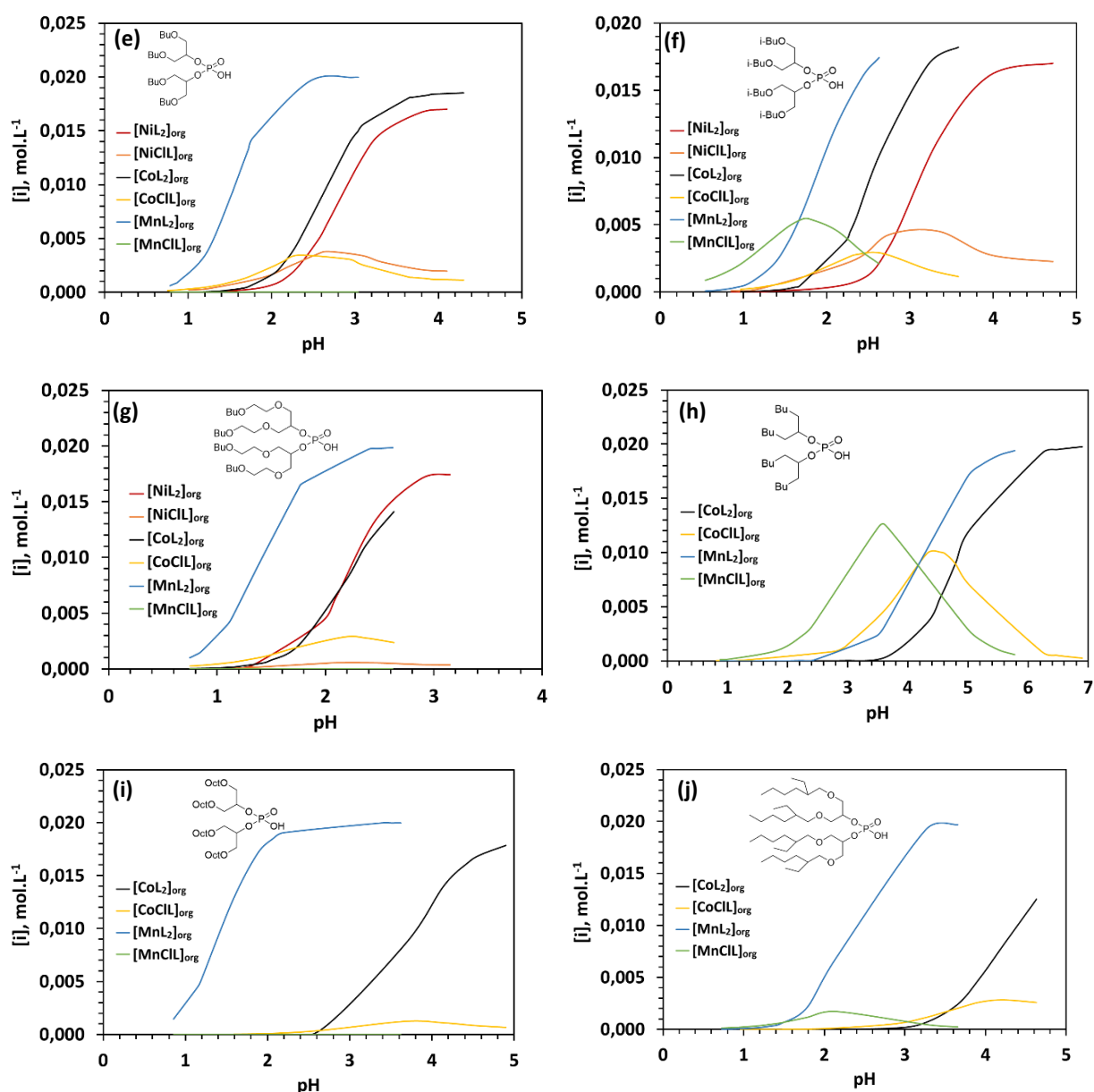


Figure III-15. Spéciation du nickel(II), du cobalt(II) et du manganèse(II) dans la phase organique en fonction du pH à l'équilibre de la phase aqueuse. Concentration initiale en Co^{2+} , Ni^{2+} et Mn^{2+} = $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$; concentration initiale en chlorure = 1 mol.L^{-1} ; $T=25 \text{ }^\circ\text{C}$; concentration de l'agent d'extraction dans le kérosène = $0,25 \text{ mol.L}^{-1}$; $\text{Vo/Va}=1$. (a) Cyanex® 272, (b) Cyanex® 301, (c) Ionquest® 801, (d) D2EHPA, (e) Bidibopp, (f) IPA, (g) TPA, (h) UPA, (i) OPA, (j) EHPA.

Par contre, les courbes montrant la variation des concentrations en NiCIL, CoCIL et MnCIL dans la phase organique en fonction du pH de la phase aqueuse à l'équilibre passent par un maximum. Les valeurs du pH dont la concentration en MCIL dans la phase organique est maximale varient fortement d'une molécule extractante à l'autre.

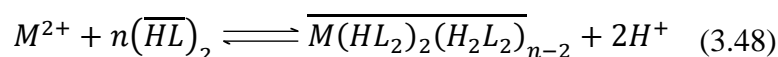
Il est intéressant de noter que l'extraction de MnL_2 est favorisée par rapport à l'extraction de CoL_2 et de NiL_2 pour tous les extractants, à l'exception du Cyanex® 301. La même observation peut être faite avec les espèces MCIL puisque l'extraction de MnCIL se fait

généralement à des pH plus bas que celles de CoCIL et NiCIL. Pour le Cyanex® 301, on observe une extraction favorisée de CoL_2 par rapport à MnL_2 . Ceci est cohérent avec la théorie de Pearson qui indique que Mn^{2+} est plus dur que Co^{2+} et Ni^{2+} . En revanche, les bases dures le Bidibopp et le TPA n'ont pas la tendance à extraire l'espèce MnCl^+ , il semblerait donc que cette espèce soit moins dure que CoCl^+ et NiCl^+ .

Finalement, l'étude de la spéciation du cobalt(II), du nickel(II) et du manganèse(II) montre que la sélectivité ne peut pas être améliorée en favorisant l'extraction de CoCl^+ , NiCl^+ ou MnCl^+ .

4. Conclusion

Le modèle physico-chimique montre que les équilibres d'extraction de cobalt(II), nickel(II) et manganèse(II) en milieu chlorure par les acides organophosphorés sont différents de ceux rapportés dans la littérature en milieu sulfate. En effet, l'extraction simultanée de deux espèces a lieu en milieu chlorure alors que l'extraction en milieu sulfate ne fait intervenir généralement qu'un seul équilibre (Biswas et coll. 2005), (Tait 1993), (Danesi et al. 1985) :



Parallèlement à l'extraction du cobalt(II), du nickel(II) et du manganèse(II), le phénomène de saponification ne peut pas être négligé et doit être pris en compte dans le modèle physico-chimique de modélisation des isothermes d'extraction.

Références

- Beltrami, D., G. Cote, H. Mokhtari, B. Courtaud, and A. Chagnes. 2012. “Modeling of the Extraction of Uranium (VI) from Concentrated Phosphoric Acid by Synergistic Mixtures of Bis-(2-Ethylhexyl)-Phosphoric Acid and Tri-N-Octylphosphine Oxide.” *Hydrometallurgy* 129 (Supplement C):118–25. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2012.09.005>.
- Biswas, R.K., M.A. Habib, and M.G.K. Mondal. 2005. “Kinetics and Mechanism of Stripping of Mn(II) by D2EHPA Complex by Sulphuric Acid Solution.” *Hydrometallurgy* 80 (3):186–95. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2005.06.013>.
- Choppin, G. R., and A. Morgenstern. 2000. “Thermodynamics of solvent extraction.” *Solvent Extraction and Ion Exchange* 18 (6):1029–49. <https://doi.org/10.1080/07366290008934721>.
- Danesi, Pier R., L. Reichley-Yinger, G. Mason, L. Kaplan, E. P. Horwiltz, and H. Diamond. 1985. “Selectivity-structure trends in the extraction of Co(II) and Ni(II) by dialkyl phosphoric, alkyl alkylphosphonic and dialkylphosphinic acids.” *Solvent Extraction and Ion Exchange* 3 (4):435–52. <https://doi.org/10.1080/07366298508918522>.
- Dartiguelongue, Adrien, Alexandre Chagnes, Elise Provost, Walter Furst, and Gerard Cote. 2016. “Modelling of uranium(VI) Extraction by D2EHPA/TOPO from Phosphoric Acid within a Wide Range of Concentrations.” *Hydrometallurgy* 165 (October):57–63. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2015.11.007>.
- Dartiguelongue, A., E. Provost, A. Chagnes, G. Cote, and W. Fuerst. 2016. “Experimental Determination and Modeling of the Speciation of Uranium(VI) in Phosphoric Acid Medium.” *Solvent Extraction and Ion Exchange* 34 (3):241–59. <https://doi.org/10.1080/07366299.2016.1169145>.
- Gannaz, B. 2007. “Spéciations Moléculaire et Supramoléculaire de Systèmes D’extraction Liquide-Liquide à Base de Malonamide Et/ou D’acides Dialkylphosphoriques Pour La Séparation An(III)Ln(III).”
- Duyckaerts G., and J.F. Desreux. 1977. In , 73–86. Toronto.
- Goto, T. 1971. “Proc. Int. Solvent Extr. Conf. ISEC.” In , 2:1011–24. London: Proc. Int. Solvent Extr. Conf. ISEC ’71.
- Hoh, Ying-Chu, and Renato G. Bautista. 1978. “Chemically Based Model to Predict Distribution Coefficients in the Cu-LIX 65N and Cu-KELEX 100 Systems.” *Metallurgical Transactions B* 9 (1):69–75.
- Ioannou, T.K. 1971. “Proc. Int. Solvent Extr. Conf. ISEC ’71.” In , 2:957–65. London: Proc. Int. Solvent Extr. Conf. ISEC ’71.
- Kumar, B. Nagaphani, Chong Ho Sonu, and Man Seung Lee. 2013. “Chemical Model on the Synergistic Solvent Extraction of Manganese(II) from Chloride Solutions by a Mixture of Cyanex 272 and Cyanex 301.” *Journal of Chemical & Engineering Data* 58 (10):2881–86. <https://doi.org/10.1021/je4006954>.
- Liu, W., A. Migdisov, and A. Williams-Jones. 2012. “The Stability of Aqueous nickel(II) Chloride Complexes in Hydrothermal Solutions: Results of UV–Visible Spectroscopic Experiments.” *Geochimica et Cosmochimica Acta* 94 (October):276–90. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2012.04.055>.
- Morris, D. F. C., G. L. Reed, E. L. Short, D. N. Slater, and D. N. Waters. 1965. “Nickel (II) Chloride Complexes in Aqueous Solution.” *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* 27 (2):377–82.
- Omelchuk, K., P. Szczepański, A. Shrotre, M. Haddad, and A. Chagnes. 2017. “Effects of Structural Changes of New Organophosphorus Cationic Exchangers on a Solvent

- Extraction of Cobalt, Nickel and Manganese from Acidic Chloride Media.” *RSC Adv.* 7 (10):5660–68. <https://doi.org/10.1039/C6RA21695A>.
- Robinson, C.G. 1971. In , 2:1416–28.
- Stefanakis, M. I., and A. J. Monhemius. 1987. “Computer Modelling of the Solvent Extraction of Iron by Versatic Acid from Aluminium Nitrate Solutions.” *Hydrometallurgy* 19 (2):187–98.
- Tait, B. 1993. “Cobalt Nickel Separation - the Extraction of Cobalt(ii) and Nickel(ii).” *Hydrometallurgy* 32 (3):365–72. [https://doi.org/10.1016/0304-386X\(93\)90047-H](https://doi.org/10.1016/0304-386X(93)90047-H).
- Tian, Y., B. Etschmann, W. Liu, S. Borg, Y. Mei, D. Testemale, B. O’Neill, et al. 2012. “Speciation of Nickel (II) Chloride Complexes in Hydrothermal Fluids: In Situ XAS Study.” *Chemical Geology* 334 (December):345–63. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2012.10.010>.

Conclusion générale

L'objectif de cette thèse était de décrire les phénomènes physico-chimiques impliqués lors du transfert du cobalt(II), du nickel(II) et du manganèse(II) d'une solution aqueuse acide de chlorure vers une phase organique, à l'aide d'acides organophosphorés jouant le rôle d'extractant, pour ensuite développer un modèle physico-chimique permettant de calculer les isothermes d'extraction du cobalt(II), du nickel(II) et du manganèse(II) en milieu chlorure.

Le premier chapitre nous a permis de dresser un panorama des procédés actuels utilisant la technologie d'extraction liquide-liquide pour la récupération du cobalt, du nickel et du manganèse contenus dans des ressources primaires (latérites, nodules marins et croûtes polymétalliques sous-marines) et secondaires (batteries lithium-ion). Il s'avère que tous les procédés intègrent une ou plusieurs étapes d'extraction liquide-liquide et de précipitation pour pouvoir réaliser cette séparation. Alors que la séparation du cobalt et du nickel peut être aisément réalisée par extraction liquide-liquide en utilisant le Cyanex® 272 comme extractant, il est beaucoup plus difficile de séparer le manganèse du nickel et du cobalt. La synthèse de nouveaux agents d'extraction et l'optimisation des procédés d'extraction liquide-liquide sont deux solutions envisageables pour aboutir à une séparation efficace. En particulier, la compréhension de la physico-chimie des procédés d'extraction liquide-liquide est essentielle pour concevoir de nouveaux extractants ou pour développer des modèles permettant d'optimiser le fonctionnement des procédés d'extraction.

Pour cela, le chapitre II décrit la synthèse de six molécules extractantes de la famille des acides organophosphorés dont les structures chimiques permettent de faire varier l'encombrement stérique, l'hydrophobicité et le nombre et la nature des hétéroatomes afin de mieux comprendre le lien entre la structure des extractants et leurs propriétés physico-chimiques et d'extraction. En plus de ces six nouvelles molécules, quatre molécules commerciales ont également été étudiées :

Tableau 1. Structures des acides organophosphorés synthétisés.

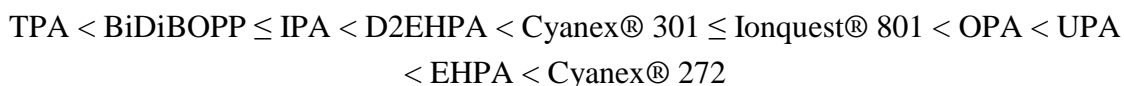
Acronyme	Nom	Structure
Bidibopp	acide bis(1,3-dibutoxypropan-2-yl) phosphorique	
IPA	acide bis(1,3-diisobutoxypropan-2-yl) phosphorique	

Tableau 1. Suite

Acronyme	Nom	Structure
TPA	acide bis(5,8,12,15-tétraoxanonadecan-10-yl) phosphorique	
UPA	acide bis(undécane-6-yl) phosphorique	
OPA	acide bis(1,3-dioctyloxypropan-2-yl) phosphorique	
EHPA	acide bis(1,3-di-2-éthylhexyloxypropan-2-yl) phosphorique	

Les propriétés acido-basiques de ces extractants, leurs agrégations conduisant à la formation de dimères et de trimères et leurs propensions à se saponifier ont été étudiées.

Une méthode de titrage potentiométrique en milieu monophasique eau-alcool a été utilisée pour déterminer les valeurs de pK_a . Le pK_a dans l'eau a pu être déduit par interpolation en appliquant une relation linéaire entre les valeurs de pK_a dans les mélanges eau-alcool et l'inverse de la constante diélectrique des mélanges hydro-alcooliques (relation de Kirkwood). Les valeurs de pK_a augmentent selon l'ordre suivant :



Ainsi, plus les extractants possèdent d'atomes d'oxygène dans leurs chaînes alkyles et plus les valeurs de pK_a sont faibles tandis que la ramification des chaînes alkyles a peu d'influence. Il semble que le caractère hydrophobe des extractants influence peu la force de l'acide.

L'osmométrie à pression de vapeur a permis de déterminer les constantes de formation des dimères et des trimères dans le *n*-heptane pour l'ensemble des extractants étudiés dans ce travail. Il s'avère que les molécules synthétisées ont une très faible tendance à former des dimères et des trimères par rapport aux extractants commerciaux. D'une manière générale,

l'encombrement stérique et le degré d'hydrophobie caractérisés par la longueur et la ramification des chaînes alkyles des extractants semblent jouer un rôle dans l'agrégation des molécules : plus les molécules sont encombrées et/ou hydrophobes, moins la formation de dimères et de trimères est importante.

