



Récupération de métaux lourds par des extractants organophosphorés et leur mélange synergique. Détermination des complexes (Recovery of heavy metals by organophosphorus extractants and their synergistic mixture. Determination of the complexes)

Laaldja Meddour-Boukhobza, Mohamed Amine Didi^{1*}

Labo. Matériaux Catalytiques et Catalyse en Chimie Organique, Faculté de Chimie, USTHB, Alger

¹Laboratoire des Technologies de Séparation et de Purification, Département de Chimie, Faculté des Sciences, Université de Tlemcen, 13000, Tlemcen, Algérie

Received 4 Apr 2012, Revised 21 Nov 2012, Accepted 21 Nov 2012

*Corresponding author: Email: madidi13@yahoo.fr ; Tel: +213 0552639237; Fax: +21343213198

Abstract

In the present work, two transition metals (Zn & Fe) and uranium are extracted by the tri-n-octylphosphine oxide (TOPO), the hexadecyl-amino-di-methylene-di-phosphonic acid (AHDADMD P) and their synergistic mixture. In zinc extraction by TOPO, a study on the influence of anions bound to a metal (ZnF_2 , $ZnBr_2$, $ZnCl_2$ and ZnI_2) is performed. The results show that regardless of the bound anion, the extraction efficiency of zinc is the same. Similarly, in iron extraction by TOPO, the influence of anions is studied. In fact, different salts such as $FeCl_3$, $Fe(NO_3)_3$, $Fe_2(SO_4)_3$ (hydrated) and $FeSO_4$ are tested. The results show that for trivalent iron, the anion influence is negligible. On the other hand, divalent iron show a completely different behavior compared to Fe (III). In the case of uranium, the effect of the nature of the extraction medium is studied. Here, various acids are tested. The acids used are: HCl, HNO_3 , H_2SO_4 and H_3PO_4 . The results show that the best efficiency is obtained with hydrochloric acid, 36% in one step. Besides, the extraction of these metals by AHDADMDP and the TOPO-AHDADMDP mixture are performed.

Key words: TOPO, Organophosphorus, Zinc, Iron, Uranium, Liquide-Liquide Extraction.

Résumé

Dans le présent travail, deux métaux de transitions (Zn et Fe) et l'uranium sont extraits par le tri-n-octylphosphine oxyde (TOPO), l'acide hexadécyl-amino-di-méthylène-di-phosphoniques (AHDADMDP) et le mélange synergique des deux composés. Dans l'extraction du zinc par le TOPO, une étude sur l'influence des anions liés au métal (ZnF_2 , $ZnBr_2$, ZnI_2 et $ZnCl_2$) est effectuée. Les résultats ont montré que quel que soit l'anion lié, le rendement d'extraction du Zinc est le même. De même, dans l'extraction du fer par le TOPO, l'influence des anions est étudiée. En effet, différents sels à savoir, $FeCl_3$, $Fe(NO_3)_3$, $Fe_2(SO_4)_3$ (hydratés) et $FeSO_4$ sont testés. Les résultats ont montré que pour le fer trivalent, l'influence des anions est négligeable. Par contre, le fer divalent a montré un comportement totalement différent comparé au Fe(III). Dans le cas de l'uranium, l'effet de la nature du milieu d'extraction est étudié. Pour cette étude, différents acides sont testés. Les acides utilisés sont: HCl, HNO_3 , H_2SO_4 et H_3PO_4 . Les résultats obtenus montrent que le meilleur rendement est donné par l'acide chlorhydrique, qui est de 36 % en une seule étape. Aussi, les extractions de ces métaux par AHDADMDP et le mélange TOPO-AHDADMDP sont effectuées.

Mots clés : TOPO, Organophosphorés, zinc, fer, uranium, extraction liquide-liquide

1. Introduction

L'isolation de produits tels métaux et acides minéraux, à partir de minerais ou de déchets, jusqu'à leur obtention à l'état pur, est une opération de grande importance [1-4]. Ce processus est rendu possible grâce à l'emploi de certaines substances dites extractants, parmi lesquelles on distingue, la tri-octyl-amine (TOA) [5], le tri-n-butyl-phosphate (TBP) [6], l'oxyde de tri-n-octyl-phosphine (TOPO) [7] et l'acide di-2-ethyl-hexyl-phosphate (D_2EHPA) [8]. Ces agents d'extraction sont capables de purifier aussi bien les métaux de transition que l'uranium [9-12]. Cette dernière propriété, occupe une place stratégique dans l'économie mondiale, vu l'évolution actuelle de l'énergie nucléaire.

Le principal objectif du présent travail est l'application de deux extractants (TOPO et AHDADMDP) à caractères différents (l'un solvant et l'autre acide), à l'extraction de deux métaux de transition (Fe et Zn) et de l'Uranium.

2. Partie expérimentale

Dans un premier temps, nous avons effectué l'extraction des métaux (Zn, Fe et U) par les deux extractants séparément. En second lieu, le mélange synergique est utilisé dans la même extraction liquide-liquide. Le solvant organique utilisé tout au long des expériences est le cyclohexane.

2.1. Extraction du zinc et du fer par le TOPO

Dans cette partie, nous avons commencé par l'extraction des deux métaux par le TOPO en étudiant l'influence de la nature du sel ainsi que la concentration du milieu d'extraction (HCl).

a- Influence des anions liés au Zinc, détermination des complexes formés

L'étude de l'influence de l'anion lié au Zn(II) sur l'extraction a été effectuée sur différents sels, à savoir : ZnF_2 , $ZnBr_2$, ZnI_2 et $ZnCl_2$. La concentration de l'acide HCl est variée de 2 à 6 M, celles des sels de Zinc et du TOPO sont fixées respectivement à 10^{-3} M et 10^{-2} M, le temps de contact est de 30 minutes, le rapport volumique est égale à 2 et la température est de 23°C.

b- Influence des anions liés au Fer, détermination des complexes formés

Afin de vérifier l'influence de l'anion lié au Fer dans les sels ferriques ainsi que le degré d'oxydation du fer, sur le rendement d'extraction, nous avons choisi quatre sels ferriques et ferreux : $FeCl_3$, $Fe(NO_3)_3$, $Fe_2(SO_4)_3$ (hydratés) et $FeSO_4$ (non hydraté). La concentration de l'acide chlorhydrique est variée entre 2 et 6 M, celles du sel de fer et du TOPO sont prises respectivement égales à 10^{-3} M et 10^{-2} M, le temps de contact est de 35 minutes et la température est de 23°C. Une fois le sel du métal choisi, nous avons entrepris plusieurs expériences afin de déterminer les équilibres chimiques ainsi que les complexes formés dans ce type d'extraction liquide-liquide des deux métaux de transition par le TOPO.

