

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 présenté en vue de l'obtention
Du diplôme de

Magister

Spécialité : Chimie industrielle

Option : Génie chimique

Effet du milieu aqueux sur l'extraction du cuivre(II) par l'acide di-(2-ethylhexyl) phosphorique

Présenté par :

Sihem DJEBABRA

Soutenu publiquement le : **13/10/2011 à 09 h : 00**

Salle de soutenance magister –Faculté des sciences et de la technologie-

Devant le jury composé de :

OMARI	Mahmoud	Pr	Président	Univ. Biskra
MEGHEZZI	Ahmed	Pr	Examineur	Univ. Biskra
DJEKHABA	Salim	M.C.A	Examineur	Univ. Biskra
BARKAT	Djamel	Pr	Rapporteur	Univ. Biskra

L'extraction liquide – liquide ou l'extraction par solvant est parmi l'une des techniques séparatives les plus courantes, qui constitue une méthode de choix qui permet d'extraire et de séparer une grande variété de solutés à partir de solutions aqueuses. Elle repose sur la différence de solubilité du soluté entre deux phases non totalement miscibles, l'une aqueuse et l'autre organique. Celle-ci est généralement constituée d'un extractant approprié assurant le rôle chimique dans le processus d'extraction mélangé avec un diluant inerte, permettant de conférer à la phase organique un comportement physique convenable

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

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

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

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

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

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

Le second chapitre traite de l'étude de l'extraction du cuivre(II) par le D2EHPA a une force ionique constante aux différents milieux aqueux sulfate, nitrate et perchlorate.

Le troisième chapitre consacré à l'étude de l'extraction du cuivre(II) en différents milieux sulfate, nitrate et perchlorate avec des forces ioniques variant de 1 à 0.1.

I-1-GENERALITES SUR L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE DES METAUX

I-1-1-Introduction

L'extraction liquide-liquide, encore appelée extraction par solvant, consiste à mettre en contact deux solutions non miscibles, l'une étant en général une solution aqueuse et l'autre une solution organique contenant un ou plusieurs extractant (E) et un diluant organique.

Chaque soluté M à extraire se partage entre les deux phases.

L'équilibre est alors caractérisé par un coefficient de distribution D, égal au rapport des concentrations dans chacune des phases:



$$D = \frac{[\overline{ME}]}{[M]} \quad (1)$$

Les espèces situées en phase organique sont surlignées.

On peut favoriser le passage d'un soluté d'une phase à une autre, par exemple de la phase aqueuse à la phase organique, en ajustant la composition de l'une ou l'autre des solutions, permettant ainsi la mise en œuvre de réactions acide-base, par la formation de complexes ou de paires d'ions.

Le soluté peut ensuite être de nouveau extrait par une solution aqueuse de composition différente. Si l'on favorise le passage du soluté de la phase aqueuse à la phase organique, on dit que l'on réalise une "extraction". Dans le cas inverse, le passage du soluté de la phase organique à la phase aqueuse, on parle de "desextraction".

L'extraction liquide-liquide présente de nombreux avantages, c'est une méthode de mise en œuvre relativement facile et elle s'applique à de très nombreuses substances. En outre, ce procédé peut être utilisé, tant pour l'isolement de quantités importantes de substance que pour des éléments en traces [6].

I-1-2-Principe de base de l'extraction liquide - liquide

Le principe de l'extraction liquide-liquide, consiste à rendre soluble, le sel ou l'acide minéral, dans un solvant organique en le complexant avec un composé ayant un groupement hydrophile et des radicaux hydrophobes.

Le processus de complexation a lieu à l'interface entre les deux liquides mis en contact. L'interface entre les deux phases se caractérise par une forte concentration des molécules d'agents complexant dont les groupements hydrophiles trempent dans la phase aqueuse; il se forme ainsi un front interfacial très polarisé qui a pour effet d'attirer de la phase aqueuse les molécules (cations + anion) des sels ou d'acides [1-4].

L'extraction liquide –liquide est fondée sur la distribution de soluté métallique M entre les deux phases aqueuse et organique immiscibles.

Durant ce transport, le potentiel chimique du soluté en phase organique s'accroît tandis que celui de la phase aqueuse diminue.

L'égalité du potentiel chimique d'une molécule dans deux phases en équilibre, se traduit par la proportionnalité des activités relatives donc, approximativement par la proportionnalité des concentrations de cette molécule dans deux phases [5].

On peut donc écrire:

$$\mu_M = \mu_{\bar{M}} \quad (2)$$

$$\mu_M = \mu_M^o + RT \ln a_M \quad (3)$$

$$\mu_{\bar{M}} = \mu_{\bar{M}}^o + RT \ln a_{\bar{M}} \quad (4)$$

$$\frac{a_{\bar{M}}}{a_M} = \exp \left[\frac{\Delta \mu^o}{RT} \right] = P \quad (5)$$

a : activité chimique de M.

$\Delta \mu_M^o$: enthalpie libre de transfert d'une mole de M d'une phase à l'autre.

P : constante de partition.

I-1-3-Paramètres de l'extraction

I-1-3-1-Expression du partage

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

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



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

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

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

On définit les activités dans l'échelle des molarités.

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

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

Avec

γ_M : coefficient d'activité de M.

[M] : concentration molaire de M.

C_o : concentration de référence, qui par convention est égale à 1 mol.L⁻¹.

L'expression (1) devient alors:

$$K = \frac{[\bar{M}] \gamma_{\bar{M}}}{[M] \gamma_M} \quad (8)$$

Trois cas peuvent se présenter:

- 1) Les solutions sont très diluées -concentrations très inférieures à 1 mol.L⁻¹, on peut alors supposer que les activités sont égales aux concentrations. En effet, les coefficients d'activité tendent alors vers la valeur 1. La constante d'équilibre s'écrit:

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

- 2) La force ionique de la solution ne varie pas ou peu, les coefficients d'activité sont alors considérés comme constants. L'expression de la constante d'équilibre devient:

$$K = \frac{[\bar{M}]}{[M]} .cte \quad (10)$$

On définit dans ce cas une constante apparente K' (sans unité) qui s'écrit:

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

- 3) La force ionique ne peut pas être considérée comme constante, auquel cas, les coefficients d'activité doivent être déterminés, soit à l'aide de tables, soit expérimentalement. Dans ce cas, la constante d'équilibre s'exprime suivant l'expression (8).

Pour caractériser un équilibre de partage et évaluer le degré d'extraction on utilise le coefficient de distribution D, qui ne tient compte que de la concentration globale de l'élément M dans chaque phase.

Si l'espèce métallique M n'est pas sous la même forme chimique dans les deux phases, un nouveau paramètre D est alors défini comme étant le coefficient de distribution, son expression est la suivante:

$$D = \frac{[\overline{M}]}{[M]} \quad (12)$$

$[\overline{M}]$: concentration totale de l'espèce dans la phase organique.

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

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

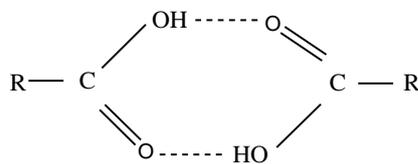
Une forte extraction correspond, quant à elle, à un fort coefficient de distribution ($D \gg 1$) [6].

I-1-3-2-Dimérisation de la molécule extractante en phase organique

Certaines molécules peuvent former dans la phase organique des dimères suivant l'équilibre [7]:



Les acides carboxyliques (RCO_2H) comme exemple, peuvent subir une dimérisation par formation de liaisons hydrogène.



Structure dimérique du RCO_2H

En effet, s'il y a par exemple formation de dimères $(\text{HL})_2$, caractérisée par la constante d'équilibre (dans le solvant organique):

$$K_2 = \frac{[(\overline{HL})_2]}{[\overline{HL}]^2} \quad (13)$$

Où le rapport de distribution d , est une forme alternative du coefficient de distribution exprimé par:

$$d = (\overline{[HL]}_{monom\grave{e}re} + \overline{[HL]}_{dim\grave{e}re})/[HL] \quad (14)$$

Donc :

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

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

$$d = K_d(1 + 2K_2K_d[HL]) \quad (16)$$

Avec

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

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

I-1-3-3-Efficacité d'une extraction

L'extraction liquide-liquide peut être exprimée par son efficacité ou le taux de métal extrait.

$$E\% = 100 \frac{C_M^- V_M^-}{C_M^- V_M^- + C_M V_M} = 100 \frac{D}{D + (V_M / V_M^-)} \quad (17)$$

L'efficacité E met en évidence le rapport des phases organique et aqueuse.

Quand les volumes des deux phases sont égaux ($V_M = V_M^-$)

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

I-1-3-4-Facteur de séparation

Le facteur de séparation, appelé aussi coefficient de sélectivité α_{MN} de deux éléments M et N est défini comme étant le rapport de leur coefficient de distribution respectifs D_M et D_N établis dans les mêmes conditions

$$\alpha_{MN} = \frac{D_M}{D_N} \quad (19)$$

D_M : coefficient de distribution de l'espèce M.

D_N : coefficient de distribution de l'espèce N.

On obtiendra une séparation d'autant plus efficace que la valeur de α_{MN} est différente de l'unité [5].

I-1-4-Classification des différents systèmes d'extraction

La distribution d'une espèce donnée entre les phases mise en jeu dans les opérations d'extraction liquide-liquide, peut être de nature chimique ou physique.

Dans le premier cas, des réactions chimiques entre l'espèce à extraire et des réactifs, appartenant ou ajoutés au milieu, ont souvent lieu pour former une entité extractible qui est une espèce plus complexe et douée d'affinité pour le solvant servant à l'extraction.

Dans le cas de nature physique, la distribution de l'espèce au cours de l'extraction ne dépend que de sa solubilité dans les deux phases dans lesquelles la nature chimique de cette espèce est identique.

Plusieurs systèmes de classification existent dans la littérature. Cependant deux systèmes prédominent. Le premier est présenté par Tremillon [7] et le second par Marcus et Kertes [8]. Nous nous sommes plus particulièrement intéressés à ce dernier.

La classification de Marcus et Kertes est fondée sur le type de mécanisme d'extraction mise en œuvre lors de l'extraction. Les auteurs différencient les extractants selon leurs propriétés chimiques. Quatre systèmes d'extraction sont recensés:

- Distribution par simple partage
- Distribution impliquant un extractant aux propriétés chélatantes et/ou acide
- Distribution impliquant une solvataion en phase organique
- Distribution par formation de paires d'ions

I-1-4-1-Distribution par simple partage

Dans le cas de distribution par simple partage, le partage d'une molécule est fondé uniquement sur la différence de solubilité du soluté entre les phases aqueuse et organique. La seule réaction pouvant se produire est l'agrégation du soluté (dimère, trimère, etc.).

Il est alors fréquent que les propriétés des agrégats, notamment en ce qui concerne la solubilité, soient différentes de celles du monomère. L'expression complète du coefficient de partage nécessite donc de connaître la valeur des constantes de formation des agrégats.

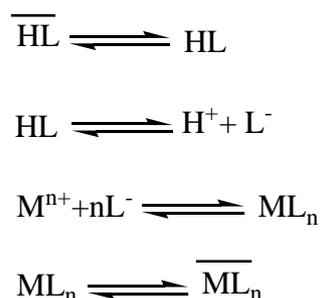
Ce type d'extraction se retrouve très souvent en chimie organique, lors des étapes de lavage de la phase organique ou aqueuse.

I-1-4-2-Distribution impliquant un extractant chélatant et/ou acide (échange cationique)

Le cas le plus courant correspond à l'extraction d'un cation métallique M^{n+} par un extractant chélatant HL situé dans la phase organique (le diluant est inerte chimiquement). Le complexe formé ML_n est neutre électriquement et "complètement" coordonné.

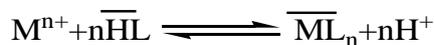
L'extractant HL est généralement beaucoup plus soluble en phase organique qu'en phase aqueuse.

L'extraction de M peut être formellement écrite suivant les différents équilibres ci-dessous:



Il est aussi possible de schématiser ce processus à travers une seule équation -bilan si l'on considère que les espèces majoritaires sont M^{n+} , H^+ en phase aqueuse et \overline{HL} , $\overline{ML_n}$ en phase organique.

On a alors:



La constante d'équilibre s'écrit comme suit:

$$K = \frac{a_{H^+}^n \cdot a_{ML_n}}{a_{M^{n+}} \cdot a_{HL}^n} \quad (20)$$

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

Les agents chélatants mettent en jeu deux liaisons avec le soluté extrait, une liée à un échange cationique et une autre, qui peut varier selon la catégorie d'extractant.

Ils forment donc un chélate avec le cation métallique par un échange cationique, mais aussi par l'intermédiaire d'un groupement donneur capable de former une liaison avec le centre métallique. C'est le cas, par exemple, des acides organophosphorés, les hydroxyoximes et les hydroxy bases de Schiff.

I-1-4-3-Distribution impliquant une solvation en phase organique

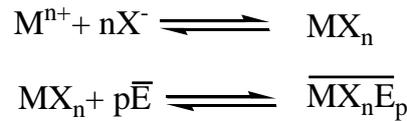
La plupart des espèces solubles en phase aqueuse sont, dans une certaine mesure, des espèces solvatées par l'eau. Par contre, en phase organique, cela n'est pas toujours aussi évident. En effet, nous venons de voir que dans le cas d'un échange cationique dans un diluant inerte, il n'y avait pas que de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

L'extraction par solvation implique que l'espèce à extraire soit neutre. En effet, dans ce type d'extraction, il n'y a pas d'échange cationique ou anionique. La solvation nécessite que l'extractant puisse impliquer un doublet libre dans une liaison avec l'espèce à extraire, grâce à un atome donneur tel qu' O-, N-, S- ou P- etc. A titre d'exemple, on peut citer les cétones, les alcools, les amides, les sulfoxydes, les organophosphates ou oxyde de phosphore. L'extraction par solvation pour une espèce I peut se résumer ainsi:

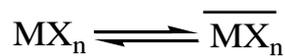


Si l'espèce à extraire n'est pas électriquement neutre, sa couche électronique externe doit alors être complétée par formation d'une liaison avec un autre élément de charge opposée. C'est ce qui se passe avec un ion métallique M^{n+} . Un contre-ion, halogène X^- par exemple, joue le rôle de ligand afin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

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



Il est aussi possible que l'espèce neutre puisse passer en phase organique et être solvatée par la suite dans cette même phase. Dans ce cas, une étape supplémentaire doit être écrite:



La solvatation a alors lieu en phase organique:



I-1-4-4-Distribution par formation de paires d'ions

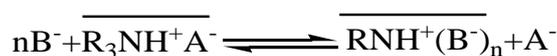
L'extraction de complexes acides est fortement dépendant de la formation en phase organique de cations (issus d'un contact avec un acide minéral), solvatés par un solvant approprié. Le cation "hydronium" est alors neutralisé par le complexe anionique formé par le métal et le ligand approprié. Il s'agit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

La partie cationique de la paire d'ions est habituellement un cation alkylammonium, arsonium ou phosphonium.

Dans le cas d'une extraction par les amines, cette dernière est préalablement salifiée par un acide minéral:



Le sel d'ammonium quaternaire est alors capable d'échanger son anion A^- avec un ou plusieurs complexes B^- de la phase aqueuse:



I-1-5-Phénomène de synergie et antagonisme

I-1-5-1-Définition

La définition du phénomène de synergie en extraction liquide-liquide est donnée par M. Taube [9]. La synergie est l'augmentation du coefficient de distribution d'un métal par utilisation d'un mélange de deux extractants. L'effet inverse est appelé synergie négative ou antagonisme.

On quantifie le phénomène en déterminant le coefficient de synergie S:

$$S = \text{Log} \frac{D_{1+2}}{D_1 + D_2} \quad (21)$$

$S > 0$ synergie positive

$S < 0$ synergie négative

$S = 0$ pas d'effet

D_1 : coefficient de distribution obtenue avec l'extractant 1.

D_2 : coefficient de distribution obtenue avec l'extractant 2.

D_{1+2} : coefficient de distribution obtenue avec le mélange 1+2.

I-1-5-2-Systèmes synergiques

T.V. Healy [10] établit la classification suivante pour tous les systèmes de synergie par association de deux extractants:

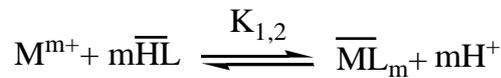
- Extractant échangeur de cations / extractant neutre
- Extractant échangeur de cations / extractant échangeur d'anion
- Extractant échangeur d'anions / extractant solvant
- Deux extractants échangeurs de cations
- Deux extractants neutres
- Deux extractants échangeurs d'anions

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

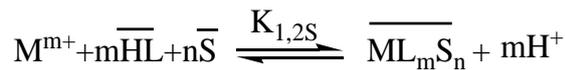
En effet, ce système répond à plusieurs critères proposés par N. Irving[11], permettant de prévoir la synergie:

- Un extractant acide est capable de neutraliser la charge du cation métallique;
- Le second extractant se substitue aux molécules d'eau de coordination du complexe métallique neutre, le rendant ainsi plus lipophile;
- Ce deuxième extractant est coordonné moins fortement que le premier;
- La coordination du métal est favorable;
- La géométrie des extractants n'entraîne pas d'encombrement stérique qui puisse empêcher l'extraction.

Les équilibres qui décrivent l'extraction d'un métal dans un tel système ont les suivants:



(Équilibre d'extraction de M par HL seul)



(Équilibre d'extraction de M par le mélange HL+S)

De ces deux équilibres découle l'équilibre synergique suivant:



I-1-6-Les diluants et leur rôle

Généralement, on emploie les solvants appelés aussi diluants, pour solubiliser et diluer les extractants. Grâce à cette dilution, il devient possible d'ajuster la concentration de ces extractants à la valeur la plus favorable au bon rendement et à la sélectivité des extractions. Cependant, ces solvants choisis doivent être dotés d'une haute inertie chimique, peu inflammables et de propriétés physiques favorables à l'écoulement des liquides et à la décantation des émulsions.

