

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 Master

Spécialité : Chimie industrielle

Option: Génie Chimique

Thème :

*Extraction synergique de cuivre par mélange
l'acide di (2-éthylhexyl)phosphorique-acide caprique.*

Présenté par :

BRIKLI KHALIL

Devant le jury composé de :

Président : *M^{me}* A. Aidi

Examineur : *M^{me}* S. Almi

Encadreur : *M^{me}* F.ADJEL

Promotion Juin 2015

DEDICACES

A MES PARENTS

A MES FRERES ET SOEURS

A MA FAMILLE

A MES AMIS

REMERCIEMENTS

Je tiens à présenter mes remerciements au plan, à mon Dieu qui m'accompagner et m'a donné la force afin d'effectuer ce modeste travail.

J'aimerais tout d'abord exprimer ma profonde gratitude et mes vifs remerciements à mon encadreur, Dr Laajel Fatima, pour son support scientifique, moral et matériel pendant toute la durée du travail.

J'adresse mes remerciements à M^{me}. A. Aïdi qui ont accepté de juger ce travail ainsi qu'à M^{me}. S. almi de m'avoir fait l'honneur de présider le jury.

J'exprime mon remerciement vif aux enseignements du département de chimie industrielle.

Que toutes les personnes et tous mes amis qui m'ont soutenu moralement soient assurés de l'expression de ma reconnaissance.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE

CHAPITRE I

GENERALITES SUR L'EXTRACTION LIQUIDE- LIQUIDE DES METAUX

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

I.1.1.Introduction	01
I.1.2. Définitions	02
I.1.3.Principe de base de l'extraction liquide - liquide	03
I.1.4.Paramètres de l'extraction	04
I.1.4.1-Expression du partage	04
I.1.4.2-Dimérisation de la molécule extractante en phase organique	06
I.1.4.3-Efficacité d'une extraction	07
I.1.4.4-Facteur de séparation	07
I.1.5.Classification des différents systèmes d'extraction	08
I.1.5.1-Distribution par simple partage	08
I.1.5.2-Distribution impliquant un extractant chélatant et/ou acide (échange cationique)	09
I.1.5.3.Distribution impliquant une solvation en phase organique	10
I.1.5.4.Distribution par formation de paires d'ions	11
I.1.6.Domaine d'application de l'extraction liquide – liquide	11
I.1.7.Les diluants et leur rôle	12
I.1.8.Phénomène de synergie et antagonisme	14
I.1.8.1.Définition	14
I.1.8.2.Système synergique	15

CHAPITRE II

ETUDE DE L'EXTRACTION DU CUIVRE(II) PAR LE D2EHPA

III .1.PARTIE EXPERIMENTALE	17
III .1.1.Produits et solutions	17
III. 1. 2. Techniques et appareillages utilisés	18

II .1.3.Procédure analytique de l'extraction	19
II.2.DISCUSSION DES RESULTATS	20
II.2.1.Effet du pH et de la concentration sur l'extraction du cuivre(II)	20
II.2.1.1.Effet du pH	21
II.2.1.2.Effet de la concentration de l'extractant	22
II.2.2. Extraction du cuivre (II) par le mélange du D2EHPA et l'acide caprique :	23
CONCLUSION GENERALE	
REFERANCE BIBLIOGRAPHIQUE	

Introduction

général

INTRODUCTION GENERALE

L'extraction liquide-liquide est une technique de séparation qui demeure la plus fortement utilisée, recouvrant ainsi un champ d'application industrielles et analytiques très importants.

Les principaux travaux réalisés dans ce domaine, ont pour objectifs de développer cette technique par l'optimisation des paramètres qui la régissent tels le pH, la concentration et le diluant. Pour cela un nombre important de molécules extractantes ont été développées durant ces dernières années pour améliorer l'extractivité de divers ions métalliques.

Notre travail s'est focalisé spécifiquement sur l'extraction liquide-liquide du cuivre (II) en utilisant l'acide di (2-éthylhexyl) phosphorique (D2EHPA) comme extractant.