2.2 Extraction de l'Uranium par l'AHDADMDP

a- Effet de la nature du milieu sur l'extraction de l'uranium par l'AHDADMDP

Pour cela, différents acides sont utilisés dans l'extraction de l'uranium par l'AHDADMDP à savoir: HCl, HNO_3 , H_2SO_4 et H_3PO_4 . Le sel d'uranium dissout dans ces acides est $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$. La concentration en acide est fixée à 6M, le temps est varié de 5 à 30 minutes, le rapport volumique des phases est fixé à 1 et le rapport molaire extractant/métal est de 10 ($[UO_2(NO_3)_2] = 10^{-4}M$) & $[AHDADMDP] = 10^{-3}M$.

b- Effet de la concentration de l'extractant sur le métal

Des solutions organiques de l'AHDADMDP sont préparées à différentes concentrations de 0,002 à 0,01 mol/l, dans le cyclohexane. Ces phases ainsi préparées sont mises en contact, sous agitation pendant 35 mn, avec des phases aqueuses, préparées par dilution des sels $FeCl_3$ ($10^{-3}M$), du $ZnCl_2$ ($10^{-3}M$) et de $UO_2(NO_3)_2$ ($10^{-4}M$) dans l'acide chlorhydrique à 6M.

2.3. Extraction de l'uranium par le mélange TOPO- AHDADMDP

Les expériences d'extraction sont réalisées en utilisant le mélange TOPO-AHDADMDP. Ce dernier est préparé par dissolution de TOPO et de l'AHDADMDP dans le cyclohexane à des rapports molaires AHDADMDP/TOPO de 0:1, 1:0, 1:1, 2:1, 4:1, 8:1. Les phases aqueuses sont préparées à partir du sel $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ dissout à $10^{-4}M$ dans l'acide chlorhydrique à 6M.

3. Résultats et discussion

Les résultats de toutes ces expériences sont représentés dans cette partie sous forme de graphes.

3.1. Extraction du zinc et du fer par le TOPO

a- Influence des anions liés au Zinc, détermination des équilibres chimiques

La Figure 1 représente les rendements d'extraction du zinc issu de différents sels (ZnF_2 , $ZnBr_2$, ZnI_2 et $ZnCl_2$) en fonction de la concentration du milieu d'extraction (HCl). Le sel est dissout dans l'acide chlorhydrique à $10^{-3}M$. L'extraction est effectuée par le TOPO dissout dans le cyclohexane ($10^{-2}M$).

On voit que, pour les mêmes conditions d'extraction du Zn(II) issue de quatre sels différents, les courbes représentant les rendements en fonction de la concentration en HCl, sont presque identiques. Par conséquent, les anions liés au Zn(II) n'ont pratiquement pas d'influence sur l'extraction du Zinc par le TOPO dans ce milieu (HCl).

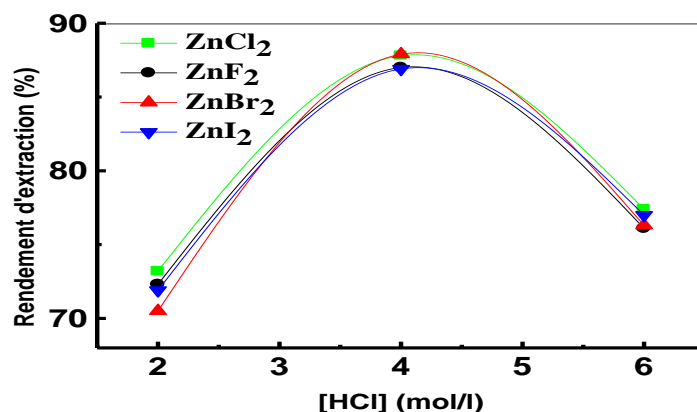


Fig.1. Rendement d'extraction de ZnX₂ en fonction de [HCl]
 [TOPO] = 10⁻² M [Zn²⁺] = 10⁻³ M ; t = 30mn ; r = 2 (ml/ml) ; T = 23°C

b-Identification de l'espèce extraite

D'après la figure 2 [13], on constate que plusieurs espèces coexistent à différents pourcentages, dans le domaine de concentration de l'acide chlorhydrique de 0,01 à 10 M. En Effet, à l'intervalle de concentration < 0,5M, la prépondérance revient à l'ion Zn²⁺, les proportions des autres espèces sont faibles. Zn²⁺ disparaît aux concentrations en acide supérieures ou égales à 2M.

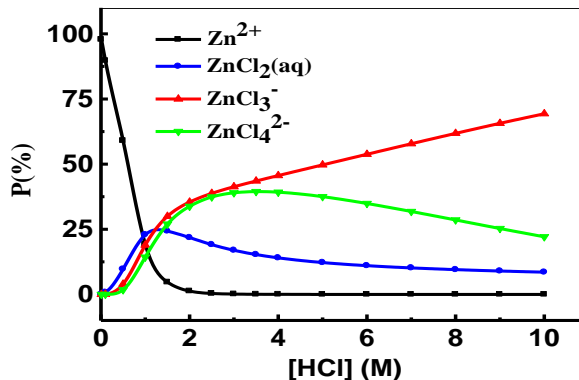


Fig.2. Pourcentage des espèces moléculaires du ZnCl₂ en solution dans l'acide chlorhydrique à différentes concentrations.
 0 < [HCl] ≤ 10M ; [ZnCl₂] = 10⁻³ M ; P : pourcentage de l'espèce

Dans ce qui suit, nous allons déterminer la valeur de x, qui représente le nombre de molécules de TOPO mises en jeu dans l'extraction du zinc. Cette valeur est déterminée à partir de la courbe représentant l'effet de la concentration en TOPO sur l'extraction du zinc.

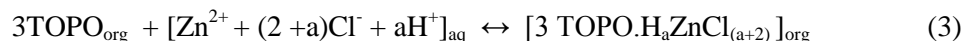
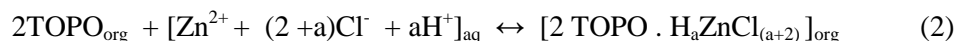
c-Effet de la concentration de l'extractant

La concentration du ZnCl₂ est prise égale à 10⁻³M, celle du TOPO est variée: 2.10⁻³, 5.10⁻³ et 10⁻²M. La concentration de l'acide chlorhydrique et le temps de contact sont fixés respectivement à 5M et 30mn. Q est défini par la relation : $Q = n_{ext}/n_{metal}$.

