

SYNTHESE D'EXTRACTANTS ACIDES HEXADECYL- ET DECYL-AMINOIMETHYLENEDIPHOSPHONIQUES APPLICATION A L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE DE Ni (II)

Reçu le 21/11/2004 – Accepté le 15/06/2007

Résumé

La synthèse sous irradiation micro-ondes (temps d'irradiation = 40 minutes, Puissance d'irradiation = 240 Watts), la caractérisation et l'application de nouveaux agents extractants organophosphorés de type acides alkylaminobiméthylène diphosphoniques « R-N-[CH₂P(O)(OH)₂]₂ » ont fait l'objet de cette étude.

Les produits synthétisés sont respectivement l'acide hexadécylaminebiméthylène diphosphonique « CH₃(CH₂)₁₅ - N - (CH₂P(O)(OH)₂)₂ » « HABMP » et l'acide décylaminodiméthylène diphosphonique « (CH₃(CH₂)₉ - N - (CH₂P(O)(OH)₂)₂ » « DADMP ».

Après purification puis caractérisation des produits, nous avons réalisé divers tests d'extraction liquide - liquide de Ni (II) en milieu sulfaté. Le temps d'équilibre déterminé par étude cinétique a été fixé à 40 minutes. Les paramètres changeant tels la température (T = 20°C, 30°C et 50°C), le rapport du nombre de moles (n extractant / n métal) (Q =1 à 6) et le rapport des volumes (V_{aq} / V_{org})= 1, 2, 3 et 4 ont permis de maximiser le rendement d'extraction qui est de 46% avec le HABMP et de 44% pour le DADMP et ceci pour des extractions à un seul plateau.

Mots clés: Acide Alkylaminodiméthylènediphosphonique, Micro-ondes, irradiation, Extraction liquide - liquide, Nickel (II).

Abstract

The Synthesis under microwaves irradiation (irradiation time= 40 minutes, Power of irradiation = 240 Watts), characterization and application of new alkylaminodimethylenediphosphonic acids extracting agents of formula " R-N-[CH₂P(O)(OH)₂]₂", were the object of this study.

The synthesized products are the hexadecylaminodimethylene -diphosphonic acid of formula "CH₃(CH₂)₁₅-N - (CH₂P(O)(OH)₂)₂" "HABMP" and the decylaminodimethylene - diphosphonic acid of formula (CH₃(CH₂)₉ - N - (CH₂P(O)(OH)₂)₂ " DADMP ".

After purification and characterization of products, the tests of liquid-liquid extraction of Ni (II) in sulphate medium have been achieved. The balance time equal to 40 minutes was determined by kinetic study. The parameters such the temperature (T = 20°C, 30°C and 50°C), the ratio of moles numbers (n extractant / n metal) (Q =1 to 6) and the ratio of volumes (V_{aq} / V_{org} = 1, 2, 3 and 4), have maximized the extraction yield, 46% for the HABMP and 44% for the DADMP. These extractions were affected with only one plate.

Keywords: Alkylaminodimethylenediphosphonic acid, Micro-waves, irradiation, Liquid-liquid extraction, Ni(II).

ملخص

في هذا البحث تمت دراسة تحضير, تحت إشعاعات ميكروموجية, و تعيين مجموعة من المستخلصات العضوية بجدر فسفوري من فئة الأحماض الألكيلأمينوديميتلان ديفوسفونيك R-N-[CH₂P(O)(OH)₂]₂ و استعمالها في عمليات فصل و استرجاع هذه المركبات هي: حمض هكزديسيل أمين ديميتلان ديفوسفونيك (HABMP)CH₃(CH₂)₁₅N -[CH₂P(O)(OH)₂]₂ و حمض ديسيل أمين ديميتلان ديفوسفونيك (DADMP) CH₃(CH₂)₉N [CH₂P(O)(OH)₂]₂ بعد عملية التنقية تم التعيين للمركبين, تم إجراء عدة عمليات استخلاص سائل - سائل لعنصر النيكل (II) في وسط سلفاطي. الزمن الضروري للوصول إلي توازن تم إيجاده بدراسة سرعة الاستخلاص و حدد ب 40 دقيقة. دراسة العوامل المتغيرة كدرجة الحرارة, النسبة بين عدد مولات المستخلص و المعدن و النسبة بين حجمي المحلول المائي و العضوي سمحت لنا إيجاد الشروط المناسبة لجعل مردود الاستخلاص أعظمي (46) مع و مع و هذا في استخلاص من مرحلة واحدة.