Parmi les caractéristiques physico-chimiques généralement souhaitables d'un solvant, permettant de former une phase organique continue non miscible à la phase aqueuse, on peut citer:

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

Les solvants les plus couramment employés sont généralement les hydrocarbures aliphatiques, aromatiques et les solvants chlorés.

Souvent, des critères d'ordre économique et technique entrent en jeu dans le choix [12].

Les solvants qui présentent un moment dipolaire permanent sont définis comme solvants dipolaires par opposition aux solvants apolaires qui ne possèdent pas de moment électrique.

Selon les interactions spécifiques avec le soluté, on peut classer les solvants en:

- **solvants protiques** (hydrogène mobile): eau, ammoniac, alcools, phénols, acides, amides non substitués;
- **solvants aprotiques dipolaires** (ne peuvent pas donner de protons mais sont fortement polaires): cétones, diméthylformamide, dérivés nitrés, nitriles, sulfones;
- **solvants aprotiques apolaires** essentiellement les hydrocarbures et leurs dérivés halogénés.

Ces classifications n'ont rien de rigoureux, de nombreuses autres sont encore proposées.

D'autre part, la nature du soluté intervient pour beaucoup aussi. Ainsi, un acide gras tel que l'acide stéarique présente un caractère polaire (groupement carboxylique) mais aussi un caractère apolaire (longue chaîne hydrocarbonée).

Lorsque dans une molécule le centre de gravité des charges (électrons-noyaux) ne sont pas confondus, celle-ci possède un moment électrique (ou moment dipolaire) (μ). Ce moment définit en quelque sorte l'énergie de liaison (de van der Waals).

La constante diélectrique (ϵ), elle, définit la polarisabilité moléculaire (ou polarisation moléculaire); elle permet de se rendre compte de l'affinité des solvants entre eux.

Dans le tableau 1, on donne les principaux solvants utilisés dans les opérations d'extraction liquide-liquide des métaux.

Tableau 1: Principaux solvants utilisés en extraction liquide-liquide [13,14].

Solvant	μ (Debye) Moment dipolaire	ϵ à 25° C Constante diélectrique	Solubilité dans l'eau à 25° C %mas.
<i>c</i> -Hexane	0	2.02	0.0055
<i>n</i> -Hexane	0.09	1.88	0.00123
<i>n</i> -Octane	~0	1.95	6.6×10^{-7}
<i>n</i> -Dodecane	~0	2.00	3.7×10^{-9}
Benzène	0.	2.27	0,179
Toluène	0.31	2.38	0.0515
Ethylbenzène	0.37	2.40	0.0152
<i>p</i> -Xylène	0.	2.27	0.0156
Dichlorométhane	1.14	8.93	1.30
Chloroforme	1.15	4.89	0.815(20°C)
Tétrachlorure de carbone	0.	2.24	0.077
1,1-Dichloroéthane	1.82	10.00	5.03 (20°C)
1,2-Dichloroéthane	1.83	10.36	0.81 (20°C)
Trichloroéthylène	0.8	3.42	0.137
Chlorobenzène	1.69	5.62	0.0488 (30°C)
1,2-Dichlorobenzène	2.50	9.93	0.0156
Eau	1.85	78.36	-
1-Butanol	1.75	17.51	7.45
1-Hexanol	1.55	13.39	0.7061
1-Octanol	1.76	10.34	0.0538

2-Ethyl-1-hexanol	1.74	4.4	0.07 (20°C)
Ether diéthylique	1.15	4.20	6.04
Ether di-isopropyle	1.22	3.88	1.2
Bis(2-chloroethyl) ether	2.58	21.20	1.02 (20°C)
Methyl ethyl ketone	2.76	18.11	24.0 (20°C)
Methyl isobutyl ketone	2.70	13.11	1.7
Cyclohexanone	3.08	15.5	2.3 (20°C)
Acétylacétone	2.78	25.7	16.6 (20°C)
Ethyl acétate	1.78	6.02	8.08
Propylène carbonate	4.94	64.92	17.5
Nitrométhane	3.56	35.87	11.1
Nitrobenzène	4.22	34.78	0.19 (20°C)
Benzonitrile	3.92	35.94	0.2
Tri- <i>n</i> -butyl phosphate	2.18	8.95	0.039

I- I-2-ELEMENTS BIBLIOGRAPHIQUES

L'extraction liquide- liquide est une méthode de séparation permettant l'isolement des substances présentes dans une solution par transfert sélectif dans une autre solution non miscible à la première.

Fortement développée depuis les années 40, l'extraction liquide-liquide permet des applications industrielles importantes, telles que la purification des solutions concentrées, la séparation, La récupération et la concentration d'éléments métalliques. Elle est d'une grande importance aussi bien pour la valorisation des éléments extraits que pour la protection de l'environnement.

Dans le but d'extraire le cuivre(II) et d'étudier l'effet de la force ionique sur l'extraction liquide-liquide par l'acide di-(2-ethylhexyl) phosphorique. Nous avons fait une recherche bibliographie sur l'extraction des métaux par les principaux extractants usuels et l'acide di-(2-ethylhexyl) phosphorique en particulier.

I-2-1-Les grandes classes d'agents extractants

Il existe plusieurs systèmes de classification des agents extractants dont le plus important se base sur leur mécanisme d'action dans l'extraction des métaux. Les extractants les plus connus peuvent être classés comme suit [15-24]:

▪ Les extractants acides:

- Les acides mono- et dialkylphosphoriques, tels que les acides mono- et di-(2-éthylhexyl) phosphoriques et l'acide di (p-octylphényl) phosphorique.
- Les acides phosphoniques, comme par exemple l'acide mono (2-éthylhexyl)phosphonique.
- Les acides phosphiniques, comme l'acide di (2,4,4-triméthylpentyl)phosphinique et l'acide di(2-éthylhexyl)phosphinique.

▪ Les extractants basiques:

Les amines primaires, secondaires et tertiaires et les sels d'ammonium quaternaires, tels que: la di(tridécyl)amine, la di(isotridécyl)amine, la tri(octyl)amine, la tri(isooctyl)amine et le chlorure de tri(octylméthyl)ammonium.

▪ Les extractants par solvatation:

- Les trialkylphosphates, comme le tri (n-butyl) phosphate.
- Les dialkylalkylphosphonates, tel que le di-n-butylbutylphosphonate.
- Les oxydes de tri-alkylphosphines comme exemple l'oxyde de tri-octyl phosphine.

▪ **Les extractants par chélation:** les oximes, les acylpyrazolones et les hydroxy bases de Schiff.

Comme dans le cas de la classification des systèmes d'extraction, il n'existe aucune classification pleinement satisfaisante d'agents extractants, car il reste toujours des extractants spéciaux qui n'entrent dans aucune des grandes catégories classées.

Les agents extractants diffèrent par leurs mécanismes d'action dans l'extraction mais aussi par d'autres caractéristiques par lesquelles les bons agents extractants se distinguent, et pour lesquelles ils sont généralement utilisés à l'échelle industrielle; ces caractéristiques sont:

- un faible prix de revient
- formation d'émulsion instable avec les phases aqueuses
- une très faible solubilité dans les phases aqueuses
- une bonne stabilité chimique pour une réutilisation dans plusieurs cycles d'extraction
- un fort pouvoir d'extraction
- doit permettre une réextraction facile
- une très forte solubilité dans les diluants couramment utilisés
- être ininflammable, non volatil et non toxique
- avoir une bonne cinétique d'extraction

I-2-2-Rappels bibliographiques sur l'extraction des métaux par les principaux extractants usuels

Plusieurs types de molécules sont susceptibles d'extraire le cuivre(II). L'extraction s'effectue soit par formation de paires d'ions, par solvation, soit par chélation. Ces schémas d'extraction ne sont toutefois pas exclusifs puisqu'ils peuvent coexister; ainsi il n'est pas rare de rencontrer un extractant agissant à la fois comme chélatant et solvant dans un même procédé. Dans tous les cas, on peut toujours différencier les extractants en fonction du type de groupements mis en jeu dans la liaison avec le métal.

Ainsi, selon la nature de l'atome mis en jeu dans la liaison métal extractant (atome d'azote, d'oxygène ou un autre type d'atome donneur), la liaison sera plus ou moins forte, plus ou moins stable. Ceci aura alors une influence sur l'extraction.

Cependant, d'autres paramètres influencent l'extraction: nous verrons que la structure générale de l'extractant est, elle aussi, très importante.

I-2-2-1-Composés azotés

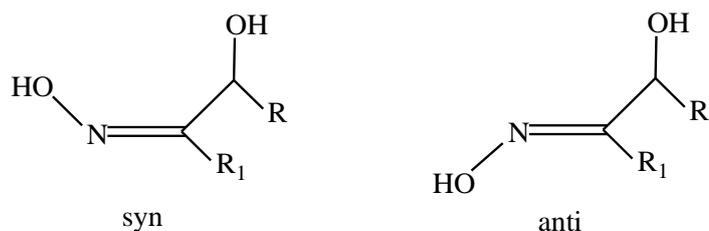
Dans cette catégorie sont regroupées toutes les espèces contenant au moins un atome d'azote au niveau du site réactionnel de l'extractant.

Lorsque l'extraction de l'ion métallique est réalisée par formation de liaison N-métal, l'extractant agit généralement en tant que solvant. Cela est dû au pKa relativement élevé des systèmes azotés. Cependant, d'autres atomes donneurs présents dans la molécule, tels que l'oxygène ou le soufre, sont susceptibles d'induire également une liaison avec le métal à extraire. Dans ce groupe, on trouve essentiellement les hydroxyoximes, les oximes, les pyrazols et les hydroxy bases de Schiff.

▪ Extraction par des hydroxyoximes

Les hydroxyoximes ont la particularité de regrouper en leur sein une partie oximique et une partie alcoolique, leur conférant à la fois la possibilité d'agir en tant qu'agent chélatant (liaison O-métal) et solvant (liaison O-métal et N-métal). De part leur structure, les hydroxyoximes sont susceptibles de former des agrégations dans des solvants généralement peu polaires.

Elles peuvent exister sous la forme de deux isomères syn et anti:



avec $R > R_1$ et R ou R_1 et un groupement hydroxyle.

Figure 1: Isomère syn et anti d'une hydroxyoxime.

T. Sato et coll. [25] ont étudié l'extraction du nickel ($0,16 \text{ mol.L}^{-1}$) dans une solution d'acide chlorhydrique contenant du cuivre et du cobalt par la 5-8- diéthyl-7-hydroxydodecan-6-oxime (LIX 63) ($0,32 \text{ mol.L}^{-1}$) dans le kérosène.

Pour le nickel(II), le cuivre(II) et le cobalt(II), l'extraction est maximale pour un pH de 5 environ. Le cuivre est mieux extrait que le nickel, lui-même mieux extrait que le cobalt ($\text{Cu} > \text{Ni} > \text{Co}$). L'équilibre est atteint en 2 heures pour le nickel et 20 minutes pour le cuivre et le cobalt. Le coefficient de distribution des métaux covalents Cu, Ni, Co augmente lorsque la concentration de l'acide chlorhydrique augmente, cela jusqu'à des concentrations de

4 à 5 mol.L⁻¹. Ceci suggère que la concentration des ions chlorure est un des facteurs contrôlant l'extraction en milieu très acide.

L'analyse IR des complexes extraits ([LIX 63] = 0,02 mol.L⁻¹, [Cl⁻] = 2 et 9 mol.L⁻¹) pour tous les métaux, suggère que les espèces formées en phase organique possèdent une structure dans laquelle un groupement oxime est coordonné au métal par un atome d'oxygène et d'azote.

Le complexe du cuivre a une structure plane carrée.

Le nickel ([Cl⁻] = 2 mol.L⁻¹ et [LIX 63] = 0,32 mol.L⁻¹ dans le kérosène) quant à lui, a une symétrie octaédrique.

Enfin, le cobalt est à la fois présent sous les formes octaédriques ([Cl⁻] = 4 mol.L⁻¹ et [LIX 63] = 0,6 mol.L⁻¹) et tétraédrique ([Cl⁻] = 8 mol.L⁻¹).

Il est important de noter que la 2-hydroxy-5-nonyl-acetophenone oxime (LIX 84-I) forme des dimères dans des solvants non polaires tel que le tétradécane [26].

C. Parija et coll. [26,27] ont montré qu'en milieu sulfate d'ammonium (23,6 kg.m⁻³), le nickel(II) (20,5 kg.m⁻³) pouvait être extrait par la LIX 84-I (40 % en vol.) dans le kérosène, cela pour des pH neutres ou basiques (pH_{1/2} = 7,3). Le complexe formé n'est pas très stable, ce qui facilite la dés extraction. Cette dernière est réalisée avec une solution d'acide sulfurique de concentration supérieure à 100 kg.m⁻³.

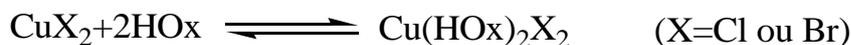
▪ Extraction par des oximes

Tout comme les hydroxyoximes, les oximes (aldoximes et cétoximes), composés de type R(H) C=NOH, peuvent exister sous deux formes: les isomère syn et anti (figure 2).



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

K. Inoue et coll. [28] ont étudié l'extraction de différents métaux et particulièrement du cuivre(II) en milieu chlorure ou bromure par la 2-éthylhexanal oxime (EHO). Cette dernière permet d'extraire ce métal d'un milieu acide ($[HCl] > 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$). Cependant la cinétique de cette extraction est relativement lente puisqu'il faut entre 2 et 6 heures pour atteindre l'équilibre.



Où HOx représente l'oxime.

Ce milieu fortement acide permet aussi d'extraire le nickel, mais dans des proportions moindres. De plus, il est nécessaire que la concentration de l'acide soit supérieure à $1,5 \text{ mol.L}^{-1}$. Une séparation cuivre(II)-nickel(II) est alors envisageable puisque, pour une concentration de $1,5 \text{ mol.L}^{-1}$ d'acide, on extrait 50% du cuivre et 0% du nickel(II).

L'augmentation de l'acidité implique une augmentation de la concentration des ions halogénés et favorise ainsi l'extraction. Toutefois pour de très fortes concentrations d'acide, le pourcentage d'extraction chute fortement et cela, quel que soit le métal.

Les auteurs attribuent ce phénomène à l'apparition de complexes non extractibles du type: CuCl_3^- et CuCl_4^{2-} .

Cependant, une décroissance aussi forte laisse supposer qu'il s'agit plutôt d'une destruction de l'extractant dû à une trop forte acidité ($[H^+] > 8 \text{ mol.L}^{-1}$). Ce phénomène a d'ailleurs été constaté par L.D. Redden et coll. [29] avec la 2-éthylhexanal oxime. Cette dernière se dégrade en milieu extrêmement acide pour former l'aldéhyde correspondant: $\text{RHC}=\text{O}$. Cependant, en présence d'une solution de sel d'hydroxylamine ($\text{NH}_2\text{OH.HCl-Na}_2\text{CO}_3$), l'aldéhyde réagit suivant la réaction ci-dessous et il est possible de reformer l'oxime dégradée:



▪ Extraction par des pyrazolones

D. Barkat et coll. [30,31] ont étudié l'extraction des métaux de transitions tels que le zinc(II) et le cadmium(II) en milieu sulfate par 1-phenyl-3-methyl-4-benzoylpyrazol-5-one (HPMBP) en fonction de la concentration de l'extractant, la nature de diluant et la concentration de la phase aqueuse.

Les valeurs des constantes d'extraction du zinc(II) et du cadmium(II) sont résumées dans le tableau 2.

Tableau 2: Les valeurs de Log K_{ex} du zinc et du cadmium dans différents diluants.

Diluant	Toluène	Chloroforme	MIBK
Zinc	-6.16	-6.17	-3.76
	-6.20 [32]		
Cadmium	-9.01	-9.06	-6.11
	-9.50 [32]		

M.C. Ogwuegbu et coll. [33] se sont intéressés à l'extraction du nickel(II), du cobalt(II), du cuivre et du fer(III) ($0,02 \text{ mol.L}^{-1}$) par la 1-phényl-3-méthyl-4-(p-nitrobenzoyl)-5-pyrazolone (HNPz) utilisé à $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$, dans le chloroforme ou dans un mélange de 80% de chloroforme et 20% d'alcool benzylique.

L'extraction est effectuée en milieu sulfate dans une cellule agitée mécaniquement durant 1 heure. Les pH de demi-extraction obtenus par les auteurs, sont présentés dans le tableau 3.

Tableau 3: pH de demi-extraction de différents ions métalliques ($0,02 \text{ mol.L}^{-1}$) par la HNPz ($0,02 \text{ mol.L}^{-1}$).

	Ni(II)	Co(II)	Cu(II)	Fe(III)
pH _{1/2}	3.1	4.0	1.9	1.8

La réaction générale d'extraction est la suivante:



avec M: Ni(II), Co(II) et Cu(II).

Pour le fer(III) on a:

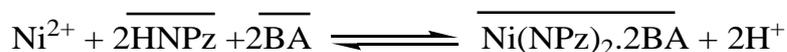


Le complexe du nickel est jaune, celui du cobalt orange, celui du cuivre vert-gris et le complexe du fer est rouge-bordeaux. Ces couleurs sont généralement signe de la présence de molécules d'eau au sein du complexe extrait.

Le fer(III), le cobalt(II) et le cuivre(II) sont quantitativement extraits par HNPz, quel que soit le diluant utilisé: chloroforme, benzène, toluène ou éthylacétate. L'extraction du nickel dans ces diluants est faible, même après une heure. Par exemple avec le chloroforme seul, moins de 40% du nickel sont extraits. Cependant, un mélange de chloroforme (80%) et d'alcool benzylique (20%) permet d'extraire 100% du nickel. La présence d'alcool benzylique crée donc un effet de synergisme permettant d'améliorer le taux d'extraction.

