

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

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



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

Mémoire présentée en vue de l'obtention
du diplôme de Master en : Génie des Procédés
Option : Génie de l'environnement

Effet de la force ionique du milieu chlorure sur l'extraction du cuivre(II) par D2EHPA.

Présentée par :
LAHOULI Radia

Devant le jury composé de :

Président : M^{me} Aidi Amel
Encadreur : M^{me} DJEBABRA Sihem
Examinatrice : M^{me} REHALI Hanane

Promotion Juin 2017.

Dédicace

Je dédie ce modeste travail :

*Aux deux êtres qui me sont les plus chères au monde, qui sont ma
raison d'être et de vivre;*

ma mère et mon père

Que Dieu les garde toujours auprès de moi.

Celui qui a sert me donner l'espoir et le courage nécessaire pendant

mon long

trajet d'étude

A mes très chères frères et sœurs

Ma famille

Mes amis et a toute mes connaissances

A tous mes collègues de l'Université de Biskra

Tous Sociétaires de département chimie industrielle.

RADIA LAHOULLI

Remerciements

**Nous tenons à dire que nous avons réussie à réaliser ce modeste travail grâce à
'Dieu'**

Qui nous à donner le pouvoir, la santé, la volonté et le courage d'être arrivé jusqu'au là.

Nous remercions en particulier notre encadreur

'M^{me} DJEBABRA Sihem'

**Qui nous a honoré par son encadrement, sa direction, son orientation, sa modestie, sa
patience, ses conseils et toutes ces remarques constructives pour le bon déroulement de
notre travail.**

**Mes remerciements vont également à tous les membres du jury pour l'honneur qu'ils
me font en acceptant de participer au jury,
En l'occurrence :**

M^{me} AIDI Amel

M^{me} RAHALI Hanene

**Par la même occasion, je remercie l'ensemble de laboratoire chimie industrielle :Ilyes,
Zoubida, Asma, et chef de labo : « M^{me} Naili Radia» pour leur
disponibilité son aide, leur gentillesse.**

Toutes mes chères amies de laboratoire.

A toute la promotion de Master 2 Génie de l'Environnement.

**Nous adressons aussi un grand merci à tous le personnel de département de chimie
industrielle.**

**Enfin, nous remercions tous ceux qui ont contribué de près
Ou de loin à la réalisation de ce travail**

RESUME

***TITRE* : Effet de la force ionique du milieu chlorure sur l'extraction de cuivre (II) par D2EHPA.**

RESUME

Ce travail porte sur l'étude de l'extraction du cuivre(II) dans le milieu chlorure par l'acide di-(2-éthylhexyl) phosphorique (D2EHPA) dans le chloroforme à 25°C.

La stoechiométrie de la réaction de complexations extraits à été déterminée par la méthode des pentes.

Les complexes organométalliques extraits dans la phase organique sont du type CuL_22HL dans le chloroforme a force ionique unitaire.

L'extraction du cuivre(II) dépend de la force ionique du milieu aqueux. D'où lorsque la force ionique du milieu aqueux chlorure augmente l'extraction du cuivre(II) augmente.

Mots clés : Extraction liquide-liquide, Cuivre(II), L'acide di-(2éthylehexyl) phosphorique, Effet de la force ionique.

TITLE : Effect of ionic strength of the chloride medium to the extraction of copper (II) with di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid.

ABSTRACT

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

The stoichiometry of the extracted species in the organic phase has been found to be $\text{CuL}_2\text{2HL}$ in chloroform with unit ionic strength.

The extraction of copper (II) depends on ionic strength from chloride aqueous medium.

Where the extraction of copper(II) in chloride medium increases with increasing ionic strength.

Key words : Liquid-liquid extraction, Copper (II), Di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid, Ionic strength effect.

العنوان: تأثير القوة الأيونية على استخلاص النحاس (II) من الوسط الكلوري باستعمال حمض ثنائي-2 إيثيل هيكسيل فوسفوريك.

ملخص

لقد قمنا في هذا العمل باستخلاص النحاس (II) بطريقة سائل-سائل من الوسط الكلوري باستعمال حمض ثنائي-2 إيثيل هيكسيل فوسفوريك (D2EHPA) .
المركب المستخلص في الكلوروفورم هو CuI_2HL .
استخراج النحاس الثنائي يعتمد على القوة الأيونية للوسط المائي حيث تزداد عملية استخراج النحاس الثنائي بزيادة القوة الأيونية للوسط الكلوري.

الكلمات المفتاحية: استخلاص سائل-سائل , النحاس(II) , حمض ثنائي-2 إيثيل هيكسيل فوسفوريك, تأثير القوة الأيونية .

SOMMAIRE

Liste des figures

Liste des tableaux

INTRODUCTION GENERALE 02

CHAPITRE I

GENERALITE SUR L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE DES METAUX

I.1.GENERALITE SUR L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE DES METAUX 04

I.1.1. Introduction 04

I.1.2. Principe d'extraction liquide-liquide 04

I.1.3. Cinétique d'extraction liquide-liquide 05

I.1.4. Les paramètres d'extraction 06

I.1.4.1. Coefficient de distribution 06

I.1.4.2. Rendement ou efficacité d'extraction 07

I.1.4.3. Facteur de séparation 07

I.1.5. Les différents types d'extraction liquide- liquide 07

I.1.5.1. Extraction par solvation 08

I.1.5.2. Extraction par échange de cations 09

I.1.5.3. Extraction par échange d'anion 09

I.1.5.4. Extraction par chélation 10

I.1.6. La synergie en extraction liquide-liquide 10

I.1.7. Paramètres qui influent sur l'extraction liquide-liquide 11

I.1.7.1. Miscibilité des phases 11

I.1.7.2. Effet de l'agitation 12

I.1.7.3. Effet de la force ionique 12

I.1.8. Caractéristiques et contraintes d'un système industriel 13

a) Extraction du soluté 13

b) Lavage 14

c) Récupération des composés de l'extrait 14

I.1.9. Propriétés du solvant et son rôle 15

I.1.10. Les extractants et leurs rôles 16

I.1.10.1. Aperçu sur les extractants organophosphorés 17

I.1.10.2. Classification 17

I.1.11. Applications de l'extraction liquide – liquide	19
I.1.12. Avantages et inconvénients de l'extraction liquide-liquide	20
I.1.12.1. Avantages	20
I.1.12.2. Inconvénients	20
I.2. RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUE SUR L'EXTRACTION DES METAUX PAR D2EHPA	21

CHAPITRE II

EFFET DE LA FORCE IONIQUE DE MILIEU CHLORURE SUR L'EXTRACTION DU CUIVRE(II) PAR D2EHPA

II.1. L'ACIDE DI (2-ETHYLHEXYL) PHOSPHORIQUE	23
II.1.1. Propriétés physico-chimiques	23
II.1.2. Purification du D2EHPA	25
a. Séparation par extraction liquide-liquide	25
b. Séparation par précipitation sélective	25
II.1.3. Comportement du D2EHPA dans les solvants	26
II.2. LE CUIVRE	27
II.2.1. Propriétés physico-chimiques du cuivre	28
II.3. PARTIE EXPERIMENTALE	29
II.3.1. Produits et solutions	29
II.3.2. Techniques et appareillages	29
II.3.3. La procédure analytique utilisé	30
II.4. DISCUSSION DES RESULTATS	31
II.4.1. Effet du pH et de la concentration de l'extractant	31
II.4.1.1. Effet du pH	31
II.4.1.2. Effet de la concentration de l'extractant	34
II.4.2. Effet de force ionique sur l'extraction de cuivre	35
CONCLUSION GENERALE	39
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE	41

LISTE DES FIGURES ET DES TABLEAUX

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE I

N	Titre	Page
I.1	Diagramme d'un procédé d'extraction liquide-liquide.	14

CHAPITRE II

N	Titre	Page
II.1	Formule semi-développée du D2EHPA.	24
II.2	Formule semi-développée du M2EHPA.	24
II.3	Structure dimérique du D2EHPA.	26
II.4	Symbole du cuivre.	27
II.5	PH-mètre de type HI 2210.	29
II.6	Spectrophotomètre visible PRIM SECOMAM RS-232.	30
II.7	Montage de la procédure de l'extraction.	31
II.8	Influence du pH sur le coefficient de distribution phase aqueuse: $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{NaCl}$ (I=1).	33
II.9	Influence de la concentration de D2EHPA sur le coefficient de distribution D phase aqueuse: $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{NaCl}$ (I=1).	34
II.10	Effet de la force ionique sur l'extraction de cuivre (II) par D2EHPA dans le chloroforme ; $[(\text{HL})_2]=0.02\text{M}$. Milieu chlorure.	36

LISTE DES TABLEAUX		
N°	Titre	Page
I.1	Principaux solvants utilisés en extraction liquide-liquide des cations métalliques.	16
I.2	Classification des extractants organophosphorés.	18
II.1	Propriétés physiques du D2EHPA.	23
II.2	Quelques propriétés physico-chimiques du cuivre.	28

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Un procédé majeur de séparation est appelé extraction liquide-liquide ou extraction par solvant. Cette technique qui a trouvé une grande évolution et une longue application ces dernières années dans le domaine de l'hydrométallurgie et de l'environnement [1].