Les résultats obtenus montrent que les rendements d'extraction augmentent avec le rapport molaire Q, ils atteignent 84%. D'après la courbe (Figure 3), le rendement peut dépasser cette valeur en augmentant la concentration du TOPO.

De la Figure 4 qui donne la variation de Log du coefficient de distribution (E) en fonction du Log de la concentration en TOPO, la pente représente le nombre de ligands (nombre de molécules de TOPO mises en jeu dans l'extraction), sa valeur est 2,5.

L'expression des équilibres d'extraction du Zn(II) par le TOPO dans le milieu acide chlorhydrique aux concentrations variant 2 à 10 M, s'écrivent :



où « a » peut prendre la valeur de 1 et 2 selon le domaine de concentration du HCl.

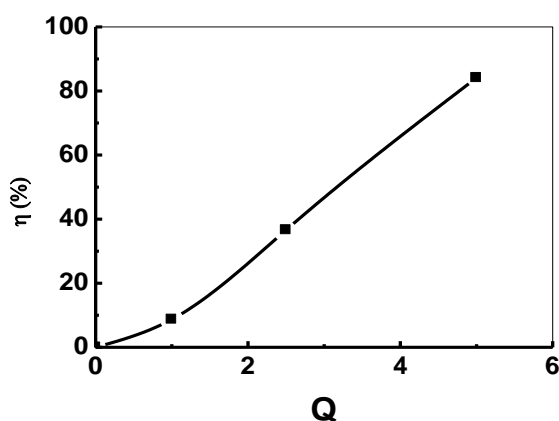


Fig. 3. Rendement d'extraction en fonction de Q
 $[\text{Zn}^{2+}] = 10^{-3}\text{M}$, $v/V=2$, $[\text{HCl}]=5\text{M}$, $t=30\text{mn}$, $T=23^\circ\text{C}$

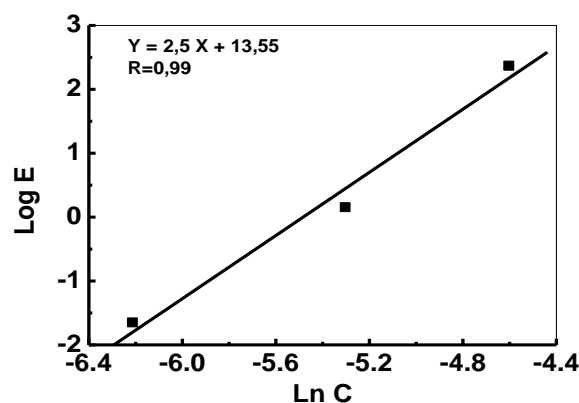
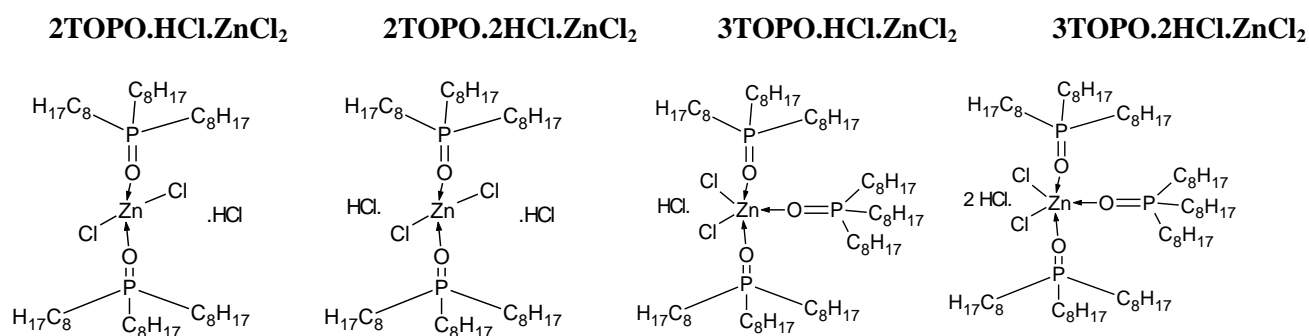


Fig. 4. Log E du Zn(II) en fonction de Log [TOPO]
 $[\text{Zn}^{2+}] = 10^{-3}\text{M}$, $v/V=2$, $[\text{HCl}]=5\text{M}$, $t=30\text{mn}$, $T=23^\circ\text{C}$

Ainsi les structures des complexes qui peuvent être formés dans le domaine de concentration du HCl considéré, peuvent être représentées comme suit :



d- Influence des anions liés au Fer, détermination des équilibres chimiques

Dans ce qui suit, nous allons présenter la figure donnant l'influence des anions dans le fer ferreux et ferrique. Les sels utilisés sont: FeCl_3 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (hydratés) et FeSO_4 (non hydraté). La concentration du métal dans l'acide chlorhydrique est de 10^{-3}M . La phase organique est constituée de l'extractant (TOPO) dissout à 10^{-2}M dans le solvant (cyclohexane). D'après les courbes de la figure5, on voit que pour les trois sels $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, FeCl_3 et $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, dont le degré d'oxydation du Fer est +3, l'influence de l'anion est pratiquement nul aux concentrations du HCl considérées. Par contre, une nette différence entre l'extraction du Fe(III) et celle du Fe(II) est observée.

e- Identification de l'espèce extraite

De même que pour Zn, nous avons déterminé les espèces existantes dans le milieu d'extraction du fer. Cette étude révèle trois types d'espèces extractibles dans le milieu d'acide chlorhydrique de concentrations comprises entre 0 et 15M; la concentration de chlorure ferrique étant égale à 10^{-3}M

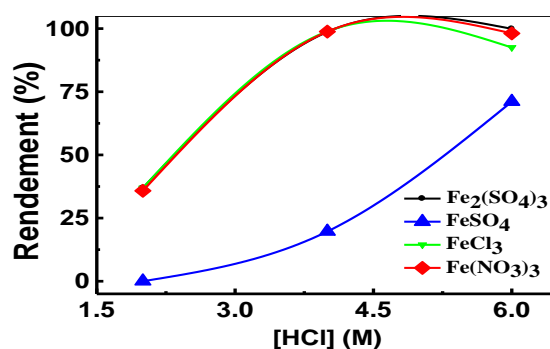


Fig. 5. Rendement d'extraction de $Fe_a(X)_b$ en fonction de $[HCl]$. $t = 35\text{mn}$; $T = 22\text{-}25^\circ\text{C}$; $v/V=1$; phase organique: $[TOPO] = 10^{-2}\text{ M}$; phase aqueuse: $[Fe^{3+}]$ & $[Fe^{2+}] = 10^{-3}\text{ M}$