Les rendements d'extraction des acides organophosphorés varient en fonction du pH de la phase aqueuse en équilibre avec le solvant d'extraction. Cette propriété est mise à profit pour atteindre une sélectivité à l'extraction. Pour cela, le pH est contrôlé en ajoutant une base qui conduit à une saponification significative de l'extractant à partir d'une certaine valeur de pH. Nous avons étudié la saponification des acides organophosphorés en réalisant des titrages potentiométriques en milieu biphasique. La modélisation de ces courbes avec un modèle adapté a permis de déterminer les constantes des équilibres impliqués dans la saponification. A partir de ce modèle, nous avons pu déduire la spéciation de la phase organique en fonction du pH de la phase aqueuse en équilibre avec le solvant d'extraction, ainsi que les rendements de saponification en fonction du pH, pour les différents extractants étudiés. Ce modèle montre que la saponification implique la formation de NaL , NaL(HL) et de petits agrégats $(\text{NaL})_n$ où n est compris entre 5 et 7 avec HL l'acide organophosphoré et L sa forme déprotonée. La propension des extractants à se saponifier suit l'ordre suivant :

$\text{TPA} < \text{Bidibopp} < \text{IPA} < \text{D2EHPA} < \text{Cyanex}^{\text{®}} 301 < \text{Ionquest}^{\text{®}} 801 < \text{UPA} < \text{Cyanex}^{\text{®}} 272$
 $< \text{OPA} < \text{EHPA}.$

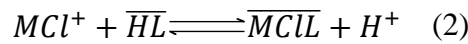
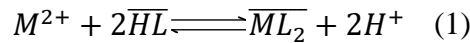
Il a ainsi été établi que les acides organophosphorés se saponifient d'autant plus facilement que les valeurs de pK_a sont faibles.

Après avoir caractérisé les propriétés physico-chimiques des solvants d'extractions constitués des acides organophosphorés étudiés dilués dans un composé aliphatique, nous nous sommes intéressés dans le chapitre III à l'extraction du cobalt(II), du nickel(II) et du manganèse(II) en milieu chlorure. L'analyse des isothermes d'extraction montrent qu'une augmentation de l'efficacité d'extraction en modifiant la structure chimique des extractants se fait malheureusement au détriment de la sélectivité. En effet, il a été observé que l'augmentation du nombre d'atomes d'oxygène dans les chaînes alkyles des extractants est généralement responsable d'une baisse significative de la sélectivité. Parmi les extractants étudiés, le Bidibopp et l'IPA permettent d'extraire sélectivement le manganèse(II) par rapport au cobalt(II) et au nickel(II). Par exemple, les valeurs de $\text{pH}_{1/2}$ correspondant à l'extraction du manganèse(II), du cobalt(II) et du nickel(II) par l'IPA sont respectivement de 1,5, 2,4 et 2,9. Il est également intéressant de noter que les extractions se font à des pH relativement bas, ce qui permettrait de réduire de façon significative la consommation de base ajoutée aux solutions de lixiviation nécessaire au contrôle du pH lors de la séparation cobalt-nickel-manganèse par extraction liquide-liquide. De tels procédés permettraient également d'éviter la mise en œuvre d'une ou de plusieurs étapes de précipitation coûteuses, comme c'est le cas des procédés actuels.

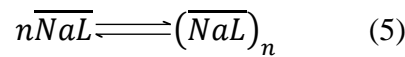
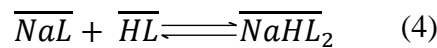
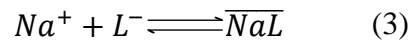
Nous avons par la suite souhaité décrire les équilibres d'extraction du cobalt(II), du nickel(II) et du manganèse(II) en milieu chlorure par les acides organophosphorés étudiés. La méthode des pentes n'a pas pu être utilisée. Alors que nous nous attendions à ce que le logarithme du coefficient de distribution du cobalt(II), du nickel(II) et du manganèse(II) varie en fonction du pH avec une pente de deux unités comme c'est le cas en milieu sulfate, des pentes comprises entre 1,0 et 1,6 ont été obtenues. Ces résultats peuvent être expliqués par deux hypothèses :

- 1) La co-extraction de plusieurs espèces conduisant à plusieurs équilibres :

L'étude de la spéciation du cobalt(II), du nickel(II) et du manganèse(II) montre la présence de M^{2+} et MCl^+ ($M=Co, Ni$ ou Mn) potentiellement extractibles selon les équilibres suivants :



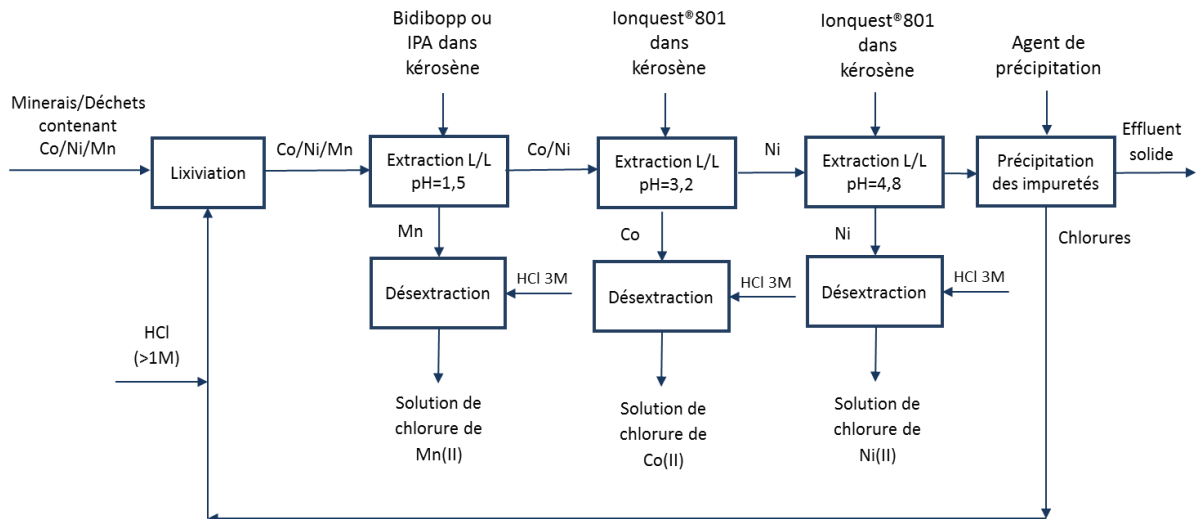
- 2) La saponification de l'extractant conduisant à la co-extraction de Na^+ et à la formation des espèces suivantes dans la phase organique :



Afin de décrire finement les phénomènes d'extraction du cobalt(II), du nickel(II) et du manganèse(II) en milieu chlorure par les acides organophosphorés étudiés, nous avons construit un modèle physico-chimique reposant sur les différents équilibres caractérisés dans le chapitre II (dimérisation, trimérisation, dissociation acido-basique, saponification) et sur les deux équilibres d'extraction présentés précédemment impliquant les cations M^{2+} et MCl^+ .

Le modèle développé dans le chapitre III permet de modéliser avec succès les isothermes d'extraction du cobalt(II), du nickel(II) et du manganèse(II) pour l'ensemble des acides organophosphorés étudiés dans ce travail. A partir de ce modèle, il est possible de déduire les diagrammes de spéciation dans la phase organique en fonction du pH. Au-delà de l'aspect fondamental de ce travail, le modèle physico-chimique permettant de calculer les isothermes d'extraction pourrait être intégré dans un outil de simulation des procédés d'extraction liquide-liquide afin d'optimiser la séparation du cobalt, du nickel et du manganèse contenus dans des milieux toujours plus complexes.

Cette étude a également permis d'identifier deux molécules potentiellement intéressantes pour la séparation du manganèse, par rapport au cobalt et au nickel. En effet, l'IPA ou le Bidibopp sont deux extractants synthétisés dans ce travail qui pourraient être intégrés dans un procédé de séparation cobalt-nickel-manganèse en milieu chlorure n'impliquant aucune étape de précipitation. Un tel procédé reste à être développé mais il pourrait reposer sur les étapes suivantes :



Ce schéma préliminaire montre qu'il serait envisageable de séparer le cobalt, le nickel et le manganèse à l'aide de trois ateliers solvants utilisant soit du Bidibopp, soit de l'IPA et de l'Ionquest® 801 dilués dans du kérosène. Un tel schéma permettrait de réduire les coûts de réactifs et de traitement des effluents puisque les extractions auraient lieu à des pH relativement bas par rapport à ceux nécessaires pour la séparation cobalt-nickel avec le Cyanex® 272 et puisqu'aucune étape de précipitation nécessitant de neutraliser l'acidité ne serait nécessaire. Les flux de manganèse, de cobalt et de nickel pourraient ensuite être envoyés vers des usines d'électrometallurgie pour produire du cobalt, du nickel et du manganèse métallique. La modélisation du schéma de procédé précédent à l'aide du modèle physico-chimique précédemment décrit et couplé avec un modèle d'ingénierie chimique permettrait de s'assurer du fonctionnement optimal du procédé.

Annexes

Annexe 1 : Partie expérimentale

1 Extraction liquide-liquide

L'extraction liquide-liquide des métaux a été effectuée en mettant en contact une solution d'acide chlorhydrique à 1 mol.L^{-1} contenant le métal étudié avec le solvant d'extraction constitué d'un des extractants étudiés dilué dans du kérosène (Sigma Aldrich) avec un rapport des volumes des phases O/A de 1. Les phases aqueuses et organiques ont été mises en contact sous agitation pendant 15 minutes à $(25 \pm 0,2) \text{ }^\circ\text{C}$ à une fréquence d'agitation de 120 aller-retours par minute dans un agitateur mécanique thermostaté Thermoshaker (Gherardt). Les concentrations en cobalt, en nickel et en manganèse dans la phase aqueuse ont été déterminées par ICP-OES. Avant chaque analyse, les solutions ont été filtrées avec un filtre hydrophile (VWR, Sartorius®, nylon, $0,20 \text{ }\mu\text{m}$). Pour l'étape de dés extraction, les solvants d'extractions chargés en métal ont été mis en contact avec une solution d'acide chlorhydrique à 3 mol.L^{-1} pendant 30 minutes à $(25 \pm 0,2) \text{ }^\circ\text{C}$ avec une fréquence d'agitation de 120 aller-retours par minute et un rapport des volumes des phases O/A de 0,5. Les phases organiques recyclées ont été filtrées à l'aide d'un filtre hydrophobe Whatman 1 PS.

2 Description des méthodes de synthèse des extractants

2.1 Solvants et Réactifs

Avant d'être utilisés, le tétrahydrofurane (THF) a été distillé sur sodium/benzophénone tandis que le dichlorométhane (CH_2Cl_2) et le toluène ont été distillés sur hydrure de calcium. La pyridine a été distillée sur hydroxyde de potassium.

Les autres réactifs ont été fournis par Sigma Aldrich ou TCI Europe et ont été utilisés sans autre purification.

Les analyses par chromatographie sur couche mince (CCM) ont été réalisées sur gel de silice 60F254 art. 5554 (Merck). Les plaques ont été révélées à l'aide d'une lampe UV (254 nm) et éventuellement d'un révélateur au KMnO_4 (solution préparée à partir de KMnO_4 (3 g), K_2CO_3 (20 g), acide acétique (5 mL) et H_2O (500 mL); ou à l'aide d'une solution d'acide phosphomolybdique (préparée à partir de 3-5 g d'acide phosphomolybdique dissous dans 100 mL de EtOH).

2.2 Caractérisation des produits de synthèse

RMN :

Les spectres de résonance magnétique nucléaire du proton (RMN ^1H) sont enregistrés à 300 MHz à l'aide d'un appareil Bruker AV 300 dans le chloroforme deutéré. Les déplacements chimiques (δ) sont exprimés en partie par million (ppm) par rapport au proton résiduel ^1H du chloroforme (7.26 ppm pour CDCl_3). Pour l'analyse des spectres, nous

adopterons les notations suivantes pour la multiplicité des signaux: s = singulet, sl = singulet large, d = doublet, t = triplet, q = quadruplet, qi = quintuplet, m = multiplet, dd = doublet de doublet, ddd = doublet de doublet de doublet, dt=doublet de triplet.

Les spectres de résonance magnétique nucléaire du carbone (RMN ^{13}C) sont enregistrés à 75 MHz à l'aide d'un appareil Bruker AV 300. Les déplacements chimiques sont exprimés en ppm par rapport au pic central du triplet du CDCl_3 (77.16 ppm).

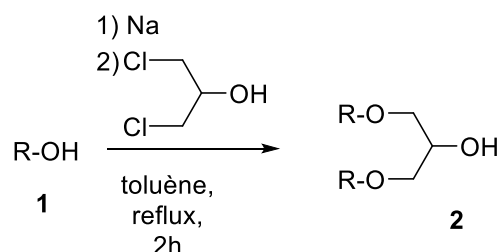
Les spectres de résonance magnétique nucléaire du phosphore (RMN ^{31}P) sont enregistrés à 120 MHz sur un appareil Bruker AV 300. Les déplacements chimiques sont donnés en ppm et référencés par rapport au déplacement chimique du phosphore de l'acide phosphorique (H_3PO_4) pris égal à 0,0 ppm.

Spectrométrie de masse :

Les analyses par spectrométrie de masse ont été effectuées au Laboratoire de Spectrométrie de Masse à l'IRCP sur un spectromètre DSQII (Thermo Scientific) par introduction directe (éluant Cl/NH_3 à un débit de $2 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ et température de $200 \text{ }^\circ\text{C}$) ou sur un spectromètre API 3000 (PE Sciex) couplé à une chaîne HPLC (Agilent 1100 series) par électrospray (mode FIA, éluant $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ (1/9) à un débit de $2 \mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ et température de $200 \text{ }^\circ\text{C}$).

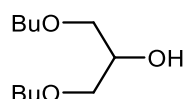
2.2 Procédures expérimentales générales

Synthèse des alcools 2a-e



A une solution d'alcool (2,6 mol) dans du toluène (240 mL) est additionné du sodium (10 g, 0,435 mol) par petites portions. Une fois le sodium consommé, le 1,3- dichloropropan-2-ol (12,6 mL, 0,132 mol) est ajouté. Le mélange est porté à reflux pendant 90 min puis hydrolysé avec de l'eau (200 mL) et extrait avec de l'éther diéthylique (Et_2O , $2 \times 100 \text{ mL}$). Les phases organiques sont rassemblées, séchées sur MgSO_4 , filtrées et le solvant est évaporé sous pression réduite. Le brut réactionnel est distillé sous vide pour donner l'alcool secondaire **2a-g** sous forme d'une huile incolore.

1,3-dibutoxy-propan-2-ol **2a**



Rdt: 89%

M = 204,17 g/mol

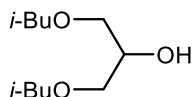
Formule chimique: C₁₁H₂₄O₃

R_f (Cy/AcOEt : 85/15) = 0,33

RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz): δ = 3.92 (qi, J = 4.2 Hz, 1H), 3.50-3.41 (m, 8H), 1.58-1.54 (m, 4H), 1.39-1.34 (m, 4H), 0.92 (t, J = 7.4 Hz, 6H).

RMN ¹³C (CDCl₃, 75 MHz): δ = 71.9, 71.4 (CH₂), 69.6 (CH), 31.8, 19.4 (CH₂), 14.0 (CH₃).

1,3-diisobutoxypropan-2-ol **2b**



Rdt: 71%

M = 204,17 g/mol

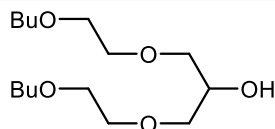
Formule chimique: C₁₁H₂₄O₃

R_f (Cy/AcOEt : 8/2) = 0,36

RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz): δ = 3.99-3.93 (m, 1H), 3.50-3.41 (m, 4H), 3.22 (dd, J = 6.7 Hz, J = 0.8Hz, 4H), 1.86 (n, J = 6.7 Hz, 2H), 0.89 (t, J = 6.7 Hz, 12H).

RMN ¹³C (CDCl₃, 75 MHz): δ = 78.4, 71.9 (CH₂), 69.5, 28.3 (CH), 19.3 (CH₃).

5,8,12,15-tétraoxanonadecan-10-ol **2c**



Rdt: 79%

M = 292,22 g/mol

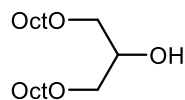
Formule chimique: C₁₅H₃₂O₅

R_f (Cy/AcOEt : 6/4) = 0,31

RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz): δ = 3.98-3.96 (m, 1H), 3.67-3.64 (m, 4H), 3.60-3.49 (m, 8H), 3.45 (t, J = 6.7 Hz, 4H), 1.59-1.53 (m, 4H), 1.39-1.34 (m, 4H), 0.91 (t, J = 7.3 Hz, 6H).

RMN ¹³C (CDCl₃, 75 MHz): δ = 72.5, 71.2, 70.9, 70.0 (CH₂), 69.5 (CH), 31.6, 19.3 (CH₂), 13.9 (CH₃).

1,3-dioctyloxypropan-2-ol **2d**



Rdt: quantitatif

M = 316,30 g/mol

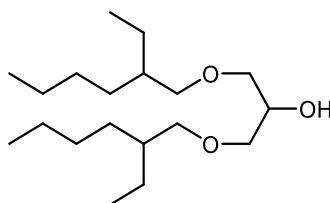
Formule chimique: C₁₉H₄₀O₃

R_f (Cy/AcOEt : 9/1) = 0,39

RMN ¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 3.96-3.92 (m, 1H), 3.52-3.40 (m, 8H), 1.57 (qi, J = 6.5 Hz, 4H), 1.28-1.21 (m, 20H), 0.87 (t, J = 6.5 Hz, 6H).