الكلمات المفتاحية: حمض الألكيلأمينوديميتلان ديفوسفونيك, ميكروموجية, إشعاعات, استخلاص سائل - سائل, النيكل (II).

De nos jours, le traitement des effluents aqueux contenant des métaux lourds et l'extraction de métaux polluants contenus dans divers minerais, offrent un large champ d'applications scientifiques et technologiques.

Les composés organophosphorés sont d'excellents agents extractants des ions métalliques[1].

La recherche de nouveaux extractants pouvant former des complexes stables avec les espèces métalliques reste à l'ordre du jour afin d'améliorer les procédés existants[2]. L'utilisation de l'irradiation micro-ondes en synthèse organique se traduit par des réactions efficaces, propres, performantes en matière de coût et de protection de l'environnement, et à des temps très réduits [3-8].

La première étape de ce présent travail concerne la synthèse dans un four à micro-ondes de deux nouveaux extractants de type acides alkylaminodiméthylène-diphosphoniques.

La seconde étape concerne la réalisation de plusieurs tests d'extraction liquide-liquide de Ni(II) par nos produits synthétisés.

PROCEDURE EXPERIMENTALE

Réactifs utilisés

Ce sont l'hexadécylamine (98%, Chimika), l'acide phosphoreux (98%, Lancaster), le formaldéhyde et l'acétone (Aldrich), la décylamine (98%, Jansen), l'acide chlorhydrique et le sulfate de nickel heptahydraté (Merk), le chloroforme et l'heptane (Prolabo).

Synthèse

La synthèse des acides alkylaminodiméthylène-diphosphoniques s'effectue selon le mode opératoire suivant [9-11] :

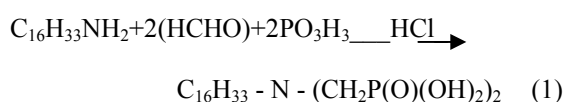
A 20 mmole (4,288g) du 1-Hexa- decylamine, on additionne 40mmole (3.28g) d'acide phosphoreux. Au mélange on ajoute H₂O : HCl (4 : 4) ml. La réaction dure 10 mn sous une puissance d'irradiation de 240W dans un four à micro-ondes.

La seconde étape consiste à rajouter 80 mmole (6ml) de formaldéhyde, puis on continue la réaction en fixant la température à 186°C durant 30 minutes.

On effectue plusieurs lavages à l'acétone suivis d'un rinçage à l'eau.

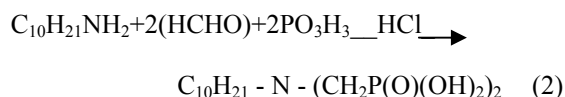
Le produit obtenu se présente sous forme de poudre blanche, sa température de fusion est supérieure à 280°C. Le rendement est de 85%.

Il est conservé dans un dessiccateur contenant du P₂O₅. La réaction est :



On procède de même avec la décylamine. Le produit obtenu se présente sous forme de poudre blanche, sa température de fusion se situe entre 218 et 220°C. Il est

conservé dans un dessiccateur contenant du P₂O₅. Le rendement est de 90%. La réaction est :



Les expériences ont été conduites à l'aide d'un appareil micro-ondes focalisés MES (micro- énergie système 2) muni d'une cavité TE.01 à 2450 MHz et équipé d'un générateur universel MES 73-800 (Synthwave 402 PROLABO).

La pH-métrie, utilisée pour le dosage des échantillons prélevés de nos produits de synthèses a lieu en diluant dans un mélange eau / acétone (5 ml / 15 ml) une masse déterminée, et de la doser par une solution de NaOH (5x10⁻⁴ M). Le pH-mètre est de modèle "CONSORT C831" muni d'une électrode combinée.

Les spectres IRTF ont été obtenus à partir d'échantillons dilués dans des pastilles de KBr, dans le domaine de fréquence de 4000 cm⁻¹ à 500cm⁻¹. L'appareil est de la marque Perkin Elmer 16 PC FT-IR.

Les spectres RMN du ¹H du ³¹P ont été enregistrés à 250MHz, avec un appareil Bruker A.C.250. Les échantillons ont été préparés dans le chloroforme deutéré.