Le travail réalisé, outre l'introduction et la conclusion générale, comprend les deux chapitres suivants :

Le chapitre I, porte sur les généralités de l'extraction liquide-liquide des métaux ainsi que des rappels bibliographiques sur notre extractant et l'acide di (2-éthylhexyl) phosphorique (D2EHPA) en particulier.

Nous rapporterons enfin dans le chapitre II les résultats expérimentaux obtenus lors de l'étude de l'extraction du cuivre (II) avec D2EHPA.

CHAPITRE I :
GENERALITES
SUR
L'EXTRACTION
LIQUIDE-
LIQUIDE DES
METAUX

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.

$$D = \frac{[\overline{ME}]}{[M]}$$

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 oeuvre 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 oeuvre 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 trace.

I.1.2.Définitions

Extraction: l'extraction liquide-liquide des métaux est un procédé de transfert de matière d'une ou de plusieurs espèces métallique (solutés), jouant sur leur distribution inégale entre deux phases liquides non miscibles.

Extractant : c'est un composé qui possède le pouvoir de former avec le soluté métallique de la phase aqueuse un complexe organométallique soluble dans la phase organique [1].

Diluant : c'est un composé qui n'aurait d'influence sur l'extractibilité des ions des ions

métalliques que par ces propriétés physiques conformément à la règle de Taube [2]. Le diluant stabilise les propriétés physico-chimiques de la phase organique, diminue la viscosité de l'extraction, minimise et stabilise la formation d'émulsions [3]. Le diluant peut aussi changer la nature de l'extraction. Comme exemple, les acides organophosphorés sont dimères dans les hydrocarbures saturés et sont monomères dans les solvants polaires, ce qui leur confère des propriétés extractives différentes suivant le diluant utilisé.

Les diluants les plus employés sont les hydrocarbures aliphatiques (kérosène, hexane,...), aromatiques (benzène, toluène,...) et leurs dérivés halogènes (tétrachlorures du carbone, chlorobenzène, nitrobenzène...).

I.1.3.Principe physico-chimique d'une extraction liquide - liquide

L'extraction liquide-liquide est une opération qui permet la séparation d'un ou plusieurs constituants par l'utilisation de leur distribution inégale dans deux liquides pratiquement non-miscibles [4]. En pratique l'utilisation d'un procédé liquide - liquide requiert deux opérations successives: une mise en contact intime des deux liquides durant un temps suffisant à l'obtention de l'équilibre pendant lequel le ou les solutés sont transférés de la phase d'alimentation (eau) vers le solvant organique. A l'équilibre, le rapport des concentrations du soluté dans la phase aqueuse et la phase organique, appelé coefficient de distribution ou de partage, donne une mesure de l'affinité relative du soluté pour les deux phases.

Pour réaliser une extraction liquide - liquide, les étapes distinctes suivantes doivent être effectuées:

- ❖ *Préparation de la phase aqueuse contenant le métal sous forme cationique libre ou sous forme de complexe cationique, anionique ou neutre selon la nature de cette phase,*
- ❖ *Préparation de la phase organique contenant le système extractant (extractant, solvant et si nécessaire un déstabilisant d'émulsion) non miscible avec la phase aqueuse. L'extractant est une molécule capable de réagir avec une espèce métallique dans la phase aqueuse et le complexe formé est transféré vers la phase organique,*
- ✓ Réalisation d'un mélange intime entre les deux phases par agitation,
- ✓ Faire la séparation des deux phases par décantation, sous l'effet de la gravité naturelle. Dans certain cas, on doit ajouter d'autres forces telles qu'une force centrifuge ou électriques [5].

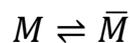
La durée de l'agitation (temps d'agitation) est régie par la cinétique de transfert du soluté entre les deux phases jusqu'à atteindre une concentration d'équilibre, tandis que la durée de décantation est conditionnée par le temps de séparation des deux phases non miscibles. L'efficacité de l'extraction peut être améliorée par le bon choix du contre-ion et du pH. Beaucoup de recherches sont consacrées pour trouver de nouveaux ligands (extractants) sélectives ou spécifiques pour les ions métalliques.