RMN ¹³C (CDCl₃, 75 MHz): δ = 71.8, 71.7 (CH₂), 69.4 (CH), 31.8, 29.6, 29.4, 29.3, 26.1, 22.7 (CH₂), 14.1 (CH₃).

1,3-di-2-éthylhexyloxypropan-2-ol **2e**



Rdt: quantitatif

M = 316,30 g/mol

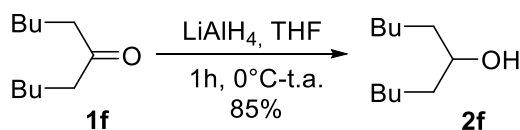
Formule chimique: C₁₉H₄₀O₃

R_f (Cy/AcOEt : 9/1) = 0,43

RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz): δ = 3.93 (qi, J = 5.9 Hz, 1H), 3.49-3.44 (m, 4H), 3.34 (dt, J = 5.9 Hz, J = 1.3 Hz, 4H), 1.53-1.49 (m, 2H), 1.37-1.29 (m, 4H), 1.29-1.26 (m, 12H), 0.89 (t, J = 6.4 Hz, 6H), 0.87 (t, J = 7.4 Hz, 6H).

RMN ¹³C (CDCl₃, 75 MHz): δ = 74.4, 72.0 (CH₂), 69.4, 39.6 (CH), 30.5, 29.1, 23.8, 23.1 (CH₂), 14.1, 11.1 (CH₃).

Synthèse de l'undécane-6-ol **2f**



M = 172,18 g/mol

Formule chimique: C₁₁H₂₄O

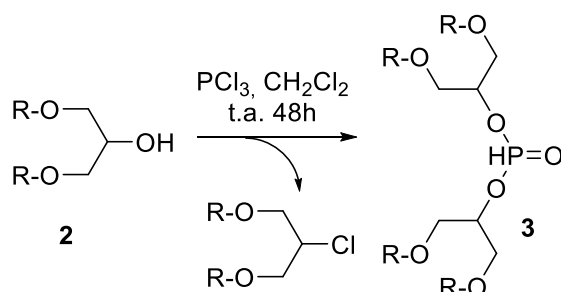
R_f (Cy/AcOEt : 9/1) = 0,34

A une suspension de LiAlH_4 (5,79 g, 0,152 mmol) dans du THF fraîchement distillé (200 mL), la undécane-6-one (13,02 g, 75,6 mmol) en solution dans du THF (100 mL) est ajoutée à 0 °C. Le milieu réactionnel est agité à température ambiante pendant 2 heures. Le milieu réactionnel est refroidi à 0 °C, puis de l'eau (5,8 mL) est ajoutée goutte-à-goutte, suivie d'une solution aqueuse à 15% de NaOH (5,8 mL NaOH+17,8 mL eau). La phase organique est séchée sur MgSO_4 , filtrée et le solvant est évaporé sous pression réduite. Après distillation sous vide ($E_b = 85\text{-}87$ °C, 0.6 mmHg), 11,03 g d'une huile incolore sont obtenus (85%).

RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz): $\delta = 3.60\text{-}3.57$ (m, 1H), 1.44-1.38 (m, 4H), 1.33-1.28 (m, 12H), 0.89 (t, $J = 6.7$ Hz, 6H).

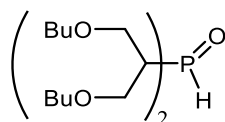
RMN ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz): $\delta = 72.0$ (CH), 37.5, 31.9, 25.3, 22.6 (CH_2), 14.0 (CH_3).

Synthèse des bis(alkyl) phosphites **3a-f**



Une solution d'alcool **2a-f** (33 mmol) dans du CH_2Cl_2 fraîchement distillé (10 mL) est ajoutée goutte à goutte à du PCl_3 (0,98 mL, 11,2 mmol) en solution dans du CH_2Cl_2 (7 mL). Le milieu réactionnel est agité à température ambiante jusqu'à ce que la réaction soit totale, puis le solvant est évaporé sous pression réduite. Le milieu réactionnel est purifié soit par distillation, soit par chromatographie sur gel de silice pour donner la phosphite correspondante sous forme d'une huile incolore ou jaune.

bis(1,3-dibutoxypropan-2-yl) phosphite **3a**



Rdt: 95%

M = 454,31 g/mol

Formule chimique: $\text{C}_{22}\text{H}_{47}\text{O}_7\text{P}$

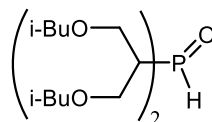
Rf (Cy/AcOEt : 7/3) = 0,33

RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz): 8.29 (s, 0.5H), 5.87 (s, 0.5H), 4.70 (qi, $J = 5.2$ Hz, 2H), 3.59-3.57 (m, 8H), 3.51-3.40 (m, 8H), 1.56-1.51 (m, 8H), 1.38-1.31 (m, 8H), 0.92 (t, $J = 7.3$ Hz, 12H).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz): $\delta = 74.7$ (d, $J = 6.4$ Hz, CH), 71.3, 70.4 (d, $J = 4.6$ Hz), 31.7, 19.2 (CH_2), 13.9 (CH_3).

RMN ^{31}P (CDCl_3 , 120 MHz): $\delta = 8.7$.

bis(1,3-diisobutoxypropan-2-yl) phosphite 3b



Rdt: 57%

$M = 454,31$ g/mol

Formule chimique: $\text{C}_{22}\text{H}_{47}\text{O}_7\text{P}$

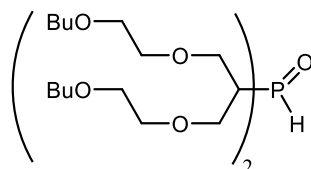
R_f (Cy/AcOEt : 7/3) = 0,35

RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz): $\delta = 8.30$ (s, 0.5H), 5.88 (s, 0.5H), 4.73-4.63 (m, 2H), 3.60-3.57 (m, 8H), 3.29-3.15 (m, 8H), 1.84 (n, $J = 6.6$ Hz, $J = 1.1$ Hz, 4H), 0.88 (d, $J = 6.6$ Hz, 24H).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz): $\delta = 78.4$ (CH_2), 74.7 (d, $J = 6.3$ Hz, CH), 70.6 (d, $J = 4.3$ Hz, CH_2), 28.4 (CH), 19.3 (CH_3).

RMN ^{31}P (CDCl_3 , 120 MHz): $\delta = 8.8$.

bis(5,8,12,15-tétraoxanonadecan-10-yl) phosphite 3c



Rdt: 96%

$M = 630,41$ g/mol

Formule chimique: $\text{C}_{30}\text{H}_{63}\text{O}_{11}\text{P}$

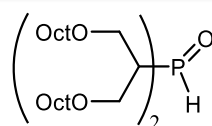
R_f (Cy/AcOEt: 4/6) = 0,47

RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz): $\delta = 8.30$ (s, 0.5H), 5.57 (0.5H), 4.72-4.69 (m, 2H), 3.68-3.60 (m, 16H), 3.56-3.54 (m, 8H), 3.44 (t, $J=6.6$ Hz, 8H), 1.55 (qi, $J = 7.2$ Hz, 8H), 1.36 (sex, $J = 7.2$ Hz, 8H), 0.91 (t, $J = 7.2$ Hz, 12H).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz): $\delta = 74.9$ (d, $J = 6.6$ Hz, CH), 71.2, 70.9 (d, $J = 5.3$ Hz), 70.8, 70.0, 31.7, 19.3 (CH_2), 13.9 (CH_3).

RMN ^{31}P (CDCl_3 , 120 MHz): $\delta = 8.5$.

bis(1,3-dioctoxypropan-2-yl) phosphite 3d



Rdt: 75%

M = 678,56 g/mol

Formule chimique: C₃₈H₇₉O₇P

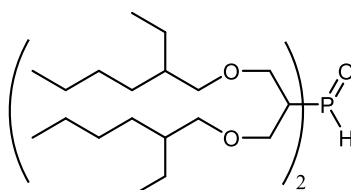
R_f (Cy/AcOEt: 9/1) = 0,24

RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz): δ = 8.28 (s, 0.5H), 5.86 (s, 0.5H), 4.70-4.66 (m, 2H), 3.59-3.57 (m, 8H), 3.50-3.39 (m, 8H), 1.57 (qi, J = 6.6 Hz, 8H), 1.36-1.25 (m, 24H), 0.88 (t, J = 6.6 Hz, 12H).

RMN ¹³C (CDCl₃, 75 MHz): δ = 74.6 (d, J = 6.8 Hz, CH), 71.7 (d, J = 3.0 Hz), 70.4, 31.8, 29.6, 29.4, 29.3, 26.1, 22.7 (CH₂), 14.1 (CH₃).

RMN ³¹P (CDCl₃, 120 MHz): δ = 8.6.

bis(1,3-di(2-éthylhexyloxy)propan-2-yl) phosphite 3e



Rdt: 86%

M = 678,56 g/mol

Formule chimique: C₃₈H₇₉O₇P

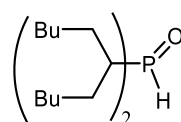
R_f (Cy/AcOEt: 9/1) = 0,35

RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz): δ = 8.25 (s, 0.5H), 5.84 (s, 0.5H), 4.72-4.67 (m, 2H), 3.56 (dd, J = 11.1 Hz, J = 5.9 Hz, 8H), 3.50-3.39 (m, 8H), 1.57 (qi, J = 6.6 Hz, 8H), 1.36-1.25 (m, 24H), 0.88 (t, J = 6.6 Hz, 12H).

RMN ¹³C (CDCl₃, 75 MHz): δ = 74.7 (d, J = 6.0 Hz, CH), 74.4, 70.7 (d, J = 9.8 Hz), 39.6 (CH), 30.4, 29.1, 23.7, 23.1 (CH₂), 14.1, 11.0 (CH₃).

RMN ³¹P (CDCl₃, 120 MHz): δ = 8.6.

bis(undécane-6-yl) phosphite 3f



Rdt: 88%

M = 390,33 g/mol

Formule chimique: C₂₂H₄₇O₃P

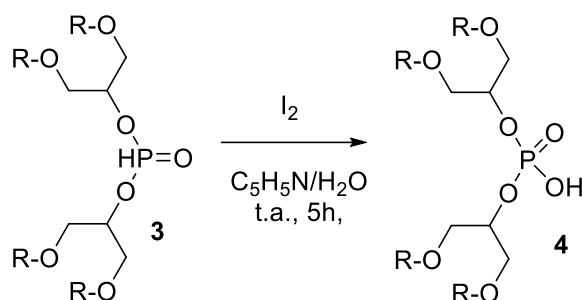
R_f (Cy/AcOEt: 8/2) = 0,65

RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz): $\delta = 8.02$ (s, 0.5H), 5.74 (s, 0.5H), 4.44-4.41 (m, 2H), 1.60-1.56 (m, 8H), 1.34-1.24 (m, 24H), 0.88 (t, $J = 6.6$ Hz, 12H).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz): $\delta = 78.5$ (d, $J = 6.4$ Hz, CH), 35.6, 35.3 (d, $J = 4.1$ Hz), 31.7, 31.6, 24.9, 24.8, 22.5 (CH_2), 14.0 (CH_3).

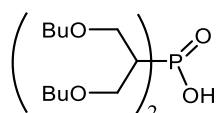
RMN ^{31}P (CDCl_3 , 120 MHz): $\delta = 6.1$.

Synthèse des acides bis(alkyl) phosphoriques **4a-f**



La phosphite **3a-f** (5 mmol) est solubilisée dans un mélange pyridine/eau 9/1 (22,5 mL), puis de l'iode (15 mmol) est ajoutée et le milieu réactionnel est agité à température ambiante jusqu'à ce que la réaction soit complète, puis une solution saturée de Na_2SO_3 est ajoutée. Une fois que le milieu devient jaune pâle, AcOEt (20 mL) est ajouté et les deux phases sont séparées. La phase organique est acidifiée jusqu'à pH 1 avec une solution à 10 %m de HCl, séchée sur MgSO_4 , filtrée puis le solvant est évaporé sous pression réduite pour donner une huile jaune pâle.

acide bis(1,3-dibutoxypropan-2-yl) phosphorique (Bidibopp) **4a**



Rdt: 78%

$M = 470,30$ g/mol

Formule chimique: $\text{C}_{22}\text{H}_{47}\text{O}_8\text{P}$

RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz): $\delta = 4.50$ -4.19 (sl, 2H), 3.63 (d, $J = 5.8$ Hz, 8H) 3.50-3.45 (m, 8H), 1.56-1.51 (m, 8H), 1.38-1.32 (m, 8H), 0.92 (t, $J = 7.3$ Hz, 12H).

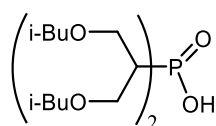
RMN ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz): $\delta = 75.9$ (d, $J = 5.8$ Hz, CH), 71.5, 70.0 (d, $J = 4.1$ Hz), 31.6, 19.2 (CH_2), 13.9 (CH_3).

RMN ^{31}P (CDCl_3 , 300 MHz): $\delta = -0.58$.

MS (ESI/ NH_3): $m/z = 471$ [$\text{M}+\text{H}$] $^+$.

MS (CI/ NH_3): $m/z = 471$ [$\text{M}+\text{H}$] $^+$.

acide bis(1,3-diisobutoxypropan-2-yl) phosphorique **4b**



Rdt: 94%

M = 470,30 g/mol

Formule chimique: C₂₂H₄₇O₈P

RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz): δ = 4.67-4.55 (m, 2H), 3.63 (d, J = 5.4Hz, 8H), 3.24 (dd, J = 6.7 Hz, J = 1.4 Hz, 8H), 1.83 (sept, J = 6.7 Hz, 4H), 0.88 (d, J = 6.7 Hz, 24H).

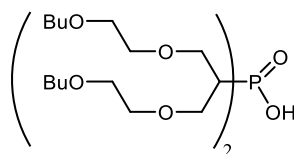
RMN ¹³C (CDCl₃, 75 MHz): δ = 78.7 (CH₂), 75.8 (d, J = 5.7 Hz, CH), 70.2 (d, J = 3.9 Hz, CH₂), 28.3 (CH), 19.3 (CH₃).

RMN ³¹P (CDCl₃, 300 MHz): δ = -0.26, 2.0, 19.35.

MS (ESI/NH₃): m/z = 471 [M+H]⁺.

MS (CI/NH₃): m/z = 471 [M+H]⁺.

acide bis(5,8,12,15-tétraoxanonadecan-10-yl) phosphorique **4c**



Rdt: 82%

M = 646,41 g/mol

Formule chimique: C₃₀H₆₃O₁₂P

RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz): δ = 4.71-4.58 (m, 2H), 3.71-3.60 (m, 16H), 3.58-3.52 (m, 8H), 3.45 (td, J = 6.8 Hz, J = 1.2 Hz, 8H), 1.55 (qi, J = 7.3 Hz, 8H), 1.36 (sex, J = 7.3 Hz, 8H), 0.90 (t, J = 7.3 Hz, 12H).

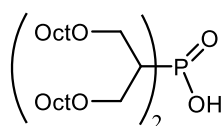
RMN ¹³C (CDCl₃, 75 MHz): δ = 75.5 (d, J = 5.6 Hz, CH), 71.3, 70.7 (d, J = 4.7 Hz), 70.6, 69.9, 31.5, 19.2 (CH₂), 13.9 (CH₃).

RMN ³¹P (CDCl₃, 300 MHz): δ = -1.29, -0.58, 19.4.

MS (ESI⁻): m/z = 645 [M-H]⁻.

MS (CI/NH₃): m/z = 647 [M+H]⁺.

acide bis(1,3-dioctoxypropan-2-yl) phosphorique **4d**



Rdt: 99%

M = 694,55 g/mol

Formule chimique: C₃₈H₇₉O₈P

RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz): δ = 4.63-4.60 (m, 2H), 3.63 (d, J = 5.3 Hz, 8H), 3.45 (td, J = 5.3 Hz, J = 2.6 Hz, 8H), 1.55 (qi, J = 6.5 Hz, 8H), 1.33-1.24 (m, 40H), 0.88 (t, J = 6.5 Hz, 12H).

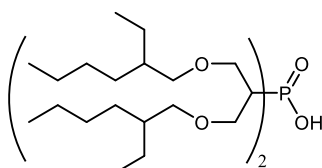
RMN ¹³C (CDCl₃, 75 MHz): δ = 75.6 (CH), 71.9, 70.4, 31.8, 29.5, 29.4, 29.3, 26.0, 22.7 (CH₂), 14.1 (CH₃).

RMN ³¹P (CDCl₃, 300 MHz): δ = -1.39, 26.11.

MS (ESI/NH₃): m/z = 695 [M+H]⁺.