L'extraction liquide liquide permet des applications industrielles importantes telles que la purification des solution concentrées, la séparation, la récupération, et la concentration d'élément métallique .Elle est d'une grande importance aussi bien pour la valorisation des éléments extraits que pour la protection de l'environnement [2].

Tout au long du développement de cette technique, différents types d'extractants organiques ont été utilisés. Il s'agit généralement de composés organiques dotés d'un fort pouvoir de coordination vis-à-vis des ions métalliques [3].

L'acide di-(2-ethylhexyl) phosphorique (D2EHPA) est un acide phosphorique commercialement utilisé. Il a été employé couramment dans l'extraction liquide-liquide pour la séparation et la purification des effluents liquides contenant les divers métaux [4].

Dans notre travail nous nous sommes intéressés a l'étude de la force ionique du milieu chlorure sur l'extraction du cuivre(II) par D2EHPA.

Le travail a été réalisé par l'introduction et la conclusion générale se divise en deux chapitres dont le premier chapitre, concerne la généralité sur l'extraction liquide-liquide des métaux et dans le deuxième chapitre, nous exposerons les résultats expérimentaux obtenus lors de l'étude de l'extraction du cuivre(II) en milieu chlorure par D2EHPA.

CHAPITRE I

**GENERALITE SUR L'EXTRACTION LIQUIDE-
LIQUIDE DES METAUX**

I.1. GENERALITE SUR L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE DES METAUX

I.1.1. Introduction

L'extraction liquide-liquide est un procédé physico-chimique de séparation qui a connu un grand développement en particulier dans les industries nucléaires, pharmaceutiques, pétrolières et pétrochimiques.

Elle est basée sur le principe de transfert de matière d'une ou plusieurs espèces métalliques dites « soluté » entre deux phases liquides non miscibles.

Le système comprend:

1- Une solution aqueuse de cations métalliques qui selon la nature et la composition de la phase aqueuse peuvent exister sous forme d'ions libre, de composés chargés ou de complexes neutres.

2- Une phase organique constituée par un extractant dissous dans un diluant.

Pour réaliser cette extraction liquide-liquide deux opérations distinctes doivent être effectuées :

- Le mélange intime de deux phases par brassage (agitation).
- La séparation des deux phases par décantation.

La durée de l'agitation est régie par la cinétique de transfert du soluté pour atteindre une concentration d'équilibre, tandis que la durée de décantation est conditionnée par le temps de séparation des deux phases non miscibles [1].

I.1.2. Principe d'extraction liquide-liquide

Le procédé de séparation des métaux par extraction liquide-liquide consiste une mise en contact d'un sel métallique se trouvant dans une phase aqueuse avec une phase organique non miscible à l'eau. Le sel métallique, ou l'un des ions qui le constituent se redistribue entre les deux phases liquides en présence. On assiste le plus souvent à un transfert sélectif et quantitatif d'une phase à l'autre. L'équilibre est atteint lorsque le potentiel chimique de l'espèce apparue est identique dans les deux phases [5].

Le principe de base de l'extraction liquide-liquide est fondé sur la distribution du soluté métallique M entre les deux phases aqueuses et organiques immiscibles. Durant ce transport, le potentiel chimique du soluté en phase organique s'accroît tandis que celui de la phase aqueuse diminue. A l'équilibre, les potentiels chimiques du soluté métallique M sont égaux dans les deux phases [1].

On peut donc écrire :

$$\mu_{\text{aqu}} = \mu_{\text{org}} \quad (1)$$

μ : Potentiel chimique.

org : Désigne les espèces chimiques dans la phase organique.

aqu : Désigne les espèces chimiques dans la phase aqueuse.

$$\mu_{\text{aqu}} = \mu_{\text{aqu}}^{\circ} + RT \ln \alpha_{\text{aqu}} \quad (2)$$

$$\mu_{\text{org}} = \mu_{\text{org}}^{\circ} + RT \ln \alpha_{\text{org}} \quad (3)$$

$$\frac{\alpha_{\text{org}}}{\alpha_{\text{aqu}}} = \exp \left[\frac{\Delta \mu^{\circ}}{RT} \right] = P \quad (4)$$

α : Activité chimique de M.

$\Delta \mu^{\circ}$: Enthalpie libre de transfert d'une mole de M d'une phase à l'autre.

T : Température en °C.

R : Constante des gaz parfaits.

P: Constante de partition [6].

I.1.3. Cinétique d'extraction liquide-liquide

Les connaissances fondamentales dans le domaine de la cinétique d'extraction liquide-liquide sont encore d'actualité. Le problème de la vitesse de passage des espèces au travers de l'influence L/L est parfois essentiel pour les ingénieurs en charge de la conception et de dimensionnement des réacteurs. Il est en principe nécessaire de connaître le mécanisme du processus d'extraction.

Deux types de système, celui qui fait intervenir deux solvants immiscibles S1 et S2, le soluté passant de l'un à l'autre par simple changement de solvation (cas A) ; et celui où le passage du soluté es assuré par l'intervention d'un extractant E, dissous dans la phase organique et formant une monocouche à l'interface, du fait de ces propriétés d'amphiphile (sur factif) (cas B).

Pour le cas A, on peut citer comme exemple l'extraction d'acides carboxyliques à une interface eau / liquide organique. Pour le cas B, celle de cation métallique tels que Ni(II), Co(II), Zn(II), Eu(III) par des extractants organophosphorés (TBP (Tributylphosphate), D2EHPA) [7].

I.1.4. Les paramètres d'extraction

I.1.4.1. Coefficient de distribution

Le coefficient de distribution (D) se définit comme un paramètre expérimental. Il exprime le rapport des teneurs (massiques ou molaires) d'un soluté entre les deux phases lorsque l'équilibre est réalisé ; à une température donnée.

Il est donné par la relation:

$$D = \frac{C_{M(org)}}{C_{M(aqu)}} \quad (5)$$

Où :

C_M : la concentration du métal M.

C_{org} : la concentration du M dans la phase organique.

C_{aqu} : la concentration du M dans la phase aqueuse.

Cette grandeur mesure l'affinité du soluté pour les deux phases et dépend généralement de nombreux facteurs: nature et concentration du soluté, température, pH et composition du solvant [8].

I.1.4.2. Rendement ou efficacité d'extraction

L'extraction liquide-liquide d'une espèce peut être exprimée par son efficacité ou le taux de cette espèce extraite en phase organique et s'exprime en pourcentage (%). Le rendement d'une extraction (R%) est la fraction de la quantité totale d'un élément, initialement dans un volume de solution aqueuse, qui est passée dans un volume de solution organique [2].

$$R = 100 \frac{C_{M(\text{org})} V_{\text{org}}}{[(C_{M(\text{org})} V_{\text{org}}) + (C_{M(\text{aq})} V_{\text{aq}})]} \quad (6)$$

$$\text{Où} \quad R = 100D / [D + (V_{\text{aq}} / V_{\text{org}})] \quad (7)$$

La relation entre D et R est la suivante:

$$D = R / (100 - R) \cdot \frac{V_{\text{aq}}}{V_{\text{org}}} \quad (8)$$

I.1.4.3. Facteur de séparation

Le facteur de séparation (α_{MN}) de deux éléments (M et N) est défini par le rapport des coefficients de distribution établis dans les mêmes conditions [8]:

$$\alpha_{MN} = \frac{D_M}{D_N} \quad (9)$$

I.1.5. Les différents types d'extraction liquide-liquide

Dans un système à 2 phases, aqueuse et organique, la distribution préférentielle d'un soluté minéral en faveur de la phase organique ne peut se faire que grâce à une interaction chimique forte entre solvant organique et soluté [5].

Selon les propriétés chimiques de l'extractant, son mode d'action et la nature des interactions entre le soluté et l'extractant, on distingue quatre types de phénomènes lors d'une extraction :

- Extraction par solvation : extractant neutre.
- Extraction par échange de cations : extractant acide.
- Extraction par échange d'anions : extractant basique.
- Extraction par chélation agent : chélatant [9].

Etant entendu que certains extractants appartenant à l'une de ces catégories peuvent, dans des conditions chimiques particulières, fonctionner exceptionnellement selon un processus propre à une autre catégorie [5].

I.1.5.1. Extraction par solvation

Un composé organique est dit solvant s'il possède un atome d'oxygène, de soufre, de phosphore ou d'azote susceptible d'engager un doublet électronique dans une liaison.

Les plus utilisés sont les éthers, les cétones, les alcools et les composés phosphorylés. Le mécanisme d'extraction s'écrit de la façon suivante :



Où :

Ex: le composé organique extractant.

M^{+m} : l'ion métallique à extraire.

X^{-} : l'anion qui lui est associé.

Le coefficient stoechiométrique 'n' peut être déterminé par une étude pratique de cette réaction [6].

Il est clair que tout accroissement de concentration de l'extractant E accroîtra le rendement de l'extraction. Un même effet favorable sera obtenu par addition en phase aqueuse de quantités complémentaires d'anions X^{-} introduits soit sous forme d'acide, soit sous forme de sel inextractible. Ce phénomène dit de " relargage ", largement utilisé à l'échelle industrielle, est plus marqué avec les sels avec les acides.

L'extraction par solvation est basée sur la puissance de solvation des complexes ou des molécules inorganiques, par l'oxygène contenu dans l'extractant organique. Une telle solvation augmente fortement la solubilité des espèces inorganiques dans la phase organique [5].