Les auteurs ont trouvé que ce synergisme est dû à la formation de complexes chélates entre l'alcool benzylique et le complexe du nickel dihydraté $\text{Ni}(\text{NPz})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

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



avec BA: Alcool benzylique

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

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

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

D. Barkat et coll [35] se sont intéressés d'étudier l'extraction liquide-liquide de zinc(II) et cadmium(II) en milieu sulfate par 1-phenyl-3-methyl-4-benzoylparazol-5-one (HPMBP) dans le chloroforme. L'effet de force ionique de la phase aqueuse prouve que l'extraction du métal augmente avec la décroissance de concentration du sulfate. En commençant à l'environ de 10^{-4} M avec trois concentrations du sulfate différentes $0,033$, $0,16$ et $0,33 \text{ M}$ de la phase aqueuse, Zn(II) et Cd(II) sont extraits comme des complexes $\text{Zn}(\text{PMBP})_2$ et $\text{Cd}(\text{PMBP})_2$. En parallèle les complexes de Sulfate de Zinc et sulfate de Cadmium sont formés dans la phase aqueuse. L'interaction de métal-sulfate a été faite dans l'évidence en employant la loi Debye-Huckel étendue limite de coefficient ionique d'activité.

▪ Extraction par des hydroxy bases de Schiff

L'extraction du cuivre(II) en milieu sulfate par des nouvelles molécules extractantes à savoir les hydroxy bases de Schiff a été étudiée en fonction du pH, de la concentration de l'extractant et de la force ionique. La stoechiométrie des complexes extraits est du type $\text{CuL}_2(\text{HL})$ et les constantes d'extraction dépendent de la position de substituant sur la partie aniline [35,36].

D.Barkat et coll[36] ont étudié l'extraction du cuivre (II) en milieux sulfate et perchlorate par le saliydeneaniline dans le chloroforme pour le but de voir l'effet de la force ionique du milieu aqueux sur l'extraction du cuivre(II) d'un coté et d'un autre coté pour avoir les complexes du cuivre(II) qui peuvent former dans la phase aqueuse pour cela trois différents concentrations utiliser : $[\text{SO}_4] = 0.033\text{M}, 0.016\text{M}$ et 0.33M ; $[\text{ClO}_4] = 1\text{M}, 0.1\text{M}, 0.01\text{M}$.

D.Barkat et coll ont utilisé la loi des coefficients d'activité ionique dans la détermination des interactions Cu-SO_4 , finalement ce travail montre que l'extraction du cuivre(II) augmente avec la diminution de concentration des ions sulfate.

Par contre dans le milieu perchlorate, la variation de la concentration des ions perchlorate n'a aucun effet sur l'extraction du cuivre(II).

I-2-2-2-Composés oxygénés

Dans cette catégorie nous référençons uniquement les composés contenant des atomes d'oxygène comme sites actifs.

▪ Extraction par des acides carboxyliques

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

J.S. Preston [37] a étudié l'extraction de nombreux ions métalliques par différents acides, tels que les acides versatique¹⁰, 2-bromodécanoïque, naphtéinique et diisopropylsalicylique, dans le xylène. Il a montré que le nickel(II) est extrait par l'acide 2-bromodécanoïque à un $\text{pH}_{1/2}$ de 4,49. Avec d'autres composés, le $\text{pH}_{1/2}$ est supérieur à 5,26 et atteint 6,34 dans le cas de l'acide versatique.

Le mécanisme thermodynamique mis au jour par l'auteur reflète, comme nous l'avons dit précédemment, la possibilité pour ce type d'acide d'extraire à la fois par échange cationique et solvation:



En milieu sulfate, E. Jääskeläinen et coll. [38,39] confirment ce mécanisme d'extraction pour le nickel(II).

▪ Extraction par des cétones

Les cétones sont des composés de type $R(C=O)R'$. Elles permettent l'extraction d'ions métalliques à travers l'atome d'oxygène doublement lié au carbone. L'extraction s'effectue par solvation. En effet, compte tenu qu'aucun hydrogène labile n'est présent sur la cétone, cet extractant ne peut agir comme un échangeur cationique.

Outre ces cétones, la littérature recense les β -dicétones, telle que la l'Hostarex DK-16.

L'Hostarex DK-16 est une β -dicétone permettant notamment l'extraction du cobalt, du zinc, du cuivre, du fer et du nickel.

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

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

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

I-2-2-3-Composés organophosphorés

Parmi ces agents extractants cités ci-dessus les extractants organophosphorés de par leurs multiples applications, occupent une place prépondérante dans les procédés d'extraction liquide-liquide. De nombreux composés organophosphorés sont utilisés à l'échelle industrielle dans l'extraction des radioéléments, des métaux lourds et des terres rares. Grâce à leurs bonnes propriétés physico-chimiques, ces agents extractants se classent parmi les plus performants dans les procédés de traitement des minerais.

Parmi les agents extractants organophosphorés utilisés à l'échelle industrielle, on cite, le tributylphosphate(TBP), l'acide di-(2-éthylhexyl) phosphorique(D2EHPA) et le trioctylphosphine oxyde (TOPO) [41,42].

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

▪ Acides organophosphorés soufrés

Ont une structure très proche des acides que nous venons de voir, mais qui, grâce à l'introduction d'un atome de soufre, peuvent permettre des améliorations au niveau de l'extraction.

Les composés les plus courants sont les di-2,4,4-tri-méthylpentyl monothiophosphinique (Cyanex 302) et di-(2,4,4-tri-méthylpentyl) thiophosphinique(Cyanex 301).

Contrairement aux extractants monothiophosphiniques qui, grâce à des liaisons hydrogène intermoléculaires, se présente sous forme dimère dans des solvants de faibles polarités [8], les extractants dithiophosphiniques sont, quant à eux, sous forme monomère. En effet, le groupement S-H est un donneur de proton relativement faible [27], et l'atome de soufre agit comme un accepteur de proton, nettement moins fort que l'oxygène.

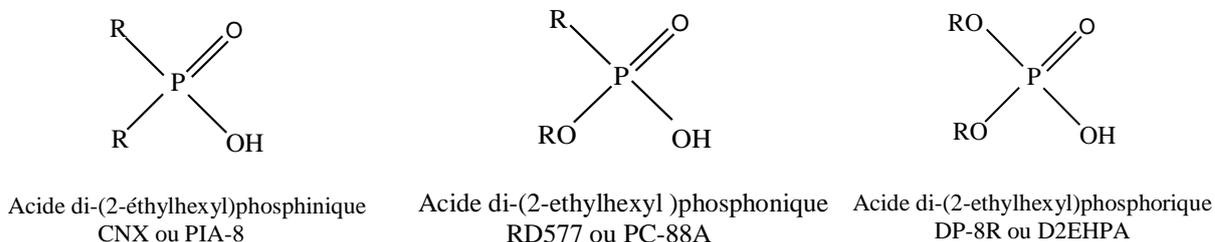
K. Tait Brian [43] s'est intéressé à l'extraction et à la séparation du cobalt(II) et du nickel(II) par les Cyanex 301, 302 dans le toluène en présence de sulfate d'ammonium. Il a ainsi montré que le Cyanex 301 est l'extractant le plus puissant vis-à-vis du nickel et du cobalt.

▪ Acides organophosphorés oxygénés

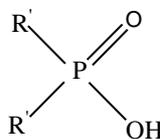
Les acides organophosphorés oxygénés comportent un groupement $\text{POH}(=\text{O})$. Ce sont des composés dont les performances extractives vis-à-vis des cations métalliques sont généralement très bonnes, ils sont donc très utilisés en extraction liquide-liquide.

Ces extractants sont susceptibles d'extraire les ions métalliques à la fois par échange cationique et par solvatation, en effet l'atome d'oxygène doublement lié avec l'atome de phosphore peut former avec un complexe neutre une liaison solvatante.

Les composés organophosphorés oxygénés les plus utilisés sont présentés dans la figure 3[44].



R: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2-$



Acide di-(2,4,4-triméthylpentyl)phosphinique
Cynex 272

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

Figure 3: Acides organophosphorés oxygénés.

La différence d'extraction entre les acides organophosphorés est due à plusieurs facteurs:

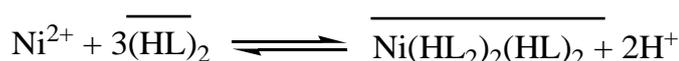
- La densité de charge du groupement $\text{P}(\text{O})\text{O}$ [45]. En effet, lorsque la densité de charge, portée par l'atome d'oxygène du groupement phosphoré augmente, la réactivité du groupement $\text{P}(\text{O})\text{O}$ vis-à-vis du métal s'affaiblit. Ce phénomène serait dû à la compétition avec les ions H^+ . De même, plus le groupement $\text{P}=\text{O}$ est basique, plus l'extraction est facilitée.

- La présence ou non de groupement alkoxy. En effet, ces derniers augmentent le caractère donneur de l'extractant, ce qui engendre une plus grande solvataion et donc une meilleure extraction.

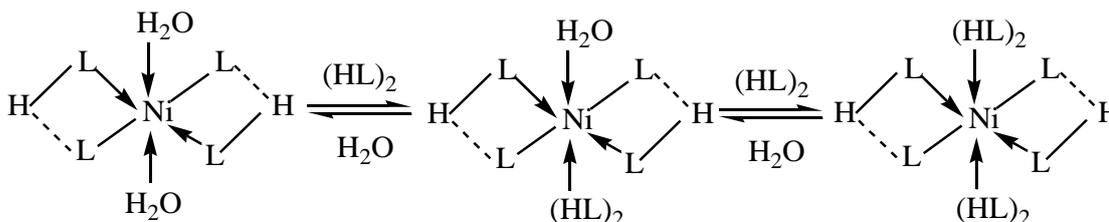
- L'acidité de l'acide organophosphoré. En effet, le mécanisme d'extraction des métaux divalents cuivre(II), zinc(II), cobalt(II) et nickel(II) est un mécanisme d'échange de cation. Donc plus l'extractant est acide, mieux il extrait l'ion métallique.

J.S. Preston [46] a montré que suivant la concentration de l'extractant (ici PC-88A), trois types de complexes peuvent être envisagés pour le nickel(II):

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



J.S. Preston explique ce phénomène par l'augmentation du nombre de liaisons Nickel-Ligand. En effet, une augmentation de la concentration de l'extractant entraîne l'échange d'une molécule d'eau liée au nickel par une molécule de ligand phosphoré (dimère) suivant le schéma:



L'équation générale est donc :



J.S. Preston [46] a aussi étudié les différences de comportement entre les deux acides organophosphorés dans le xylène (PC88A et PIA 8) vis-à-vis de l'extraction du nickel et du cobalt.

Il a constaté qu'une augmentation de la température de 20° C à 50° C permettait d'extraire le cobalt(II) à un pH inférieur de 0,36 à 0,43 unité, suivant l'extractant utilisé: PIA-8 > PC88A. Par contre, pour le nickel (II), le déplacement n'est pas significatif.

L'acide di-(2-éthylhexyl) phosphorique, encore appelé plus couramment D2EHPA, est un di-ester mono acide dont la formule semi-développée est présentée par la figure 4.

Les propriétés physico-chimiques de ce composé seront présentées dans le chapitre prochain.

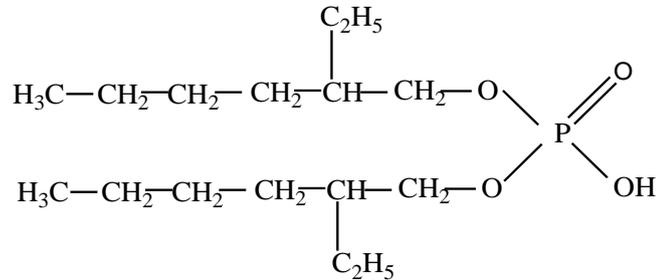


Figure 4: Formule semi-développée du D2EHPA.

I-2-3-Rappels bibliographiques sur l'extraction des métaux par D2EHPA

Le D2EHPA est un agent extractant organophosphoré acide très disponible et polyvalent. Il est utilisé et commercialisé pour la récupération et la séparation de plusieurs métaux tels l'uranium et les terres rares ainsi que beaucoup d'autres métaux et substances chimiques [48-53].

Son utilisation, comme agent extractant, présente plusieurs avantages à cause de sa stabilité chimique, sa faible solubilité dans la phase aqueuse, sa grande disponibilité et sa grande souplesse dans l'extraction de divers métaux.

Dans les opérations d'extraction par solvant, le D2EHPA est généralement mélangé avec d'autres substances qui jouent le rôle à la fois de diluants, ou d'agents synergiques.

Comme diluants, on peut citer: les hydrocarbures (toluène, benzène, n-heptane, cyclohexane), les hydrocarbures substitués (dichlorométhane, chloroforme, tétrachlorure de carbone), les alcools (1-octanol, cyclohexanol) et les cétones (méthylisobutylcétone, diéthylcétone).

De nombreux procédés d'extraction utilisent le D2EHPA associé avec d'autres extractants, on cite comme exemple d'agents synergique le TOPO (l'oxyde de tri-n-octyl phosphine) et le TBP (tri-butyl phosphate [23,24, 52,54]).

Les premières utilisations du D2EHPA dans l'extraction liquide-liquide datent depuis les années 1949 [23].

En 1955, l'usine Kerr Mc Gee à Shiprock-New Mexico, utilise déjà le D2EHPA comme extractant pour récupérer l'uranium à partir de ses minerais [24].

Aux débuts des années 1970, le laboratoire ORNL (Oak Ridge National Laboratory), a développé un procédé de récupération de l'uranium à partir du mélange D2EHPA-TOPO. Ce même procédé s'est développé rapidement et a vu son application s'accroître davantage durant les années 1980 [55-58].

Le mode principal d'action du D2EHPA au cours de l'extraction des métaux est l'échange ionique. Le proton porté par le groupement PO-H est très mobile; il est généralement échangé par les cations à extraire. L'atome d'oxygène du groupement phosphoryle P=O assure également la coordination avec les ions extraits en formant des produits de chélation comme celui présenté par le schéma suivant [59,60]:

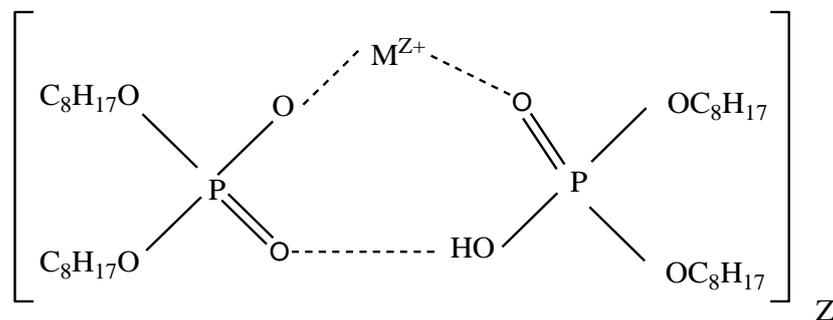


Schéma 1: Structure du complexe $MA_{2z}H_z$.

Le mécanisme d'extraction par le D2EHPA et la nature des complexes métalliques formés, dépendent de plusieurs facteurs tels que: la concentration des cations métalliques, la nature du solvant organique, l'acidité de la phase aqueuse et le type de cations extraits.

Pour la formation de complexe dans la phase aqueuse, I. Komasa et T. Otake ont montré que le taux d'extraction est contrôlé par la réaction chimique interfaciale de l'extraction du Cu(II), du Co(II) et du Ni(II) par le D2EHPA dans un milieu nitrate.

Dans la figure 5, on représente le mécanisme qui peut se produire dans le processus d'extraction liquide-liquide à l'interface [61].

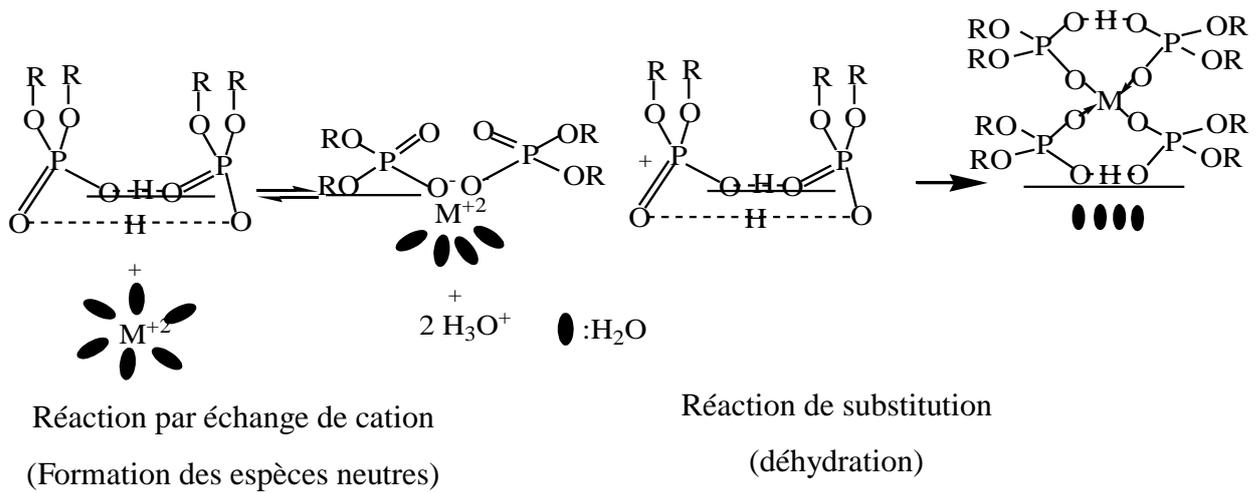


Figure 5: Mécanisme de réaction.

C.I. Saint-Diaz [62] a montré dans le cas du zinc que les interactions entre la liaison phosphyle de l'extractant (P=O) et le métal, sont deux types voir la figure 6; interaction avec l'anion PO_2^- du sel $(D2EHPA)_2Zn$ et interaction avec la liaison P=O coordonnée avec l'atome métallique de ce sel.