Réalisation des extractions

On procède à l'extraction liquide- liquide dans un réacteur parfaitement agité durant le temps d'agitation nécessaire à l'équilibre entre une solution aqueuse qui contient l'ion métallique et une solution organique immiscible dans l'eau contenant l'agent extractant. Le mélange est ensuite transvasé puis laissé au repos dans une ampoule à décanter afin d'effectuer la séparation des deux phases.

Cinétique d'extraction

La cinétique d'extraction a été effectuée afin de déterminer le temps optimal nécessaire à l'extraction. Les tests d'extraction ont été réalisés à des temps différents (3mn, 10mn, 15mn, 30mn, 45mn, 60mn). Le volume de la phase organique est de 4ml pour l' extractant HABMP (8.98 g/l). V_{aq} = 16ml et [Ni²⁺]_i = 10⁻³ M.

Extractions du Nickel (II) par le « HABMP » et le « DADMP ».

Les paramètres d'extraction du Nickel (II) par le « HABMP » et le « DADMP » sont : le chloroforme comme solvant organique, T=20°C, V_{aq} / V_{org} =4, [Ni²⁺]_i = 10⁻³ M, Q=8, 4, 2 et 1.

Le rendement d'extraction (R%) est la fraction de la quantité de métal qui est passée dans un volume (V_{org}) sur la quantité de métal initialement présente dans un volume (V_{aq}).

$$R (\%) = (m_i - m_f) / m_i \cdot 100 \quad (1)$$

La relation entre le coefficient de distribution E et R est donnée comme suit:

$$E = R / (100 - R) \cdot V_{aq} / V_{org} \quad (2)$$

Etude conductimétrique

L'étude conductimétrique a été effectuée afin de suivre l'évolution de la complexation en milieu organique. On a utilisé un conductimètre de type "MC126 METTLER TOLEDO".

Les solutions utilisées sont aux concentrations suivantes: $[Ni^{2+}]_i = 10^{-3} M$, $[HABMP] = [DADMP] = 8.98 g/l$.

RESULTATS ET DISCUSSION

Les caractérisations de nos produits synthétisés sont reportées dans le tableau 1.

Le déplacement de $\nu_{P=O}$ de $1280 cm^{-1}$ à $1180 cm^{-1}$ indique l'existence de liaisons hydrogènes intramoléculaires $P=O \dots H-OP$. La bande apparaissant entre $1650-1520 cm^{-1}$ indique l'existence de la liaison $N..H$ intramoléculaire de $N|...>H-O-P$ [9].

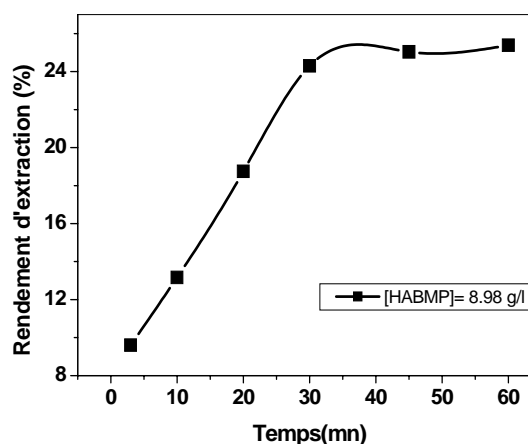
Cinétique d'extraction

Les résultats obtenus $R\% = f(\text{temps})$ sont donnés dans la figure 1. Le temps d'équilibre pour l'extraction de Ni(II) est de 40 minutes.

Tableau 1 : Caractérisation des acides « HABMP » et « DADMP »

Produits	HABMP	DADMP
pKa	4.35, 5.9 et 9.3	3.2, 3.57 et 8.15
1H RMN δ (ppm)	-CH ₃ ((0.85) t, 3H); -CH ₂ - (1.38) m, 26H); - β CH ₂ - (1.83) d, 2H); - α CH ₂ -N (3.06) d, 4H); N-CH ₂ -P (3.21) t, 2H); [P(O)(OH) ₂] ((4.89) d, 4H)	-CH ₃ ((0.85) t, 3H); -CH ₂ - (1.24) m, 14H); - β CH ₂ - (1.75) d, 2H); - α CH ₂ -N (3.4) t, 2H); N-CH ₂ -P (3.9) d, 4H); [P(O)(OH) ₂] ((4.1) d, 4H).
^{31}P RMN δ (ppm)	+ 6.08	+ 5.57
IRTF ν (cm ⁻¹)	3590-3100 (H ₂ O et -OH), 2928 (C-H antisymétrique), 2858 (C-H symétrique), 2750-2550 et 2380-2100 (P-OH), 1650-1520 (N-H), 1180 (P=O)	3700-3200 (H ₂ O et -OH), 2950 (C-H antisymétrique), 2850 (C-H symétrique), 2750-2550 et 2380-2100 (P-OH), 1650-1520 (N-H), 1180 (P=O)