L'extractant agit par le biais de son pouvoir donneur, c'est une base de Lewis hydrophobe donnant lieu à des interactions de type accepteur-donneur avec les espèces métalliques neutres de la phase aqueuse. L'espèce extraite se trouve solvatée sous forme moléculaire électriquement neutre [9].

I.1.5.2. Extraction par échange de cations

Ce type d'extraction est réalisé au moyen d'extractants, sous forme d'acides organiques lipophiles, caractérisés par un groupement échangeur de proton (-COOH, -SO₃H, =NH₃, -SH, PO₃H₂, -NH₂,...) [7].

Cette extraction fait intervenir l'échange d'un ou de plusieurs protons entre l'extractant acide et un cation métallique présent dans la phase aqueuse.

L'extraction peut être décrite par l'équilibre général suivant [6]:



La constante d'un tel équilibre s'écrit alors :

$$\mathbf{K}_{\text{ex}} = \frac{[\mathbf{ML}_m]_{\text{org}} [\mathbf{H}^+]^m}{[\mathbf{M}^{+m}] [\mathbf{HL}]_{\text{org}}^m} \quad (12)$$

De même, le coefficient de distribution s'écrit :

$$\mathbf{D}_M = \frac{[\mathbf{ML}_m]_{\text{org}}}{[\mathbf{M}^{+m}]} \quad (13)$$

D'où la relation [7] :

$$\mathbf{LogD}_M = \mathbf{logK}_{\text{ex}} + m\mathbf{pH} + m\mathbf{log}[\mathbf{HL}]_{\text{org}} \quad (14)$$

I.1.5.3. Extraction par échange d'anion

Certains milieux aqueux complexent les cations métalliques en formant des espèces anioniques. Ce mode d'extraction intervient avec les extractants basiques, telles que les amines et les sels d'ammonium [8].

Certains milieux aqueux complexent les cations métalliques en formant des espèces anioniques. L'extraction peut être décrite par l'équilibre suivant :



Avec : $n > m$

Ces entités ne sont extraites qu'en présence d'un extractant possédant un anion pouvant être échangé contre l'anion métallique, soit:



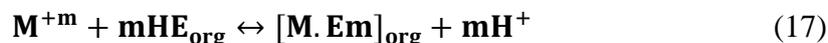
Les principaux extractants qui relèvent de ce mécanisme sont les cations ammonium et arsonium. Les plus utilisés restent les sels d'ammonium quaternaires et les amines tertiaires à longues chaînes carbonées.

I.1.5.4. Extraction par chélation

Dans ce cas, la molécule d'extractant fonctionne comme échangeur de cations et comme solvant. Il s'agit d'un composé comportant un groupement fonctionnel acide d'une part et un atome donneur de doublets électroniques d'autre part.

L'hydrogène acide est échangé avec le cation métallique ce qui neutralise ses charges; le groupement donneur solvate le cation et sature ses sites de coordination.

En général, si on est en présence d'un extractant acide ou chélate, on a le même Equilibre [1] :



I.1.6. La synergie en extraction liquide-liquide

Le mot « synergie » a été utilisé pour la première fois dans le domaine de l'extraction liquide-liquide par les chercheurs de l'Oak Ridge National Laboratory lorsqu'ils se sont aperçus qu'il était possible d'améliorer l'extraction de certains métaux en utilisant des combinaisons d'extractants [10].

L'utilisation de deux extractants à la fois dans la phase organique est intéressante dans le système d'extraction d'un métal. Il permet parfois d'augmenter considérablement les rendements.

Si on pose E_1 et E_2 respectivement, les coefficients de distribution d'un métal pour deux extractants Ex_1 et Ex_2 et si dans les mêmes conditions d'extraction, le mélange des deux extractants produit une extraction de coefficient de distribution E_{1+2} supérieur à « E_1+E_2 », on dit qu'il y a un phénomène de synergie.

Ce phénomène de synergie est lié à l'apparition d'un complexe, comprenant l'espèce métallique et des molécules des deux extractants.

Selon la classification de HEALY, basée sur la nature des deux extractants, Nous distinguons six types de systèmes synergiques :

1. Extractant échangeur de cations / Extractant neutre.
2. Extractant échangeur de cations / Extractant échangeur d'anion.
3. Extractant échangeur d'anions / Extractant solvant.
4. Deux extractants échangeurs de cations.
5. Deux extractants échangeurs d'anions.
6. Deux extractants solvants [11].

I.1.7. Paramètres qui influent sur l'extraction liquide-liquide

I.1.7.1. Miscibilité des phases

La littérature nous fournit un certain nombre de données relatives au domaine de miscibilité des mélanges binaires, ternaires et quaternaires mais celle-ci sont souvent fragmentaires et donc insuffisante face à un problème concret.

Dans le domaine de l'hydrométallurgie, la phase d'alimentation est toujours aqueuse tandis que le solvant d'extraction est toujours de nature organique.

Pour des raisons économiques, il n'est pratiquement jamais permis de modifier la phase aqueuse ; par suite le travail des chimistes est essentiellement axé sur la formulation de la phase organique. Des nombreux diluants organiques sont peu solubles dans l'eau et inversement l'eau y est peu soluble, et peuvent donc être utilisés comme constituants de base d'un solvant d'extraction.

I.1.7.2. Effet de l'agitation

L'extraction liquide-liquide est réalisée par le contact intime du solvant avec la solution dans des appareils destinés à mélanger les deux phases (ampoules, colonnes, mélangeur). La séparation des phases s'obtient par décantation gravimétrique ou centrifuge.

Le passage du soluté dans le solvant aboutit théoriquement à un équilibre dans la composition des phases. L'obtention de cet équilibre est liée à la vitesse de diffusion du soluté d'une phase à l'autre.

L'agitation du milieu a pour effet d'augmenter la surface de contact entre les phases et de favoriser la diffusion du soluté au sein de chaque phase.

La séparation ou décantation comprend la coalescence des fines gouttelettes de la phase dispersée en grosses gouttes : le regroupement de ces gouttes et leur rassemblement en une phase continue distincte de l'autre. Les émulsions stables, c'est-à-dire qui ne présentent pas de phénomène de coalescence sont à proscrire.

La décantation sera d'autant plus rapide que l'on utilisera des liquides ayant des tensions superficielles élevées. Ne donnant pas des gouttes trop petites (ordre du mm), dans une phase continue de faible viscosité. Des masses volumiques suffisamment éloignées favorisent l'opération.

I.1.7.3. Effet de la force ionique

Des études systématiques ont montré que lorsqu'on ajoute un électrolyte à un système. À l'équilibre, l'effet observé est indépendant de la nature chimique de l'électrolyte mais dépend d'une propriété de la solution appelée la force ionique.

Cette quantité est définie comme suit :

$$\mu = \frac{1}{2}([A]Z_A^2 + [B]Z_B^2 + [C]Z_C^2) + \dots \quad (18)$$

$[A]+[B]+[C]$,...représentent les concentrations molaires des divers ions A,B,C... et Z_A, Z_B, Z_C ,...sont leurs charges et μ : la force ionique.

Sole et coll. ont étudié l'effet de la force ionique par ajout de sulfate de sodium dans la phase aqueuse. Pour le Cyanex 272, une augmentation de 1.0 mol.L⁻¹ Na₂SO₄ déplace le pH d'extraction d'une unité de pH basiques.

De plus, l'ion sodium est connu pour être extrait dans la phase organique et y exister sous forme des paires d'ions, qui vont alors former des agregats avec l'extractant.

Bauer et coll. ont démontré l'existence en phase organique des espèces Na^+L^- (HL), $\text{Na}^+ \text{A}^-$ et $(\text{Na}^+ \text{L}^-)$. De plus, ils ont montré que lorsque la concentration du sodium est supérieure à celle de l'extractant, l'espèce prédominante en phase organique est (NaL) et la concentration de dimère acide $(\text{HL})_2$ est négligeable [2].

I.1.8. Caractéristiques et contraintes d'un système industriel

L'extraction liquide-liquide assure généralement au moins l'une des trois fonctions suivantes :

- ✓ Séparation en deux groupes des solutés initialement présents dans un mélange Complexe.
- ✓ Concentration d'un soluté particulier.
- ✓ Purification poussée d'un composé chimique donné.

Industriellement, selon l'application envisagée, l'une de ces trois fonctions est déterminante. La mise en œuvre généralement la plus économique à l'échelle industrielle consiste à réaliser une extraction méthodique à contre-courant selon le schéma de principe de la Figure (I.1); chacune des étapes comprenant plusieurs étages théoriques, et chacun des flux circulant en continu. Les étapes principales d'un système typique d'extraction sont les suivantes:

a) Extraction du soluté contenu dans la phase d'alimentation à l'aide d'un solvant approprié. En hydrométallurgie, la phase d'alimentation est systématiquement une solution aqueuse tandis que le solvant d'extraction est de nature organique. Par contre, en pétrochimie, la phase d'alimentation et le solvant d'extraction sont généralement tous les deux de nature organique.