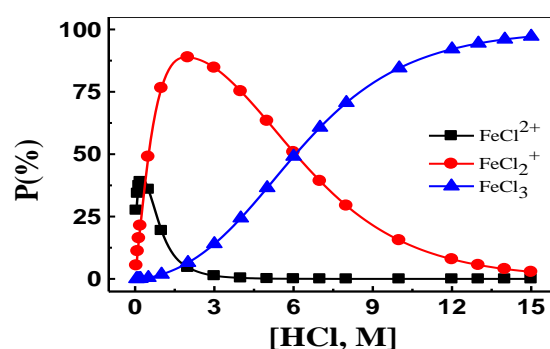
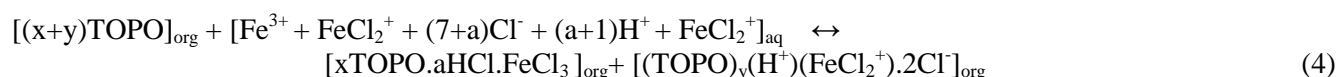


Fig. 6. Pourcentage des espèces moléculaires de $FeCl_3$ en fonction de la concentration de HCl

D'après la courbe, il y a trois domaines de concentrations du HCl à considérer. Aux concentrations inférieures à 1 M , deux espèces ($FeCl_2^{2+}$, $FeCl_2^+$) sont formées et se trouvent à des proportions plus ou moins importantes. Le pourcentage de l'ion moléculaire $FeCl_2^{2+}$ se situe entre $30 - 40\%$. Cette proportion décroît et s'annule au delà de la concentration en acide de $1,5\text{M}$. L'ion moléculaire $FeCl_2^+$ se trouve avec des proportions très importantes (90%), au domaine de concentrations en acide $1 - 6\text{M}$. Au delà de cette concentration, la prédominance revient à l'espèce $FeCl_3$ qui atteint les 100% aux concentrations très élevées $> 8\text{M}$.

De là, nous pouvons déterminer la forme des complexes dans chaque domaine. En effet, dans le domaine de concentration de $[HCl] < 1\text{ M}$, deux types de complexes peuvent se former. Le premier peut être de la forme: $(TOPO)_x(H^+)_2(FeCl_2^{2+})$ ou $(TOPO)_x(FeClH_2)^{4+}$ & $(TOPO)_x(H^+)(FeCl_2^+)$ ou $(TOPO)_x(FeCl_2H)^{2+}$. Le second complexe $(TOPO)_x(FeCl_3)$ est majoritaire au domaine de concentrations: $[HCl] > 6\text{ M}$, au vu de la figure 6 ; nous avons ainsi un maximum d'extraction du Fer.

Les équilibres d'extraction du fer par le TOPO, dans le milieu acide chlorhydrique, ont la forme:



L'équilibre 4 est prépondérant seulement dans le domaine des concentrations de $[HCl] > 6\text{ M}$.

Dans cet équilibre, il reste à déterminer le nombre de molécules de TOPO. A cet effet, la concentration de TOPO est variée et celle du métal est fixée. L'expérience est effectuée comme suit :

f- Effet de la concentration de l'extractant

La concentration du TOPO est prise de 0 ; $2 \cdot 10^{-3}\text{ M}$; $5 \cdot 10^{-3}\text{ M}$ et 10^{-2} M ; celle du $FeCl_3$ est fixée à 10^{-3} M . La concentration de l'acide chlorhydrique et le temps de contact sont fixés respectivement à 6M , 35mn .

Les résultats obtenus montrent que les rendements d'extraction augmentent avec le rapport molaire Q , ils ont atteint les $99,9\%$. Cela montre qu'en enrichissant la phase organique en extractant, on favorise la formation du complexe TOPO-Fe par déplacement vers la droite, de l'équilibre chimique de la réaction (4), où « x » est le nombre de molécules de TOPO qui solvotent le Fer et « a » le nombre de molécules d'acide extraites avec le Fer par le TOPO.

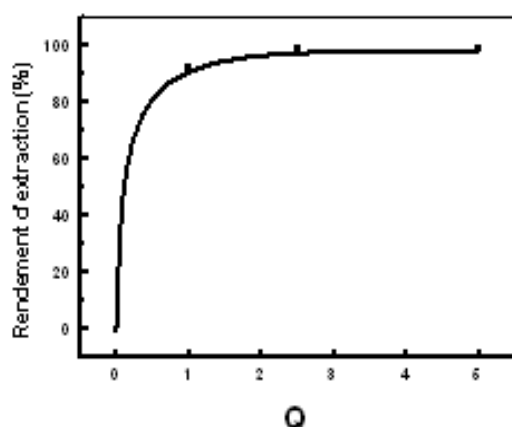


Fig. 7. Rendement d'extraction en fonction de Q
 T=23°C, [Fe³⁺]=10⁻³M, [HCl]=6M, t=35mn.

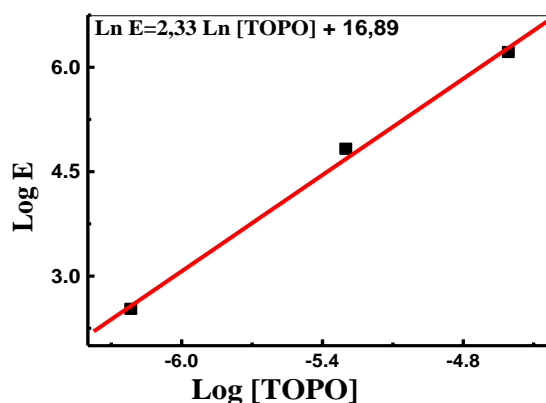


Fig. 8. Log de E en fonction de Log [TOPO]
 T=23°C, [Fe³⁺]=0.001M, [HCl]=6M, t=35mn.

La valeur de x est déterminée à partir du coefficient de distribution E, qui comme le rendement d'extraction, varie en fonction de la concentration de l'agent extractant.