I.1.4. Paramètres de l'extraction

I.1.4.1. 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 supposons 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:

$$K = \frac{a_{\bar{M}}}{a_M}$$

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 :

$$\alpha_M = \frac{[M]\gamma_M}{C_0}$$

γ_M : coefficient d'activité de M.

[M]: concentration molaire de M.

C_0 : concentration de référence, qui par convention est égale à 1 mol.L⁻¹.

L'expression (1) devient alors:

$$K = \frac{[\bar{M}]\gamma_{\bar{M}}}{[M]\gamma_M}$$

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:

$$K = \frac{[\bar{M}]}{[M]}$$

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:

$$K = \frac{[\bar{M}]}{[M]} \cdot \text{cte}$$

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

$$K' = \frac{[\bar{M}]}{[M]}$$

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 (2).

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:

$$D = \frac{[\bar{M}]}{[M]}$$

$[\bar{M}]$: 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 ($D < 1$).

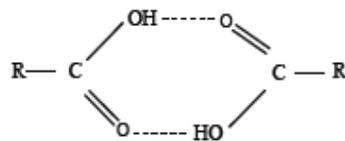
Une forte extraction correspond, quant à elle, à un fort coefficient de distribution ($D \gg 1$) [6].

I.1.4.2. 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 $(HL)_2$ caractérisée par la constante d'équilibre (dans le solvant organique):

$$K_2 = \frac{[(\bar{HL})_2]}{[\bar{HL}]^2}$$

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

$$d = ([\bar{HL}]_{\text{monomère}} + [\bar{HL}]_{\text{dimère}}) / [HL]$$

$$d = \frac{[\bar{HL}] + 2[(\bar{HL})_2]}{[HL]}$$

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

$$d = K_d (1 + 2k_2 K_d [HL])$$

avec: $K_d = \frac{[HL]}{[HL]}$

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

I.1.4.3.Efficacité d'une extraction

L'extraction liquide-liquide d'une espèce peut être exprimée par son efficacité (E_M) ou le taux de cette espèce extraite en phase organique et s'exprime en pourcentage (%).

$$E_m = 100 \frac{C_{\bar{M}} V_{\bar{M}}}{C_{\bar{M}} V_{\bar{M}} + C_M V_M} = 100 \frac{D}{D + (V_M/V_{\bar{M}})}$$

Dans le cas où les volumes des deux phases sont égaux ($V_M/V_{\bar{M}} = 1$)

$$E\% = 100 \frac{D}{D + 1}$$

I.1.4.4.Facteur de séparation (α_{MN})

Le facteur de séparation (α_{MN}) de deux éléments est défini comme le rapport des coefficients de distribution respectifs D_M et D_N établis dans les mêmes conditions :

$$\alpha_{MN} = \frac{D_M}{D_N}$$

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 [8].

I.1.5. 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 [9] 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 oeuvre 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 solvation en phase organique.
- ❖ Distribution par formation de paires d'ions.

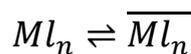
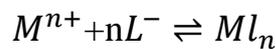
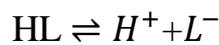
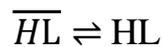
I.1.5.1. Distribution par simple partage

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.1.5.2. 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:

$$K = \frac{\alpha_{H^+}^n \alpha_{\overline{ML_n}}}{\alpha_{M^{n+}} \alpha_{\overline{HL}}^n}$$

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.

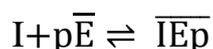
Les agents chélatants mettent en jeu deux liaisons avec le soluté extrait, une liée à un échange cationique et une autre, qui peut varier selon la catégorie d'extractant.

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.1.5.3. Distribution impliquant une solvation en phase organique

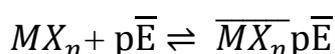
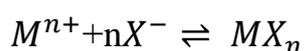
La plupart des espèces solubles en phase aqueuse sont, dans une certaine mesure, des espèces solvatées par l'eau. Par contre, en phase organique, cela n'est pas toujours aussi évident. En effet, nous venons de voir que dans le cas d'un échange cationique dans un diluant inerte, il n'y avait pas que de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