MS (CI/NH₃): m/z = 695 [M+H]⁺.

acide bis(1,3-di-2-éthylhexyloxypropan-2-yl) phosphorique **4e**



Rdt: 89%

M = 694,55 g/mol

Formule chimique: C₃₈H₇₉O₈P

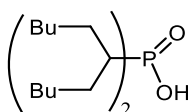
RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz): δ = 4.63-4.54 (m, 2H), 3.61 (d, J = 5.3 Hz, 8H), 3.35 (d, J = 5.9 Hz, 8H), 1.51-1.46 (m, 4H), 1.39-1.29 (m, 8H), 1.27-1.23 (m, 24H), 0.89 (t, J = 6.6 Hz, 12H), 0.86 (t, J = 7.5 Hz, 12H). RMN ¹³C (CDCl₃, 75 MHz): δ = 75.7 (CH), 74.6, 70.5 (CH₂), 39.5 (CH), 30.4, 29.1, 23.7, 23.1 (CH₂), 14.1, 11.0 (CH₃).

RMN ³¹P (CDCl₃, 300 MHz): δ = -1.21, -13.8, 0.92, 19.3.

MS (ESI/NH₃): m/z = 695 [M+H]⁺.

MS (CI/NH₃): m/z = 695 [M+H]⁺.

acide bis(undécane-6-yl) phosphorique **4f**



Rdt: 90%

M = 406,32 g/mol

Formule chimique: C₂₂H₄₇O₄P

RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz): $\delta = 4.29$ (dt, $J = 5.9$ Hz, $J = 7.5$ Hz, 2H), 1.62-1.57 (m, 8H), 1.43-1.26 (m, 24H), 0.88 (t, $J = 6.8$ Hz, 12H). RMN ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz): $\delta = 79.6$ (d, $J = 5.9$ Hz, CH), 34.9 (d, $J = 4.1$ Hz), 31.8, 24.5, 22.5, (CH_2), 14.0 (CH_3).

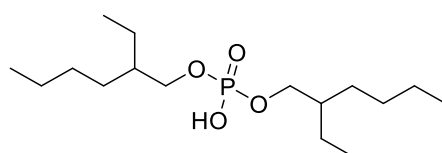
RMN ^{31}P (CDCl_3 , 300 MHz): $\delta = 0.71$, -13.8, 1.34, 3.16, 9.15.

MS (ESI/ NH_3): $m/z = 407$ [$\text{M}+\text{H}$] $^+$.

MS (CI/ NH_3): $m/z = 407$ [$\text{M}+\text{H}$] $^+$.

3 Caractérisation des acides commerciaux

acide bis(2-ethylhexyl)phosphorique (D2EHPA)

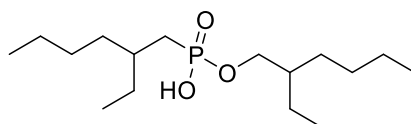


$M = 322,23$ g/mol

Formule chimique: $\text{C}_{16}\text{H}_{35}\text{O}_4\text{P}$

RMN ^{31}P (CDCl_3 , 300 MHz): $\delta = 2.8$, -0.03, 3.65.

acide 2-ethylhexyl 2-ethylhexyphosphonique (Ionquest® 801)

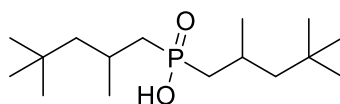


$M = 306,23$ g/mol

Formule chimique: $\text{C}_{16}\text{H}_{35}\text{O}_3\text{P}$

RMN ^{31}P (CDCl_3 , 300 MHz): $\delta = 36.23$, 2.24.

acide bis(2,4,4-triméthylpentyl)phosphinique (Cyanex® 272)

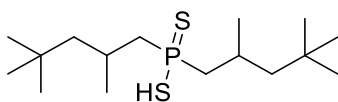


$M = 290,24$ g/mol

Formule chimique: $\text{C}_{16}\text{H}_{35}\text{O}_2\text{P}$

RMN ^{31}P (CDCl_3 , 300 MHz): $\delta = 59.8$, 34.51, 46.64.

acide bis(2,4,4-triméthylpentyl)dithiophosphinique (Cyanex® 301)



M = 290,24 g/mol

Formule chimique: C₁₆H₃₅O₂P

RMN ³¹P (CDCl₃, 300 MHz): δ = 67.03, 25.84, 37.97, 46.12.

Annexe 2 : Résultats expérimentaux

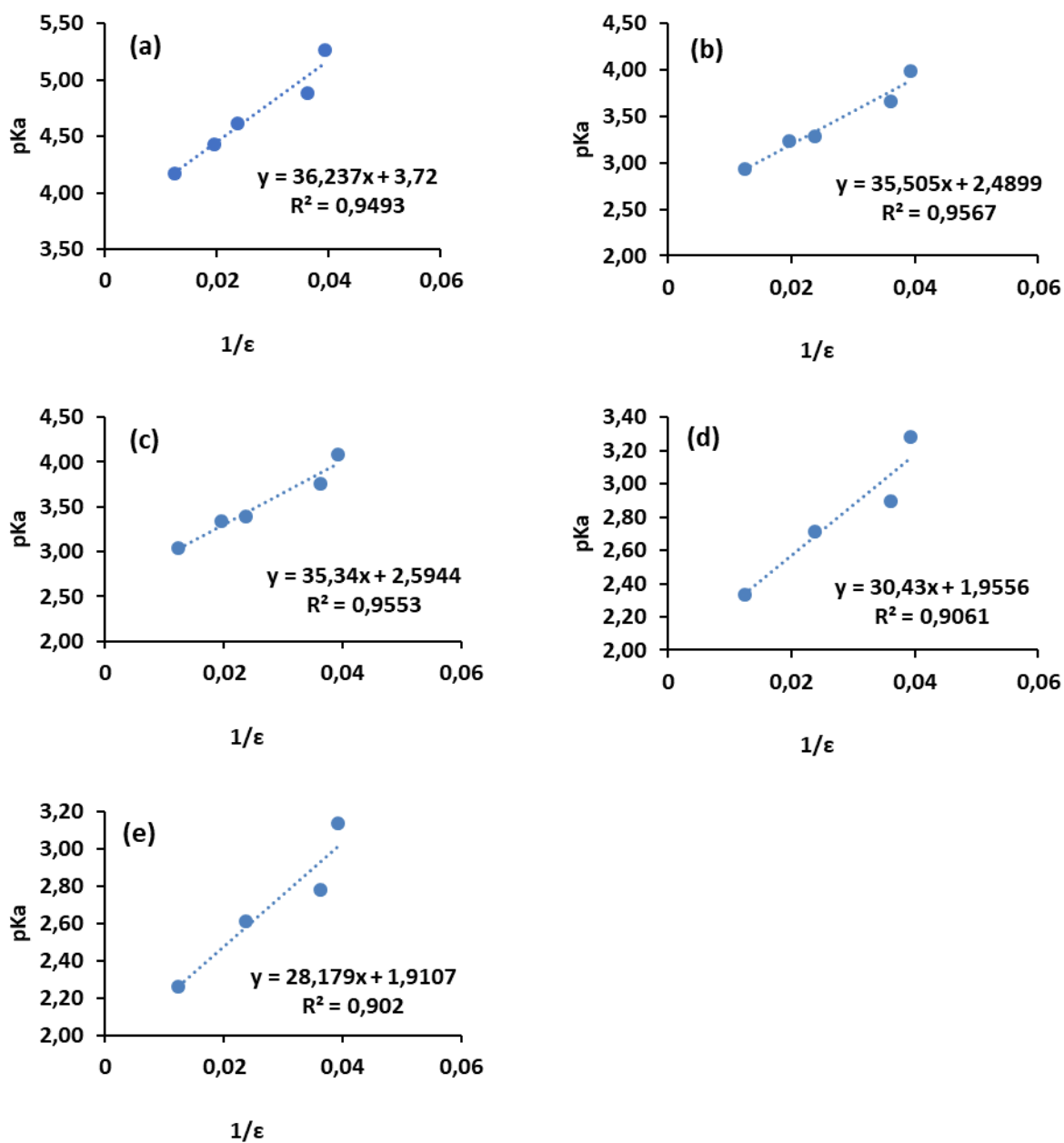


Figure 1. Variation du pK_a de (a) Cyanex 272, (b) Cyanex 301, (c) Ionquest 801, (d) EHPA, (e) OPA dans les mélanges eau/2-propanol à température ambiante en fonction de l'inverse de la constante diélectrique des mélanges eau/2-propanol.

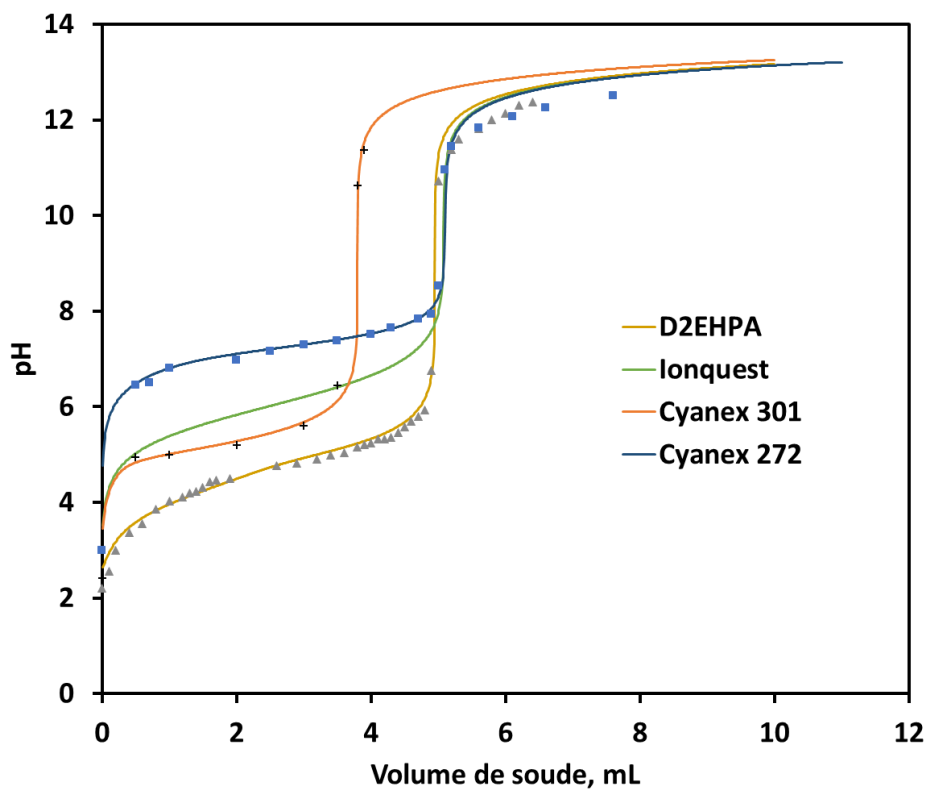


Figure 2. Courbes de titrage potentiométrique des acides organophosphorés commerciaux à 25 °C et courbes modélisées. $HL_{org,0}=0,25 \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{NaOH}]=1,0 \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{NaClO}_4]=1 \text{ mol.L}^{-1}$; $V_{org}=20 \text{ mL}$; $V_{aq,0}=25 \text{ mL}$.

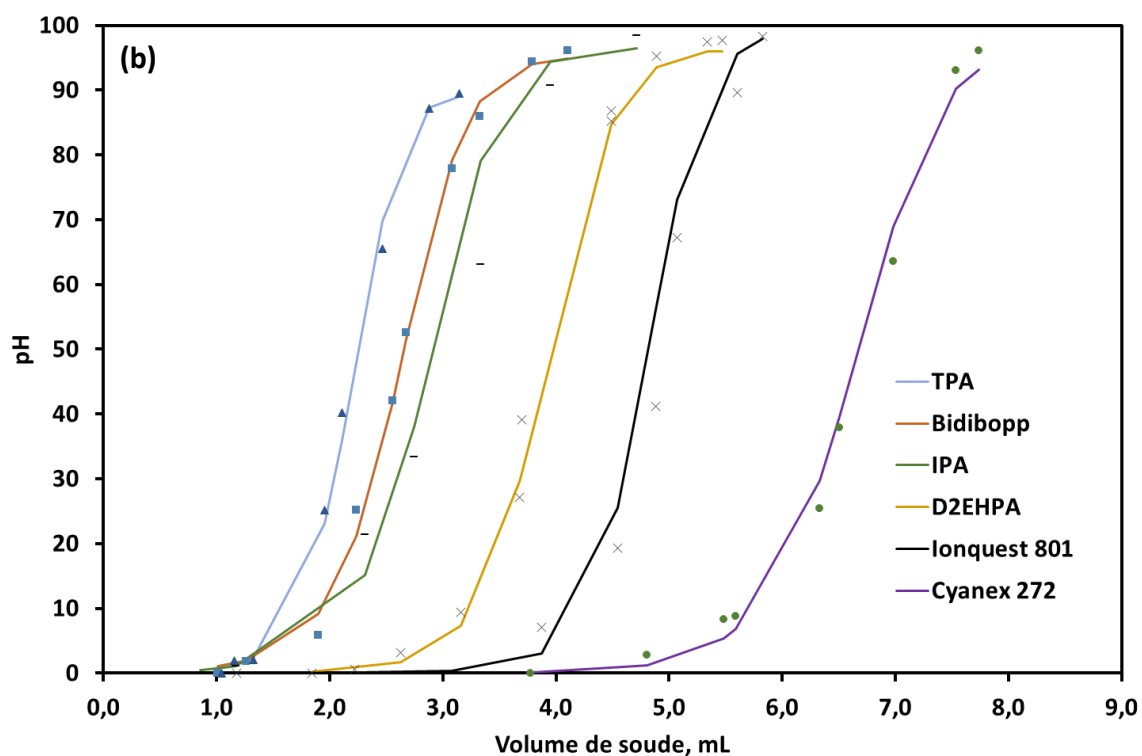
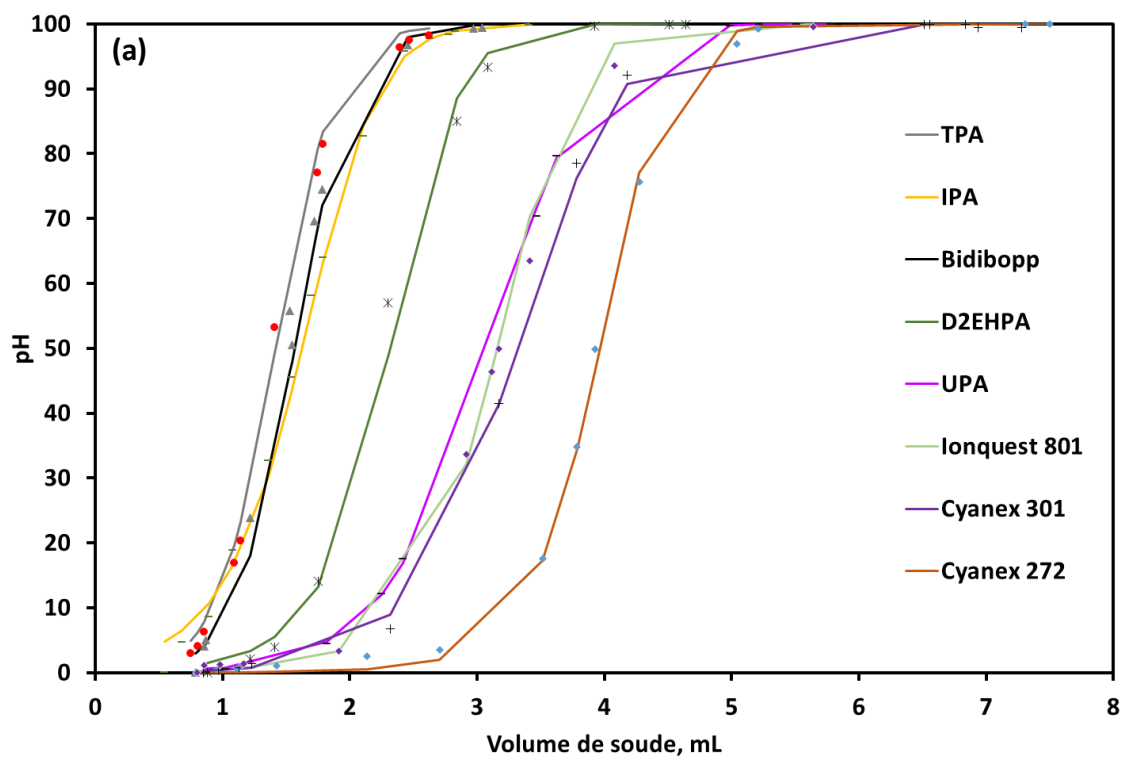
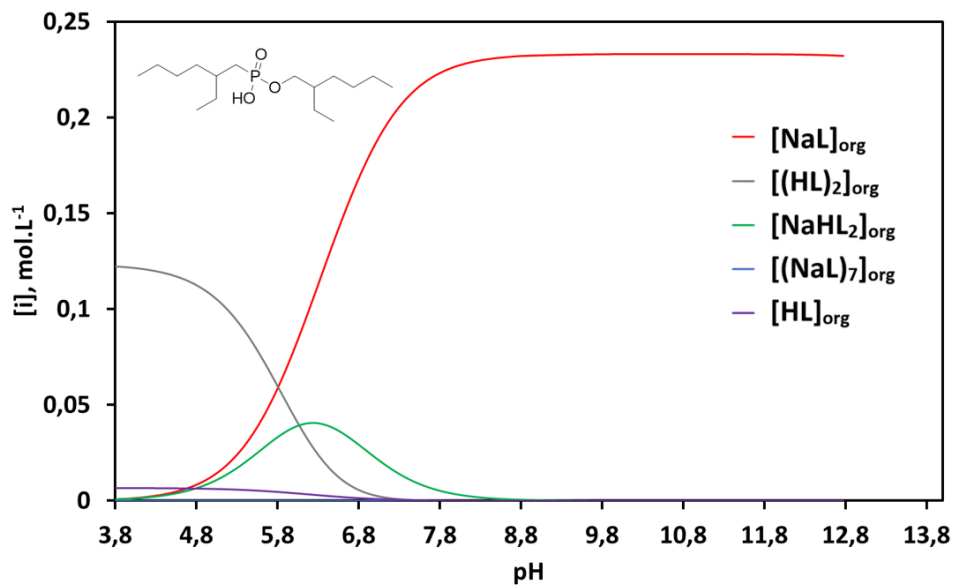
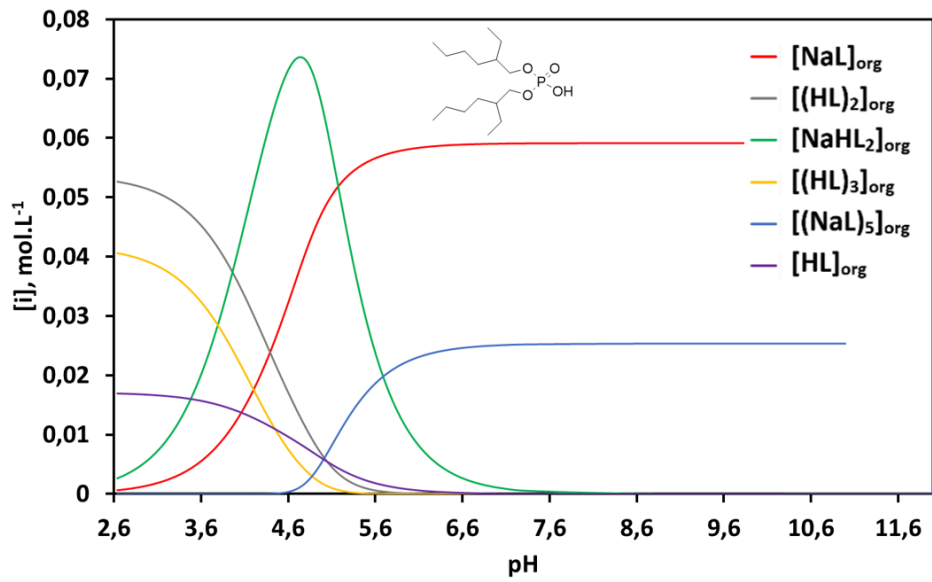
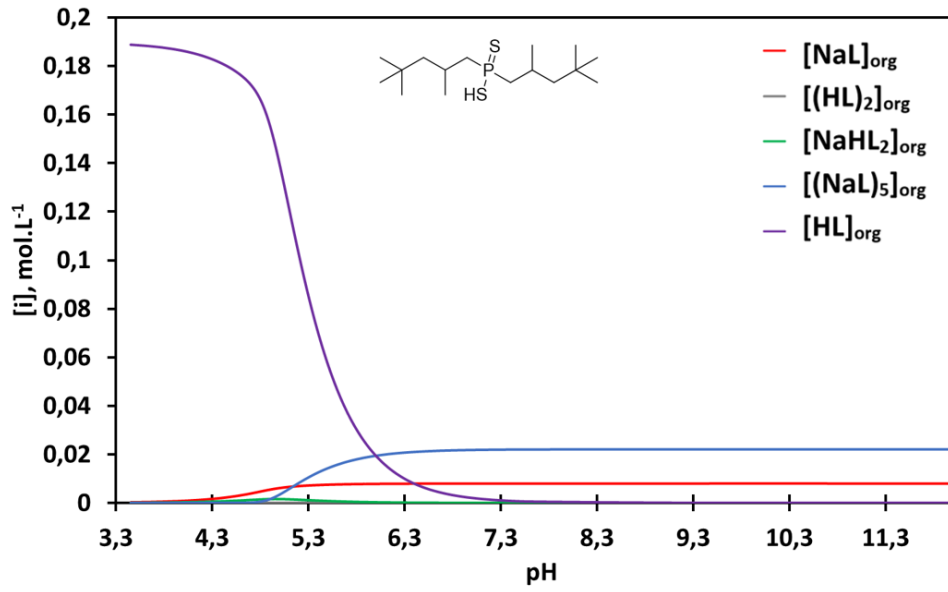