Enfin, dans le domaine des biotechnologies, on met souvent en œuvre deux phases de nature essentiellement aqueuse.

b) **Lavage** du solvant chargé de soluté. Cette opération permet de désextraire sélectivement certaines impuretés partiellement extractibles et donc d'améliorer la sélectivité du procédé.

c) **Récupération des composés de l'extrait** (solvant et soluté purs). En hydrométallurgie, cette opération est souvent réalisée par une nouvelle extraction liquide-liquide, avec une solution aqueuse contenant un réactif chimique permettant la désextraction du soluté et le recyclage du solvant avec l'extractant. Le soluté, de nouveau présent dans une phase aqueuse, est finalement récupéré par précipitation chimique ou électrodéposition. En chimie organique, le solvant est le plus souvent séparé par distillation ou évaporation.

Ce solvant régénéré est recyclé vers l'extraction, mais transite au préalable par une unité de reconditionnement qui le ramène aux spécifications physico-chimiques optimales avant la réutilisation.

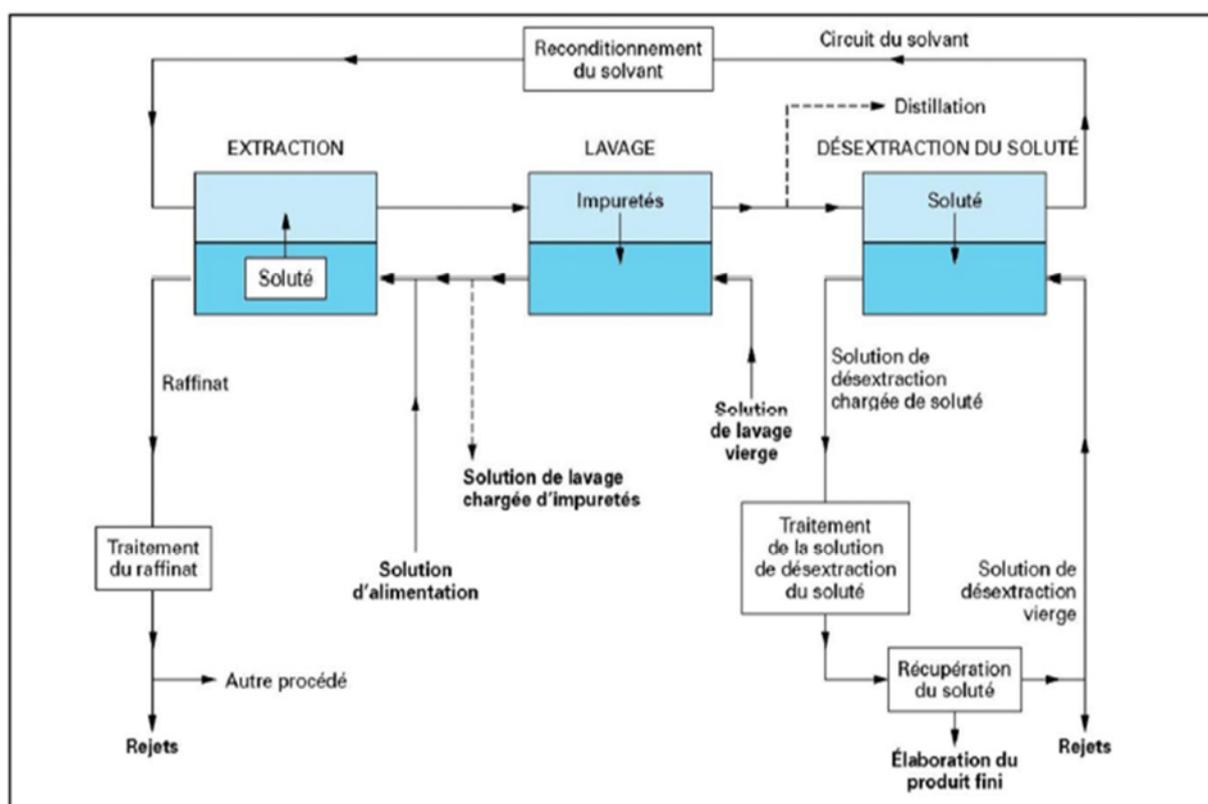


Figure I.1 : Diagramme d'un procédé d'extraction liquide-liquide [8].

I.1.9. Propriétés du solvant et son rôle

Les solvants, appelés aussi diluants, s'utilisent pour solubiliser les extractants, dont il devient alors possible d'ajuster la concentration.

Les solvants ainsi choisis doivent être dotés d'une haute inertie chimique, peu inflammables et de propriétés physiques favorables à l'écoulement des liquides et à la décantation des émulsions.

Parmi les caractéristiques physico-chimiques souhaitées dans un solvant et qui permettent la formation d'une phase organique continue, non miscible à la phase aqueuse, on cite :

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

La structure du solvant organique utilisé joue par ailleurs un rôle crucial et affecte grandement son pouvoir solvatant vis-à-vis de l'extractant et des complexes extraits. Elle influence de même le coefficient de distribution K_d , qui augmente pour les solvants organiques ayant le plus de groupements méthylène, le moins d'hétéroatomes (*O*, *N* ...) et qui sont linéaires et saturés.

Le tableau cité ci-dessous, fournit les différents solvants les plus couramment utilisés tels, les hydrocarbures aliphatiques, aromatiques ou les hydrocarbures chlorés.

Notons enfin que le choix du solvant peut aussi être régi par d'autres critères, d'ordre économique.

Tableau I.1 : Principaux solvants utilisés en extraction liquide-liquide des cations métalliques [12].

Solvant	Moment dipolaire, μ (D)	Constant diélectrique, ϵ (25°C)
Cyclohexane	0	2.02
n-Hexane	0.09	1.88
n-Dodecane	0	2.00
Benzène	0	2.27
Toluène	0.31	2.38
Dichlorométhane	1.14	8.93
Chloroforme	1.15	4.89
Tétrachlorure de carbone	0	2.24
1-Butanol	1.75	17.51
1-Octanol	1.76	10.34
Methyl isobutyl ketone	2.7	13.11

I.1.10. Les extractants et leur rôle

L'extractant possède le pouvoir de former avec le soluté métallique de la phase aqueuse un composé organométallique soluble dans la phase organique.

Les critères que doit vérifier l'utilisation d'un bon extractant sont qu'il est :

- Relativement pas cher.
- Présente une faible solubilité dans la phase aqueuse.
- Ne forme pas d'émulsions stables lors du mélange avec la phase aqueuse.
- Présente une grande stabilité surtout lors d'un recyclage en continu.
- Dispose d'une grande capacité de chargement du métal.
- Sa purification est facile après l'extraction.
- Se caractérise par une grande solubilité dans les diluants aliphatiques et aromatiques.

Ce produit inflammable, non volatil et non toxique, est dissous ou dilué dans un hydrocarbure de haute inertie chimique. Ses propriétés physiques sont favorables à l'écoulement des liquides et à la décantation.

Suivant la nature chimique de l'extractant et la composition de la phase aqueuse; les phénomènes d'extractions peuvent être classés en quatre catégories essentielles:

- ✓ Echange d'anions: extractant basique.
- ✓ Echange de cations: extractant acide.
- ✓ Solvatation: extractant neutre.
- ✓ Chélation: agent chélatant.

Toutefois une cinquième catégorie existe, mais elle est peu utilisée dite « extraction par substitution ».

I.1.10.1. Aperçu sur les extractans organophosphorés

Les organophosphorés sont les extractants sélectifs de métaux à l'échelle industrielle qui connaissent aujourd'hui un développement spectaculaire. Ils sont caractérisés par un centre actif formé d'un atome de phosphore entouré soit par un atome d'oxygène et/ou par des groupements organiques ramifiés par des groupes alkyles. Ils agissent par échange cationique (cas des extractants acides), possèdent de très intéressantes propriétés physiques et chimiques et une grande stabilité thermique.

I.1.10.2. Classification

Dans la famille des composés organophosphorés, une catégorie très importante porte le nom d'extractants organophosphorés, utilisés dans de multiples applications industrielles comme l'extraction des métaux lourds, l'enrichissement de l'uranium, etc [1].

Ils sont classés en famille, comme rapporté dans le tableau I.2 [11].

Tableau I.2 : Classification des extractants organophosphorés.

Classe	Nom chimique	Abréviation	Utilisation
A) <u>Extractants solvatants</u>	Tributylphosphate	TBP	U, Zn/HF, Fe, Terre rare
1-Ester phosphorique	Di-butyl butyl phosphonate	DBBP	Thallium
2-Ester phosphonique			
B) <u>Extractants acides</u>	-acide di-(2-ethyl hexyl phosphorique)	D2EHPA	Uranium avec H ₃ PO ₄
1-Acides phosphoriques	-Acide di-p-octyl phenyl phosphorique	O.P.P.A	Uranium avec H ₃ PO ₄
	-Acide mono-2-ethyl hexyl phosphorique	M2EHPA	
2-Acides phosphoniques	-Acide 2-ethyl hexyl phosphonique	PC-88A	Co/Ni, Zn, Be, Cu, In, Ge Terre rare, V
	mono-2-ethyl hexyl ester phosphonique	SME418(RD577)	Co/Ni, Terre rare, Zn, Ag, Ge, Mo, Nb, Ti
	-Acide dodécylhydroxydi phosphonique	DHDPA	
	-Acide diaminododecyl-tetraméthyl tétra phosphonique	DADTMTPA	Mn, Cu, Zn
3-Acides phosphiniques	-Acide di-2,4 ,4 trimethyl penthyl phosphinique	Cyanex	Co/Ni, Terre rare
	-Acide di-ethyl hexyl phosphinique	P-229	

I.1.11. Applications de l'extraction liquide – liquide

L'extraction liquide – liquide a plusieurs applications telles que :

- La séparation des composés à températures d'ébullition voisines (séparation de certains hydrocarbures aromatiques et aliphatiques).
- La séparation des azéotropes tel que l'eau avec les acides minéraux.
- La séparation de composés thermo sensibles ou instables (obtention des antibiotiques).
- La concentration et la purification des solutions diluées, opérations souvent plus économiques que la distillation (cas des solutions diluées de sels métalliques tels que cuivre, uranium, vanadium).
- La séparation d'éléments ayant des propriétés chimiques voisines (séparation uranium-vanadium et hafnium-zirconium).
- L'obtention de produits de haute pureté (sels d'uranium de pureté nucléaire, sels de terres rares destinés à l'industrie optique ou électronique) [8].