d: doublet, t: triplet, m: multiple



Fi

g.1: Cinétique d'extraction du nickel (II), $V_{aq}/V_{org} = 4$

Extraction de Ni (II) par le " HABMP"

L'évolution du rendement d'extraction en fonction de Q ainsi que la variation de $\ln E$ en fonction de $\ln C_{ext}$ sont représentés dans les figures 2 et 3.

Au vu de la figure 2, le HABMP extrait le nickel (II) avec un bon rendement (46%) pour une extraction à un seul plateau. Une augmentation des rendements est observée lorsque la concentration en extractant est importante. Le rendement augmente avec Q croissant.

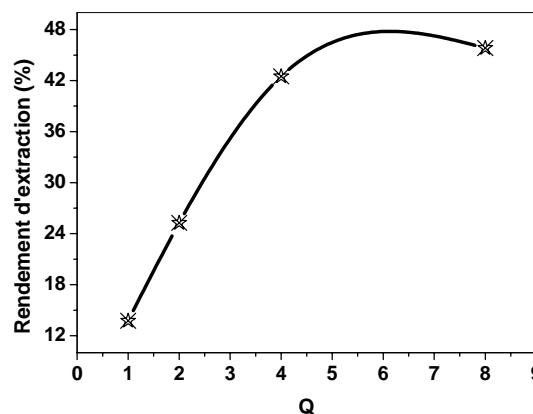


Fig. 2: Evolution de R (%) en fonction de Q. $[Ni^{2+}]_0 = 10^{-3} M$, $V_{aq}/V_{org} = 4$

La pente de la droite $\ln E = f(\ln C)$ est proche de deux (Figure 3).

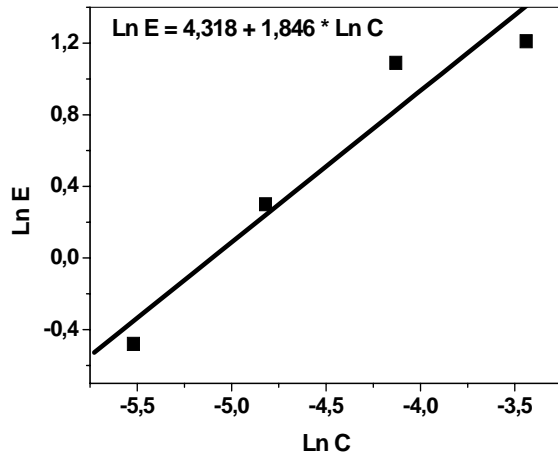
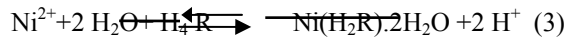


Fig.3:Variation Ln E en fonction de Ln(C).
 $V_{aq}/V_{org} = 4, t_{eq} = 40 \text{ mn.}$

L'acide HABMP comme la plupart des composés organophosphorés acides, évolue sous la forme monomère en milieu polaire tel que le chloroforme. L'équation d'équilibre est de la forme suivante:



Chaque cation Ni^{2+} est ainsi associé à une molécule de HABMP. Ce sont les deux premières acidités qui interviennent, correspondants aux pKa égaux à 4.35 et 5.9.

La structure du complexe se présente comme suit (schéma 1):

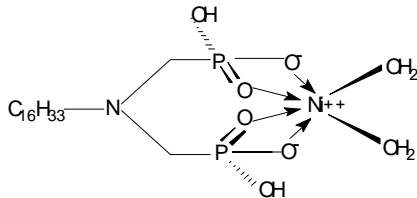


Schéma 1 : Structure du complexe HABMP-Ni(II). 2H₂O

Au vu de l'équilibre chimique précédent, nous constatons que l'extraction du nickel (II) est accompagnée d'une extraction d'eau. Dans le cas des acides alkylaminodiméthylènediphosphoniques, deux molécules d'eau sont liées directement à un atome de nickel. Cela est en accord avec les données de la littérature qui montrent que l'ion de nickel se trouve toujours, dans un milieu polaire, relié à deux molécules d'eau. L'étude UV-Visible nous a permis de confirmer la structure octaédrique des complexes de nickel (II) par l'apparition d'un pic intense à 394 nm [10].