Figure 3. Isothermes d'extraction à 25 °C : (a) du manganèse (II) et (b) du nickel (II) par des acides organophosphorés (courbe en pointillés) et courbes calculées par le modèle physico-chimique (courbe continue). $HL_{org,0}=0,25 \text{ mol.L}^{-1}$; $[HCl]=1 \text{ mol.L}^{-1}$; $[NaOH]=5 \text{ mol.L}^{-1}$; $[M^{2+}]=0,02 \text{ mol.L}^{-1}$; $V_{org}=10 \text{ mL}$; $V_{aq,0}=10 \text{ mL}$.



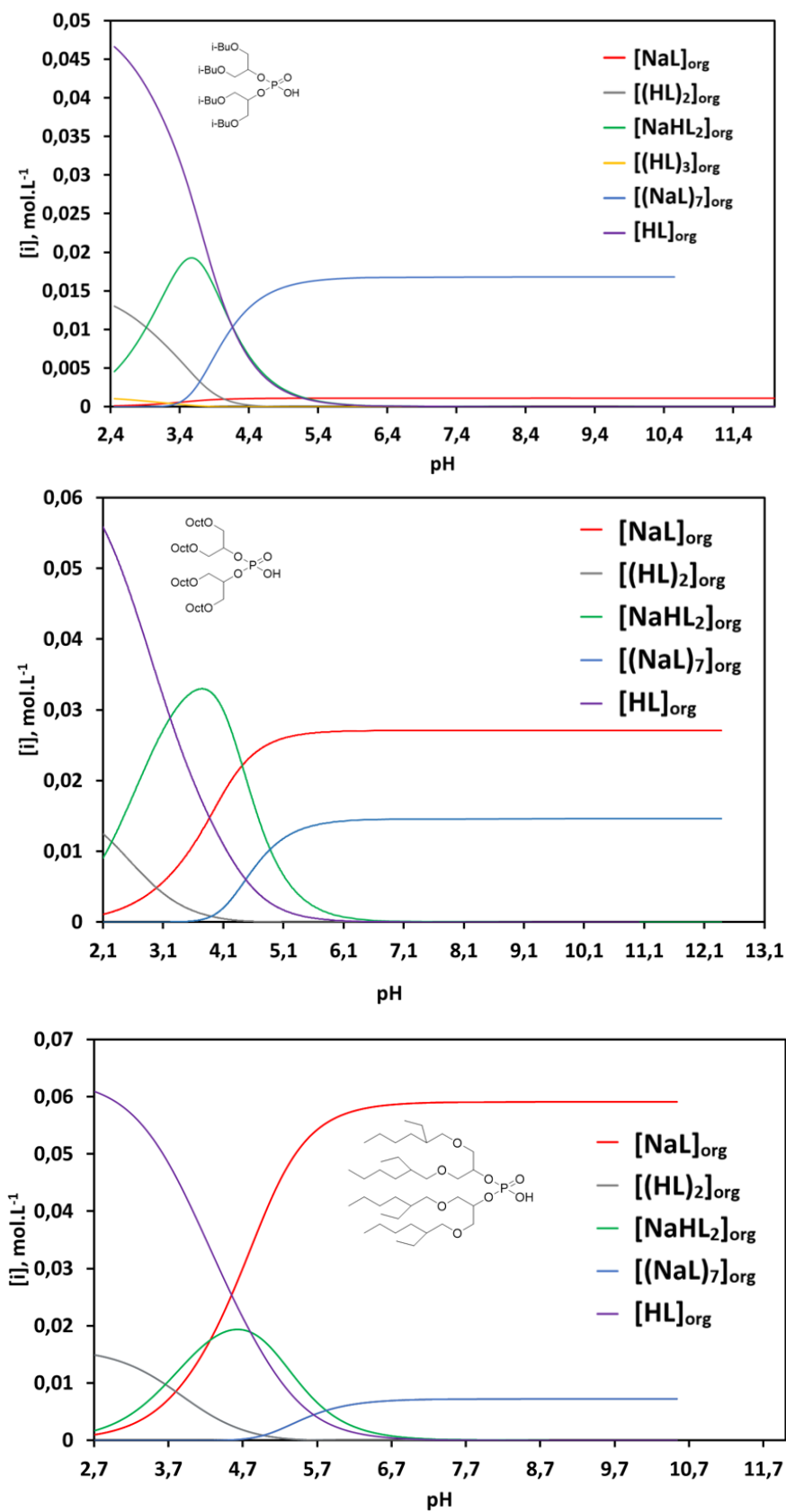
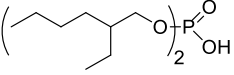


Figure 4. Spéciation des extractants en phase organique déterminée grâce au modèle de saponification. $[\text{HL}]_{\text{org},0} = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{NaOH}] = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{NaClO}_4] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$; $V_{\text{org}} = 20 \text{ mL}$; $V_{\text{aq},0} = 25 \text{ mL}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Annexe 3 : Base de données du modèle QSPR

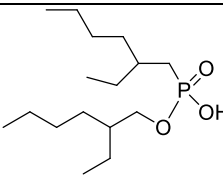
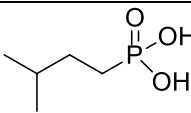
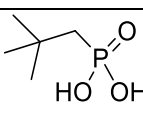
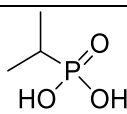
N ^o	Extractant	Structure	pK _a (dans l'eau pure)	T, °C	Réf.
1	Bis(2-ethylhexyl)phosphoric acid		2.75	25	1
			2.79	25	2
2	Dioctylphosphoric acid	$(C_8H_{17}O)_2P(=O)OH$	1.48	20	3
			2.04	-	4
3	Di-n-pentylphosphoric acid	$(C_5H_{11}O)_2P(=O)OH$	0.93	25	3
			1.89	NC	4
4	Octylphosphonic acid octyl ester	$C_8H_{17}O-P(=O)(OH)-C_8H_{17}$	2.75	20-25	4
5	Butylphosphonic acid decyl ester	$C_{10}H_{17}O-P(=O)(OH)-C_4H_9$	2.77	20-25	4
6	Dimethylphosphoric acid	$(CH_3O)_2P(=O)OH$	1.25	20-25	4
7	Diethylphosphoric acid	$(C_2H_5O)_2P(=O)OH$	1.39	20-25	4
8	Dipropylphosphoric acid	$(C_3H_7O)_2P(=O)OH$	1.55	20-25	4

¹ Binghua, Yao, Yukio Nagaosa, Masatada Satake, Akihiko Nomura, and Kiyoshi Horita. 1996. "Solvent extraction of metal ions and separation of nickel(II) from other metal ions by organophosphorus acids." *Solvent Extraction and Ion Exchange* 14 (5): 849–70. doi:10.1080/07366299608918372.

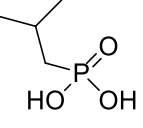
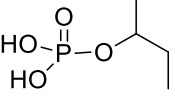
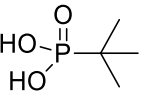
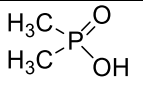
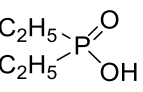
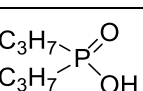
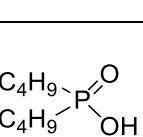
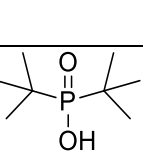
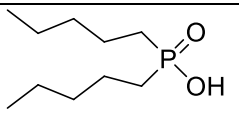
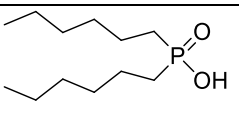
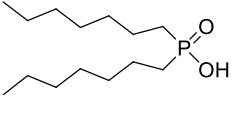
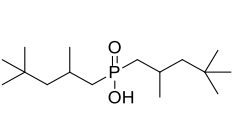
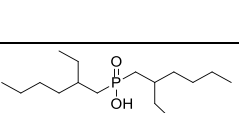
² Xun, Fu, Xiong Yahong, Xue Shuyun, Zhang Shaona, and Hu Zhengshui. 2002. "Study on the thiophosphinic extractants. I. The basic properties of the thiophosphinic extractants and the phase behavior in their saponified systems." *Solvent Extraction and Ion Exchange* 20 (3): 331–44. doi:10.1081/SEI-120004808.

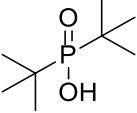
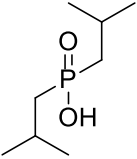
³ Kolarik, Z. 1982. "Critical Evaluation of Some Equilibrium Constants Involving Acidic Organophosphorus Extractants," sec. 54(12).

⁴ Apostoluk, W., Gajda, B., Szymanowski, J., & Mazurkiewicz, M. (2000). Estimation of properties of dialkylorganophosphorus acidic extractants in two-phase liquid systems. *Analytica chimica acta*, 405(1), 321-333.

9	Dibutylphosphoric acid	$(C_4H_9O)_2P(=O)OH$	1.74	20-25	4
10	Dihexylphosphoric acid	$(C_6H_{13}O)_2P(=O)OH$	1.96	20-25	4
11	Pentylheptylphosphoric acid	$C_7H_{15}O-P(=O)(OH)-C_5H_{11}O$	1.95	20-25	4
12	Butyloctylphosphoric acid	$C_4H_9O-P(=O)(OH)-C_8H_{17}O$	1.89	20-25	4
13	Nonylphosphonic acid hexyl ester	$C_6H_{13}O-P(=O)(OH)-C_9H_{19}O$	2.76	20-25	4
14	2-Ethylhexylphosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester PC88A		3.30/ 3.42	25	1
			3.30	25	2
15	<i>t</i> -amylphosphonic acid		2.88	25	5
16	Neopentylphosphonic acid		2.84	25	5
17	Methylphosphonic acid	$H_3C-P(=O)(OH)_2$	2.38	25	5
18	Ethylphosphonic acid	$C_2H_5-P(=O)(OH)_2$	2.43	25	5
19	<i>n</i> -propylphosphonic acid	$n-C_3H_7-P(=O)(OH)_2$	2.49	25	5
20	Isopropylphosphonic acid		2.66	25	5
21	<i>n</i> -butylphosphonic acid	$n-C_4H_9-P(=O)(OH)_2$	2.59	25	5

⁵ Crofts P.C. and Kosolapoff G.M., "Preparation and Determination of Apparent Dissociation Constants of Some Alkylphosphonic and Dialkylphosphinic Acids," *Journal of the American Chemical Society* 75, no. 14 (1953): 3379–3383.

22	<i>iso</i> -butylphosphonic acid		2.70	25	5
23	<i>s</i> -butylphosphonic acid		2.74	25	5
24	<i>tert</i> -butylphosphonic acid		2.79	25	5
25	Dimethylphosphinic acid		3.08	25	5
26	Diethylphosphinic acid		3.29/ 3.10	25	5
27	Dipropylphosphinic acid		3.46/ 3.26	25	5
28	Dibutylphosphinic acid		3.41/ 3.30	25	5
			3.39/3.30	20	3,5
29	Di- <i>tert</i> -butylphosphinic acid		4.24	25	4,5
30	Dipentylphosphinic acid		3.52	20-25	3,4
31	Di-n-hexylphosphinic acid		3.55	20-25	3,4
32	Di-n-octylphosphinic acid		3.62	NC	4,3
33	Bis(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinic acid Cyanex 272		3.73	25	1
34	Bis(2-ethylhexyl)phosphinic acid, PIA-8		4.48	25	1

35	Di- <i>iso</i> -propylphosphinic acid		3.56	25	5
36	Di- <i>tert</i> -butylphosphinic acid		4.24	25	5

Annexe 4 : Congrès et articles publiés dans des revues internationales à comité de lecture

Congrès internationaux

1. Kateryna Omelchuk, M. Haddad, G. Cote, A. Chagnes « New extractants for the recovery of cobalt and nickel from acidic chloride solutions » (communication orale), IIIth International Conference on Methods and Materials for Separation Processes, Separation science - Theory and practice 2015 (SSTP 2015), 6-10 septembre, Karpatz, Pologne.
2. Kateryna Omelchuk, M. Stambouli, A. Chagnes « Diphasic acid-basic properties of new organophosphorus extractants » (communication orale), 21th International Solvent Extraction Conference ISEC 2017, Miyazaki, Japon.

Article publié

Kateryna Omelchuk, P. Szczepański, A. Shotre, M. Haddad, and A. Chagnes. Effects of structural changes of new organophosphorus cationic exchangers on solvent extraction of cobalt, nickel and manganese from acidic chloride media. RSC Adv., 2017, 7(10), 5660–5668.