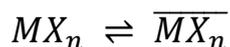


Si l'espèce à extraire n'est pas électriquement neutre, sa couche électronique externe doit alors être complétée par formation d'une liaison avec un autre élément de charge opposée. C'est ce qui se passe avec un ion métallique M^{n+} . Un contre-ion, halogène X^- par exemple, joue le rôle de ligand afin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

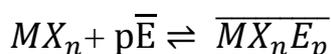
Ce dernier, si sa couche électronique externe le permet (couche insaturée), peut alors être solvaté en phase organique par un extractant approprié:



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:



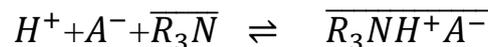
La solvation a alors lieu en phase organique:



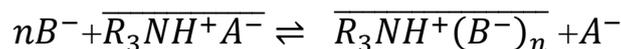
I.1.5.4. Distribution par formation de paires d'ions

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.1.6. Domaine d'application de l'extraction liquide - liquide

L'extraction liquide – liquide a plusieurs applications telles que [10]:

- ❖ La séparation des composés à températures d'ébullition voisines (séparation de certains hydrocarbures aromatiques et aliphatiques),
- ❖ La séparation des azéotropes tel que l'eau avec les acides minéraux,
- ❖ La séparation de composés thermosensibles ou instables (obtention des antibiotiques),
- ❖ La concentration et la purification des solutions diluées, opérations souvent plus économiques que la distillation (cas des solutions diluées de sels métalliques tels que cuivre, uranium, vanadium),
- ❖ La substitution à la cristallisation fractionnée (séparation tantale- niobium) la séparation d'éléments ayant des propriétés chimiques voisines (séparation uranium-vanadium et hafnium-zirconium),
- ❖ L'obtention de produits de haute pureté (sels d'uranium de pureté nucléaire, sels de terres rares destinés à l'industrie optique ou électronique),
- ❖ Les séparations devant être effectuées de manière automatisée dans un environnement hostile (traitements des combustibles nucléaires irradiés).

Actuellement, l'extraction liquide - liquide joue un rôle très important dans divers secteurs industriels et ses applications couvrent les champs des industries de chimie organique, minérale, pétrochimique, nucléaire...etc.

I.1.7. 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	$\epsilon_{25^\circ\text{C}}$ Constante diélectrique	Solubilité dans l'eau à 25°C %mas.
c-Hexane	0	2.02	0.0055
n-Hexane	0.09	1.88	0.00123
n-Octane		1.95	6.6×10^{-3}
n-Dodecane	0	2.00	
Benzène	0	2.27	0.179
Toluène	0.31	2.38	0.0515
Ethylbenzène	0.37	2.40	0.0152
p-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 acetate	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-n-butyl phosphate	2.18	8.95	0.039

I-8-Phénomène de synergie et antagonisme

I-8-1-Définition

La définition du phénomène de synergie en extraction liquide-liquide est donnée par M. Taube [15]. 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:

$$s = \log \frac{D_{1+2}}{D_1 + D_2}$$

$S > 0$ 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-8-2-Systèmes synergiques :

T.V. Healy [16] établit la classification suivante pour tous les systèmes de synergie par association de deux extractants

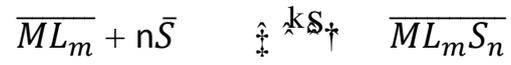
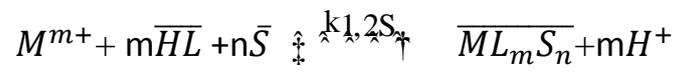
- Extractant échangeur de cations / extractant neutre
- Extractant échangeur de cations / extractant échangeur d'anion
- Extractant échangeur d'anions / extractant solvant
- Deux extractants échangeurs de cations
- Deux extractants neutres
- Deux extractants échangeurs d'anions

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[17], 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 Suivant.