Extraction de Ni (II) par le "DADMP"

L'évolution du rendement d'extraction en fonction de Q ainsi que la variation de Ln E en fonction de Ln C_{ext} sont représentés dans les figures 4 et 5.

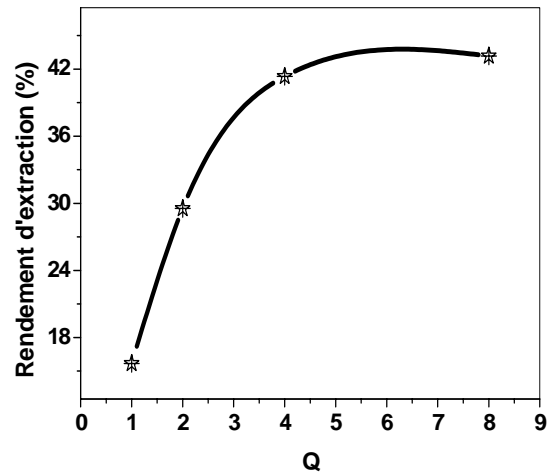


Fig. 4: Evolution de R% en fonction de Q. $[\text{Ni}^{2+}]_0 = 10^{-3} \text{ M. } V_{aq}/V_{org} = 4.$

Au vu de la figure 4, le DADMP extrait le nickel (II) avec un rendement qui atteint 44%, il est voisin de celui obtenu par l'acide HABMP (46%). La pente de la droite $\ln E = f(\ln C)$ est proche de 2.

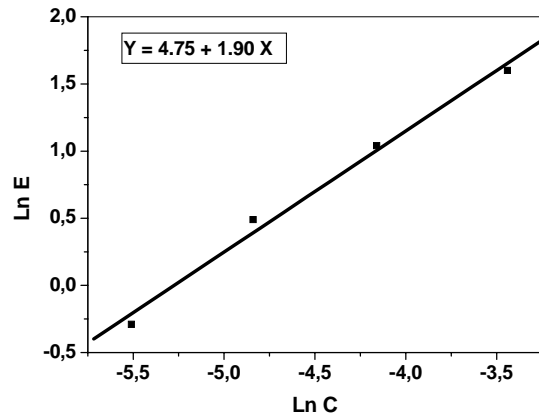
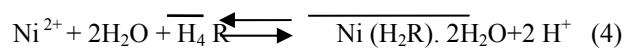


Fig. 5:Variation de Ln(E) en fonction Ln(C)

L'équation d'équilibre est sous la forme:



Chaque atome de Ni^{++} est ainsi associé à une molécule de DADMP, c'est donc les deux premières acidités correspondantes aux pKa (3.2 et 3.57) qui interviennent dans notre extraction.

La représentation du complexe DADMP-Ni(II) se présente comme suit (schéma 2):

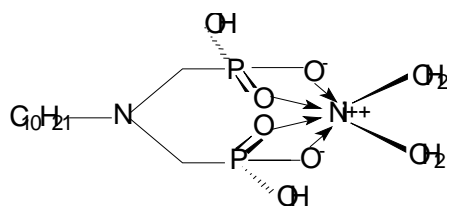


Schéma 2 : Structure du complexe DADMP-Ni(II). 2H₂O

Le rendement d'extraction du nickel (II) par l'acide HABMP atteint 46%, celui par le DADMP atteint 44%. Le rendement est en général élevé avec un diluant peu polaire, car il ne peut établir des liaisons extractant - diluant prépondérantes. De plus, selon le principe de Taube, l'extraction est plus performante avec un diluant peu polaire comme le chloroforme, car elle nécessite pour le passage en phase organique la formation d'une couche limite entre les deux phases d'assez faible énergie[11].

Le rendement d'extraction croît quand le rapport V_{aq} / V_{org} diminue[12], voir tableau 2.