Cite this: *RSC Adv.*, 2017, 7, 5660

Effects of structural changes of new organophosphorus cationic exchangers on a solvent extraction of cobalt, nickel and manganese from acidic chloride media†

Kateryna Omelchuk,^a Piotr Szczepański,^c Akhilesh Shrotre,^a Mansour Haddad^a and Alexandre Chagnes^{*ab}

The effects of structural changes of organophosphorus cationic exchangers on metal–distribution curves (extraction efficiency vs. pH) have been investigated for the recovery of cobalt(II), nickel(II) and manganese(II) from acidic chloride solutions. By using alkyl groups with different branching and hydrophobicity and by including oxygen atoms in the hydrophobic chains of the cationic exchangers, it has been shown that the change of the chemical structure in the hydrophobic chains plays an important role in the extraction behaviours and causes more specifically a shift of the extraction curves to higher or lower pH depending on pK_a values of extracting agents (evaluated by using QSPR calculations), distribution constants of metal–ligand complexes between organic and aqueous phases and the formation constant of the metal–ligand complexes. Based on the present results, interest in the new cationic exchangers synthesized in the present work for cobalt(II), nickel(II) and manganese(II) separation is also discussed.

Received 30th August 2016
Accepted 20th December 2016

DOI: 10.1039/c6ra21695a

www.rsc.org/advances

Introduction

Cobalt, nickel and manganese are the main components of the positive electrodes used in lithium-ion batteries (LiBs). Demand will likely strongly increase in the next few decades due to the emergence of electric vehicles since LiBs are considered to be the best choice for high energy density applications such as electric vehicles. In order to meet the world demand for cobalt, manganese and nickel, it is mandatory to exploit new primary deposits such as laterites, sulphide ores and sea nodules or to develop processes to recover these metals from secondary wastes such as spent LiBs.^{1,2} However, these raw materials contain manganese, nickel and cobalt at various concentrations and their valorisation relies on the development of processes capable to perform efficient separation of these metals in spite of their very close extraction properties.^{3–5} For this goal, liquid–liquid extraction appears as the best and the most appropriate

technology. Many papers report the use of cationic exchangers such as Cyanex 272, D2EHPA, Cyanex 301 or Ionquest 801 alone or in mixture with other cationic exchangers, anionic exchangers or solvating agents.^{6,7} Their extraction efficiency is quite dependent on the nature of the metal and their speciation in aqueous phase. Metal speciation depends on the nature of the inorganic acid used for leaching the ore. For instance, hydrochloric acid is preferred instead of sulphuric acid when ores are difficult to leach because chloride ions have stronger tendency to form metal complexes than sulphate ions.⁸

The most frequently used extracting agent for cobalt–nickel separation is Cyanex 272 (bis-(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinic acid). However, this extractant exhibits a low separation factor between cobalt(II) and manganese(II) both from acidic sulphate and chloride media. Conversely, D2EHPA (bis-(2-ethyl-hexyl)-phosphoric acid) is a suitable extractant for Co(II)–Mn(II) separation from acidic chloride media.⁹ The $pH_{1/2}$ (pH for which the extraction efficiency is equal to 50%) for Mn(II), Co(II) and Ni(II) extraction from acidic chloride media are equal to 3.95, 4.30 and 6.65 when Cyanex 272 is used as extractant diluted in kerosene and 2.20, 3.30 and 3.83 when D2EHPA is employed instead of Cyanex 272, respectively (*vide infra*). Therefore, a large amount of alkaline solution such as sodium hydroxide must be added in the leach solution to adjust the pH so that a selective extraction could be achieved, especially when Cyanex 272 is used to separate Co(II) and Ni(II). In order to decrease the

^aPSL Research University, Chimie ParisTech – CNRS, Institut de Recherche de Chimie Paris, 11 rue Pierre et Marie Curie, 75005 Paris, France

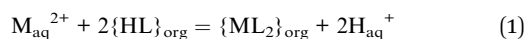
^bGéoRessources – UMR CNRS 7359-CREGU-Université de Lorraine, 2 Rue du Doyen Roubault, 54518 Vandoeuvre les Nancy Cedex, France. E-mail: alexandre.chagnes@univ-lorraine.fr

^cNicolaus Copernicus University in Toruń, Faculty of Chemistry, Gagarina 7, 87-100 Toruń, Poland

† Electronic supplementary information (ESI) available. See DOI: 10.1039/c6ra21695a

operational expenditure, the design of new extracting agents capable to recover and separate cobalt, nickel and manganese at low pH and in few stages is highly required.

Metal extraction by cationic exchangers usually occurs according to the following equation:¹⁰



where M^{2+} is a metal such as Co^{2+} , Mn^{2+} or Ni^{2+} for instance, and “org” and “aq” denote the organic and aqueous phases, respectively.

The extraction constant (K_{ex}) of the previous equilibrium is defined as:

$$K_{\text{ex}} = [\{\text{ML}_2\}_{\text{org}}][\text{H}_{\text{aq}}^+]^2 / ([M_{\text{aq}}^{2+}][\{\text{HL}\}_{\text{org}}]^2) \quad (2)$$

The following chemical equilibria can be written to describe the system:

$$2\{\text{HL}\}_{\text{org}} = \{(\text{HL})_2\}_{\text{org}} \quad K_{\text{dim}} = [\{(\text{HL})_2\}_{\text{org}}] / [\{\text{HL}\}_{\text{org}}]^2 \quad (3)$$

$$\{\text{HL}\}_{\text{aq}} = \text{H}_{\text{aq}}^+ + \text{L}_{\text{aq}}^- \quad K_{\text{a}} = [\text{H}_{\text{aq}}^+][\text{L}_{\text{aq}}^-] / [\{\text{HL}\}_{\text{aq}}] \quad (4)$$

$$M_{\text{aq}}^{2+} + 2\text{L}_{\text{aq}}^- = \{\text{ML}_2\}_{\text{aq}} \quad \beta = [\{\text{ML}_2\}_{\text{aq}}] / ([M_{\text{aq}}^{2+}][\text{L}_{\text{aq}}^-]^2) \quad (5)$$

$$\{\text{ML}_2\}_{\text{aq}} = \{\text{ML}_2\}_{\text{org}} \quad K_{\text{D,ML}_2} = [\{\text{ML}_2\}_{\text{org}}] / [\{\text{ML}_2\}_{\text{aq}}] \quad (6)$$

The distribution coefficient $D = [\{\text{ML}_2\}_{\text{org}}] / [M_{\text{aq}}^{2+}]$ can be expressed by using eqn (2)–(6) as follows:

$$\log(D) = \log K_{\text{D,ML}_2} + \log \beta - 2\text{p}K_{\text{a}} + 2 \log[\{\text{HL}\}_{\text{org}}] + 2\text{pH} \quad (7)$$

with $\text{p}K_{\text{a}} = -\log K_{\text{a}}$.

Thus, eqn (7) shows the extraction efficiency at constant pH of the aqueous phase and constant concentration of extractant in the organic phase is improved provided that: (i) the metal–ligand complex is very stable in the organic phase (high value of β), (ii) the metal–ligand complex is highly soluble in the organic phase (high value of $K_{\text{D,ML}_2}$) and (iii) the $\text{p}K_{\text{a}}$ of the organophosphorus acid is as low as possible. The chemical structure of the extractants is particularly important as it influences its $\text{p}K_{\text{a}}$ value, its affinity toward metals (steric hindrance, complexing properties) and its partition between organic and aqueous phases (hydrophobicity).

Therefore, the $\text{p}K_{\text{a}}$ value is one of the main factors influencing the distribution coefficient (D) as illustrated in eqn (7). For new extracting agents, the experimental determination of $\text{p}K_{\text{a}}$ is frequently cumbersome and complicated because of their low solubility in water. On the other hand, in order to estimate $\text{p}K_{\text{a}}$ values (as well as distribution coefficients or dimerization constants), various regression models based on the linear free energy relationship (LFER) can be applied.^{11–17} For example, these models were applied to predict or estimate a distribution constant of non-ionizable crown ethers and their benzo-derivatives in the organic/water system,¹⁸ to describe selectivity towards alkali metal cations in the bulk liquid membrane¹⁹ as well as to correlate the distribution, dimerization, and

dissociation constants of dialkylorganophosphorous acidic extractants with the properties of solutes and solvents.^{20,21} However, some values of the descriptors used in the model construction should be determined experimentally^{22,23} or predicted from other regression models.^{24–27} Moreover, for new substances (e.g. extractants), the descriptor values prediction can be associated with the extrapolation outside the range of the model space (applicability domain) and can result in an error in estimating these values.

Alternatively, for the $\text{p}K_{\text{a}}$ values estimation, the quantitative structure–property relationships (QSPR) models based on molecular descriptors as the independent variables have been used.^{28,29} In the 2D-QSPR models over 1200 molecular descriptors, derived from a two-dimensional graph representation of a molecule, can be calculated³⁰ and applied in the model formulation, whereas in the LFER models, a small set of descriptors (e.g. 5 or 6 Abraham solvation parameters) were used. However, in the QSPR modelling, the application of appropriate variable selection methods results in a significant reduction in the number of descriptors. Additionally, it enables also the prediction of a given physicochemical property inside the applicability domain.

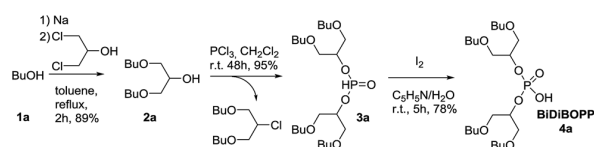
In the present paper, 2D-QSPR models based on multiple linear regression (MLR) and partial least square (PLS) methods³¹ has been applied to predict $\text{p}K_{\text{a}}$ values of new and commercial organophosphorus cationic exchangers in order to discuss the influence of their chemical structure on the extraction efficiency of Co(II), Ni(II) and Mn(II) vs. pH. In particular, the influence of branching, hydrophobicity and the presence of oxygen atoms in the hydrophobic chains has been investigated.

Experimental section

Synthesis of organophosphorus acids

Phosphorus trichloride (Fisher Scientific, purity 99%), pyridine (Fisher Scientific, purity 99%), 1-octanol (Fisher Scientific, purity 99%), 2-methyl-1-propanol (Fisher Scientific, purity 99%), 1-butanol (Fisher Scientific, purity 99.5%), lithium aluminium hydride (Fisher Scientific, purity 95%, powder), iodine (Fisher Scientific, purity 99%), sodium (Sigma Aldrich purity $\geq 99.8\%$), ethylene glycol butyl ether (Sigma Aldrich, purity $\geq 99\%$), 6-undecanone (TCI, purity $> 98\%$), 2-ethyl-1-hexanol (TCI, purity $> 99.5\%$) and 1,3-dichloro-2-propanol (TCI, purity $> 98\%$) were used as delivered.

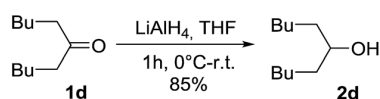
The synthesis of BiDiBOPP was performed according to the procedure previously published by Beltrami *et al.*³² (Scheme 1).



Scheme 1 Synthesis route to BiDiBOPP as a sake of illustration of the general synthesis route of organophosphorus compounds synthesized in the present paper.

The 1,3-dibutoxy-2-propanol (**2a**) was synthesized by reaction of *n*-butanol and 1,3-dichloro-2-propanol in the presence of sodium metal. The reaction of **2a** with phosphorus trichloride (PCl₃) at room temperature led to bis(1,3-dibutoxypropan-2-yl)phosphite (**3a**) in a 78% yield. After purification, **3a** was oxidized by I₂ in pyridine–water mixture to form bis(1,3-dibutoxypropan-2-yl)phosphoric acid (BiDiBOPP, **4a**) (Scheme 1).

The cationic exchangers were synthesized by using the same procedure as for BiDiBOPP except for the synthesis of bis(undecan-6-yl)phosphoric acid (**4d**) (Table 1). Indeed, the corresponding alcohol **2d** used for the synthesis of **4d** was synthesized by reduction of undecan-6-on with lithium aluminium hydride LiAlH₄ at 0 °C in anhydrous THF according to the following reaction:



The reaction yield and the product purity determined by ¹H, ¹³C, ³¹P NMR spectroscopy are gathered in Table 1. The synthesized molecules were used in liquid–liquid extraction without any further purification.

Liquid–liquid extraction procedure

Aqueous phases. Cobalt(II) nitrate hexahydrate (Co(NO₃)₂·6H₂O, Sigma Aldrich, purity ≥ 98%), nickel(II) chloride hexahydrate (NiCl₂·6H₂O, Sigma Aldrich, purity ≥ 98%), manganese(II) chloride tetrahydrate (MnCl₂·4H₂O, Sigma Aldrich, purity ≥ 98%), lithium chloride (Sigma-Aldrich, purity ReagentPlus) were used to prepare feed solutions for liquid–liquid extraction experiments.

Feed solutions of Ni(II), Co(II) and Mn(II) at 1.17 g L⁻¹ (0.02 mol L⁻¹), 1.18 g L⁻¹ (0.02 mol L⁻¹) and 1.1 g L⁻¹ (0.02 mol L⁻¹) were prepared by dissolving the required amount of salts in 1 M hydrochloric acid solution.

Organic phases. Bis-(2-ethylhexyl)-phosphoric acid (Aldrich, purity = 97%), Cyanex® 272 (Cytec, purity > 85%), Ionquest® 801 (Solvay, purity not specified), Cyanex® 301 GN (Cytec, purity not specified) were used without further purification. Extraction solvents were prepared by diluting the commercial and synthesized extractants in kerosene (Sigma Aldrich, reagent grade, low odour) without phase modifiers as no third-phase formation was observed.

Metal-distribution curves (metal extraction efficiency vs. pH)

The extraction properties of the organophosphorus acids towards Co(II), Ni(II) and Mn(II) in acidic chloride media were

Table 1 Yield and purity of the synthesized extractants

No.	Name	Chemical structure	%	
			Yield	Purity
4a	Bis(1,3-dibutoxypropan-2-yl)phosphoric acid (BiDiBoPP)		78	95
4b	Bis(1,3-diisobutoxypropan-2-yl)phosphoric acid (IPA)		90	94
4c	Bis(5,8,12,15-tetraoxanonadecan-10-yl)phosphoric acid (TPA)		84	92
4d	Bis(undecan-6-yl)phosphoric acid (UPA)		92	90
4e	Bis(1,3-dioctyloxypropan-2-yl)phosphoric acid (OPA)		75	90
4f	Bis(1,3-di-2-ethylhexyloxypropan-2-yl)phosphoric acid (EHPPA)		77	92

evaluated by plotting the metal distribution curves (extraction efficiency %E vs. pH). Extraction efficiency was calculated as follows.

$$\%E = 100 \frac{[M]_{\text{org}} V_{\text{org}}}{[M]_{\text{org}} V_{\text{org}} + [M]_{\text{aq}} V_{\text{aq}}} = 100 \frac{[M]_{\text{aq,ini}} - [M]_{\text{aq}}}{[M]_{\text{aq,ini}}} \quad (8)$$

where the phase volume ratio between the organic and the aqueous phase ($V_{\text{org}}/V_{\text{aq}}$) is equal to unity. $[M]_{\text{org}}$ and $[M]_{\text{aq}}$ denote the metal concentrations at the equilibrium in organic and aqueous phases, respectively. $[M]_{\text{aq,ini}}$ represents the initial concentration of metal in aqueous phase.

In order to plot the metal-distribution curves, the pH values of the aqueous phases were adjusted by using NaOH and HCl (standard solution, Alfa Aesar). Batch experiments were conducted at 25 °C in a flask containing equal volumes of aqueous and organic phases (10 mL; $V_{\text{org}}/V_{\text{aq}} = 1$). The biphasic system was shaken with a Thermoshaker (Gerhardt) at 100 rpm for 15 minutes. Preliminary experiments on the kinetics of extraction of Ni(II), Co(II) and Mn(II) showed that equilibrium was reached in all cases within 5 minutes of contact. After phase separation, the aqueous phase was filtered on nylon filter (VWR, Sartorius®, 0.20 µm) and the equilibrium pH of the aqueous phase was measured. Metal concentrations in aqueous solutions were determined by ICP-OES (ICAP 6000 Series, Thermo Scientific) at 243.7 nm for nickel, 237 nm for cobalt and 257 nm for manganese after diluting the sample in hydrochloric acid (ICP standard solution, 37%, VWR). Metal ion concentration transferred from the aqueous phase into the organic phase was then deduced by mass balance in order to calculate the extraction efficiency defined in eqn (8). Experiments were duplicated and the experimental error on the distribution coefficients of metals was estimated to be within 5%.