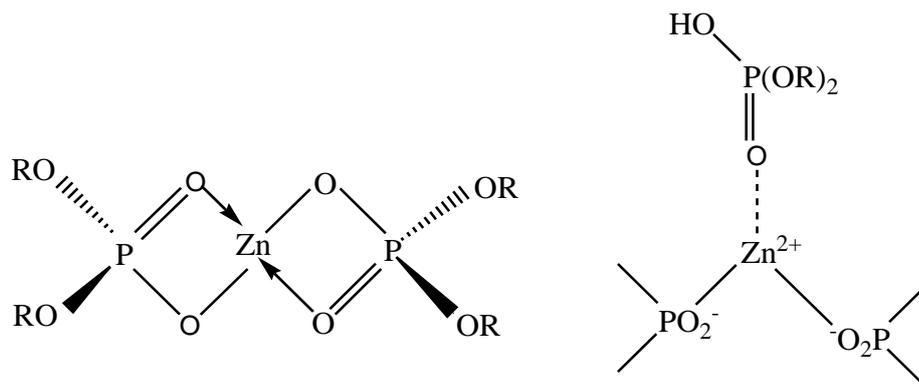


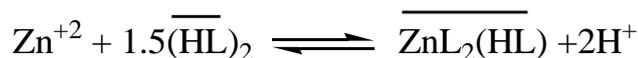
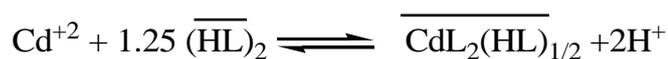
Figure 6: Interactions entre le groupement phosphoryl et l'atome de zinc dans le complexe Zn / D2EHPA.

Lors de l'extraction du zinc(II) par le D2EHPA dans l'hexane, la concentration d'eau en phase organique augmente avec la concentration de l'extractant. C.I. Saint-Diaz [62] attribue cela à l'effet de solvatation, en phase organique, autour des molécules de D2EHPA.

L'extraction du nickel(II) par les acides organophosphorés donne des complexes octaédriques quelle que soit la température. Cette dernière n'a donc quasiment aucune influence sur l'extraction de ce métal. La seule façon d'améliorer l'extraction du nickel(II) est alors d'augmenter la concentration de l'extractant [62].

En 2006 A. Mellah et coll. se sont intéressés à l'extraction du Cd(II) et du Zn(II) par D2EHPA dans le kérosène à partir de l'acide phosphorique [63].

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



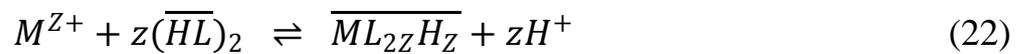
Le diluant est alors non seulement utilisé comme porteur de l'extractant et de complexe organométallique extrait, mais participe aussi au processus d'extraction.

Des interactions de type soluté-solvant peuvent avoir lieu. Selon le type d'interaction on peut avoir [8] :

- a. Une interaction avec la molécule extractante, ce qui affecte l'activité de l'extractant et change la performance de l'extraction de l'extractant.
- b. Une interaction avec le complexe organométallique extrait, ce qui peut changer la composition du complexe par la coordination et/ou la substitution du diluant.

G.M. Ritcey et G.H. Lucas était le premier a étudié l'effet de diluant sur l'extraction des métaux. Il a constaté qu'une augmentation de la polarité ou de la constante diélectrique du diluant a causé une réduction de l'efficacité de l'extraction [64].

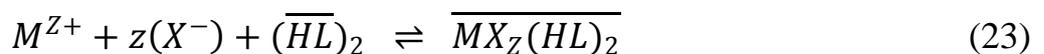
Lorsque le D2EHPA est dilué dans un solvant non polaire et quand l'extraction est effectuée à partir d'une solution aqueuse d'acidité inférieure à 1N et pour des rapports molaires complexe métallique extrait/ extractant inférieurs à 0.001, le mécanisme d'extraction est décrit par la réaction (22) [23,24, 59,65].



Dans ce cas, la moitié des protons de l'acide initial sont échangés. Le produit d'extraction formé est mononucléaire avec un nombre de coordinations égales à 2z.

Quand la phase organique se charge d'avantage en ions métalliques, les proportions de cations métalliques extraits ne correspondent plus à la composition $ML_{2z}H_z$. Des complexes polynucléaires sont souvent formés avec possibilité de fixation d'anions et des molécules d'eau.

Quand l'extraction est effectuée à partir des solutions aqueuses fortement acides, le D2EHPA se comporte comme un agent de solvation par le biais de l'atome d'oxygène de son groupement phosphoryle. Son mécanisme d'extraction est semblable à celui du tributylphosphate. Ce mécanisme implique, souvent l'extraction des anions en même temps que les cations métalliques. Des complexes du type $MX_z(HL)_2$ sont souvent formés (X^- = anions, tel que Cl^-) conformément au schéma réactionnel de solvation suivant [59,65].



Les équilibres(22), (23) ne constituent pas une règle générale de mécanisme d'extraction par le D2EHPA.

De nombreux autres mécanismes et divers complexes métalliques sont souvent mentionnés dans la littérature [52, 59,66, 67, 68].

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

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

- Pour l'élément de transition:

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

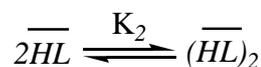
-Divalent: Zn^{2+} , Cd^{2+} , le complexe est de type $\text{M}(\text{L}_2\text{H})_2$.

-Trivalent: Sc^{3+} , Y^{3+} , La^{3+} , Fe^{3+} , le complexe est de type ML_6H_3 , $\text{M}(\text{L}_2\text{H})_3$, $\text{ML}_3(\text{HL})_3$.

- Pour les lanthanides: on cite, Ce^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Pm^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} , Yb^{3+} , Lu^{3+} , la nature des complexes extraits est de type ML_6H_3 , $\text{ML}_3(\text{HL})_3$, $\text{M}(\text{L}_2\text{H})_3$

Il est important de noter que le D2EHPA dans les solvants non polaires, peut exister sous forme d'un dimère noté $(\text{HL})_2$ [69].

La réaction de dimérisation est la suivante:



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

Dans le cas des solvants organiques polaires, le D2EHPA existe, en prédominance, sous forme monomérique et le mécanisme d'extraction suggéré est décrit aussi par la réaction suivante [59,65]:



Quelques valeurs de constante de dimérisation K_2 pour le D2EHPA dans différents solvants ont été présentées dans le tableau 4 [69]:

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

Diluant	$CHCl_3$	$ClCH_2CH_2Cl$	C_6H_6	$c-C_6H_{12}$	$C_6H_5CH_3$	$n-C_8H_{12}$	CCl_4	CH_3COCH_2 $CH(CH_3)_2$
LogK_2	2.76	3.91	3.94	4.61	4.47	5.29	4.47	1.00

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

Cela s'explique par la solvataion du D2EHPA qui est plus forte dans le cas de solvants polaires et protiques.

Le D2EHPA, sous forme monomérique, se partage entre les phases organique et aqueuse suivant la réaction ci-dessous:



La quantité d'extractant présente en phase aqueuse sera affectée par l'équilibre monomère-dimère et par le pH de la solution comme le montrent les équilibres suivants:



Plus le pH est élevé, plus grande est la dissociation du monomère en phase aqueuse. Plus la dimérisation est importante, plus la distribution dans la phase organique de l'extractant est grande.

R. Grimm et Z. Kolarik [72] ont réalisé l'extraction du zinc(II), du cuivre(II), du cobalt(II), du cadmium(II) et du nickel(II) dans des milieux aqueux différents, 1M (Na, H) NO_3 et 1M (Na, H)Cl par le D2EHPA dans le dodecane. Les stoechiométries des espèces extrait sont: ZnL_2HL , ZnL_22HL , CuL_22HL , CoL_22HL , CdL_23HL et NiL_24HL dans les deux milieux aqueux. Les géométries des complexes organométalliques extraits pour le Cu, le Co et le Ni sont, plan carré, tétraédrique et octaédrique respectivement dans les diluants inertes (dodecane,

cyclohexane, tétrachlorure de carbone, benzène). Dans un diluant polaire tel que 2-éthylhexanol, les auteurs ont assumé une coordination axiale des molécules de 2-éthylhexanol à l'ion central de Cu^{2+} .

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

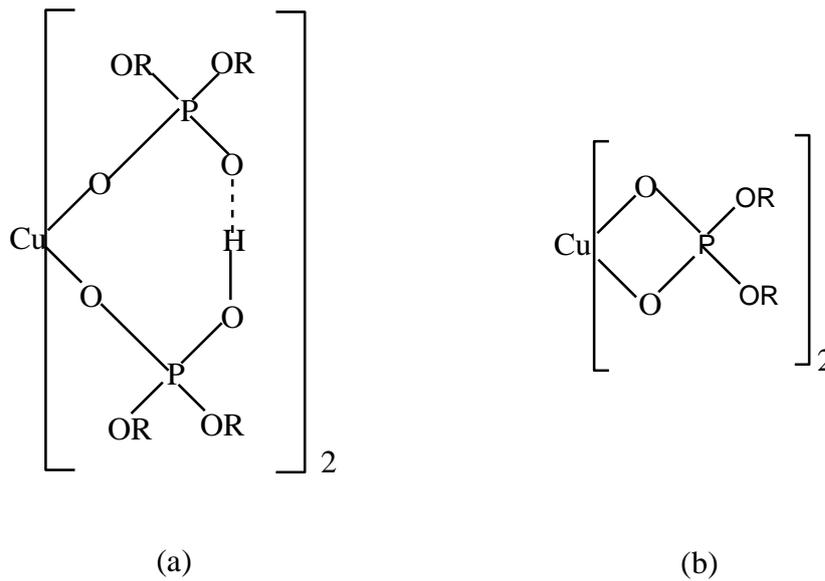


Schéma 2: Les modes des espèces extraits dans différents diluants [73].

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

Tableau 5: Constante d'équilibre d'extraction pour $\text{CuL}_2(\text{HL})_2$ à 25° C.

Phase aqueuse	solvants	log K_{ex}	Référence
500 mol/m ³ (Na, H)SO ₄	kérosène	-3.92	[74]
1000 mol/m ³ (Na, H)NO ₃	n-dodecane	-2.85	[75]
500 mol/m ³ (Na, H)NO ₃	kérosène	-2.69	[76]
	n-heptane	-3.05	[47]
	toluène ou benzène	-4.22	
500 mol/m ³ (Na, H)ClO ₄	benzène	-3.39	[77]
	n-heptane	-3.44	[78]

L'étude de la distribution du D2EHPA dans le système eau (Na, H) SO₄ - kérosène a été réalisée à l'aide de la spectrophotométrie ultraviolet [79].

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

II-1-1-Propriétés physiques et chimiques

L'acide di-(2-ethylhexyl) phosphorique, est un liquide visqueux, transparent et incolore, d'autres propriétés physico-chimiques du D2EHPA sont résumées dans le tableau 6 [23, 51, 80].

Tableau 6: Propriétés physico-chimiques du D2EHPA.

Caractéristiques	Valeurs
masse molaire (g/mole)	322.4 9
masse volumique (g/ml) à 25° C	0.976-0.977
pKa (Ka: constante d'acidité) dans l'eau	1.72
viscosité dynamique (poise) à 20° C	0.56
Température d'ébullition (°C) à 0.015 torr	155
Solubilité du D ₂ EHPA dans l'eau (% mas.) à 20° C	0.01
Solubilité de l'eau dans le D ₂ EHPA (% mas.) à 20° C	2.4
Polarisabilité (cm ³)	34.88 ± 0.5 10 ⁻²⁴
Indice de réfraction n_D^{20}	1,442
Tension de surface (dyne.cm ⁻¹)	34.0 ± 3.0

Le D2EHPA est un agent très stable à des températures relativement basses ($\cong 60^\circ\text{C}$). Dans ces conditions, il peut être utilisé pendant plusieurs mois dans les opérations d'extraction par solvant sans risque de décomposition. Cependant, pour des températures, relativement plus élevées (70-80° C), la décomposition devient plus rapide [23].

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) [81] (figure 7), l'alcool 2-ethylhexanol ainsi que d'autres impuretés tels le tri-alkyl phosphate, le poly et le pyrophosphate.

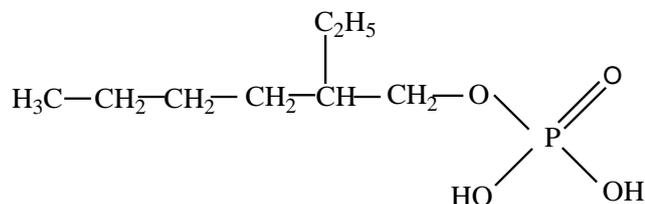


Figure 7: Formule semi-développée du M2EHPA

Cependant, les impuretés les plus importantes sont le M2EHPA et l'alcool. Les autres impuretés, même si elles sont susceptibles de gêner l'extraction d'un ion métallique en se combinant au D2EHPA [82], sont en quantité très faible et peuvent être négligées.

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

a- Spectrophotométrie UV-visible et infrarouge

Le D2EHPA absorbe dans le domaine ultraviolet, due à la transition électronique $n \rightarrow \pi$ de groupement P=O [73].

Le D2EHPA n'absorbe pas de rayonnements dans le domaine visible mais certains de ses complexes métalliques absorbent dans le domaine du visible; c'est le cas du complexe D2EHPA-cobalt, qui présente une bande caractéristique très intense à 627 nm [83] et le complexe D2EHPA-cuivre, qui présente une bande caractéristique à 800 nm [73].

En spectrophotométrie infrarouge, les bandes de vibration les plus caractéristiques du D2EHPA sont ceux qui correspondent aux allongements PO-H (2550-2750, $\approx 2280 \text{ cm}^{-1}$), P=O ($\approx 1225 \text{ cm}^{-1}$) et P-OC ($\approx 1040 \text{ cm}^{-1}$) et aux déformations de la liaison PO-H ($\approx 1680 \text{ cm}^{-1}$) [84-87].

Le spectre de D2EHPA est présenté dans la figure 8.

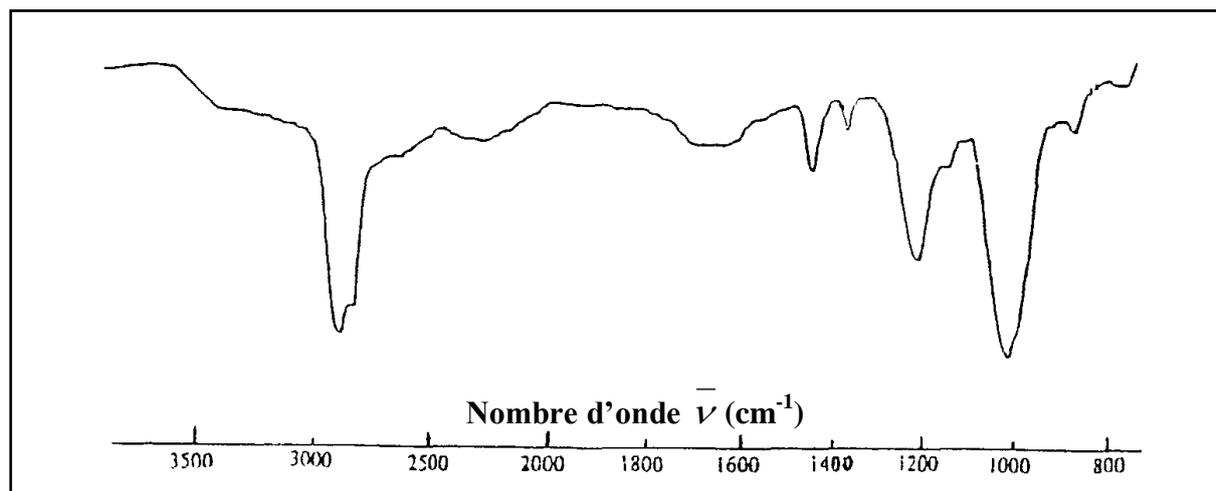


Figure 8: Spectre infrarouge de D2EHPA [84].

Les vibrations relatives aux autres liaisons (C-C, C-H) dans les chaînes hydrocarbonées de ces produits, sont localisées dans les régions caractéristiques habituelles comme pour les autres substances organiques [88-91].

b- Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire

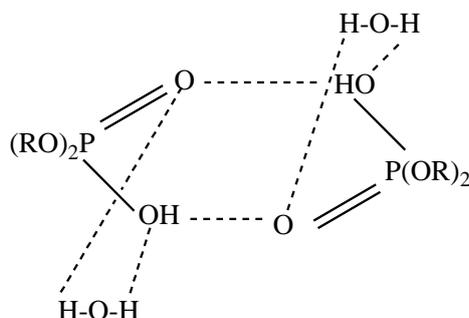
Les composés organophosphorés peuvent être analysés par diverses méthodes de spectrométrie RMN, notamment du proton (^1H), du carbone (^{13}C) et du phosphore (^{31}P) [92-94]. C'est le cas de la molécule du D2EHPA dont le spectre est présenté dans la figure 9.

Le spectre RMN du proton du D2EHPA montre que les déplacements chimiques par rapport au TMS (tétraméthylsilane) des différents groupements de noyaux ^1H , constituant la molécule de ce composé, sont: 9-13 ppm (singulet), $\delta = 3.9$ ppm (multiplet), $\delta = 1.6$ ppm (multiplet), $\delta = 1.2-1.5$ ppm (multiplet) et $\delta = 0.9$ ppm (triplet), respectivement pour les groupements: -OH, $\text{CH}_2\text{-O-P}$, CH, $-\text{CH}_2$ et CH_3 - [95,96] (figure 9).

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

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

Par ailleurs, le D2EHPA est très peu soluble dans les solutions aqueuses. Il se comporte comme un surfactant. Son groupement polaire (OH), très hydrophile baigne dans le milieu; quant à sa chaîne hydrocarbonée (hydrophobe), elle se maintient à l'extérieur de cette phase aqueuse [92]. Une étude de spectroscopie infrarouge a montré que les interactions du D2EHPA avec l'eau engendrent la formation d'un dihydrate ou les molécules d'eau sont coordonnées simultanément par leurs protons aux deux atomes d'oxygène de chaque groupe P(O) O et que l'atome d'oxygène de la molécule d'eau ne forme pas de liaisons hydrogènes avec les d'autres molécules d'acides comme c'est indiqué par le schéma suivant [99].