En plus des applications industrielles, elle peut être aussi appliquée à divers domaines.

Dans le domaine de traitement des effluents industriels pour l'extraction des métaux toxiques tels que:

- La récupération du chrome(VI) à partir des solutions acides par le TPP et par l'Alamine 336.
- L'extraction de Cr(VI), de Mo(V) et de W(VI) contenant dans une solution d'acide sulfurique par une amine primaire.
- L'extraction de Hg(II) à partir d'une solution d'acide chlorhydrique par Methyltrioctylammonium chloride (l'Aliquat 336).
- L'extraction de Zn(II), de Cd(II) et de Cr(III) à partir de solutions d'acide phosphorique par le TBP (Tributylphosphate).
- Industrie chimique, récupération des esters en utilisant l'alcool d'estérification comme agent d'extraction [13].

I.1.12. Avantages et inconvénients de l'extraction liquide-liquide

I.1.12.1. Avantages

- ✓ **Grande capacité** de production pour une consommation d'énergie réduite; exemple : séparation paraffiniques / aromatiques dans l'industrie pétrolière.
- ✓ **Sélectivité**, en particulier quand d'autres procédés (rectification) ne conviennent pas ou sont plus chers (investissement ou consommation d'énergie) ; par exemple, cas de la production de pyridine anhydre.
- ✓ **Des produits thermosensibles** peuvent être traités à température ambiante ou modérée (exemple, production de vitamines).
- ✓ **Cas des produits lourds et très dilués**, et en particulier pour des solutions aqueuses ; dans le procédé de séparation classique par distillation, l'eau à évaporer représente beaucoup d'énergie, comme par exemple l'élimination du phénol dans des effluents aqueux [14].

I.1.12.2. Inconvénients

- ✓ Nécessite de grands volumes de solvants.
- ✓ Le solvant ne doit pas être miscible avec l'eau.
- ✓ Difficile à automatiser [15].
- ✓ La plus part des solvants utilisés sont toxiques.

I.2.RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUE SUR L'EXTRACTION DES METAUX PAR D2EHPA

Nous nous sommes ensuite intéressés dans cette partie à l'extraction du cuivre(II), et tous les métaux de transition qui lui sont plus ou moins proches par D2EHPA.

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

D. D. Pereira et coll.ont étudié l'extraction du zinc par le D2EHPA. Ils ont étudié la récupération du sulfate de zinc à partir d'un effluent industriel produit par Votorantim Co.(Brésil), qui contient plusieurs espèces métalliques tels que le cadmium, le cobalt, le fer, le plomb, le calcium, le magnésium, le manganèse et le nickel.

Ils ont montré que le zinc peut être sélectivement et quantitativement éliminé de l'effluent (environ 98%) en utilisant trois étapes d'extraction.

M. A. Olazabal et coll.ont étudié dans un système biphasique l'extraction du nitrate de cuivre par le mélange d'extractants le "1-phényl-1,3-decanedione (HR) et l'acide di-(2-ethylhexyl) phosphorique (HL)" dilue dans toluène. Ils ont prouvé la formation du complexe mixte $CuRL(HL)$ en plus de ceux formés avec chacun des extractants $CuL_2(HL)_2$ et CuR_2 . Ils ont également montré que le complexe mixte formé était responsable de l'effet de synergie du mélange des deux extractants et que le coefficient de synergie optimal correspondait au rapport des concentrations

$$C_{HL}/C_{HR} = 5.$$

R. S. Juang et coll. ont réalisé la même étude que précédemment avec de légères modifications dans les conditions expérimentales (milieu sulfaté) et ont montré que le complexe majoritairement formé est le $CuR_2(HR)_2$.

La vitesse d'extraction est décrite comme étant l'effet combiné de la réaction interfaciale, de la diffusion du complexe dans le film organique stagnant et de la vitesse d'agitation [4].

CHAPITRE II

EFFET DE LA FORCE IONIQUE SUR L'EXTRACTION DU CUIVRE(II) DANS LE MILIEU CHLORURE PAR D2EHPA

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à l'étudier de l'effet de la force ionique du milieu aqueux chlorure sur l'extraction du cuivre (II) par D2EHPA.

L'étude de l'effet de la force ionique sur l'extraction du cuivre(II) par D2EHPA a été réalisée en faisant varier le pH, la concentration de l'extractant et la force ionique du milieu aqueux chlorure.

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

II.1.1. Propriétés physico-chimiques

L'acide di-(2-éthylhexyl) phosphorique, est un liquide visqueux, transparent et incolore, d'autres propriétés physico-chimiques du D2EHPA sont résumées dans le tableau II.1.

Tableau II.1 : Propriétés physico-chimiques du D2EHPA [16].

Caractéristiques	Valeurs
Masse molaire (g/mole)	322.4 9
Masse volumique (g/ml) à 25° C	0.976-0.977
pK _a (K _a : constante d'acidité) dans l'eau	1.72
Viscosité dynamique (poise) à 20° C	1.56
Température d'ébullition (°C) à 0.015 torr	155
Solubilité du D2EHPA dans l'eau (% mas.) à 20° C	0.01
Solubilité de l'eau dans le D2EHPA (% mas.) à 20°C	2.4
Polarisabilité (cm ³)	34.88 -+ 0.5 10 ⁻²⁴
Indice de réfraction n_D^{20}	1,442
Tension de surface (dyne.cm ⁻¹)	34.0 +. 3.0

L'acide di-(2-éthylhexyl) phosphorique, est un di-ester mono acide dont la formule semi-développe est présente figure II.1 [3].

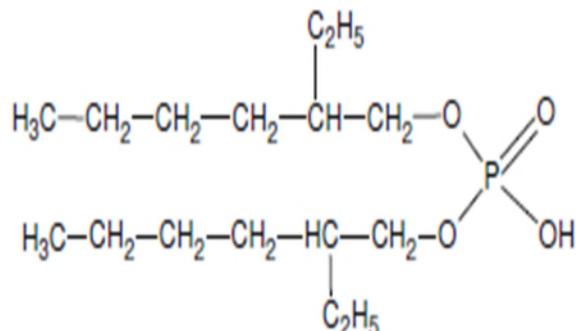


Figure II.1: Formule semi-développe du D2EHPA

Le D2EHPA est un agent très stable à des températures relativement basses (60°C). Dans ces conditions, il peut être utilisé pendant plusieurs mois dans les opérations d'extraction par solvant sans risque de décomposition. Cependant, pour des températures, relativement plus élevées (70-80° C), la décomposition devient plus rapide. Le D2EHPA est un produit commercial qui contient environ 5% d'impureté. Il peut toutefois être utilisé sans purification préalable.

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

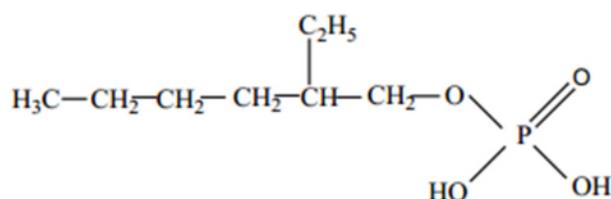


Figure II.2 : Formule semi-développée du M2EHPA.

Cependant, les impuretés les plus importantes sont le M2EHPA et l'alcool. Les autres impuretés, même si elles sont susceptibles de gêner l'extraction d'un ion métallique en se combinant au D2EHPA, sont en quantité très faible et peuvent être négligées [16].

II.1.2. Purification du D2EHPA

Nous présentons ici deux méthodes de purification du D2EHPA : une première, basée sur une séparation liquide-liquide et une seconde, faisant intervenir une précipitation sélective.

a. Séparation par extraction liquide-liquide

La première méthode de purification consiste à séparer sélectivement le M2EHPA du D2EHPA grâce à une extraction liquide-liquide. Cette technique de purification s'appuie sur la différence de solubilité du D2EHPA et de ses impuretés vis-à-vis de différents diluants.

Acharya et coll. ont montré que le M2EHPA était plus soluble dans des diluants polaires que le D2EHPA. Ils ont ainsi montré que le coefficient de distribution du M2EHPA dans un diluant polaire augmente avec la diminution du constant diélectrique de celui-ci, alors que celui du D2EHPA augmente avec l'augmentation de la constante diélectrique.

Une séparation optimale est alors obtenue pour une différence de constantes diélectriques la plus importante possible entre les deux diluants. Pour un diluant polaire donné, le coefficient de distribution du D2EHPA augmente avec les solvants non polaires dans le sens :

Kérosène > hexane > cyclohexane > benzène > toluène > tétrachlorure de carbone > diéthyl éther > chloroforme.