CHAPITRE II :

ETUDE DE

L'EXTRACTION DU

CUIVRE(II) PAR LE

D2EHPA

II.1.1 PARTIE EXPERIMENTALE**II.1.1. Produits et solutions**

- ❖ chloroforme
- ❖ Sulfate de sodium (Na₂SO₄)
- ❖ L'acide di-(2-ethylhexyl) phosphorique(D2EHPA).
- ❖ L'acide caprique est commercialisé par Fluka, de pureté 98%, utilisé sans purification.
- ❖ Hydroxile de sodium(NaOH)

Préparation d'une solution 100ppm de sulfate de cuivre

Calcul de la masse nécessaire de CuSO₄ · 5H₂O

- Préparation d'une solution de NaOH

la concentration de NaOH est 0.1

La masse de NaOH est :

$$[NaOH] = \frac{m}{M \times V} \text{ donc } m = C \times V \times M$$

$$m = 0.1 \times 0.25 \times 40$$

$$m = 1g$$

II. 1. 2. Techniques et appareillages utilisés :

- Spectroscopie électronique UV-VIS

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



Figure II.1 : Spectrophotomètre PYE UNICAMSP6-350

- pH - mètre

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

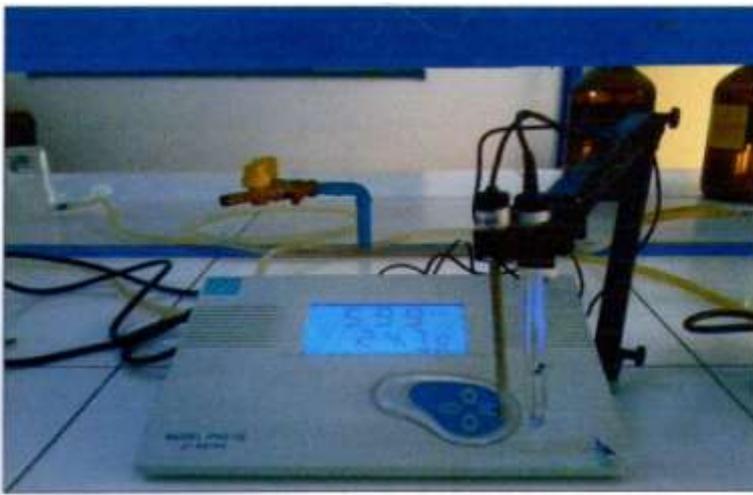


Figure II.2 : pH-mètre PHS-3

II.1.3.Procédure analytique de l'extraction

Dans une cellule de verre thermorégulée à 25°C, 25 ml d'une solution aqueuse contenant le cuivre de concentration 1.57×10^{-3} M a agité avec 25 ml de solvant organique contenant 0.005, 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 force ionique 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 $\lambda_{\max}=810\text{nm}$.

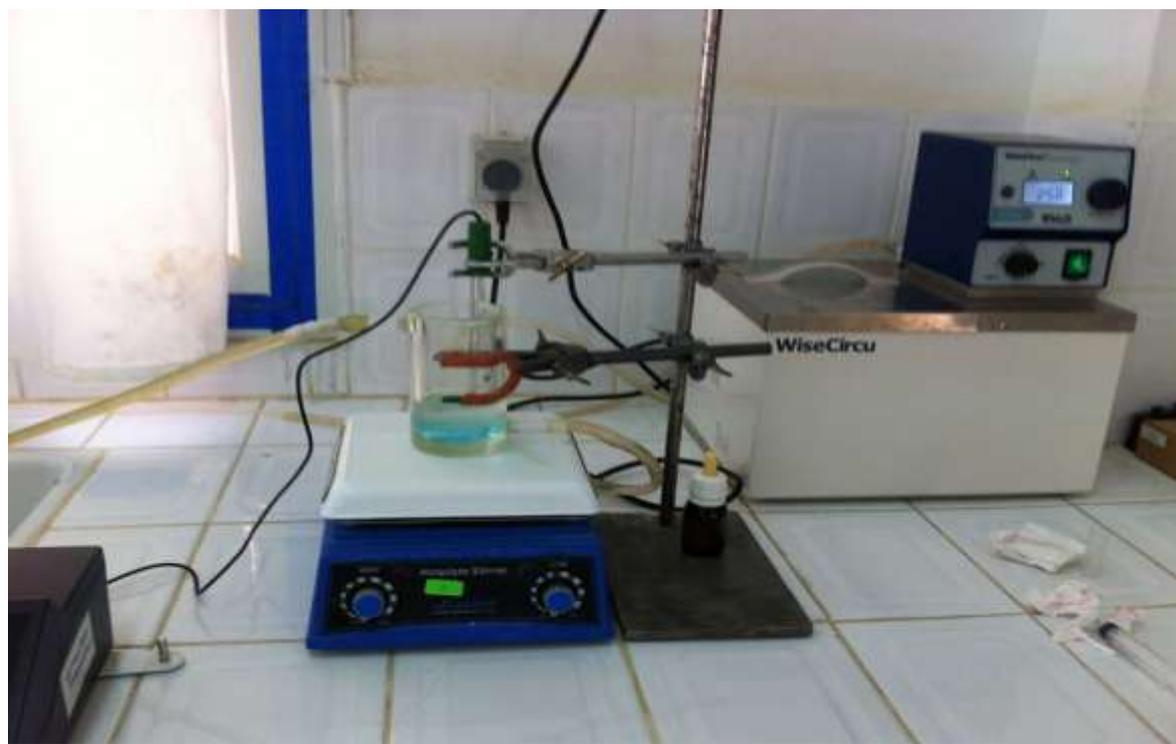
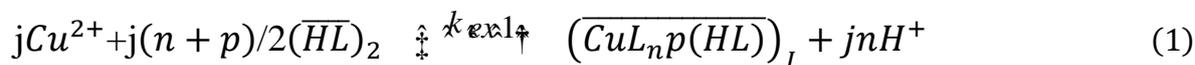