L'eau se comporte ainsi comme un acide vis à vis du D2EHPA. D'autres structures sont, cependant proposées dans certaines conditions particulières [23].

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

Dans les solutions aqueuses acides, la solubilité du D2EHPA est inférieure à 30 ppm et varie peu avec le pH de celles ci [23]. Les acides se lient généralement par des liaisons hydrogène, soit indirectement, aux molécules d'eau liées déjà au D2EHPA pour des concentrations d'acide approximativement de 6M ou directement au molécules du D2EHPA pour des concentrations supérieures à 8M [100].

Dans les solutions aqueuses alcalines, la solubilité du D2EHPA varie largement avec la concentration et la nature des sels ou des ions contenus dans ces solutions. En générale, la solubilité du D2EHPA diminue avec l'augmentation de la concentration des sels et croit avec la température [23].

II-2-PARTIE EXPERIMENTALE

II-2-1-Produits et solutions

- L'acide di-(2-ethylhexyl) phosphorique (D2EHPA) est commercialisé par Fluka, de pureté 99%, utilisé sans purification.
- Le diluant organique, chloroforme est pré-équilibré avec solution aqueuse ne contenant pas le métal.
- Sulfate de sodium Na_2SO_4 , nitrate de sodium NaNO_3 , perchlorate de sodium NaClO_4 , fournissent par Fluka.
- le perchlorate de cuivre $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a été préparé comme suit: le nitrate de cuivre était recristallisé deux fois et chauffé pour préparer l'oxyde de cuivre, ensuite dissous dans une solution de l'acide perchlorique. Après, cette solution a été refroidis pour obtenir des cristaux du perchlorate de cuivre. les cristaux trouvés ont été épurés par deux fois de recristallisation.
- La première solution de cuivre a été préparée à partir de sulfate de cuivre $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Fluka) et sulfate de sodium Na_2SO_4 (Fluka) utilisé comme milieu ionique a force ionique égale a 1.
- La deuxième solution de cuivre a été préparée à partir de nitrate de cuivre $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Fluka) et nitrate de sodium NaNO_3 (Fluka) utilisé comme milieu ionique a force ionique égale a 1.
- La troisième solution de cuivre a été préparée à partir de perchlorate de cuivre $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Fluka) et perchlorate de sodium NaClO_4 (Fluka) utilisé comme milieu ionique a force ionique égale a 1.

II-2-2-Techniques et appareillages utilisés

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

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

II-2-3-Mode opératoire

Dans une cellule de verre thermorégulée à 25 ° C, 30 ml d'une solution aqueuse contenant le cuivre de concentration 1.57×10^{-3} M a agité avec 30 ml de solvant organique contenant 0.01, 0.02, 0.04M 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 0.1 M de même diluant dans le système.

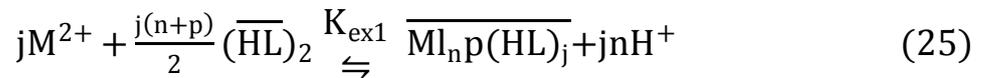
Au bout de 30 minutes, l'équilibre d'extraction étant largement atteint, on fait des prélèvements de la phase aqueuse pour le dosage et la détermination du coefficient de distribution du cuivre(II) au pH considéré.

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 $\lambda_{\max} = 810\text{nm}$.

III-3-DISCUSSION DES RESULTATS

III-3-1-Effet du pH et de la concentration sur l'extraction du cuivre(II)

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



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

$$K_{ex1} = \frac{\left[\overline{(ML_n p(HL))}_j \right] [H^+]^{jn}}{\left[M^{+2} \right]^j \left[\overline{(HL)}_2 \right]^{j(n+p)/2}} \quad (26)$$

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 :

$$D = \frac{C_{\overline{M}}}{C_M} \quad (27)$$

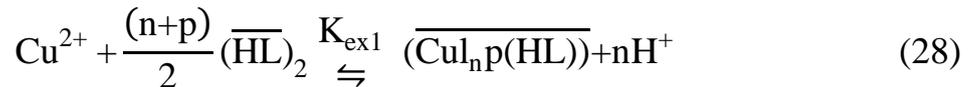
Avec :

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

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

Les complexes polymériques existant dans la phase organique ne sont pas pris en considération car plusieurs auteurs rapportent que la formation de ce type de complexe lorsque le rapport $\frac{C_{HL}}{C_M}$ est faible [77, 101].

L'équilibre d'extraction (25) devienne donc, pour l'extraction du Cu(II) par D2EHPA:



de constante d'extraction:

$$K_{\text{ex1}} = \frac{[(\overline{\text{CuL}_n\text{p}(\text{HL})})] [\text{H}^+]^n}{[\text{Cu}^{+2}] [(\overline{\text{HL}})_2]^{(n+p)/2}} \quad (29)$$

le coefficient de distribution du métal est:

$$D = \frac{[\overline{\text{CuL}_n\text{p}(\text{HL})}]}{[\text{Cu}^{+2}]} \quad (30)$$

D'où l'on tire:

$$\log D = \log K_{\text{ex1}} + \frac{(n+p)}{2} \log \left[(\overline{HL})_2 \right] + npH \quad (31)$$

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

III-3-1-1-Effet du pH

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

Nous avons représenté sur les figures 10-12, les courbes d'extraction $\log D = f(\text{pH})$ à 25° C du cuivre(II) à partir des trois différents milieux cité ci-dessus de force ionique $I = 1$, pour diverses concentrations de D2EHPA.

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

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

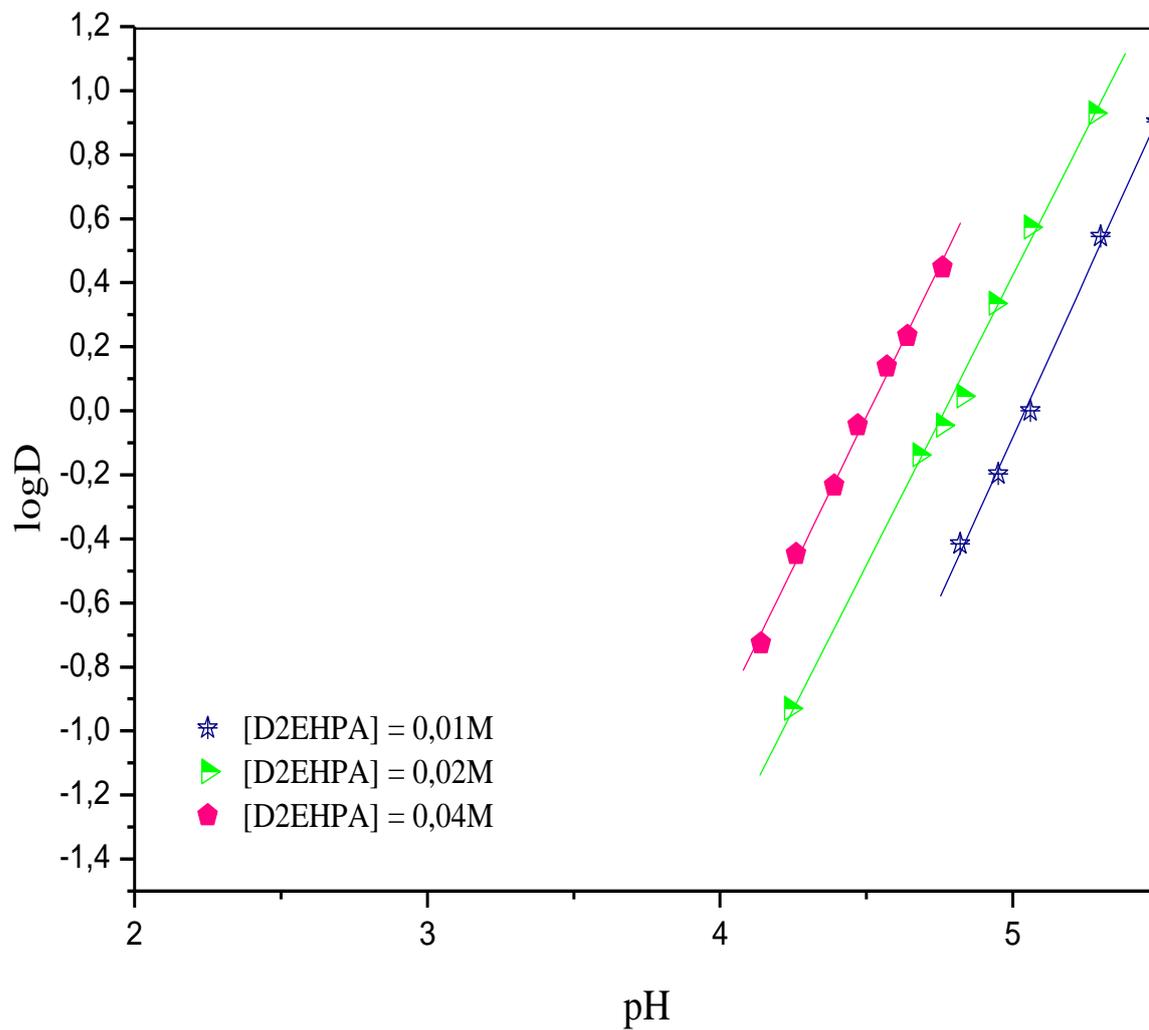


Figure 10: Influence du pH sur le coefficient de distribution

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

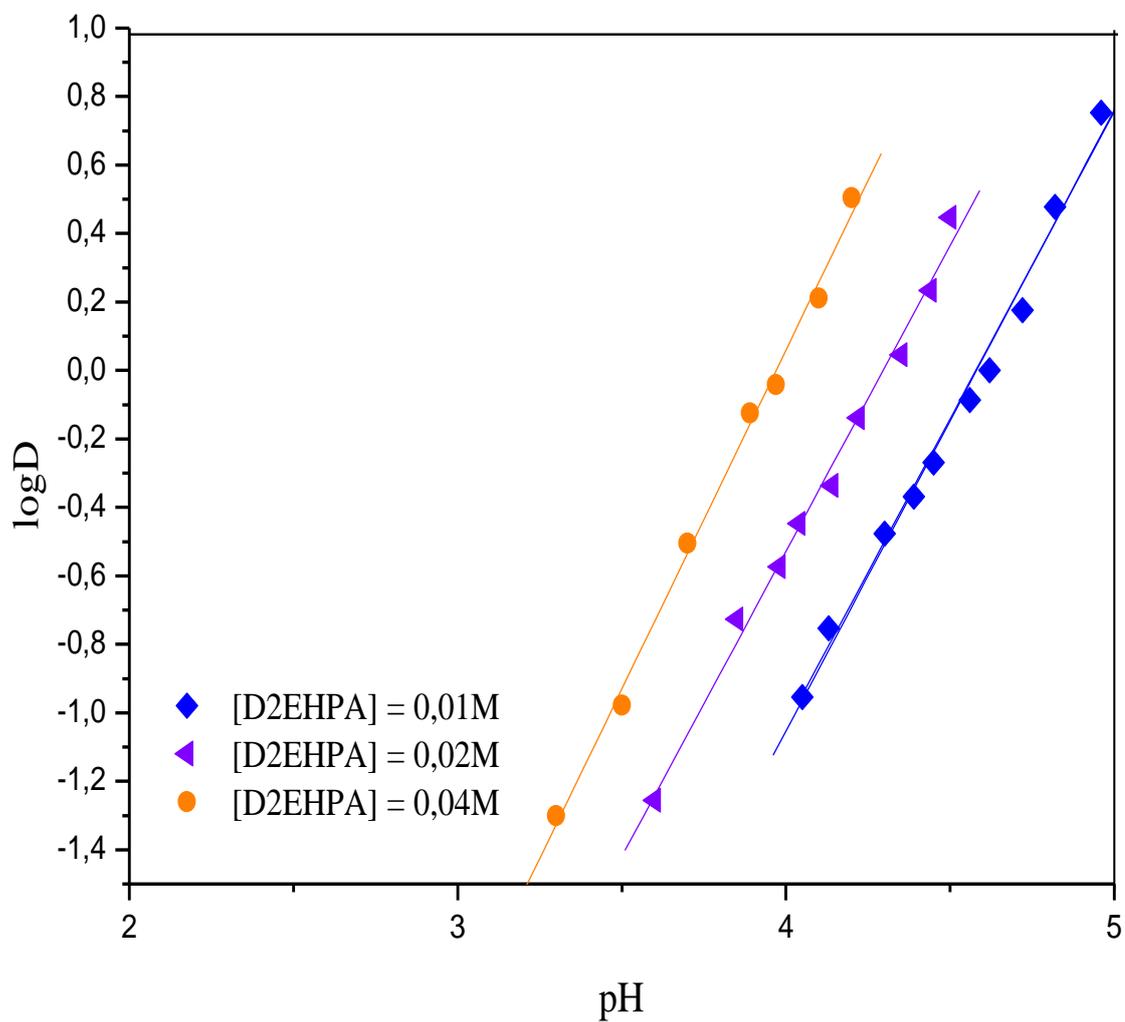


Figure 11: Influence du pH sur le coefficient de distribution

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

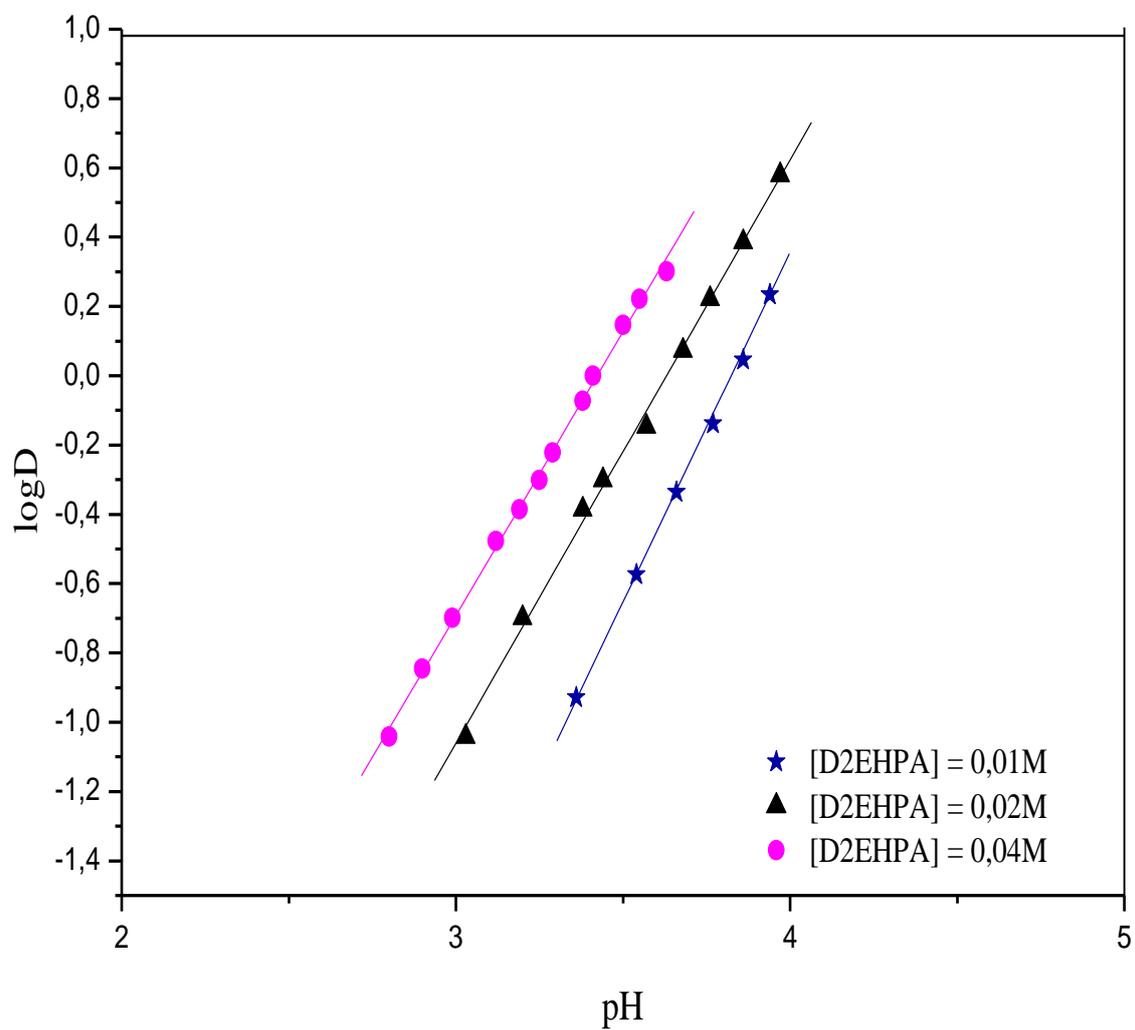


Figure 12: Influence du pH sur le coefficient de distribution

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

III-3-1-2-Effet de la concentration de l'extractant

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

Sur les figures 13-15, nous représentons les variations de $\text{Log } D = f(\log[(\overline{HL})_2])$ c'est-à-dire, log D en fonction de la variation de la concentration d'extractant sous forme dimérique et à différentes valeurs de pH pour l'extraction du cuivre(II) par D2EHPA dans le milieu sulfate, nitrate, perchlorate successivement.

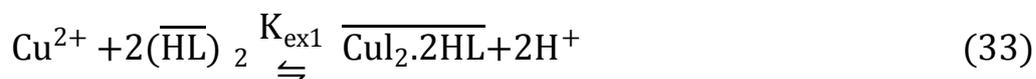
Le D2EHPA existe dans les solvants non polaires sous forme dimérique, la concentration initiale du D2EHPA est donc:

$$[(\overline{HL})_2] = 0.5 (C_{HL} - [(\overline{HL})] - [HL] - [L^-]) \approx 0.5 C_{HL} \quad (32)$$

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

Le même type de complexe a été déjà observé lors de l'étude de l'extraction du cuivre(II) en milieu perchlorate et nitrate par le D2EHPA dans le toluène [73,47].