Quantitative structure–properties relationships

Quantitative Structure–Activity Relationship (QSAR) and Quantitative Structure–Property Relationship (QSPR) studies are the typical areas of chemical research in which the chemical properties of a compound are related with the structure of molecules represented by the molecular descriptors. The term molecular descriptor indicates a characterization of a molecule by a number (or numbers) that primarily is (are) “the final result of a logical and mathematical procedure which transforms chemical information encoded within a symbolic representation of a molecule”.³³ QSPR methods were successfully applied for e.g. prediction of acidity constants of some anthraquinone derivatives in binary methanol–water systems,³⁴ octanol–water partition coefficient³⁵, design of ligands for the separation of lanthanides and actinides³⁶ or prediction of pK_{a} for benzoic acids in different solvents.³⁷ In this paper, the QSPR method for estimating pK_{a} values of the investigated cationic exchangers was applied. Molecular descriptors were calculated using the Parameter Client software (VCCLAB).^{38,39}

The Multiple Linear Regression (MLR) and Partial Least Square (PLS) analyses were performed using MATLAB and Statistics Toolbox (Release 2010b, The MathWorks, Inc., Natick, Massachusetts, USA) as well as PS Imago 3 (IBM SPSS Statistics

23, IBM Corporation, Armonk, NY, USA) software. The stepwise procedure in MLR was applied to remove the insignificant coefficients from the regression model. Alternatively, the optimum number of descriptors (among 1309 calculated) in MLR was selected according to the procedure described in ref. 40. Statistical validity of the correlation was estimated using the values of determination coefficient (R^2) and test function F of Snedecor–Fisher (F -statistics). In order to evaluate the predictive accuracy of the model, the cross-validation procedure was applied.

Results and discussion

As mentioned previously, metal extraction properties of extracting agents are related to the thermodynamic parameters such as pK_{a} value (eqn (7)). The present section investigates the extraction properties of six new and four commercial cationic exchangers. These properties are analysed in the light of pK_{a} deduced from QSPR model since no pK_{a} values are available in the literature for the six new molecules.

QSPR model for determining pK_{a} values

In order to perform QSPR calculations for evaluating pK_{a} values of the investigated cationic exchangers, two different training data sets were applied. In the first part of the study, a training data set of 55 dissociation constants was used (see ESI,† data set I = molecules from 1 to 55). The set of data was carefully selected from experimental data reported in literature by potentiometric titration in water. In particular, we paid attention to select pK_{a} values determined under very close experimental conditions in terms of media, ionic strength, temperature, *etc.* This database and the corresponding references are reported in ESI.†

The calculated molecular descriptors (1309 MDs) for these compounds were linearly correlated with the dissociation constants. After performing the regression analysis with the forward variable selection method (to remove the insignificant coefficient from the regression model), the following relationship was obtained:

$$pK_{\text{a}} = 0.910(0.037)\text{Jhetv} - 10.8(2.7)\text{R4p} + 1.18(0.18)\text{MATS2v} + 4.05(0.78)\text{RBF} \quad (9)$$

$$R^2 = 0.989, \text{S.D.} = 0.28, F = 1114, N = 55, Q_{\text{cv}}^2 = 0.921$$

where Jhetv denotes the Balaban-type index calculated from van der Waals weighted distance matrix, R4p+ corresponds to the R maximum autocorrelation of the lag 4 (weighted by atomic polarizabilities) index, MATS2v is the Moran autocorrelation for the lag 2 (weighted by atomic van der Waals volumes) index, and RBF represents the rotatable bond fraction descriptor. Eqn (9) was used to predict the dissociation constants (Table 2, Model 1). The PLS method with 5 latent variables for the training data set I was also applied to calculate pK_{a} values (Table 2, Model 2). The highest validation coefficient ($Q_{\text{cv}}^2 = 0.854$) was obtained when the determination

Table 2 Experimental pK_a values of a set of organophosphorus extractants and corresponding calculated pK_a values by means of the QSPR models developed in the present work. M_i = Model i

No.	Acid	pK_a values				
		Exp.	M1	M2	M3	M4
1	Cyanex 301 $C_5H_{10}(C_2H_5)CH_2-$	2.80	—	—	—	—
2	Cyanex 272 $C_5H_{10}(C_2H_5)CH_2-$	3.73	4.17	3.91	3.85	3.72
3	Ionquest 801 $C_5H_{10}(C_2H_5)CH_2-$ $C_5H_{10}(C_2H_5)CH_2O-$	3.3	3.26	3.37	3.5	3.33
4	D2EHPA $C_5H_{10}(C_2H_5)CH_2O-$	2.75	2.3	2.59	2.71	2.76
5	BiDiBOPP $(C_4H_9OCH_2)_2CHO-$	—	3.58	4.04	1.65	2.35
6	IPA $(i-C_4H_9OCH_2)_2CHO-$	—	3.43	4.24	2.43	2.42
7	TPA $(C_4H_9OC_2H_4OCH_2)_2CHO-$	—	4.01	5.53	1.80	1.66
8	UPA $(C_5H_{11})_2CHO-$	—	2.99	3.45	2.88	2.85
9	OPA $(C_8H_{17}OCH_2)_2CHO-$	—	3.83	5.65	2.09	3.07
10	EHPA $(C_4H_9CH(C_2H_5)CH_2OCH_2)_2CHO-$	—	3.98	6.90	3.79	4.02

coefficient is equal to 0.958. The selected substances used for performing QSPR calculations in Models 2 and 3 are the analogues of phosphoric (or phosphinic) acids and only 36 extractants (from among 55) are alkyl substituents which are similar to the synthesized cationic exchangers. Therefore, the PLS and MLR methods were afterward applied to the data set of 36 extractants (phosphoric and phosphinic acids with alkyl substituents only) [data set II: molecules from 1 to 36]. The following MLR with 5 parameters from 1271 descriptors was deduced (eqn (10)):

$$pK_a = -22.9(1.6) + 0.910(0.45)BEHp1 + 0.181(0.030)C-003 - 0.429(0.074)Mor15e + 0.53(0.14)MATS2m + 0.213(0.054)Jhetp \quad (10)$$

$$R^2 = 0.984, S.D. = 0.12, F = 377, N = 36, Q_{cv}^2 = 0.978$$

where BEHp1 denotes the highest eigenvalue n . 1 of Burden matrix (weighted by atomic polarizabilities), MATS2m is the Moran autocorrelation of lag 2 (weighted by atomic masses), Mor15e - 3D-MORSE represents the signal 15 (weighted by atomic Sanderson electronegativities) index, Jhetp is the Balaban-type index from polarizability weighted distance matrix, and C-003 denotes CHR3 atom-centred fragments.

In the PLS model analysis the highest cross-validation coefficient ($Q_{cv}^2 = 0.928$) was obtained for 9 latent variables, with the determination coefficient (R^2) equals to 0.998.

The calculated pK_a values by means of the MLR and PLS methods are reported in Table 2 (Models 3 and 4, respectively).

The calculated pK_a values are quite different from one model to another. The pK_a values estimated by Models 3 and 4 are in the best accordance with experimental values of pK_a of Cyanex 272, D2EHPA and Ionquest 801 (Table 2). Furthermore, it is worth noting that the pK_a values calculated with these models follow the same general trends as in the literature (see ESI†), *i.e.* an increase of the number of oxygen atoms in the hydrophobic chains of organophosphorus acids leads to a decrease of pK_a values due to attractive inductive effects (extractants 4 and 7 in Table 2).

Model 3 predicts that the pK_a values of the extractants 4 and 5 are different while their chemical structures are very close.

The difference between these two molecules arises only for the branching of the hydrophobic chains. Conversely, Model 4 predicts branching does not influence significantly the pK_a values of extractants 4 and 5. Therefore, models 4 seems to be more relevant to calculate pK_a values since it was expected that branching in the hydrophobic chains may influence pK_a values very slightly.

Extraction properties of new cationic exchangers

Fig. 1 shows the extraction efficiencies of Co(II), Ni(II) and Mn(II) vs. pH for Cyanex 301, Cyanex 272, Ionquest 801 and D2EHPA as well as for the 6 new cationic exchangers synthesized in the laboratory (see Table 2). The pH values at half extraction (pH for which 50% of metals are extracted, $pH_{1/2}$) are reported in Table 3. All investigated extracting agents can recover Ni(II), Mn(II) and Co(II) from acidic chloride solution. In certain cases, the extraction efficiency is not equal to zero under very acidic conditions likely because of the presence of impurities, which can extract metals even at very low pH because impurities might be solvating agents (extraction efficiency of metals by solvating agents does not depend on pH).

The value of $pH_{1/2}$ can be derived from eqn (7) as follows:

$$pH_{1/2} = pK_a - \frac{1}{2}(\log K_{D,ML_2} + \log \beta + \log(\nu) - \log\{HL\}_{org}) \quad (11)$$

where ν represents the phase volume ratio between organic and aqueous phases (V_{org}/V_{aq}).

This equation shows that $pH_{1/2}$ values are influenced by (i) the hydrophobicity of the cationic exchanger (an increase of the hydrophobicity, *i.e.* an increase of K_{D,ML_2} , is responsible for a decrease of $pH_{1/2}$), (ii) the pK_a values (a decrease of pK_a is responsible for a decrease of $pH_{1/2}$) and (iii) the affinity of the cationic exchanger towards metals (an increase of β is responsible for a decrease of $pH_{1/2}$). Therefore, it is expected that alkyl chain branching at the vicinity of the acidic group is responsible for a decrease of β due to steric hindrance, and thus, an increase of $pH_{1/2}$. Likewise, the presence of oxygen or sulphur atoms in the acidic group of the extracting agents may change β (as

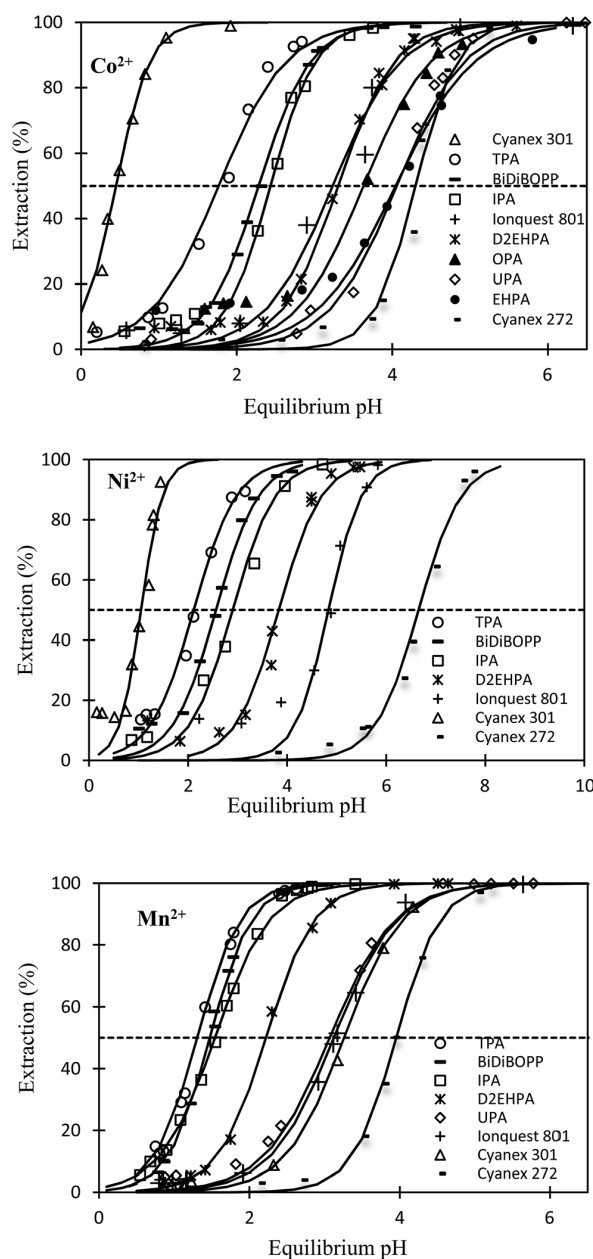


Fig. 1 Extraction efficiency (%E) of Ni(II), Co(II) and Mn(II) by the cationic exchangers diluted in kerosene as a function of equilibrium pH. Temperature = 25 °C; phase volume ratio $V_{org}/V_{aq} = 1$; chloride concentration = 1 M.

predicted by the Hard-Soft-Acid-Base Theory) and consequently, the value of $pH_{1/2}$.

Such influences of branching, hydrophobicity of the alkyl chains and the presence of oxygen or sulphur atoms in the acidic function of the cationic exchangers have been studied in the present paper by investigating the extraction properties of several cationic exchangers (Fig. 2).

Table 3 shows pK_a and $pH_{1/2}$ values increase as follows:

Table 3 Calculated and experimental pK_a values of cationic exchangers and pH at half extraction towards Mn(II), Co(II) and Ni(II) ($pH_{1/2}$)

No.	Name	pK_a		$pH_{1/2}$		
		Exp.	Calc.	Mn(II)	Co(II)	Ni(II)
1	Cyanex 301	2.80	—	3.2	0.5	1.0
2	Cyanex 272	3.73	3.72	3.9	4.3	6.6
3	Ionquest 801	3.30	3.33	3.1	3.2	4.8
4	D2EHPA	2.75	2.76	2.2	3.3	3.8
5	BiDiBOPP	—	2.35	1.5	2.3	2.6
6	IPA	—	2.42	1.5	2.4	2.9
7	TPA	—	1.66	1.3	2.0	2.1
8	UPA	—	2.85	3.0	4.0	—
9	OPA	—	3.07	—	3.6	—
10	EHPA	—	4.02	—	4.0	—

- pK_a : TPA < BiDiBOPP \leq IPA < D2EHPA \leq UPA < OPA < Ionquest 801 < Cyanex 272 < EHPA.

- $pH_{1/2}$ for Mn(II): TPA \leq BiDiBOPP = IPA < D2EHPA < UPA \leq Ionquest 801 < Cyanex 301 < Cyanex 272.

- $pH_{1/2}$ for Co(II): Cyanex 301 \ll TPA < BiDiBOPP \leq IPA \ll Ionquest 801 \leq D2EHPA < OPA < UPA = EHPA < Cyanex 272.

- $pH_{1/2}$ for Ni(II): Cyanex 301 < TPA < BiDiBOPP < IPA < D2EHPA < Ionquest 801 < Cyanex 272.

It is interesting to notice that Mn(II) extraction from acidic chloride media by the investigated cationic exchangers is mainly governed by the pK_a probably because the sum of $\log \beta$ and $\log K_{D,ML_2}$ does not vary so much from a cationic exchanger to another one (the variation of β may compensate the variation of K_{D,ML_2}). Therefore, more the cationic exchanger is

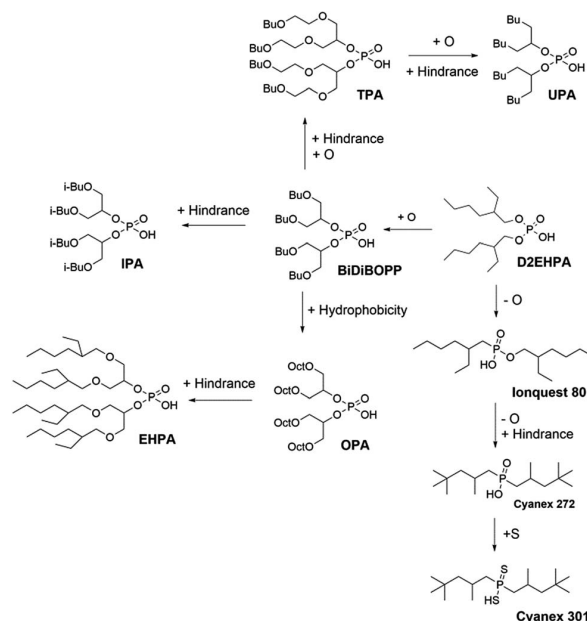


Fig. 2 Changes in the chemical structures of the synthesized cationic exchangers.

hydrophobic, more the affinity between Mn(II) and the cationic exchanger is weakened and $\log \beta + \log K_{D,ML_2}$ remains close to zero (see eqn (12)).

Regarding Ni(II) and Co(II) extraction, the behaviour of these two metals is similar as $pH_{1/2}$ values vary in the same order. This is not surprising as these two metals are known to have the same behaviour in solvent extraction. However, the trend is completely different for Ni(II) and Co(II) compared to Mn(II) as $pH_{1/2}$ values do not follow the variation of pK_a . Therefore, unlike Mn(II), the sum of $\log \beta$ and $\log K_{D,ML_2}$ is not the same from a cationic extractant to another one. In particular, it is interesting to notice that Cyanex 301 exhibits the lowest $pH_{1/2}$ (for Ni and Co) whereas its pK_a value is not very low, *i.e.* $pK_a = 2.80$ given that all investigated cationic exchangers exhibit pK_a values between 1.6 and 4.0. The low value of $pH_{1/2}$ can be explained by the presence of sulphur atoms instead of oxygen atoms in the complexing group (Cyanex 301 and Cyanex 272 have the same alkyl chains). These results are in agreement with the Hard–Soft–Acid–Base theory (HSAB), which indicates that soft atoms such as sulphur have more affinity with soft acids or borderline hard acids like Ni(II) and Co(II) rather than with hard acids like Mn(II). Therefore, the value of β may be much greater than the value of pK_a , resulting in low value of $pH_{1/2}$ for Co(II) and Ni(II) extraction by Cyanex 301.