Pour le M2EHPA dans un solvant apolaire donné, le coefficient de distribution est augmenté dans le sens : glycol éthylique >> éthanol >> eau.

b. Séparation par précipitation sélective

Cette méthode est la plus courante, elle consiste à saturer le D2EHPA avec un métal, tel que le baryum(II) ou le cuivre(II).

La méthode de purification la plus couramment utilisée, est celle de la saturation avec le Cu(II).

Après salification du D2EHPA par Cu(II), le complexe cuivrique est précipité par ajout lent d'acétone à la phase organique (diéthyl éther). Le produit pur est obtenu grâce à un lavage à l'eau, suivi d'une régénération par un acide concentré puis par élimination des traces d'eau par évaporation à basse pression et de température.

II.1.3. Comportement du D2EHPA dans les solvants

Le D2EHPA est une substance très soluble dans les solvants organiques. Ses molécules se lient souvent entre elles par des liaisons hydrogène et forment des polymères dont le degré dépend de la polarité du liquide environnant.

Ainsi le D2EHPA est généralement présent sous forme d'un dimère ayant la structure suivante:

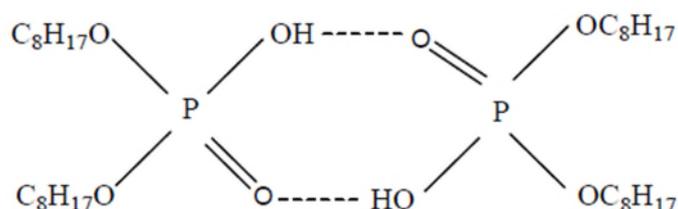


Figure II.3 : Structure dimérique du D2EHPA [4].

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

Par ailleurs, le D2EHPA est très peu soluble dans les solutions aqueuses. Il se comporte comme un surfactant. Son groupement polaire (OH), très hydrophile baigne dans le milieu aqueux; quant à sa chaîne hydrocarbonée (hydrophobe), elle se maintient à l'extérieur de cette phase aqueuse.

Dans les solutions aqueuses alcalines, la solubilité du D2EHPA varie largement avec la concentration et la nature des sels ou des ions contenus dans ces solutions. En général, la solubilité du D2EHPA diminue avec une importante augmentation de la concentration des sels et croît avec l'augmentation de la température.

Dans les solutions aqueuses acides, la solubilité du D2EHPA est inférieure à 30 ppm et varie peu avec le pH de celles-ci [8].

II.2. LE CUIVRE

Le cuivre est un métal largement répandu dans la nature. Sa concentration moyenne dans la croûte terrestre est comprise entre 45 et 70 mg/kg. On peut le trouver dans la nature soit forme libre dans la cuprite, soit sous forme d'oxyde de sulfure. Il est particulièrement abondant dans les roches mafiques (riches en magnésium et en fer) et intermédiaires. Les teneurs les plus élevées (> 80 mg/kg) seraient observées dans les roches magmatiques basiques riches en minéraux ferromagnésiens. Il est au contraire très peu représenté dans les roches carbonatées.

Le Cuivre, de symbole Cu et de numéro atomique 29 (figure II.4), est un élément de la colonne 11 et de la 4^{ème} période du bloc d du tableau périodique. C'est un métal de transition. Il est stable. Sa masse molaire est de 63,546 g/mol.

Naturellement, il est présent dans la croûte terrestre sous forme de sulfures (CuFeS_2), (CuS), de carbonates $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ ou d'oxyde Cu_2O . Il est appelé le métal rouge et c'est le plus ancien métal utilisé par l'homme. Les composés du cuivre se présentent sous plusieurs états d'oxydation, généralement (+2), par lequel il confère une couleur bleue ou verte aux minéraux qu'ils constituent.

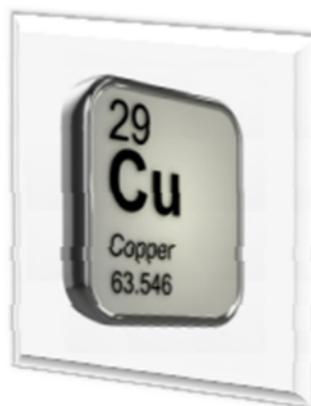


Figure II.4 : Symbole du cuivre [17].

Le cuivre est beaucoup utilisé dans l'industrie et dans l'agriculture ce qui a augmenté sa production lors de ces dernières décennies et de ce fait les quantités de cuivre présentes dans l'environnement ont augmentées surtout dans les eaux de surface. C'est un oligoélément vital pour toute les plantes, les animaux et naturellement présent dans le corps humain. Il est indispensable au bon fonctionnement de nombreuses fonctions physiologiques : système nerveux et cardiovasculaire, croissance osseuse, régulation du cholestérol. Mais des quantités de cuivre excessives supérieures à 5mg/l considérée comme norme, peuvent causer des problèmes de santé graves. Le cuivre ne se détruit pas dans l'environnement d'où la nécessité de son élimination [15].

II.2.1. Propriétés physico-chimiques du cuivre

Le cuivre possède des propriétés physico-chimiques citées dans le tableau II.2 :

Tableau II.2 : Quelques propriétés physico-chimiques du cuivre [17].

Numéro Atomique	29	T. Ebullition	2562 °C	Ee de 1 ^{ère} ionisation	745,49 kj.mol ⁻¹
Masse Atomique	63,546 g.mol ⁻¹	T. Fusion	1084,62 °C	Ee de 2 ^{ème} ionisation	1957,93 kj.mol ⁻¹
Electronégativité	1.9	Rayon atomique	1,291 A°	Ee de 3 ^{ème} ionisation	3554,64 kj.mol ⁻¹
Masse Volumique	8.96 g.cm ⁻³ à 20°C	Configuration électronique	[Ar] 3d ¹⁰ 5s ¹	Etat d'oxydation	+1, +2

II.3. PARTIE EXPERIMENTALE

II.3.1. Produits et solutions

- L'acide di-(2-éthylhexyl) phosphorique (D2EHPA) est commercialisé par Fluka, de pureté 99%, utilisé sans purification.
- Le diluant organique, chloroforme est pré-équilibré avec solution aqueuse ne contenant pas le cuivre.
- Chlorure de sodium, chlorure de cuivre fournissent par Fluka.

La solution de cuivre a été préparée à partir de chlorure de cuivre et chlorure de sodium utilisé comme milieu ionique.

II.3.2. Techniques et appareillages

Les titrages pH-métriques sont effectués à l'aide d'un pH-mètre de type HI 2210 avec une électrode de verre combinée, qui a été normalisée en utilisant des solutions tampon de pH 4 et 7.



Figure II.5 : pH-mètre de type HI 2210.

Le dosage du cuivre dans la phase aqueuse a été réalisé à l'aide d'un spectrophotomètre visible PRIM SECOMAM RS-232.



Figure II.6 : Spectrophotomètre visible PRIM SECOMAM RS-232.

II.3.3. La procédure analytique utilisé

Dans une cellule de verre thermorégulée à 25°C, 25 ml d'une solution aqueuse contenant le $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{NaCl}$ a agité avec 25 ml de solvant organique contenant 0.02, 0.04, 0.08M de D2EHPA. L'agitation des phases est assurée par un agitateur magnétique de vitesse constante à la température constante. La variation du pH de la phase aqueuse se fait par ajout de soude 0.2 M de même diluant dans le système. Au bout de 30 minutes, l'équilibre d'extraction étant largement atteint, on fait des prélèvements de la phase aqueuse pour le dosage et la détermination du coefficient de distribution du cuivre(II) au pH considéré.

La concentration de cuivre dans la phase organique a été calculée à partir de la différence entre les concentrations de cuivre dans la phase aqueuse avant et après extraction. Le cuivre absorbe à une $\lambda_{\text{max}} = 820\text{nm}$.



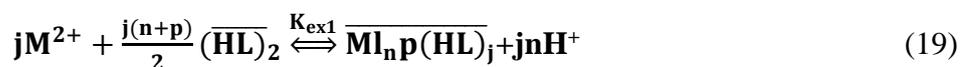
Figure II.7 : Montage de la procédure de l'extraction.

II.4. DISCUSSION DES RESULTATS

II.4.1. Effet du pH et de la concentration de l'extractant

II.4.1.1. Effet du pH

L'étude de l'extraction d'une espèce métallique M^{2+} à partir d'un milieu chlorure par D2EHPA dans les solvants moins polaire décrite par l'équilibre suivant :



On considère que l'équilibre de dimérisation de l'extractant est dominant. La constante K_{ex1} d'équilibre d'extraction a pour expression:

$$K_{ex1} = \frac{[(\overline{M}_n \overline{p} (\overline{HL})_j)] [H^+]^{jn}}{[M^{2+}]^j [(\overline{HL})_2]^{j(n+p)/2}} \quad (20)$$

Avec :

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

n : le nombre de protons échangée entre le cation métallique et l'extractant.

p : nombre de molécules de l'extractant participant à la coordination de l'espèce organométallique extraite dans la phase organique.