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



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

$$\log D = \log K_{\text{ex1}} + 2 \log [(\overline{HL})_2] + 2\text{pH} \quad (34)$$

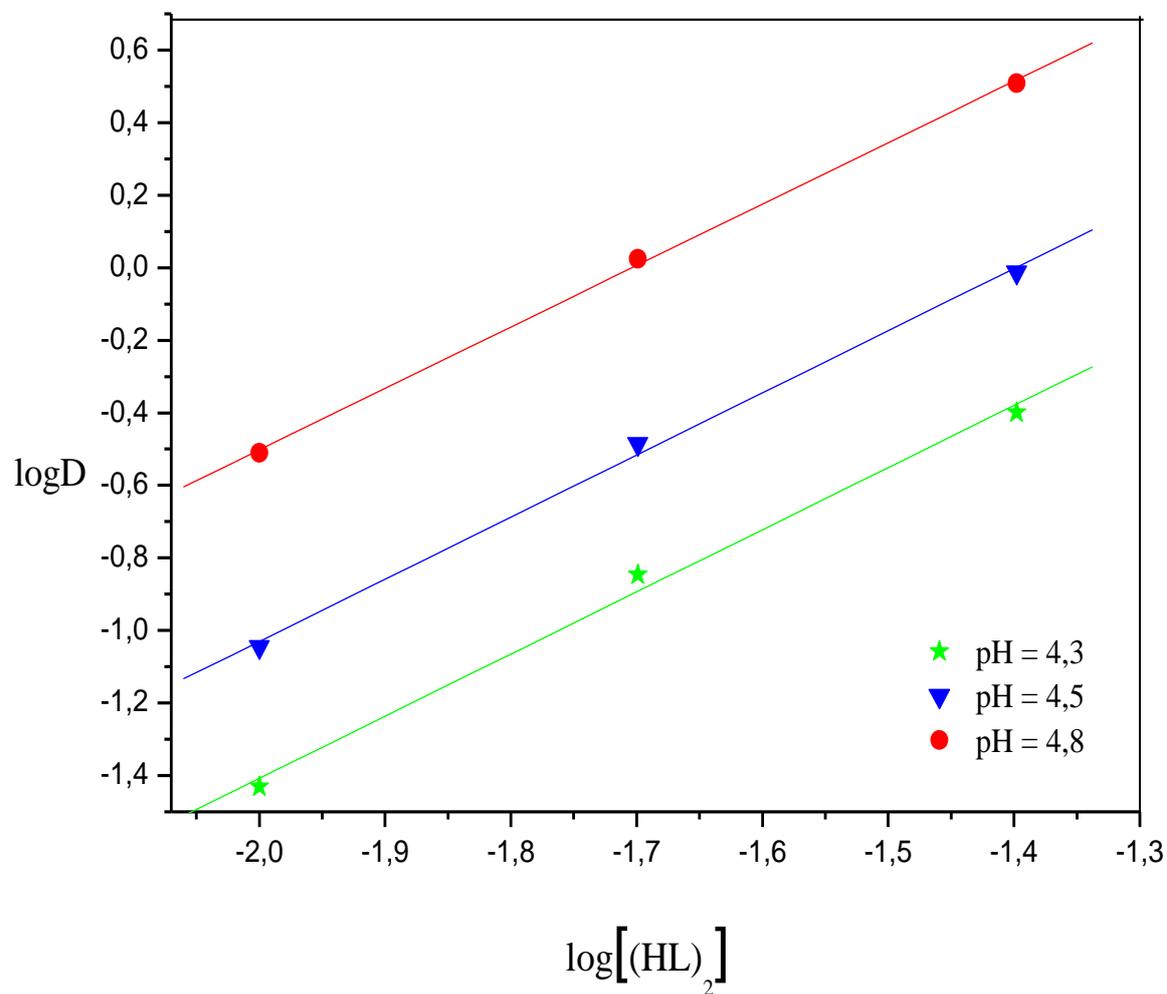


Figure 13: Influence de la concentration de D2EHPA sur le coefficient de distribution D
Phase aqueuse: $CuSO_4 \cdot 5H_2O + Na_2SO_4$ (I=1)

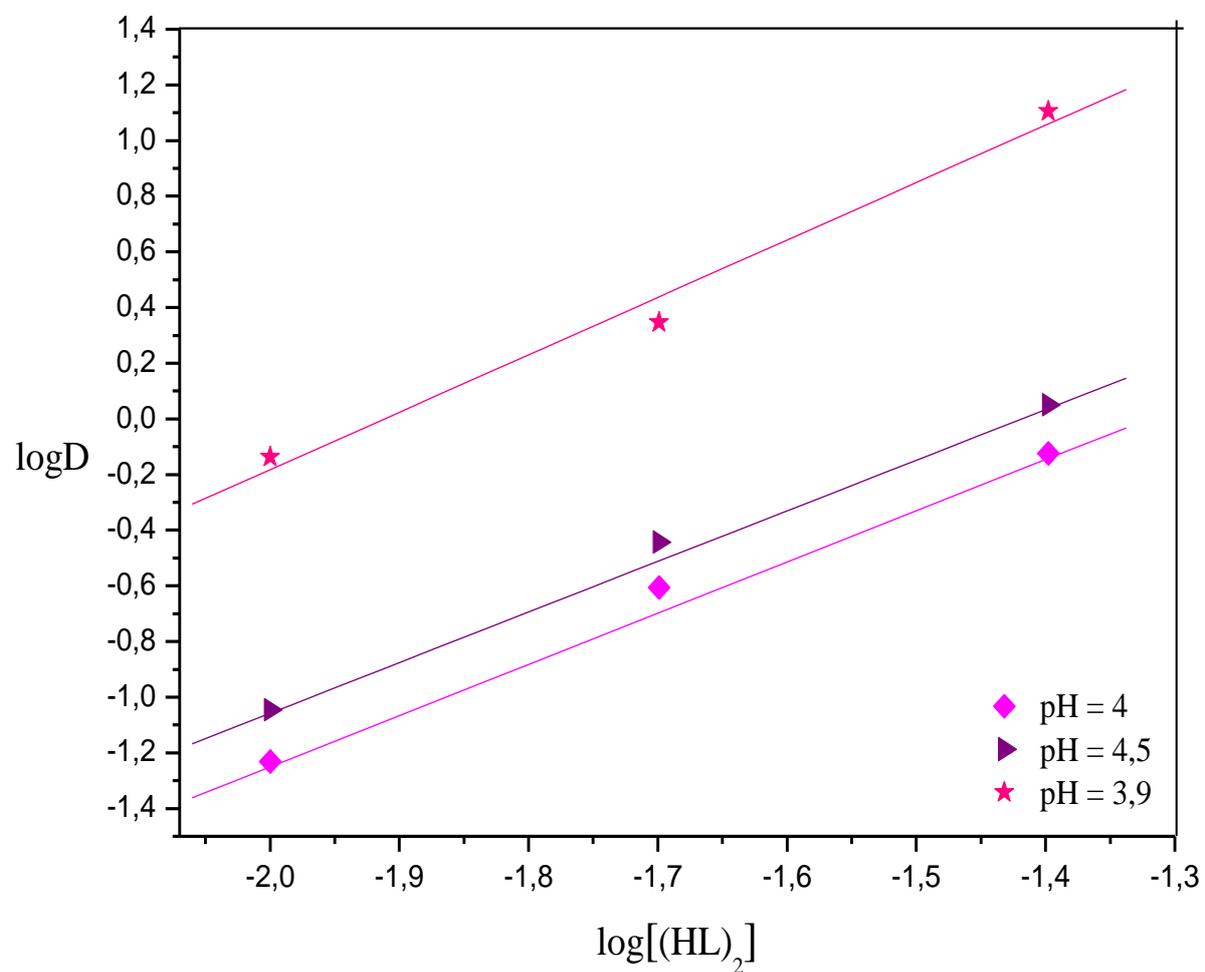


Figure 14: Influence de la concentration de D2EHPA sur le coefficient de distribution D

Phase aqueuse: $Cu(NO_3)_2 \cdot 3 H_2O + NaNO_3 (I=1)$

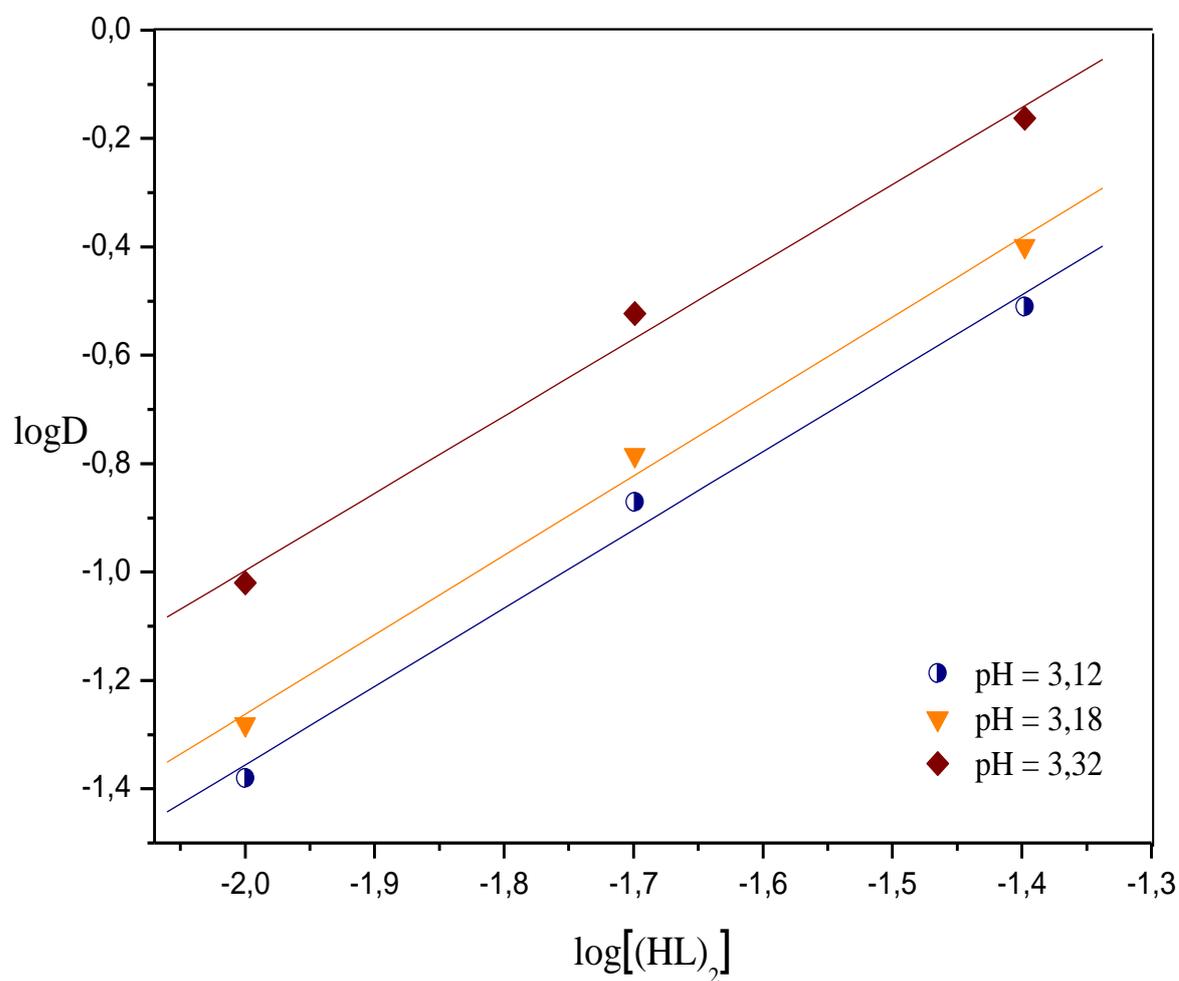


Figure 15: Influence de la concentration de D2EHPA sur le coefficient de distribution D
Phase aqueuse: $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{NaClO}_4$ ($I=1$)

III-3-2-Comparaison entre les trois milieux

Sur la figure 16, on représente les variations de $\log D$ en fonction du pH lors de l'extraction du cuivre(II) par D2EHPA dans les trois milieux étudiés.

Dans tous les cas, les courbes sont des droites de pente voisine de 2.

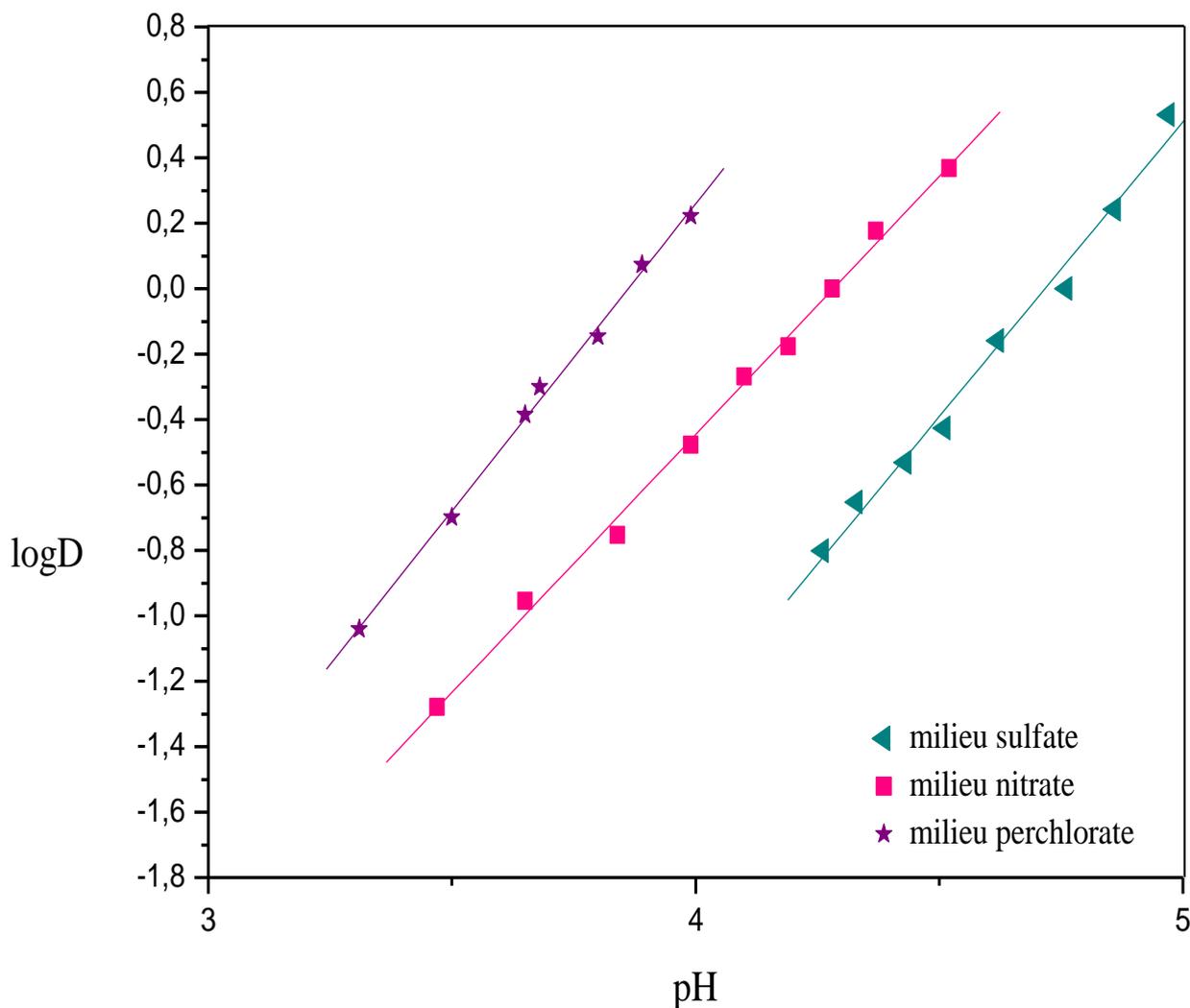


Figure 16: Effet du pH sur l'extraction du cuivre(II) par D2EHPA dans différents milieux;
[D2EHPA] = 0.02M. ; I = 1

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



Les valeurs des logarithmes des constantes d'extraction K_{ex} obtenues dans les différents milieux aqueux sont résumées dans le tableau 7:

Tableau 7: Les valeurs des logarithmes des constantes d'extraction K_{ex} du cuivre(II) par D2EHPA dans les différents milieux.

Phase aqueuse	Diluant	log K_{ex}	Source
0.33M Na_2SO_4	Toluène	-4,95	[102]
	Chloroforme	-5.10	Dans ce travail
1M (Na, H) NO_3	Chloroforme	-3.36	Dans ce travail
1M (Na, H) ClO_4	Chloroforme	-2.71	Dans ce travail

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

$$\log K_{ex}(\text{ClO}_4^-) > \log K_{ex}(\text{NO}_3^-) > \log K_{ex}(\text{SO}_4^{2-}).$$

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

La meilleure extraction du cuivre(II) est obtenue, lorsque le milieu aqueux est perchlorate. Ceci est probablement due au non complexité de ce milieu.

Dans ce chapitre, nous avons procédé à l'étude de l'effet de la force ionique du milieu aqueux sur l'extraction du cuivre(II) par une variation de la force ionique de 1 à 0.1 en différents milieux aqueux sulfate, nitrate et perchlorate. Les coefficients d'activité et la constante d'interaction ont été calculés, ce qui a permis d'interpréter les résultats issus pour le milieu sulfate précisément.

III-1-PARTIE EXPERIMENTALE

III-1-1-Produits et solutions

- La première solution de cuivre a été préparée à partir de sulfate de cuivre ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) (Fluka) et sulfate de sodium (Na_2SO_4) (Fluka) utilisé comme milieu ionique et cette solution a été préparée cinq fois selon les quantités de (Na_2SO_4) ajouté qui sont calculées suivant les forces ioniques 1, 1/2, 1/4, 1/8 et 1/10.
 - La deuxième solution de cuivre a été préparée à partir de nitrate de cuivre ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) (Fluka) et nitrate de sodium (NaNO_3) (Fluka) utilisé comme milieu ionique et cette solution a été préparée cinq fois selon les quantités de (NaNO_3) ajouté qui sont calculées suivant les forces ioniques 1, 1/2, 1/4, 1/8 et 1/10.
 - La troisième solution de cuivre a été préparée à partir de perchlorate de cuivre ($\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (Fluka) et perchlorate de sodium (NaClO_4) (Fluka) utilisé comme milieu ionique et cette solution a été préparée cinq fois selon les quantités de (NaClO_4) ajouté qui sont calculée suivant les forces ioniques 1, 1/2, 1/4, 1/8 et 1/10.
- Les mêmes produits que ceux cités dans le chapitre II ont été utilisés.