Despite the high pK_a value of EHPA, $pH_{1/2}$ is not so high likely because EHPA–metal complexes exhibit low value of β due to steric hindrance and high value of K_{D,ML_2} resulting from the presence of long alkyl chains in the chemical structure of EHPA.

More generally, the presence of oxygen atoms in the hydrophobic chains of the cationic exchangers decreases the $pH_{1/2}$ values. Unfortunately, oxygen atoms in the hydrophobic chains are also responsible for a decrease of the selectivity (the difference in $pH_{1/2}$ between Ni(II), Co(II) and Mn(II) for the same cationic exchanger is lowered when oxygen atoms are inserted in the hydrophobic chains as illustrated in Table 3). Likewise, steric hindrance may play a negative role by disfavouring the metal–ligand interactions leading to an increase of the $pH_{1/2}$ values provided that the steric hindrance factor would be more important than the hydrophobic factor.

Comparison of $pH_{1/2}$ values of the cationic exchangers for the extraction of Co(II), Ni(II) and Mn(II) shows the decrease of $pH_{1/2}$ is accompanied by a loss in selectivity, which gets difficult Co–Ni–Mn separation (Table 3). For instance, TPA exhibits the lowest $pH_{1/2}$ values (1.3–2.1) but the difference in $pH_{1/2}$ is too low for allowing efficient Ni–Mn–Co separation. As a sake of illustration, Fig. 3 shows extraction curves *vs.* pH of Co(II), Ni(II) and Mn(II) from acidic chloride media by using TPA and IPA in kerosene (these two extractants are the most interesting molecules among those synthesized in the present paper). The acidic chloride solutions containing Co(II), Ni(II) and Mn(II) simulate leaching solutions of cathode from spent lithium-ion batteries ($Li_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3}O_2$) or leaching solution of sea nodules.^{1,41–43} Mn(II) can be easily separated towards Ni(II) and Co(II) by controlling the pH of simulated leaching solutions of cathodes at 1.1 (Fig. 3a) and 1.6 (Fig. 3c) when the extractant is TPA and IPA, respectively. Less than 10% of Ni(II) and Co(II) are co-extracted but the use of multi-stage solvent extraction

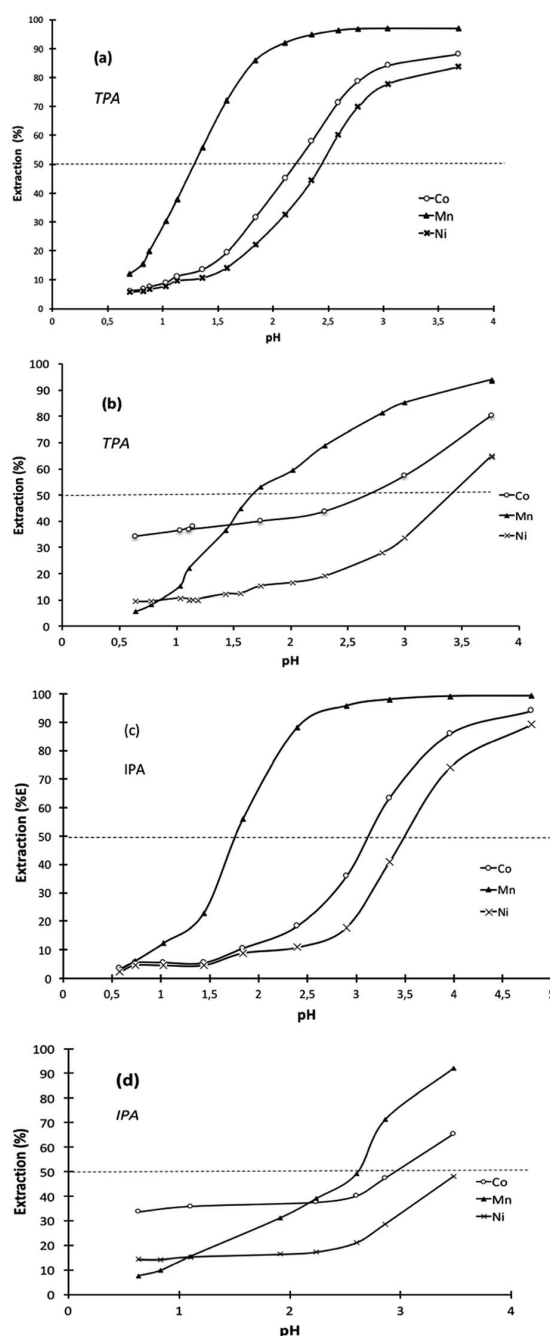


Fig. 3 Extraction efficiency (%E) of Ni(II), Co(II) and Mn(II) by 0.25 M TPA (graphics (a) and (b)) or IPA (graphics (c) and (d)) diluted in kerosene as a function of pH at equilibrium. Temperature = 25 °C; phase volume ratio $V_{org}/V_{aq} = 1$; aqueous phase = (a) and (c): $[Co] = [Ni] = [Mn] = 0.016 \text{ mol L}^{-1}$ (typical composition of leaching solution of $Li_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ cathode from spent Li-ion batteries); (b) and (d) $[Co] = 3.0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $[Ni] = 8.0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, $[Mn] = 3.7 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ (typical composition of leaching solution from sea nodule) in 1 M chloride solution.

equipment such as mixers-settlers will permit full separation of Mn(II) towards Co(II) and Ni(II). However, separation of Co(II) and Ni(II) cannot be achieved by using TPA or IPA as $pH_{1/2}$ values are too close. Change in composition of the aqueous solution affects strongly the metal separation. For instance, the ability of TPA or IPA to separate Mn(II) towards Co(II) and Ni(II) is strongly reduced when the extraction solvent is contacted with an aqueous phase simulating a leaching solution of sea nodules instead of a leaching solution of cathodes from spent lithium-ion batteries (Fig. 3b and d). The high Co(II) extraction at low pH might be due to the presence of 6% and 8% of impurities in IPA and TPA, respectively. These impurities are likely solvating agents because such molecules can extract metals even at low pH. The high affinity of the impurities for Co(II) and the low Co(II) concentration in aqueous phase, like in the case of leaching solutions of cathodes, exalts Co(II) extraction efficiency and no selectivity can be achieved even at low pH values.

Conclusion

The $pH_{1/2}$ values of the metal distribution curves for cationic exchangers depends on the hydrophobicity of the cationic exchanger (an increase of the hydrophobicity, i.e. an increase of the distribution constant between the organic and the aqueous phase is responsible for a decrease of $pH_{1/2}$), the pK_a value of the cationic exchanger (a decrease of pK_a is responsible for a decrease of $pH_{1/2}$) and the affinity of the cationic exchanger towards metals (an increase of the complexation constant is responsible for a decrease of $pH_{1/2}$).

In the case of Ni(II) and Co(II) extraction, the $pH_{1/2}$ follows the variation of pK_a unlike Mn(II). For the latter, it appears that the more hydrophobic the cationic exchanger is, the more weakened the affinity between Mn(II) and the cationic exchanger is. Furthermore, the presence of oxygen atoms in the hydrophobic chains of the cationic exchangers decreases the $pH_{1/2}$ values and reduces the selectivity in Co–Ni–Mn extraction. Obviously, the nature of the atoms in the complexing group influences the extraction properties in accordance with the Hard–Soft–Acid–Base theory (HSAB). More generally, it appears that a decrease of pK_a values of organophosphorus cationic exchangers by adding oxygen atoms in the hydrophobic chains is responsible for an important loss of selectivity towards cobalt, nickel and manganese.

References

- 1 A. Chagnes and B. Pospiech, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 2013, **88**, 1191.
- 2 *Lithium Process Chemistry : Resources, Extractions, Batteries and Recycling*, ed. A. Chagnes and J. Swiatowska, Elsevier, 2015, p. 313, ISBN: 978-0-12-801417-2.
- 3 *Extractive metallurgy of nickel, cobalt and platinum-group materials*, ed. F. K. Crundwell and M. S. Moats, Elsevier, 2011, p. 610, ISBN: 978-0-08-096809-4.
- 4 P. K. Parhi, S. Panigrahi, K. Sarangi and K. C. Nathsarma, *Sep. Purif. Technol.*, 2008, **59**, 310.
- 5 K. Sarangi, B. R. Reddy and R. P. Das, *Hydrometallurgy*, 1999, **52**, 253.
- 6 H. Nadimi, A. Amirjani, D. H. Fatmehsari, S. Firoozi and A. Azadmehr, *Miner. Eng.*, 2014, **69**, 177.
- 7 D. Darvishi, D. F. Haghshenas, E. K. Alamdari, S. K. Sadrnezhad and M. Halali, *Hydrometallurgy*, 2005, **77**, 238.
- 8 Y. Liu, S.-H. Nam and M.-S. Lee, *Bull. Korean Chem. Soc.*, 2015, **36**, 2646.
- 9 J. M. Zhao, X. Y. Shen, F. L. Deng, F. C. Wang, Y. Wu and H. Z. Liu, *Sep. Purif. Technol.*, 2011, **78**, 345.
- 10 A. Chagnes and G. Cote, Séparation du Cobalt et du Nickel à l'aide du Cyanex® 272 par extraction liquide-liquide, *L'Actualité Chimique*, 2010, **346**, 29–347.
- 11 M. H. Abraham, *Pure Appl. Chem.*, 1993, **65**, 2503.
- 12 M. H. Abraham, *J. Phys. Org. Chem.*, 1993, **6**, 660.
- 13 T. A. Mastryukova and M. I. Kabachnik, *Russ. Chem. Rev.*, 1969, **38**, 795.
- 14 T. A. Mastryukova and M. I. Kabachnik, *J. Org. Chem.*, 1971, **36**, 1201.
- 15 R. W. Taft, J.-L. Abboud, M. J. Kamlet and M. H. Abraham, *J. Solution Chem.*, 1985, **14**, 186.
- 16 D. C. Leggett, *J. Solution Chem.*, 1993, **22**, 289.
- 17 D. C. Leggett, *Anal. Chem.*, 1993, **65**, 2907.
- 18 W. Robak, W. Apostoluk and P. Maciejewski, *Anal. Chim. Acta*, 2006, **569**, 119.
- 19 R. A. Bartsch, E.-G. Jeon, W. Walkowiak and W. Apostoluk, *J. Membr. Sci.*, 1999, **159**, 123.
- 20 W. Apostoluk, B. Gajda, J. Szymanowski and M. Mazurkiewicz, *Anal. Chim. Acta*, 2000, **405**, 321.
- 21 W. Apostoluk and W. Robak, *Anal. Chim. Acta*, 2005, **548**, 116.
- 22 M. H. Abraham, R. J. Abraham, J. Byren and L. Griffith, *J. Org. Chem.*, 2006, **71**, 3389.
- 23 C. F. Poole, S. N. Atapattu, S. K. Poole and A. K. Bell, *Anal. Chim. Acta*, 2009, **652**, 32.
- 24 M. H. Abraham, R. E. Smith, R. Luchtefeld, A. J. Boorem, R. Luo and W. E. Acree Jr, *J. Pharm. Sci.*, 2010, **99**, 1500.
- 25 J. A. Platts, D. Butina, M. H. Abraham and A. Hersey, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, 1999, **39**, 835.
- 26 J. Jover, R. Bosque and J. Sales, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, 2004, **44**, 1098.
- 27 L. M. Sprunger, A. Proctor, W. E. Acree Jr and M. H. Abraham, *Phys. Chem. Liq.*, 2008, **46**, 574.
- 28 A. R. Katritzky, M. Kuanar, S. Slavov and C. D. Hall, *Chem. Rev.*, 2010, **110**, 5714.
- 29 Y. E. Zevatskii and D. V. Samoilov, *Russ. J. Org. Chem.*, 2011, **47**, 1445.
- 30 R. Todeschini and V. Consonni, *Handbook of molecular descriptors*, WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2000.
- 31 R. G. Brereton, *Chemometrics. Data analysis for the laboratory and chemical plant*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, 2003.
- 32 D. Beltrami, A. Chagnes, M. Haddad, H. Laureano, H. Mokhtari, B. Courtaud, S. Jugé and G. Cote, *Sep. Sci. Technol.*, 2013, **48**, 480.

- 33 R. Todeschini and V. Consonni, *Handbook of Molecular Descriptors*, Wiley-VCH, 2000.
- 34 M. Shamsipur, B. Hemmateenejad, M. Akhond and H. Sharghi, *Talanta*, 2001, **54**, 1113.
- 35 Y. J. Xie, H. Liu, H. X. Liu, Z. C. Zhai and Z. Y. Wang, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 2008, **80**, 319.
- 36 M. G. B. Drew, M. J. Hudson and T. G. A. Youngs, *J. Alloys Compd.*, 2004, **374**, 408.
- 37 J. Jover, R. Bosque and J. Sales, *QSAR Comb. Sci.*, 2008, **27**, 563.
- 38 VCCLAB, Virtual Computational Chemistry Laboratory, <http://www.vcclab.org>, 2005.
- 39 I. V. Tetko, J. Gasteiger, R. Todeschini, A. Mauri, D. Livingstone, P. Ertl, V. A. Palyulin, E. V. Radchenko, N. S. Zefirov, A. S. Makarenko, V. Y. Tanchuk and V. V. Prokopenko, *J. Comput.-Aided Mol. Des.*, 2005, **19**, 453.
- 40 A. G. Mercader, M. Goodarzi, P. R. Duchowicz, F. M. Fernandez and E. A. Castro, *Chem. Biol. Drug Des.*, 2010, **76**, 433.
- 41 *Extractive metallurgy of nickel, cobalt and platinum-group materials*, ed. F. K. Crundwell, Amsterdam, Boston, Elsevier, 2011.
- 42 G. Senanayake, *Miner. Eng.*, 2011, **24**(13), 1379.
- 43 J. R. Hein, K. Mizell, A. Koschinsky and T. A. Conrad, *Ore Geol. Rev.*, 2013, **51**, 1.

Résumé

Afin de faire face à un accroissement de la demande mondiale en métaux alors que les ressources se raréfient et sont de plus en plus pauvres et complexes, de nouveaux procédés plus efficaces, respectueux de l'environnement et économiquement viables doivent être développés, dans un contexte où le marché des métaux fluctue fortement. L'extraction liquide-liquide est une technologie permettant d'extraire efficacement les métaux contenus dans des minerais ou des déchets à un coût raisonnable. Ces procédés sont sélectifs et permettent de contrôler efficacement la pureté des produits semi-finis, à condition que la chimie de ces procédés soit bien maîtrisée.

La séparation en un minimum d'étapes du cobalt, du nickel et du manganèse par un procédé d'extraction liquide-liquide est difficile en raison du manque de sélectivité des extractants disponibles. Ce travail présente ainsi l'étude de six nouvelles molécules de la famille des acides organophosphorés pour l'extraction liquide-liquide du cobalt(II), du nickel(II) et du manganèse(II) en milieu chlorure. Un modèle physico-chimique a été développé afin de prédire l'extraction de ces métaux en fonction du pH. Il permet de déduire les équilibres mis en jeu au cours de l'extraction et de déterminer la spéciation dans la phase organique. Ce modèle repose sur une caractérisation fine des propriétés acido-basiques des extractants, de l'agrégation des acides organophosphorés, des phénomènes d'extraction et des équilibres de saponification prenant place lorsqu'une base est ajoutée à la solution de lixiviation pour contrôler le pH.

Au-delà de l'aspect fondamental de ce travail, ce type de modèle physico-chimique pourrait être intégré dans un outil de simulation des procédés d'extraction liquide-liquide afin d'optimiser la séparation du cobalt, du nickel et du manganèse contenus dans des milieux toujours plus complexes.

Mots Clés

Extraction liquide-liquide, cobalt(II), nickel(II), manganèse(II), modèle physico-chimique, hydrométallurgie

Abstract

The increase of the world demand in metals stimulates the exploitation of new resources. In a context where the metals market fluctuates strongly, it is mandatory to develop new efficient and sustainable processes capable to treat new resources, which are poorer and more complex. For this goal, solvent extraction is a mature, efficient and selective technology, which can produce high-grade products at a reasonable cost provided that the chemistry is well controlled.

In the case of nickel, cobalt and manganese extraction from primary and secondary resources, one of the main challenges consists in developing processes capable to separate these metals with a minimum of unit operations in spite of the lack of selectivity of extraction solvent for nickel-manganese-cobalt separation. In the present work, six new organophosphorus compounds have been synthesized at the laboratory scale. Their extraction properties towards cobalt(II), nickel(II) and manganese(II) in chloride media have been investigated. A physicochemical model has been developed to predict the extraction efficiency of these metals as a function of pH and to describe the speciation in the organic phase. This model is based on a fine characterization of the acid-base properties of extractants, the aggregation of organophosphorus acids, the extraction phenomena, and the saponification equilibria taking place when an alkaline reactive is added into the leaching solution to control the pH.

Beyond the fundamental aspect of this work, this type of physicochemical model could be integrated into a simulation tool dedicated to solvent extraction processes in order to optimize cobalt-nickel-manganese separation.

Keywords

Solvent extraction, cobalt(II), nickel(II), manganese(II), physicochemical model, hydrometallurgy