Le coefficient de distribution du métal est défini :

$$D = \frac{C_{\bar{M}}}{C_M} \quad (21)$$

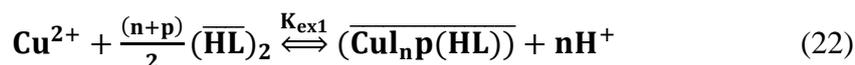
Avec:

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

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

Les complexes polymériques existant dans la phase organique ne sont pas pris en considération car plusieurs auteurs rapportent que la formation de ce type du complexe lorsque le rapport C_{HL} / C_M est faible [18, 19].

L'équilibre d'extraction (19) devienne donc, pour l'extraction du Cu(II) par D2EHPA:



De constante d'extraction:

$$K_{ex1} = \frac{[(\overline{CuI_n p(HL)})][H^+]^n}{[Cu^{2+}][(\overline{HL})_2]^{(n+p)/2}} \quad (23)$$

Le coefficient de distribution du métal est:

$$D = \frac{[\overline{CuI_n p(HL)}]}{[Cu^{2+}]} \quad (24)$$

D'où l'on tire:

$$\log D = \log k_{ex1} + \frac{(n+p)}{2} \log [(\overline{HL})_2] + n pH \quad (25)$$

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

Les pentes des droites obtenues, nous permettrons de déduire la stœchiométrie de l'espèce extraite.

Une étude de la variation de $\log D$ en fonction du pH à $[(HL)_2]$ constant a été effectuée dans le chloroforme.

Nous avons représenté sur la figure II.8, les courbes d'extraction $\log D = f(\text{pH})$ à 25°C du cuivre(II) à partir milieu chlorure de force ionique $I = 1$, pour diverses concentrations de D2EHPA dans chloroforme.

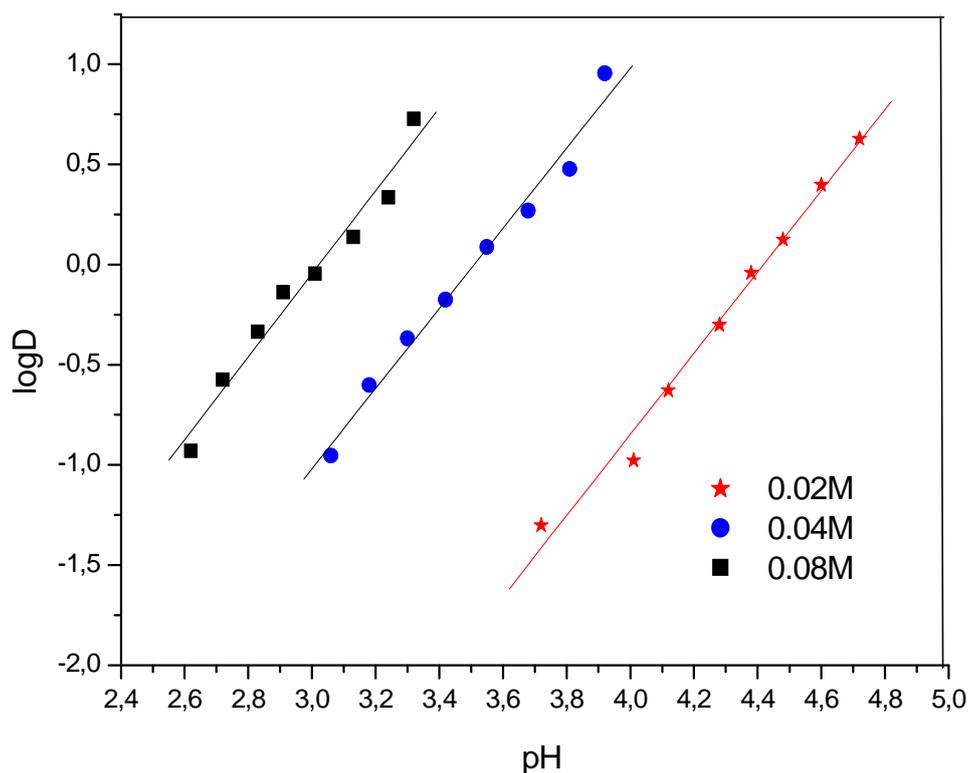


Figure II.8 : Influence du pH sur le coefficient de distribution phase aqueuse:



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

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

II.4.1.2. Effet de la concentration de l'extractant

Pour étudier l'influence de la concentration en D2EHPA, nous avons suivi les variations de $\log D$ en fonction de $\log ([HL]_2)$ à pH constant de l'extraction du métal en milieu chlorure de force ionique unitaire dans le chloroforme.

Sur la figure II.9, nous représentons les variations de $\log D = f(\log ([HL]_2))$ c'est-à-dire, $\log D$ en fonction de la variation de la concentration d'extractant sous forme dimérique et à différentes valeurs de pH ($\text{pH}=3.5, \text{pH}=3.6, \text{pH}=3.8$) pour l'extraction du cuivre(II) par D2EHPA en milieu chlorure.

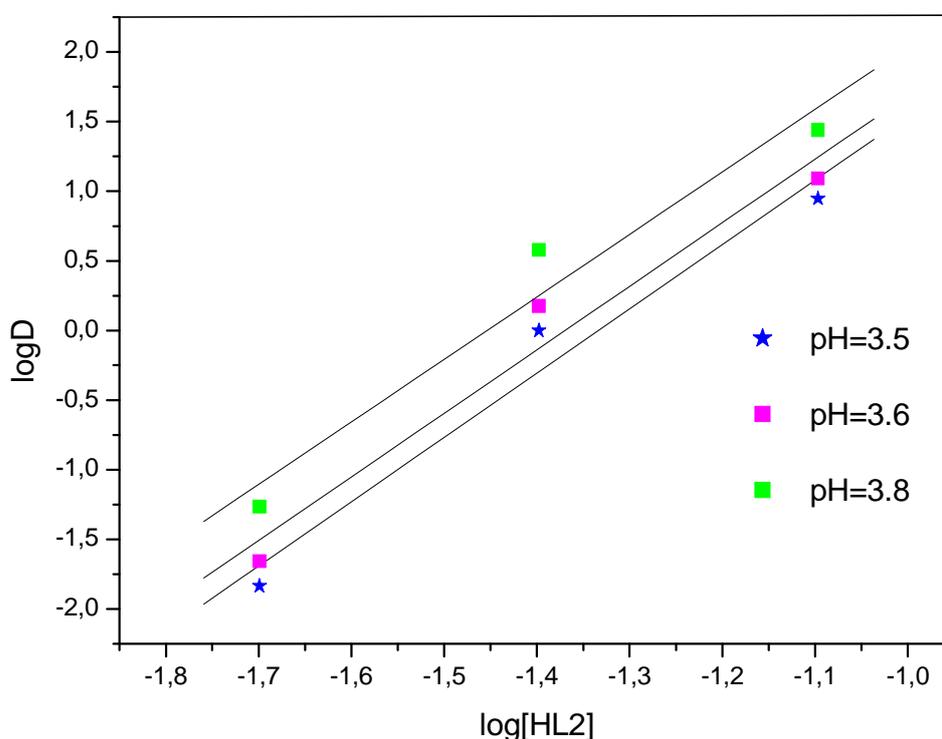


Figure II.9 : Influence de la concentration de D2EHPA sur le coefficient de distribution D phase aqueuse: $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{NaCl}$ ($I=1$).

Les courbes obtenues sont des droites de pente voisine de 2 donc $p = 2$, ceci confirme que deux molécules de dimer de D2EHPA participant à la coordination de l'espèce organométallique extraite dans la phase organique qui a pour stœchiométrie $\text{CuL}_2 \cdot 2\text{HL}$. Le même type de complexe a été déjà observé lors de l'étude de l'extraction du nickel (II) en milieu perchlorate par le D2EHPA dans le toluène [20,21].

et aussi ce type de complexe a été trouvé lors de l'extraction du cuivre(II) en milieu perchlorate a force ionique égale a 1 par le D2EHPA dans le chloroforme [16].

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

$$[(\overline{\text{HL}})_2] = 0.5(\text{C}_{\text{HL}} - [(\overline{\text{HL}})] - [\text{HL}] - [\text{L}^-]) \approx 0.5 \text{C}_{\text{HL}} \quad (26)$$

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



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

$$\text{Log D} = \log K_{\text{ex1}} + 2 \log[(\overline{\text{HL}})_2] + 2\text{pH} \quad (28)$$

II.4.2. Effet de force ionique sur l'extraction de cuivre

Nous avons représenté sur la figure (II.10) les courbes d'extraction $\text{Log D} = f(\text{pH})$ a 25°C du cuivre (II) à partir du milieu chlorure des différentes forces ioniques (1 à 0.1), a une concentration de D2EHPA égal a 0.04M.