III-1-2-Techniques et appareillages utilisés

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

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

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

Dans une cellule de verre thermorégulée à 25° C, 30 ml d'une solution aqueuse contenant le cuivre de concentration 1.57×10^{-3} M avec une concentration de (Na_2SO_4) calculé suivant les forces ioniques cités ci-dessus, à chaque fois a agité avec 30 ml de solvant organique contenant 0.02M 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 0.1 M de même milieu 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 $\lambda_{\max}=810\text{nm}$.

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

III-2-DISCUSSION DES RESULTATS

III-2-1-Effet de la force ionique sur l'extraction du cuivre(II)

Il est connu dans la littérature que la concentration des anions constituant le milieu aqueux exerce un effet important sur l'extraction des ions métalliques. Comme cette concentration est liée à la force ionique (I) du milieu aqueux par la relation ci-dessous, une étude de l'effet de cette dernière s'impose afin d'évaluer son influence et donc celle de la concentration de l'anion sur l'extraction du métal [5].

$$I = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2 \quad (35)$$

I : étant la force ionique du milieu aqueux.

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

Les figures 17, 18, 19 représentent les variations $\log D = f(\text{pH})$ obtenues lors de l'extraction du cuivre(II) à 25° C, contenus dans des milieux aqueux sulfate, nitrate et perchlorate de force ionique 1, 1/2, 1/4, 1/8 et 1/10.

L'analyse de ces courbes, montre que l'extraction du cuivre (II) dépend de la force ionique des milieux aqueux dans le cas du sulfate (figure 17). Lorsque le milieu est nitrate, on constate que l'effet de la force ionique est nul (figure 18). Par contre si le milieu aqueux est perchlorate, on remarque que l'effet observé de la force ionique sur l'extraction du cuivre (II) est contraire que celui du milieu sulfate, c'est-à-dire quand la force ionique augmente l'extraction du cuivre (II) augmente (figure 19).

Figure 17: Influence du pH sur le coefficient de distribution dans le milieu sulfate aux différentes forces ioniques ; [D2EHPA] = 0.02M

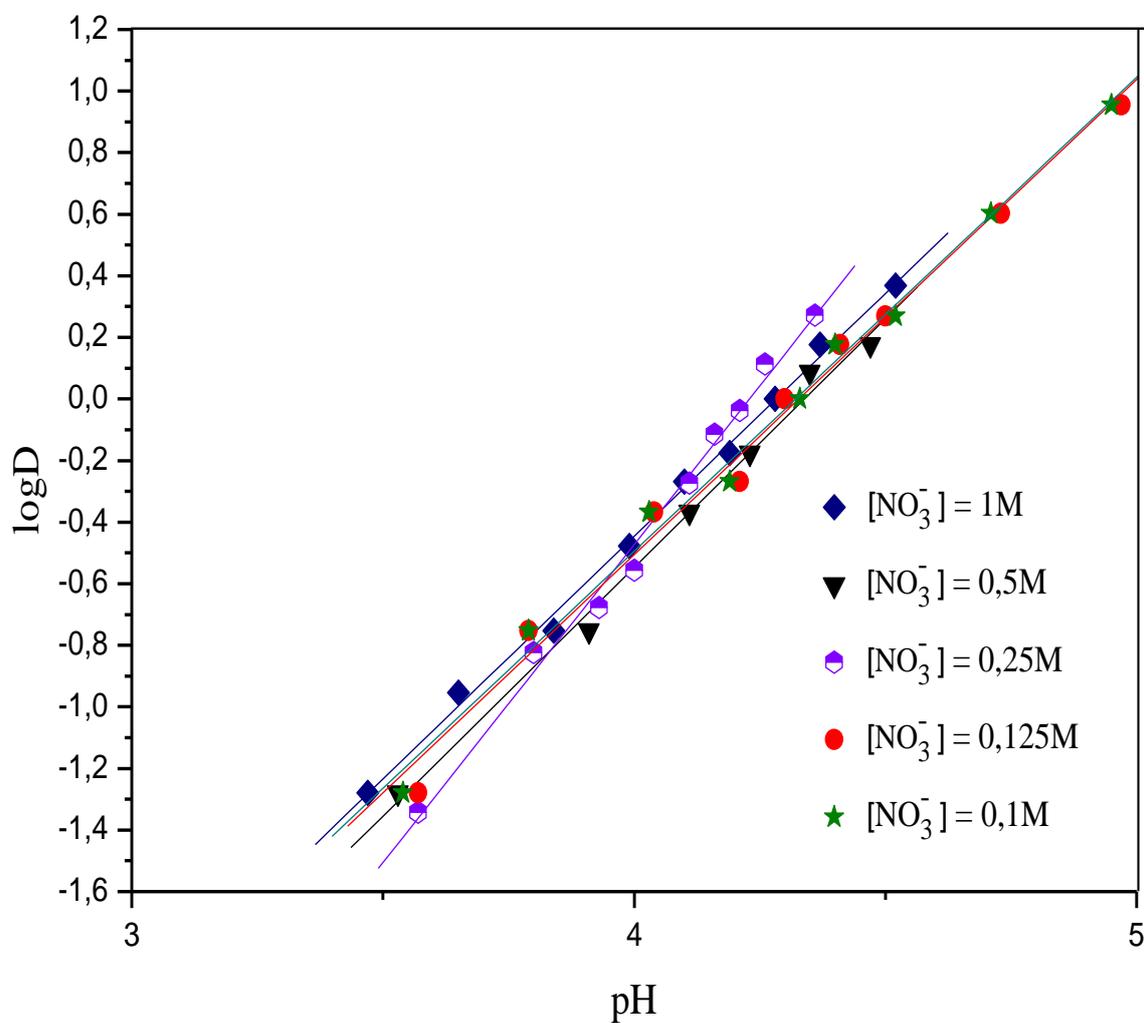


Figure 18: Influence du pH sur le coefficient de distribution dans le milieu nitrate aux différentes forces ioniques ; $[\text{D2EHPA}] = 0.02\text{M}$

Figure 19: Influence du pH sur le coefficient de distribution dans le milieu perchlorate pour les différentes forces ioniques ; [D2EHPA] = 0.02M

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

a- Calcul des coefficients d'activité

Soit l'équilibre d'extraction suivant :

La constante d'équilibre s'écrit:

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

D'où l'on tire :

$$\log D = \log \frac{C_{u.org}}{C_{Cu}} = \log K + 2 \log [HL]_{org} + 2pH + \log \frac{\gamma_{(HL)_2.org}^2}{\gamma_{CuL_2.org}} + \log \frac{\gamma_{Cu^{2+}}}{\gamma_{H^+}^2} \quad (38)$$

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

- Le calcul des coefficients d'activités $\gamma_{Cu^{2+}}$ et $\gamma_{H^+}^2$ se fait par utilisation de la théorie de Debye et Hückel [103] :

$$-\log \gamma_A = \frac{0.5 Z_A^2 \sqrt{I}}{1 + 3.3 \alpha_A \sqrt{I}} \quad (39)$$

Avec :

Z_A : charge de A.

α_A : rayon de l'ion hydraté en nm.

I : force ionique.

Dans les tableaux 8, on résume les valeurs des coefficients d'activités γ_{H^+} , $\gamma_{Cu^{2+}}$ pour le milieu sulfate.

Tableau8 : valeurs des coefficients d'activités γ_{H^+} et $\gamma_{Cu^{2+}}$ dans le milieu sulfate.

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

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

b- Calcul de la constante d'interaction

La constante d'interaction est déterminée par la différence des constantes d'extraction du métal dans deux milieux aqueux différents dont l'un est non complexant. Pour calculer la constante d'interaction du cuivre(II) dans le milieu aqueux sulfate, on utilise les valeurs des constantes d'extraction du cuivre(II) dans les milieux aqueux sulfate et nitrate sont résumées dans le tableau 9 suivant :

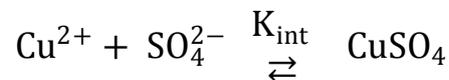
Tableau 9: log K Milieu sulfate 0.33M et Nitrate 1M.

Milieu	log K
SO ₄	-5.10
NO ₃	-3.36

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

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

Donc l'équilibre:



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

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

Les hypothèses utilisées précédemment dans le calcul des coefficients d'activités et de la constante d'interaction ne peuvent pas être développés dans le milieu nitrate et perchlorate, ceci est à cause de non complexité de ces milieux.

Dans le cas où le milieu aqueux est perchlorate on a constaté que l'effet de la force ionique est contraire à celui du milieu sulfate, c'est à dire que l'extraction augmente avec la concentration de ClO_4^- , ce phénomène en plus de l'hypothèse de non complexité de ce milieu est probablement dû à la présence d'un équilibre d'extraction du cuivre(II) par le D2EHPA en milieu perchlorate. L'équilibre supposé est celui d'une extraction par solvation c'est-à-dire la participation des anions perchlorate à la coordination de complexe extrait, ce résultat a été déjà signalé par M.A. Bayyari et coll qui trouvent que l'extraction du Thorium (VI) augmente avec l'augmentation de la force ionique c'est à dire les ions ClO_4^- participent à l'équilibre d'extraction du Th(VI).

Ces auteurs ont étudiés l'effet de la force ionique sur l'extraction du Th (VI) en milieu perchlorate par la didodecylphosphorique acide dans le toluène. Le complexe organométallique formé est $[\text{Th}(\text{X})_4(\text{HR}_2)_y]_{\text{org}}$ où $\text{X} = \text{ClO}_4$ et $Y = 1$ ou 2 pour les différentes forces ioniques ($I=1, I=2$ et $I=5$)[104].

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

La figure 20, représente les courbes d'extraction du cuivre (II) dans les trois milieux aqueux sulfate, nitrate et perchlorate pour différentes forces ioniques.

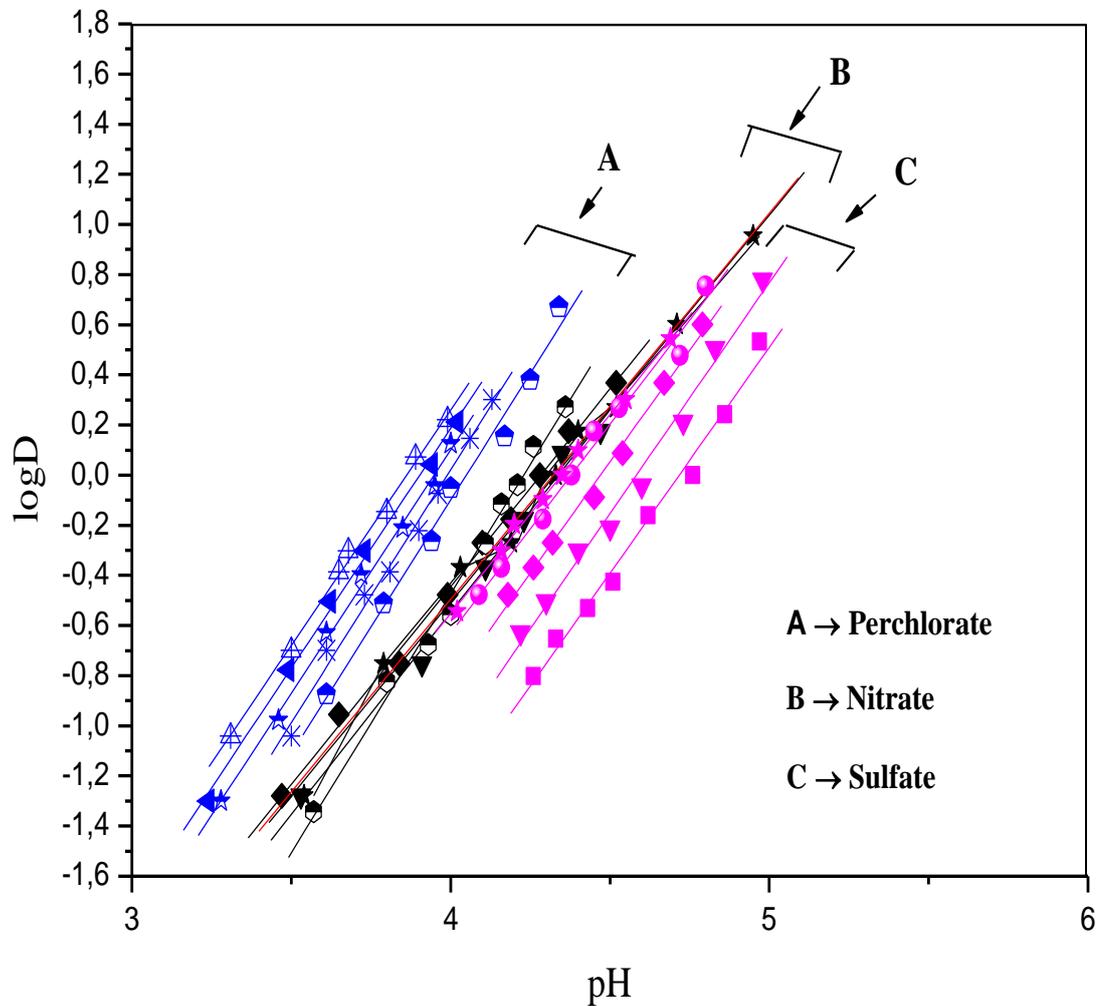


Figure 20: Influence du pH sur le coefficient de distribution dans les trois milieux pour les différentes forces ioniques ; [D2EHPA] = 0.02M

Selon la nature du milieu aqueux, on remarque que l'extraction du cuivre(II) suit l'ordre croissant suivant :

Milieu perchlorate > milieu nitrate > milieu sulfate

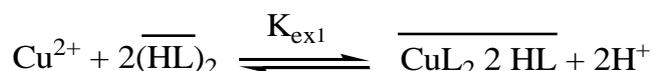
Nous nous sommes intéressés dans ce travail à l'étude de l'effet de la force ionique sur l'extraction du cuivre(II) par l'acide di-(2-ethylhexyl) phosphorique (D2EHPA).

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

- Concentration en D2EHPA: l'efficacité de l'extraction augmente avec la concentration du D2EHPA.
- Force ionique du milieu aqueux :
 - l'extraction du cuivre(II) augmente lorsque la concentration des ions sulfate diminue.
 - l'extraction du cuivre(II) ne varie pas lorsque la concentration des ions nitrate diminue.
 - l'extraction du cuivre(II) augmente lorsque la concentration des ions perchlorate augmente.

La stœchiométrie des complexes extraits a été déterminée par la méthode des pentes. Les complexes organométalliques extraits dans la phase organique sont du type $\text{CuL}_2\text{2HL}$ dans le chloroforme.

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



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

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

Milieu perchlorate > milieu nitrate > milieu sulfate

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

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

-
- [1] W.W. Schulz, J.D. Navratil, Science and technology of tributylphosphate. Ed, CRC Press, Vol. 1, P.3, Florida, USA, 1984.
- [2] J.F. Flagg, Chemical Processing of reactor Fuels, Ed. Academic Press, New York, 1963.
- [3] G.S. Laddha, T.E. Degaleasant, Transport Phenomena in liquide Extraction, Ed. Mc Graw-Hil, New Delhi, 1976.
- [4] A. Oubouzar, Thèse de magister, USTHB-Alger, 1983.
- [5] D. Barkat, Thèse Doctorat d'état, U.S.T.M.B, Oran, Algérie, 2001.
- [6] M.A. Buch, Thèse Doctorat en Chimie Analytique, Université Paris 6, 2001.
- [7] B. Tremillon, Electrochimie analytique et réactions en solution. Réactions de transfert de phase et séparations par extraction. Ed. Masson, Tome 1, p.139-195, 1993.
- [8] Y. Marcus, A.S. Kertes, Ion Exchange and Solvent Extraction of Metal Complexes, Wiley-Interscience, New York, 1969.
- [9] M. Taube, S. Siekierski, Nukleonika, 6, 489-502, 1961.
- [10] T.V. Healy, G. Hundbuch, Band 21 Teil D2 n° 21, Springer Verlag Berlin, p.360, 1975.
- [11] N. Irving, D.N. Edincton, J.Inorg.Nucl.Chem, 15, 158-170, 1960.
- [12] J. Rydberg, M. Cox, C. Musikas, G.R. Choppin, Solvent Extraction Principe and Practice, second edition, Marcel Dekker, New York, 2004.
- [13] J.A. Riddick, W.B. Bunger, T.K. Sasano, Organic Solvents, Fourth Edition, John Wiley and Sons, New York, 1986.
- [14] Y. Marcus, The Properties of Solvents, John Wiley and Sons, Chichester, 1998.
- [15] Y. Marcus, Z. Kollarik, J. Inorg. Nucl.Chem, 38, 1069-1073, 1973.
- [16] T. Sato, J. Inorg. Nucl. Chem, 24, 699-706, 1962.
- [17] C.A. Blake, C.F. Baes, Proc, 2nd. UN Intern. Conf. Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva, 28, p. 289, 1963.
- [18] J.R. Ferraro, D.F. Peppard, Nucl. Scien. Energ, 16, 389, 1963.
- [19] H.O. Liem, Solvent Extraction Chemistry, Ed. D. Durssen, P. 264, Amsterdam, 1967.
- [20] M. Tarnero, Rapport CEA-R 3207, 1967.
- [21] S.N. Mixaulov, Russain. J. Inorg. Chem, 27(7), 1000, 1982.
- [22] K. Naito, Bull. Chem. Soc. Japan, 33, 363-394, 1980.
- [23] G.M. Ricey, A.W. Ashbrook, Solvent extraction, Vol.1. Ed. Elsevier Scientific Publishing Company, Amesterdam, Netherlands, p.90, 1984.
- [24] G.M. Ricey, A.W. Ashbrook, Solvent Extraction, Vol.2. Ed. Elsevier Scientific Publishing Company, Amesterdam, Netherlands, p.167, 1979.