Figure II.3 : Montage de l'extraction liquide-liquide

II.2.DISCUSSION DES RESULTATS

II.2.1.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 par D2EHPA dans les solvants moins polaire (toluène, benzène, chloroforme, alcane) 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_{ex} a pour expression

$$K_{ex} = \frac{(\overline{CuL_n p(HL)})_j [H^+]^{jn}}{[Cu^{2+}]^j [(\overline{HL})_2]^{j(n+p)/2}}$$

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

Le coefficient de distribution du métal est défini :

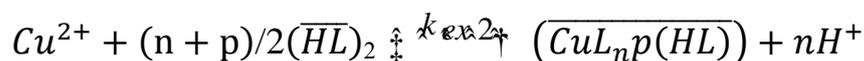
$$D = \frac{C_{\overline{M}}}{C_M}$$

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 [21,22].

L'équilibre d'extraction (1) devient donc, pour l'extraction du cuivre(II) par D2EHPA:



de constante d'extraction:

$$K_{ex} = \frac{(\overline{CuL_n p(HL)}) [H^+]^n}{[Cu^{2+}] [(\overline{HL})_2]^{(n+p)/2}}$$

le coefficient de distribution du métal est:

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

d'où l'on tire:

$$\log D = \log K_{\text{ex}} + (n + p) / 2 \log[(\overline{\text{HL}})_2] + npH$$

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.

II.2.1.1.Effet du pH

Une étude de la variation de Log D en fonction du pH à $[\overline{\text{HL}}_2]$ constant a été effectuée dans le chloroforme.

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

on constate que lorsque la concentration 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.