La pente de la droite Log E en fonction de Log [TOPO] représente le nombre de ligand (x), qui est égal à 2 (Voir Figure 8).

L'expression de l'équilibre d'extraction du Fe(III) par le TOPO dans le milieu acide chlorhydrique aux domaines de concentrations variant 0 à 12M (faibles, moyennes et fortes concentrations), à température ambiante, aux temps de contact ≥ 35mn et aux rapports volumiques des phases ≥ 1, s'écrit :



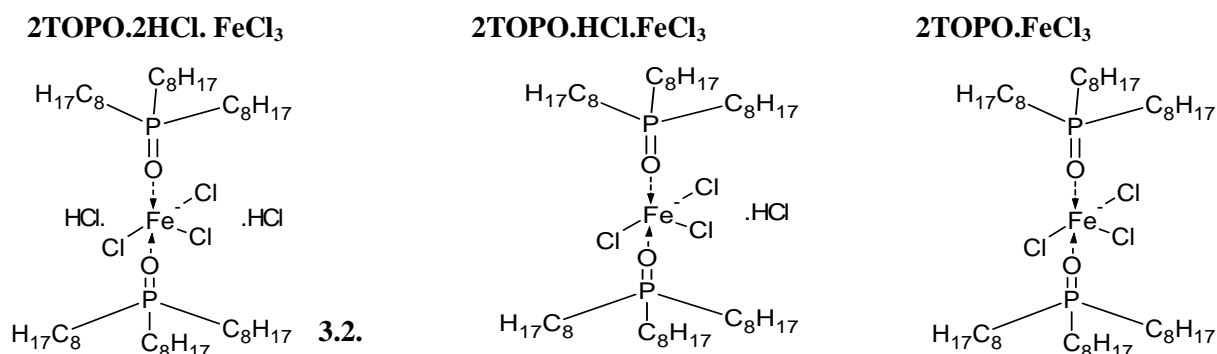
où « a » peut prendre la valeur de 0, 1 et 2 selon le domaine de concentration de HCl.

Cet équilibre d'après la figure 6, n'est prépondérant que pour des concentrations [HCl] > 6 M où l'espèce FeCl₃ est majoritaire et où la proportion du cation FeCl₂⁺ n'est pas négligeable.

Une étude similaire est effectuée par J.Saji and Co [14], où le fer et d'autres éléments sont extraits par le Cyanex (mélange de trialkylphosphine oxydes), montre l'effet de quelques paramètres sur l'extraction, tel que la concentration de l'acide HCl qui est variée de 0,4 à 2 M, le solvant utilisé étant le xylène.

Dans notre étude, nous avons pris un large domaine de concentration de HCl variant de 1 à 9 M, le solvant utilisé dans ce cas est le cyclohexane; nous avons pu déterminer la valeur de « a » dans chaque domaine de concentration de HCl.

Les complexes formés dans cette étude peuvent être écrits de la façon suivante, pour [HCl] > 6 M:



Extraction de l'Uranium par l'AHDADMDP

a- Effet de la nature du milieu sur l'extraction de l'uranium par l'AHDADMDP

Pour cette étude, le sel de nitrate d'uranium hexahydraté est dissout à 10⁻⁴ M dans différents acides (HCl, HNO₃, H₂SO₄ et H₃PO₄, leurs concentrations sont fixées à 6M) [15-17]. L'extractant (AHDADMDP) est dissout à 10⁻³ M dans le cyclohexane. Le temps est varié de 5 à 30 mn et le rapport volumique est pris égal à 1. D'après la Figure 9, on constate que le meilleur rendement est donné par l'acide chlorhydrique bien qu'il ne dépasse toujours pas 36 %. Donc l'acide choisi pour le reste du travail est l'acide chlorhydrique.

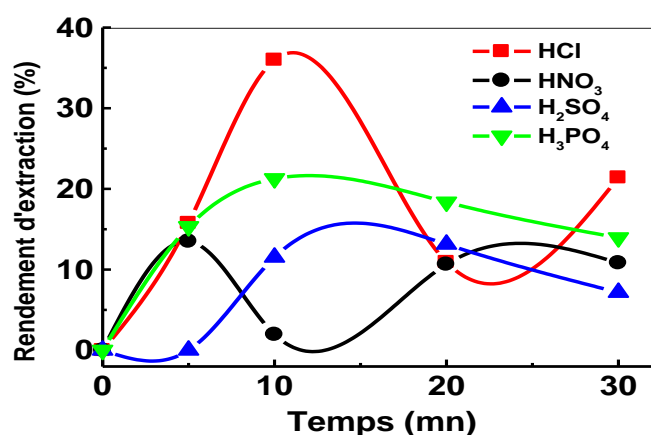


Fig.9. Rendement d'extraction de $UO_2(II)$ en fonction du temps dans différents milieux acides. $[UO_2^{2+}] = 10^{-4}M$, $[AHDADMDP] = 10^{-3}M$, $V_{aq}/V_{org} = 1$, $T = 25-27^\circ C$, $[milieu\ d'extraction\ acide] = 6M$

b- Etude de l'influence de la concentration de l'Uranium

A cet effet, différentes concentrations d'Uranium dans l'acide chlorhydrique à 6M, sont utilisées à savoir : 10^{-4} , 2.10^{-4} , 5.10^{-4} et $10^{-3}M$, la concentration de l'AHDADMDP est fixée à $10^{-3}M$ (les concentrations d'uranium choisies correspondent aux valeurs de $Q \leq 10$). Le temps d'agitation, le rapport volumique des phases et la concentration de l'acide, sont pris respectivement égal à 10mn, 1 et 6M.

Les figures 10 et 11, représentent respectivement le rendement d'extraction de UO_2^{2+} en fonction de la concentration de U et Log du coefficient de distribution en fonction de Log de la concentration de l'uranium.