Tableau 2 : Rendement en fonction V_{aq} / V_{org}

V _{aq} / V _{org}	1	2	3	4
R%(HABMP)	52.8	47.2	46.6	46
R%(DADMP)	51.4	46.3	44.5	44

Etude potentiométrique

La courbe 6 présente l'évolution des potentiels de la phase organique en fonction du volume de la solution de Nickel (10⁻³M) au cours de la complexation.

La présence d'un optimum avec la tendance de la courbe vers une droite asymptotique, indique la présence d'un complexe majoritaire. Le potentiel lors de la complexation par le HABMP atteint des valeurs plus importantes, ce qui signifie qu'il retient plus de nickel (II) que le DADMP.

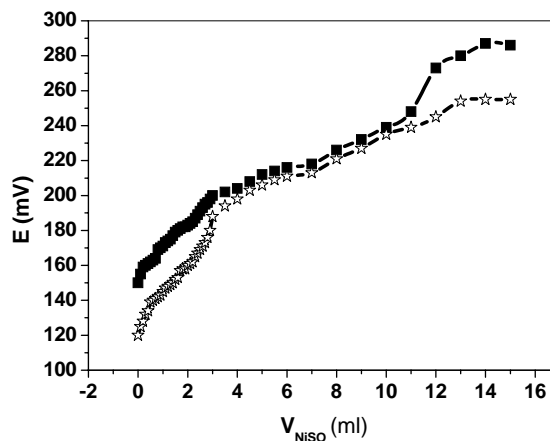


Fig. 6 : Variation du potentiel en fonction de V_{NiSO4} ajouté. [HABMP]=[DADMP]= 8.9 g/l.

Etude conductimétrique

L'étude conductimétrique de la complexation de Ni (II) a pour but de vérifier le nombre des complexes formés lors de l'extraction [13].

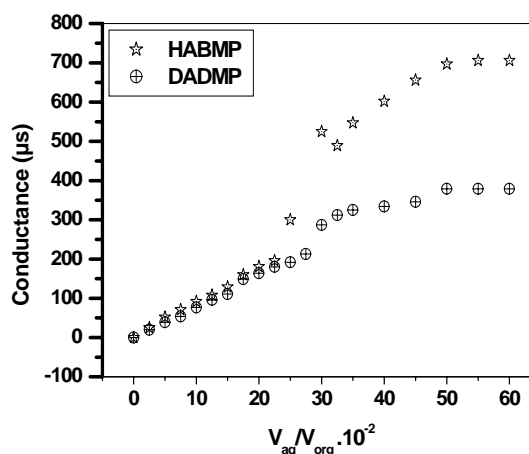


Fig. 7 : Variation de la conductance fonction de V_{aq} / V_{org}.

L'évolution des deux courbes montre la présence d'un seul optimum. On peut suggérer que nous avons un complexe majoritaire pour chacun des deux extractants.

CONCLUSIONS

Au terme de cette étude, on observe simplicité, rentabilité (85% et 90%) et rapidité de nos synthèses sous irradiations aux micro-ondes (la durée réaction n'a pas dépassé les 40 minutes).

Les rendements d'extractions augmentent avec l'augmentation de Q.

Les deux acides HABMP et DADMP présentent des pouvoirs extractants voisins 46% et 44% respectivement pour $V_{aq}/V_{org} = 4$.

Au vu des équilibres chimiques obtenus, nous constatons que l'extraction du nickel (II) est accompagnée d'une extraction d'eau, deux molécules d'eau restent liées à un cation Ni(II).

Les paramètres d'extraction optimales sont pour $V_{aq}/V_{org} = 4$: $Q = 8$, $T = 20^{\circ}\text{C}$ et $C_{\text{NiSO}_4} = 10^{-3}$ M.

Les études complexométrique et conductimétrique montrent la formation majoritaire d'un seul complexe pour chacun du HABMP et le DADMP avec Ni(II).

REFERENCES

[1] M.A.Didi & al., "Science et Technology des agents extractants organophosphorés", OPU, ISBN 9961.0.0757.3 ; 09-2004 ; 235pages.

[2] O. Abderrahim, M. A. Didi, B. Moreau and D. Villemin; A New Sorbent for Selective Separation of Metal: Polyethylenimine Methylene phosphonic Acid. Solvent Extraction and Ion Exchange, 24: 943-955, (2006).