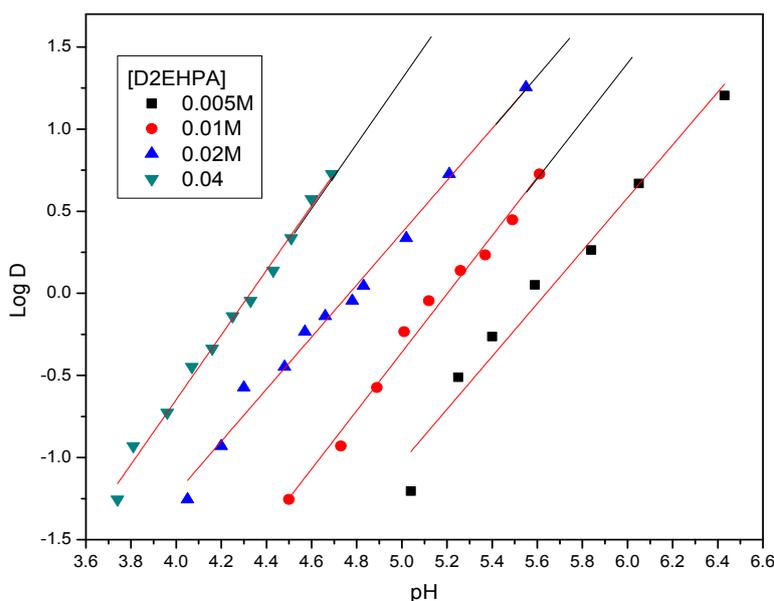


figure II.4: Effet de pH sur l'extraction de cuivre par D2EHPA seule en milieu sulfate par dans le chloroforme.

II.2.1.2. Effet de la concentration de l'extractant

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

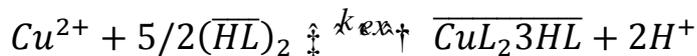
Sur les figures III 2, nous représentons les variations de $\log D = f(\log[(\overline{HL})_2])$ c'est-à-dire, Log D en fonction de la variation de la concentration d'extractant sous forme dimérique et à différentes valeurs de pH pour l'extraction du cuivre(II) par D2EHPA dans le chloroforme.

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

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

Les courbes obtenues sont des droites de pente voisine de 2.5 donc $p = 3$, ceci confirme que deux espèces dimériques de D2EHPA participant à la coordination de l'espèce organométallique extraite dans la phase organique qui a pour stoechiométrie $CuL_2 \cdot 3HL$.

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



De constante d'équilibre d'extraction $\text{Log}K_{ex}$ calculée à partir de la relation suivante :

$$\text{Log} D = \text{Log}K_{ex} + 5/2 \text{Log}[(\overline{HL})_2] + 2pH$$

$$\text{Log}K_{ex} = -6.43$$

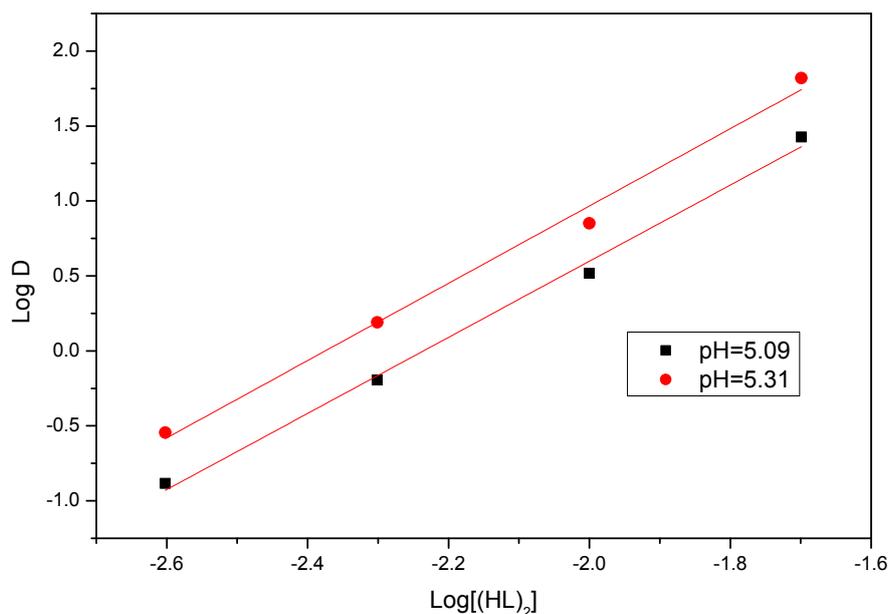


Figure II.5 : Effet de la concentration de D2EHPA sur l'extraction de cuivre en milieu sulfate 0.33M dans le chloroforme.

II.2.2. Extraction du cuivre (II) par le mélange du D2EHPA et l'acide caprique :

Dans ce travail, nous avons utilisé le mélange synergique D2EHPA et l'acide caprique, afin d'examiner son influence sur l'extraction du cuivre(II) en milieu sulfate et dans le chloroforme.