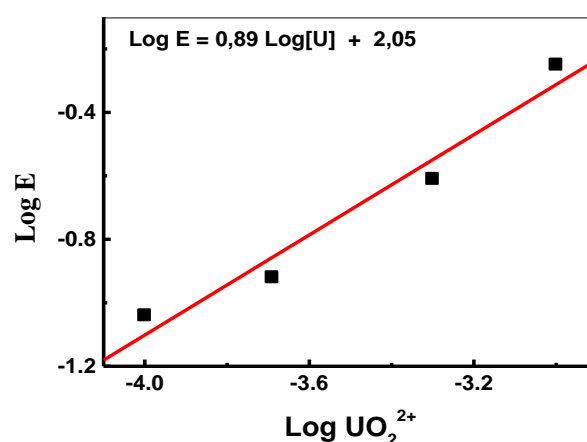
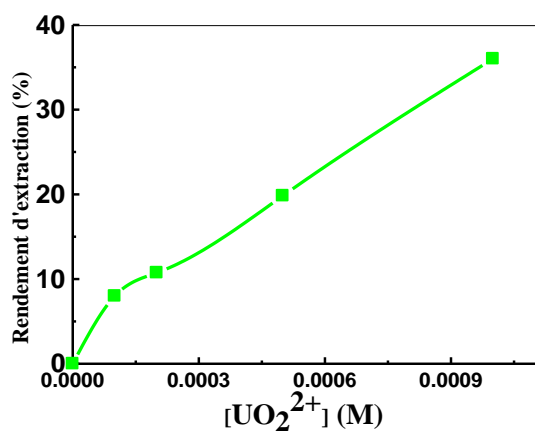


Fig.10. Rendement d'extraction en fonction de $[UO_2^{2+}]$
 $V_{aq}/V_{org} = 1$, $t = 10mn$, $[AHDADMDP] = 10^{-3}M$, $[HCl] = 6M$.

Fig.11. $Log\ E$ en fonction de $Log[UO_2^{2+}]$
 $V_{aq}/V_{org} = 1$, $t = 10mn$, $[AHDADMDP] = 10^{-3}M$, $[HCl] = 6M$.

D'après la Figure 10, l'AHDADMDP extrait l'Uranium, mais les rendements ne dépassent pas les 36%. L'allure de la courbe (Figure 11) est une droite de pente 0,89 proche de 1; on en déduit qu'une molécule d'uranium est complexée par échange de protons par l'AHDADMDP [18].

c- Etude de l'influence de la concentration de l'AHDADMDP [19]

L'uranium est extrait par l'acide hexadécylaminodiméthylènediphosphonique en faisant varier la concentration de l'extractant de 10^{-3} , 3.10^{-3} et $5.10^{-3}M$ et en gardant constante celle du métal ($[UO_2^{2+}] = 10^{-4}M$). Le sel $UO_2(NO_3)_2.6H_2O$ est dissout dans l'acide chlorhydrique à 6 M, le temps d'agitation est de 10mn, $V_{aq}/V_{org} = 1$ et $T = 23^\circ C$. D'après la Figure 12, qui représente le rendement d'extraction de $UO_2(II)$ par l'AHDADMDP en fonction de Q, on constate que le rendement diminue avec l'augmentation du rapport molaire extractant/métal. En effet, d'après l'équation $\{LogE = -2,03\ LogC - 6,35\}$ où la pente est négative (Figure 13), pour des valeurs de $Q > 10$, on constate qu'il y a deux molécules d'extractant qui se dégagent en libérant l'ion UO_2^{2+} extrait révélé par l'équation $\{logE = 0,89\ Log[UO_2^{2+}] + 2,05\}$ [18].

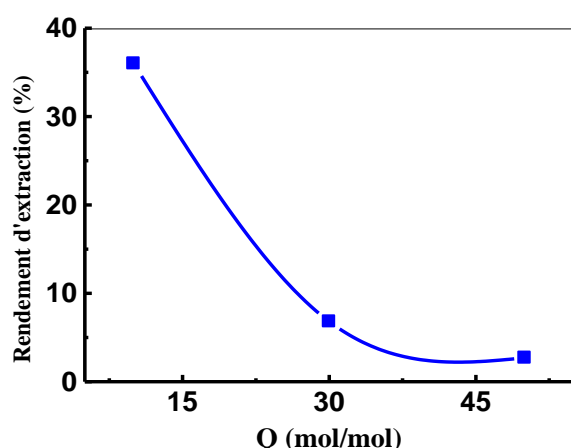


Fig.12. Rendement d'extraction en fonction du rapport molaire Q

$[UO_2(II)]=10^{-4}M$; $v/V=1$; $[HCl]=6M$; $t=30mn$; Q :

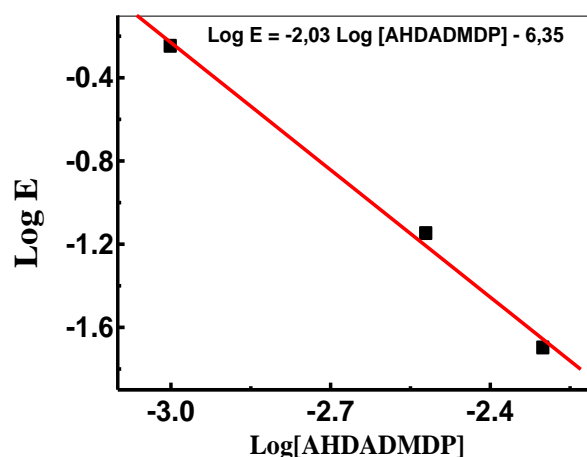


Fig.13. Log de E en fonction de Log de la concentration de l'AHDADMDP

d-Détermination de l'espèce ionique d'uranium extrait

De même que pour le zinc et le fer, les courbes représentent le pourcentage de l'espèce uranyl dans le milieu d'acide chlorhydrique à différentes concentrations, des plus faibles concentrations aux plus fortes (0 - 10M).

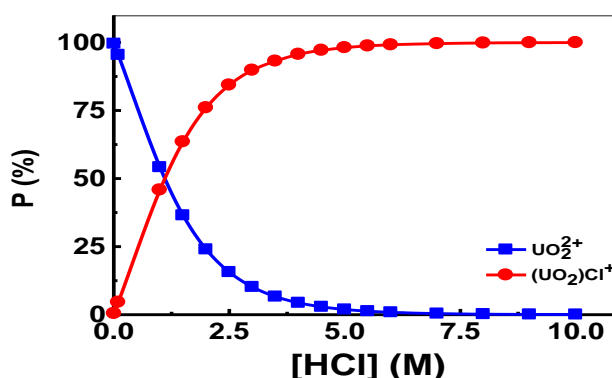
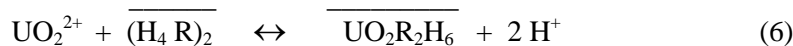
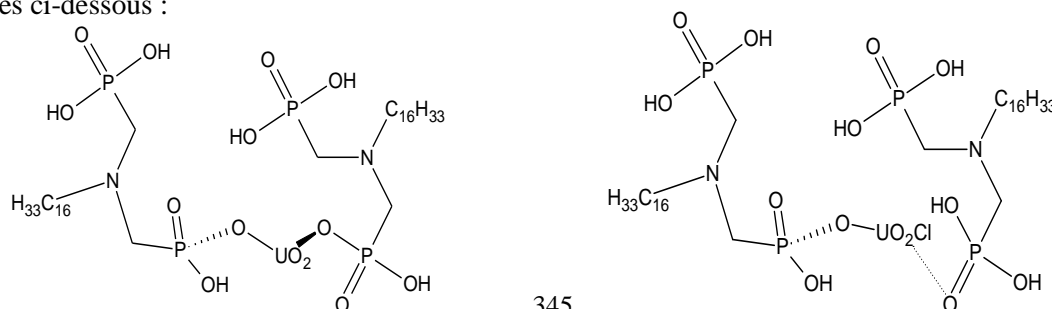