-
- [25] T. Sato, K. Sato, M. Ito, Proceeding of International Solvent Extraction Conference, 1, 665-670, 1996.
- [26] C. Parija, B.R. Reddy, P.V.R. Bhaskara Sarma, Hydrometallurgy, 49, 255-261, 1998.
- [27] C. Parija, P.V.R. Bhaskara Sarma, Hydrometallurgy, 54, 195-204, 2000.
- [28] K. Inoue, B. Yoshinari, O. Tetsuji, T. Makoto, D. Kunihiko, Solvent Extraction and Ion Exchange, 2, 237-254, 1986.
- [29] L.D. Redden, R.D. Groves, Separation Science and Technology, 3, 201-225, 1993.
- [30] D. Barkat, Z. Derriche, Turk J Chem (Tubitak), 25, 381-389, 2001.
- [31] D. Barkat, Z. Derriche, A. Tayeb, J.Soc.Tunisie, 4, 100-106, 1998.
- [32] J.P. Brunette, Z. Lakkis, M. Lakkis, M.J.F. Leroy, Polyhedron, 4, 577-582, 1985.
- [33] M.C. Ogwuegbu, N.C. Oforka, Hydrometallurgy, 34, 359-367, 1994.
- [34] D. Barkat, M. Kameche, Physics and Chemistry of Liquids, 3, 289-293, 2007.
- [35] D. Barkat, M. Kameche, A. Tayeb, T. Ben abdellah, Z. Derriche, Physics and Chemistry of Liquids, 1, 53-61, 2004.
- [36] D. Barkat, M. Omari, Asian journal of chemistry, 1, 202-208, 2005.
- [37] J.S. Preston, Hydrometallurgy, 14, 171-188, 1985.
- [38] E. Jääskeläinen, E. Paatero, Hydrometallurgy, 55, 181-200, 2000.
- [39] E. Jääskeläinen, E. Paatero, Proceeding of International Solvent Extraction Conference, 1, 421-426, 1996.
- [40] S. Przeszlakowski, H. Wydra, Hydrometallurgy, 8, 49-64, 1982.
- [41] M.A. Didi, A. Elias, L. Meddour, M. Attou, A. Azzouz, Science et technologie des agents extractants organophosphorés, Office des Publication Universités, Alger 35-55, 2004.
- [42] J.S. Preston, Hydrometallurgy, 10, 187-204, 1983.
- [43] K. Tait Brian, Hydrometallurgy, 32, 365-372, 1993.
- [44] B. Yao, N. Yukio, S. Masatada, N. Akihiko, H. Kiyoshi, Solvent Extraction and Ion Exchange, 5, 849-870, 1996.
- [45] Y. Chengye, X. Qingren, Y. Shengang, L. Haiyan, S. Dingzhang, J. Yatong, F. Hanzhen, W. Fubing, C. Wuhua, Solvent Extraction and Ion Exchange, 3, 393-416, 1988.
- [46] J.S. Preston, Hydrometallurgy, 9, 115-133, 1982.
- [47] I. Komasaawa, T. Otake, Y. Higaki, J. Inorg. Nucl. Chem, 12, 3351-3356, 1981.
- [48] R. Bhushan, S.P. Srivastava, R.S. Chauhan, Anal. Lett, 18(A12), 1549-1553, 1985.
- [49] A.D. Site, G. Santori, C. Testa, Proc. Int. Congr. Int. Radiat. Prot. Assoc, 3rd Meeting, Issue Conf. 730 907-P₁, 1, 532-537, 1974.
-

-
- [50] E.P. Horwitz, C.A.A. Bloom Quist, W.H. Delphin, *J. Chromatogr. Sci*, 15, 41-46, 1977, *Inis. Atomindex*, 378119, 9 (12), 1978.
- [51] K.L. Cheng, K. Ueno, T. Imamura, *Handbook of Organic Analytical Reagents*, Crc Press, Inc, Bokaraton, Florida, U.S.A, 435-438, 1982.
- [52] C. Testa, L. Staccioli, *Analyst (London)*, 97 (1156), 527-532, 1972, C.A. 98438 m, 77 (15), 1972.
- [53] S. Ryszard, M. Grazyna, R. Danuta, *Chem. Anal.(Warsaw)*, 27(2), 89-95, 1982, C.A. 43998 t, 99, 1983.
- [54] L. Tehc, M.H.I. Baird, C. Hanson, *Handbook of Solvent Extraction*, Ed. John Wiley et son, Inc, New york, U.S.A, p. 633-771, 1983.
- [55] F.J. Hurst, D.J. Crouse, *Hydrometallurgy*, 13, 15-32, 1984.
- [56] F.J. Hurst, *Hydrometallurgy*, 16, 197-208, 1986.
- [57] F.J. Hurst, F.A. Posey, *Chem. Eng. Progr. Tech. Manual, Sulfuric/ Phosphorique Acid Plant Operation*, 184-194, 1982.
- [58] F.J. Hurst, D.J. Crouse, J.D. Navratil, W.W. Schulz, Ed. *Actinide Recovery from Wast and Low Grade Sources*, Harwood Academic Press, New york, p.201-224, 1982.
- [59] C.F. Baes Jr, *J. Inorg. Nucl. Chem*, 24, 707-720, 1962.
- [60] L.E. Smythe, T.L. Whateley, R.L. Werner, *J. Inorg. Nucl. Chem*, 30, 1553-1561, 1968.
- [61] I. Komasaawa, T. Otake, *Ind. Eng. Chem. Fundam*, 22, 367-371, 1983.
- [62] C.I. Sainz-Diaz, H. Klocker, R. Marr, H. Bart, *Hydrometallurgy*, 42, 1-11, 1996.
- [63] A. Mellah, D. Benachour, *Chemical Engineering and Processing*, 45, 684-690, 2006.
- [64] G.M. Ritcey, G.H. Lucas, *Proceeding of International Solvent Extraction Conference*, London, 3, 2437-2481, 1974.
- [65] A.E. Lemire, A.F. Janzen, K. Marat. *Inorganica Chimica Acta*, 110, 237-241, 1985.
- [66] J.H. Forsberg, Y. Markus, T. Moeller, *Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry*, Vol. D6, Ed. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, Germany, p.88, 1983.
- [67] A.S. Skripchenko, V.S. Soldatov, *Vestsi Akad. Navuk BSSR, SER. Khim. Navuk*, 3, 20-23, 1985, C.A. 43644a, 103(3), 1985.
- [68] Y. Hirashima, J. Shiokawa, *Proceeding of the 15th Rare Earth Research Conf*, 1, 164-172, 1976, *Inis Atomindex*, 362127, 9 (6), 1978.
- [69] S.G. Xin, C.A. Yu, S.S. Xiu, Y.Y. Hui, Y.Y. Zhao, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 3, 517-531, 2000.
- [70] Z. Kolarik, *Pure Appl. Chem*, 12, 2593-2614, 1982.
- [71] M. Morters, H.J. Bart, *J. Chem. Eng. Data*, 1, 82-85, 2000.
-

-
- [72] Z. Kolarik, R. Grimm, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 38, 1721–1727, 1976.
- [73] T. Wang, Y. Nagaosa, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 2, 273-290, 2003.
- [74] R.S. Juant, Y.T. Chang, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 32, 207-213, 1993.
- [75] R. Grimm, Z. Kolarik, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 36, 189-192, 1974.
- [76] S.K. Ihm, H.Y. Lee, D.H. Lee, *J. Membr. Sci.* 37, 181-191, 1988.
- [77] I. Kojima, J. Fukuta, M. Tanaka, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 31, 1815-1820, 1969.
- [78] D.Y. Qiu, L.G. Zheng, R.J. Ma, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 6, 937-950, 1989.
- [79] T.C. Huang, R.S. Juang, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 25, 752-757, 1986.
- [80] S. Acharya, A. Nayak, *Hydrometallurgy*, 19, 309-320, 1988.
- [81] Y.R. Rao, S. Acharya, *Hydrometallurgy*, 32, 129-135, 1993.
- [82] D.C. Stewart, H.W. Grandall, *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 1379-1388, 1950.
- [83] A. Elias, Thèse de magister, centre de matériaux/ LSO, Alger, 49, 1993.
- [84] D.F. Peppard, J.R. Ferraro, G.W. Mason, *Inorg. Nucl. Chem.*, 7, 231-244, 1958.
- [85] T.B. Strzalko, J. Corset, F. Froment, M.J. Poulet, J.S. Penne, M.P. Simonnin, *Phosphorus and Sulfur*, p.22, 217-223, 1985.
- [86] K. Nakamoto, J.R. Ferraro, G.W. Mason, *Applied Spectroscopy*, 23(5), p.521-527, 1969.
- [87] I.A. Vorsina, I.S. Levin, *Russain. J. Inorg. Chem.*, 3, 415-416, 1969.
- [88] L.I. Katzin, G.W. Mason, D.F. Peppard, *spectrochimica Acta*, (34A), 57-61, 1978.
- [89] N.B. Colthup, L.H. Daly, S.E. Wiberley, *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, Academic Press, Inc, New York, U.S.A, p.289-305, 1964.
- [90] I.L.J. Bellamy, L. Beecher, *J. Chem. Soc.*, 475-483, 1952, C.A.43i, 47, 1953.
- [91] E.S. Stoyanov, V.M. Popov, V.A. Mikhailov, *Zh. Prikl.spektrosk.*, 40(1), p.77-84, 1984, C. A.111342 R, p.100, 1984.
- [92] A. Faure, Thèse Doctorat, Université de Nancy I, France, 1987.
- [93] G. Lang, E. Herrmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, p.536, 187-196, 1986.
- [94] J.K.M. Sanders, B.K. Hunter, *Modern NMR Spectroscopy*, Oxford University press, Oxford University press, Oxford, p.252, 1987.
- [95] T. Sato, T. Takeda, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 32, 3387-3396, 1970.
- [96] J.R. Ferraro, D.F. Peppard, G.W. Mason, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 27, 2055-2063, 1965.
- [97] H. Shaoping, W.U. Keming, L. Zhangji, *He Huaxue Yu Fangshe Huaxue*, 10(2), 84-7, 1988, C. A. 157396 a, 109(9), 1988.
- [98] S.N. Bhattacharyya, B. Ganguly, *Journal of Colloid and Interface Science*, 1, 1519, 1987.
- [99] E.S. Stoyanov, V.M. Popov, V.A. Mikhailov, *Russain. J. Inorg. Chem.*, 12, 1742-1745, 1985.
-

- [100] A.I. Mikhailichenko, N.G. Volchenkova, *Russain. J. Inorg. Chem*, 12, 1776-1780, 1969.
- [101] T. Sato, T. Nakamura, *J. Inorg, Nucl. Chem*, 34, 3721-3730, 1972.
- [102] F.Ghebghoub, D.Barkat, *Journal of coordination chemistry*, 9, 1449-1456, 2009.
- [103] D.A.Skoog, D.M.West, *Fundamentals of analytical chemistry*, 7th ed,
- [104] M.A.Bayyari, M.K.Nazal,F.I.Khalili *Arabian Journal of chemistry*, 3, 115-119, 2010.

Résumé :

Ce travail porte sur l'étude de l'effet du substituant nitro sur l'extraction liquide-liquide du cuivre(II) en milieu sulfate dans le chloroforme à 25°C par les bases de Schiff de type N-(2-hydroxybenzylidene)aniline substituée en trois position ortho, méta et para dans la partie aniline.

Afin de mieux cerner le mode de coordination et d'extraction de chacun de ces bases de Schiff, nous avons réalisé au préalable une étude concernant leur comportement acido-basique de ces bases de Schiff en phases liquide-liquide dans les deux systèmes (eau (HCl 2.10⁻²M) – éthanol) et (eau (Na₂SO₄ 0.33M) – chloroforme), ce qui a permis la détermination des sites de coordination de chacun d'eux, l'établissement de leurs constantes d'acidité et d'établir l'ordre d'acidité croissantes suivant : N2HB2NA > N2HBA > N2HB3NA ≈ N2HB4NA

L'étude de l'extraction liquide-liquide du cuivre(II) en milieu sulfate par ces mêmes bases de Schiff a permis de leur mettre en exergue un caractère chélate, échangeur de cations et agissant par le doublet libre de leur atome d'azote.

La méthode des pentes a en outre permis la détermination de la stœchiométrie de l'espèce organométallique extraite, il s'agit des complexes de types CuL₂.

Les constantes d'extraction pour ces mêmes bases de Schiff ont été calculées et ont permis de comparer leurs pouvoirs extractifs et d'établir l'ordre croissant suivant: N2HB2NA > N2HBA > N2HB3NA > N2HB4NA.

Mots clés : Extraction liquide-liquide, cuivre(II), N-(2-hydroxybenzylidene)aniline substituée, l'effet du substituant.

Abstract

In the present work, effects of nitro substituent on the liquid-liquid extraction of copper (II) with Schiff's bases derived from N-(2-hydroxybenzylidene)aniline substituted at 25°C in chloroform.

The study of the acid-base behavior of the N2HBA and N2HBNA in a biphasic system (chloroform, (water, Na₂SO₄ 0.33M)) showed that the acidity of these Schiff's bases was increase in the order:



The stoichiometry of the extracted species in the organic phase have been found to be CuL₂. According to the position of nitro group, the extraction of copper(II) increase in the order :



Keywords: liquid-liquid extraction; copper (II), N-(2-hydroxybenzylidene)aniline substituted, effect of substituent.

:_____

تركز هذه الدراسة باستخلاص النحاس (II) بطريقة سائل-سائل من وسط كبريتي باستعمال أربع قواعد (شيف) مصطنعة ثنائية الارتباط من خلال أكسجين مجموعة الهيدروكسي وذلك باستبدال موقع النتر على مستوى الأتيلين.

دراسة سلوك كل من N2HBA و N2HBNA في نظام ذو طور (إيثانول-ماء (HCl 2.10⁻²M)) و نظام ذو طورين (كلوروفورم-ماء (Na₂SO₄)) وذلك بطريقة المعايرة حمض أساس أثبتت أن حمضية المركبات المصطنعة كالتالي :



المركب المستخلص باستعمال قواعد (شيف) هو CuL₂ و CuL₂HL ووفقا لحمضية المذاب فإن فعالية استخلاص النحاس (II) كانت بالترتيب الموافق:



الكلمات المفتاحية : استخلاص سائل – سائل، قواعد (شيف)، النحاس (II)، استبدال موقع النتر.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	02
------------------------------	----

CHAPITRE I

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

I-1-GENERALITES SUR L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE DES METAUX	05
I-1-1-Introduction	05
I-1-2-Principe de base de l'extraction liquide - liquide	06
I-1-3-Paramètres de l'extraction	07
I-1-3-1-Expression du partage	07
I-1-3-2-Dimérisation de la molécule extractante en phase organique	09
I-1-3-3-Efficacité d'une extraction	10
I-1-3-4-Facteur de séparation	11
I-1-4-Classification des différents systèmes d'extraction	11
I-1-4-1-Distribution par simple partage	12
I-1-4-2-Distribution impliquant un extractant chélatant et/ou acide (échange cationique)	12
I-1-4-3-Distribution impliquant une solvataion en phase organique	13
I-1-4-4-Distribution par formation de paires d'ions	14
I-1-5-Phénomène de synergie et antagonisme	15
I-1-5-1-Définition	15
I-1-5-2-Système synergique	15
I-1-6-Les diluants et leur rôle	16

I-2-ELEMENTS BIBLIOGRAPHIQUES	20
I-2-1-Les grandes classes d'agents extractants	20
I-2-2-Rappels bibliographiques sur l'extraction des métaux par les principaux extractants usuels	21
I-2-2-1-Composés azotés	22
▪ Extraction par des hydroxyoximes	22
▪ Extraction par des oximes	23
▪ Extraction par des pyrazolones	24
▪ Extraction par des hydroxy bases de Schiff	27
I-2-2-2-Composés oxygénés	27
▪ Extraction par des acides carboxyliques	27
▪ Extraction par des cétones	28
I-2-2-3-Composés organophosphorés	28
▪ Acides organophosphorés soufrés	29
▪ Acides organophosphorés oxygénés	29
I-2-3-Rappels bibliographiques sur l'extraction des métaux par D2EHPA	32

CHAPITRE II

EXTRACTION DU CUIVRE (II) PAR L'ACIDE DI-(2-ETHYLHEXYL)

PHOSPHORIQUE A FORCE IONIQUE CONSTANTE

II-1-CARACTERISTIQUES DE L'ACIDE DI-(2-ETHYLHEXYL) PHOSPHORIQUE	42
II-1-1-Propriétés physiques et chimiques	42
II-1-2-Techniques d'analyse de D2EHPA	43
a-Spectrophotométrie UV-visible et infrarouge	43
b-Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire	44
II-1-3-Comportement du D2EHPA dans les solvants	45
II-2-PARTIE EXPERIMENTALE	47
II-2-1-Produits et solutions	47
II-2-2-Techniques et appareillages utilisés	47
II-2-3-Mode opératoire	48

II-3-DISCUSSION DES RESULTATS	48
III-3-1-Effet du pH et de la concentration sur l'extraction du cuivre(II)	48
III-3-1-1-Effet du pH	50
III-3-1-2-Effet de la concentration de l'extractant	54
III-3-2-Comparaison entre les trois milieux aqueux	58

CHAPITRE III

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

III-1-PARTIE EXPERIMENTALE	61
III-1-1-Produits et solutions	61
III-1-2-Techniques et appareillages utilisés	61
III-1-3-Procédure analytique de l'extraction	61
III-2-DISCUSSION DES RESULTATS	62
III-2-1-Effet de la force ionique sur l'extraction du cuivre(II)	62
III-2-2-Comparaison entre les trois milieux aqueux	70
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES	72
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	75