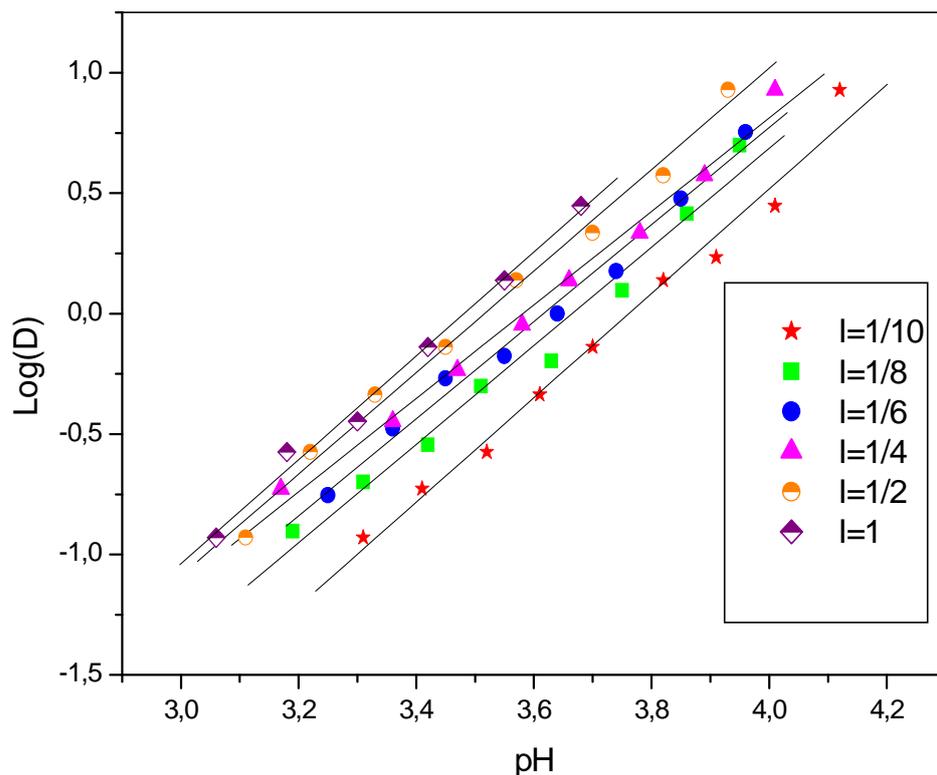


Figure II.10 : Effet de la force ionique sur l'extraction de cuivre (II) par D2EHPA dans le chloroforme ; $[(HL)_2]=0.02M$. Milieu chlorure.

Dans ce cas, on constate que lorsque la force ionique augmente, l'extraction du Cu(II) augmente. Ce phénomène est probablement dû à la présence d'un autre équilibre du Cu(II) par le D2EHPA en milieu chlorure où les ions Cl^- participent à la coordination du complexe extrait. Ce résultat a été signalé par S.Djebabra et coll qui trouvent que l'extraction de Cuivre(II) augmente avec l'augmentation de la force ionique de milieu perchlorate de ($I=0.1$ à $I=1$) c-à-dire les ions ClO_4^- participent à l'équilibre d'extraction du Cu(II). Le complexe organométallique former $\overline{CuClO_4L_22HL}$ [23,24].

Il faut signaler aussi que cette étude a été confirmée par A.Bara qui est travaillé sur l'extraction du Cu(II) avec le milieu perchlorate de force ionique varie de ($I=1$ à $I=0.1$) par l'acide caprique et elle a constatée que les ions de ClO_4^- participent à la coordination de complexe organométallique [25].

M.A.Bayyari et coll ont étudiés l'effet de la force ionique sur l'extraction du Th (VI) en milieu perchlorate par la didodecylphosphorique acide dans le toluène. Le complexe organométallique former est $[\text{Th}(\text{X})_4(\text{HR})_2]_{\text{org}}$ où $\text{X} = \text{ClO}_4$ et $\text{Y} = 1$ ou 2 pour les différentes forces ioniques ($I=1$, $I=2$ et $I=5$) [26].

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Ce travail s'inscrit dans le cadre de l'extraction liquide-liquide des métaux lourds qui affecte l'utilisation de extractant organique D2EHPA. Cette technique a un rôle très important dans le domaine de recherche et dans le domaine industriel.

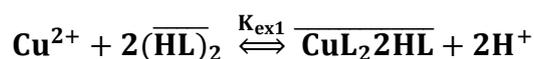
Nous nous sommes intéressés dans ce travail à l'étude de l'effet de la force ionique sur l'extraction du cuivre(II) par l'acide di-(2-éthylhexyl) phosphorique (D2EHPA).

L'extraction du cuivre(II) en milieu chlorure par l'acide di-(2-éthylhexyl) phosphorique a été étudié en fonction des paramètres suivants:

- Concentration en D2EHPA :
-La concentration de D2EHPA augmente, l'extraction du cuivre(II) augmente.
- Force ionique du milieu chlorure :
-La force ionique du milieu chlorure augmente, l'extraction du cuivre(II) augmente.

Les complexes organométalliques extraits dans la phase organique sont du type $\text{CuL}_2\text{2HL}$ dans le chloroforme a force ionique constante ($I=1$).

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



REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] S.A.El haribi, Mémoire de Master, Extraction liquide-liquide de samarium(III) par le D2EHPA, TBP, TOP, D2EHPA/TBP&D2EHPA/TOP et de cuivre (II) par D2EHPA, Université Abou-Bakr Belkaid de Tlemcen, 2014.

[2] A.E.Chettir, Mémoire de Master, Effet de la force ionique sur l'extraction liquide-liquide du nickel par D2EHPA, Université Mohamed Khider – Biskra, 2015.

[3] M.Arnaudbuch, Thèse de Doctorat, Etude thermodynamique et cinétique de l'extraction liquide-liquide du nickel(II) par la 2-éthylhexanal oxime et un mélange de 2-éthylhexanal oxime et d'acide di-2-(éthylhexyl) phosphorique, Université Paris 6, 2001.

[4] F.Laiadhi, Mémoire de Master, Etude du comportement acido-basique du l'acide di-(2-éthylhexyl) phosphorique, Université Mohamed Khider – Biskra, 2015.

[5] M.Saoud, Thèse de Doctorat, Modélisation de l'extraction du cuivre et du cobalt en milieu chlorure par le chlorure de tri-iso-octylammonium devant la commission d'examen, Université des sciences et techniques de lille Flandres-Artois, 1989.

[6] S.Abbassi, Mémoire de Master, Effet du diluant sur l'extraction du Nickel(II) en milieu nitrate par l'acide caprique, Université Mohamed Kheider-Biskra, 2015.

[7] H.Khoualef, Mémoire de Master, Extraction liquide liquide-liquide du Th(IV) par l'acide oléique, le tbp et leur mélange, Université Abou Bekr Belkaid-Tlemcen, 2012.

[8] B.Guezzen, Thèse de Doctorat, Les liquides ioniques & le D2EHPA/TBP dans l'extraction liquide-liquide de Zn(II), Cd(II) & Hg(II), Université Abou-Bekr Belkaid de Tlemcen, 2014.

- [9] www.univ-tlemcen.dz/bitstream/112/5848/3/Chapitre-II.pdf.
- [10] O.pecheur, Thèse de Doctorat, Compréhension des mécanismes synergiques pour l'extraction de l'uranium des mines de phosphates, Ecole Doctorale des Sciences et Technologies de Versailles (ED 539), 2014.
- [11] A.H.kadous, Thèse de Doctorat, Extraction de l'ion Uranyle par procédés d'extractions Solide- Liquide & membrane liquide supportée, Université Abou BekrBelkaid – Tlemcen, 2011.
- [12] Z.Benfettouma, Mémoire de Magister, Synthèse et caractérisation de bases de schiff tétradentes, Etude de leurs propriétés extractantes vis-a-vis du nickel(II), Université des sciences et de la technologie d'Oran Mohamed Boudiaf.
- [13] H.I.Saloua, Mémoire de Magister, Extraction microfluidique de cations métalliques divalents par membranes d'affinité, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, 2010.
- [14] www.schulzpartner.com/prospekte/extraktion-frz.pdf.
- [15] I.Aitkhaldoun, Mémoire de Magister, Optimisation du transport des cations Cu(II), Zn(II) et Cd(II) par le tri-n-butylphosphate (TBP) a travers les membranes d'affinité, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, 2011.
- [16] S.Djebabra, Mémoire de Magister, Effet du milieu aqueux sur l'extraction du cuivre (II) par l'acide di-(2-éthylhexyl) phosphorique, Université Mohamed Khider-Biskra, 2011.

[17] R.Semmoud, Mémoire de Master, Extraction du cuivre(II) par coacervat, Université Abou-Bakr Belkaid – Tlemcen, 2016.

[18] I. Kojima, J. Fukuta, M Tanaka, J. Inorg. Nucl.Chem, 31, 1815-1820, 1969.

[19] T. Sato, T. Nakamura, J. Iorg, Nucl. Chem, 34, 3721-3730, 1972.

[20] T. Wang, Y.Nagaosa, Solvent Extraction and Ion Exchange,2, 273-290, 2003.

[21] I.Komasawa, T. Otak, Y. Higaki, J. Inorg. Nucl.Chem, 12, 3351-3356, 1981.

[22] D. Barkat, Thèse Doctorat d'état, U.S.T.M.B, Oran, Algérie, 2001.

[23] S.Djebabra, D.Barket, Extraction of copper (II) with Di(2-ethylhexyl) phosphoric acid from Perchlorate Medium, 2230-7532, 2015.

[24] S.Djebabra, Thèse Doctorat en science, Effet du milieu aqueux sur l'extraction des métaux de transition par l'acide di-(2-éthylhexyl) phosphorique, Université Mohamed Khider-Biskra, 2017.

[25] A.Bara, Mémoire de Magister, Effet du milieu aqueux sur l'extraction du cuivre (II) par l'acide caprique, Université Mohamed Khider-Biskra, 2011.

[26] M.A.Bayyari, M.K.Nazal, F.I.Khalili Arabian Journal of chemistry, 3, 115-119, 2010.