Fig.14. Pourcentage des espèces moléculaires de $UO_2(NO_3)_2$ en solution dans HCl à différentes concentrations

De la figure 14, les espèces existantes et susceptibles d'être complexées par l'AHDADMDP sont $(UO_2)Cl^+$ et UO_2^{2+} . Dans ce cas, les composés métalliques formés dans la phase organique sont de type $UO_2R_2H_6$ et $UO_2ClR_2H_7$. Deux équilibres sont admis dans la complexation de l'uranium par l'AHDADMDP dans le milieu neutre au milieu fortement acide en acide chlorhydrique, à savoir:



Les complexes d'uranium avec l'AHDADMDP dans le domaine de concentrations HCl de 0 à 10M, sont représentés ci-dessous :



3.3. Extraction de l'Uranium par le mélange d'extractant TOPO-AHDADMDP

Des essais d'extractions par le mélange synergique (TOPO-AHDADMDP) de UO_2^{2+} ont été effectués en faisant varier la concentration du TOPO de $1,25 \cdot 10^{-4}$ M jusqu'à 10^{-3} M et en gardant fixe celle de l'AHDADMDP à 10^{-4} M dans le cyclohexane.

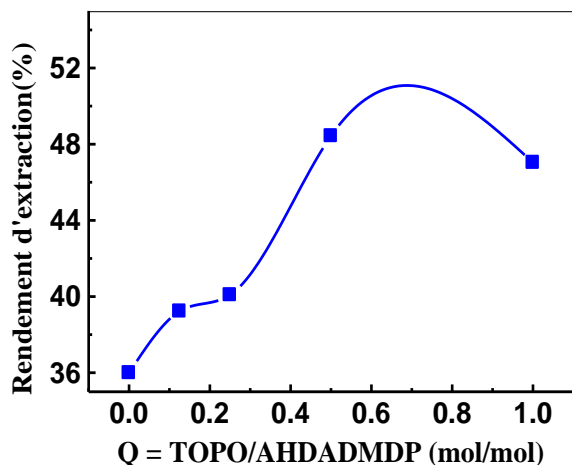


Fig.15. Rendement d'extraction en fonction de Q

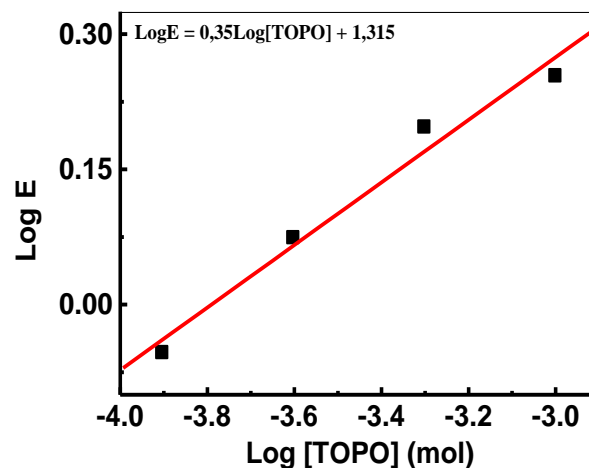
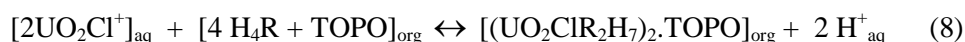


Fig.16. Log E en fonction de Log [TOPO]

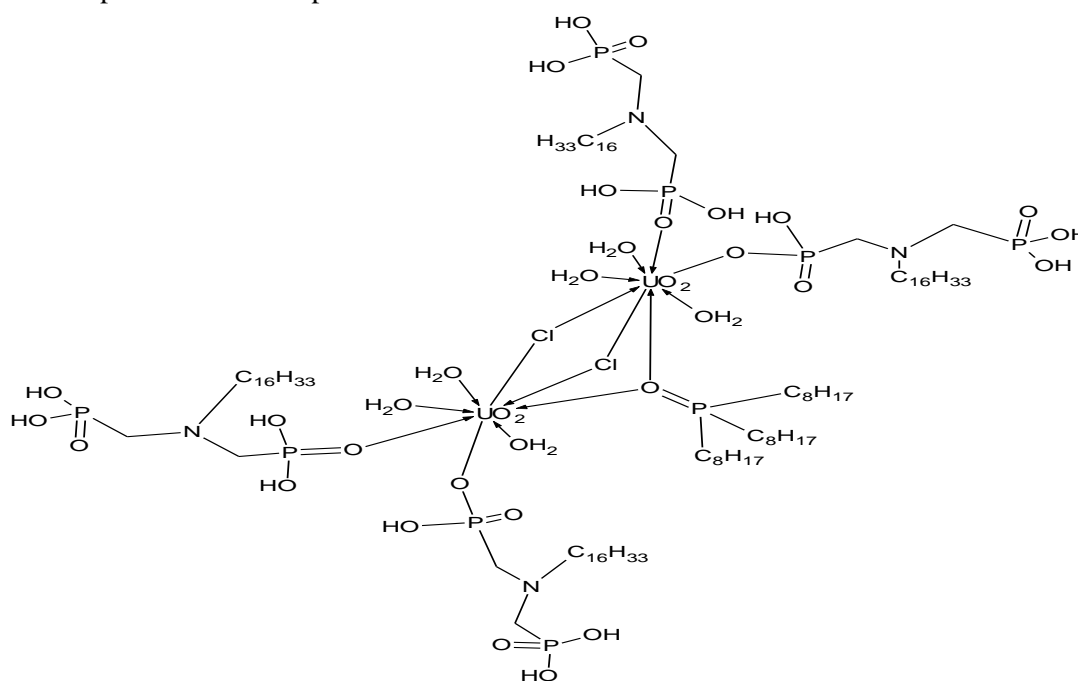
[AHDADMDP] = 10^{-3} M, $[UO_2(II)] = 10^{-4}$ M, $[HCl] = 6$ M, $t = 10$ mn et $v/V = 1$.

D'après la Figure 15, on constate un effet synergique positif [20,21] aux concentrations en TOPO entre $1,25 \cdot 10^{-4}$ M et $5,0 \cdot 10^{-4}$ M ; au-delà, un effet antagoniste est observé.

La courbe de la Figure 16, est tracée à partir de Log du coefficient de distribution de l'uranium extrait par le mélange TOPO-AHDADMDP en gardant constante la concentration de l'AHDADMDP à 10^{-3} M. D'après la courbe d'équation $\{ \text{Log } E = 0,35 \text{ Log } [\text{TOPO}] + 1,315 \}$, on constate qu'une molécule de TOPO est utilisée pour extraire deux molécules d'uranium. Par conséquent, d'après les résultats précédents, afin d'extraire deux molécules d'Uranium, une molécule de TOPO et quatre molécules d'AHDADMDP sont mises en jeu. Le complexe obtenu est de la forme $(UO_2CIR_2H_7)_2 \cdot TOPO$, selon le schéma réactionnel suivant :



Le schéma du complexe formé est représenté ci-dessous:



Conclusion

A partir d'expériences préliminaires, nous avons pu fixer les paramètres d'extraction des trois métaux (zinc, fer et uranium) extraits par les deux extractants (TOPO et AHDADMDP). Ces paramètres sont: le temps d'agitation, le rapport molaire extractant/métal, le rapport volumique des phases, la nature ainsi que la concentration du milieu d'extraction.

Les expériences effectuées dans le présent travail concernant l'extraction des trois métaux (zinc, fer et uranium), ont permis de déterminer les équilibres chimiques d'extraction des métaux considérés ainsi que les complexes formés entre l'espèce métallique et l'extractant, dans le milieu d'extraction d'acide chlorhydrique de concentration variant des plus faibles aux plus fortes (~10M).

Les complexes formés en phase organique après extraction concernant le zinc et le fer par le TOPO sont de la forme: $[2 \text{ TOPO.H}_a\text{ZnCl}_{(n+2)}]$ et $[3 \text{ TOPO.H}_a\text{ZnCl}_{(n+2)}]$ où « n » prend la valeur 1 ou 2, selon le domaine de concentration en acide chlorhydrique. Celui du fer est de la forme $[2 \text{ TOPO.H}_a\text{FeCl}_{(a+3)}]$.

La différence dans les équilibres, par rapport aux trois domaines de concentrations, réside dans la valeur de « a ». En effet pour le domaine des faibles et moyennes concentrations, « a » peut prendre la valeur de 1 et 2; aux fortes concentrations a = 0. Dans le sens de l'augmentation de la concentration en acide, on constate une diminution dans le nombre de molécules de ce dernier, liées au fer.

Les équilibres d'extraction de l'uranium par l'AHDADMDP conduisent à des complexes de formules $\text{UO}_2\text{R}_2\text{H}_6$ et $\text{UO}_2\text{ClR}_2\text{H}_7$. Par le mélange TOPO-AHDADMDP le complexe formé est de formule $\text{UO}_2\text{ClR}_2\text{H}_7)_2\cdot\text{TOPO}$.

Références

1. Baba, A.A., Folahan A. Adekola, F.A. *Hydrometallurgy* 109 (2011) 187.
2. Zhang, Y., Yu X., Li, X. *Hydrometallurgy* 109 (2011) 211.
3. Manhique, A.J., Focke, W.W., Madivate, C. *Hydrometallurgy* 109 (2011) 230.
4. Hartinger, L., Handbook of effluent treatment and recycling for the metal finishing industry. 2nd Edition. ISBN 0-904477-14-2. Finishing publications LTD., 1994.
5. Chagnes, A., Rager, M.N., Courtaud, B., Thiry, J., Cote, G. *Hydrometallurgy*, 104 (2010) 20.
6. Jafari Nejad, S.J., Abolghasemi, H., Moosavian, M. A., Maragheh, M. G. *Chem Eng Res Des*, 89 (2011) 827.
7. Kadous A., Meddour-Boukhobza L., Didi M.A., Villemin D. *Scientific Study & Research*. X (3) (2009) 213.
8. Belkhouche, N., Didi, M.A. *Hydrometallurgy* 103 (2010) 60.
9. Kadous, A., Didi, M.A., Villemin, D. *J Radioanal Nucl Ch*, 288 (2011) 553.
10. Abderrahim, O., Ferrah, N., Didi, M.A., Villemin, D. *J Radioanal Nucl Ch*, 290 (2011) 267.
11. Ferrah, N., Abderrahim, O., Didi, M.A., Villemin, D. *J Radioanal Nucl Ch*, 289 (2011) 721.
12. Bouhoun, M., Badjah Hadj Ahmed, A.Y., Attou, M., Elias, A., Didi, M.A. *J Appl Sc* 11 (2011) 284.
13. Wilko Verweij, Chemical Equilibria in Aquatic Systems, The Netherlands, (2004).
14. Saji, J., Prasada Rao, T., Iyer, C.S.P., Reddy, M. *Hydrometallurgy* 49 (1998) 289.
15. Kojima, I., Fkuta, J., Tanaka, M. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 31 (1969) 1815.
16. Rodehuser, L., Rubini, P.R., Bokolo, K., Laakel, N., Delpuech, J.J. *Solvent Extr Ion Exc*, 10 (1992) 559.
17. Girgin, S., Acarkan, N., Ali Sirkeci, A. *J Radioanal Nucl Ch*, 215 (2002) 263.
18. Didi, M. A., Kaid, M., Villemin, D. *Solvent Extr Ion Exc*, 26 (2) (2008) 113.
19. Singh, H., Mishra, S.L., Vijayalakshmi, R. *Hydrometallurgy* 73 (2004) 63.
20. Singh, H., Mishra S. L., Anita, M., Giriyaiker, A.B., Vijayalakshmi R., Kotekar, M.K. *Hydrometallurgy* 70 (2003) 197.
21. Singh, H., Vijayalakshmi, R., Mishra S.L. *Hydrometallurgy* 59 (2001) 69.

(2013) www.jmaterenvironsci.com