La variation des coefficients de distribution Log D en fonction de pH, obtenues lors des extractions de cuivre(II) en milieu sulfate ($I = 1 \text{ M}$) par les mélanges de D2EHPA 0.01 M et acide caprique ($2.5 \cdot 10^{-3} - 0.04 \text{ M}$) dans le chloroforme sont représentées sur la figure(III 3)

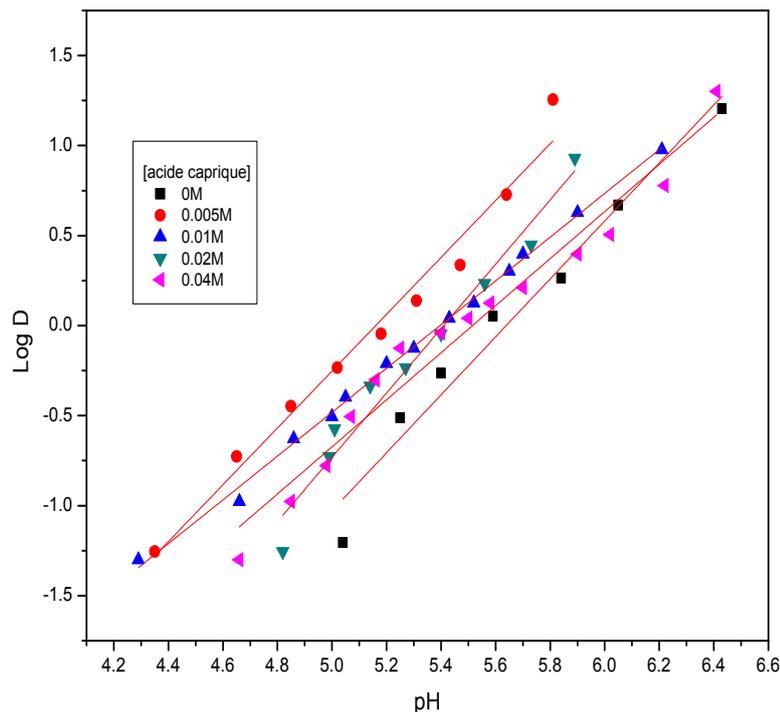


Figure II.6: Effet de pH sur l'extraction de cuivre par D2EHPA $5.10^{-3}M$ en présence de l'acide caprique en milieu sulfate 0.33M.

Toutes les courbes sont des droites de pente voisine de 2, ce qui explique que deux protons sont échangés entre l'extractant D2EHPA et le cuivre(II).

On remarque que lorsque la concentration du D2EHPA augmente les courbes d'extraction se déplacent vers les pH supérieurs, ce qui explique que l'antagonisme augmente avec la concentration en D2EHPA dans la phase organique. Ce phénomène est probablement dû au déplacement de l'équilibre de l'interaction entre l'extractant D2EHPA et l'agent synergique acide caprique en faveur de la formation du complexe D2EHPA-Acide caprique. La nature de l'interaction et la structure du complexe formé dépendent de la forme monomérique ou dimérique de l'extractant et de l'acide caprique.

Conclusion

générale

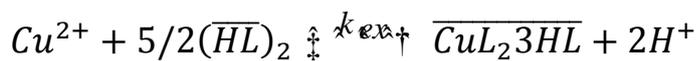
CONCLUSION GENERALE

Nous nous sommes intéressés dans ce travail à l'extraction synergique du cuivre(II) en milieu sulfate par l'acide di-2-ethylhexyl phosphorique (D2EHPA) et acide caprique.

L'extraction du cuivre(II) en milieu sulfate par l'acide di(2ethylhexyl)phosphorique seul a été étudiée en fonction des paramètres suivant :

- pH : l'extraction augmente avec la pH de solution.
- Concentration en D2EHPA: l'efficacité de l'extraction augmente avec la concentration du D2EHPA.

La stoechiométrie des complexes extraits a été déterminée par la méthode des pente. Le complexe organométallique extrait dans la phase organique sont CuL_23HL dans le chloroforme

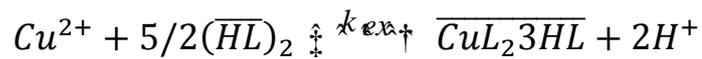


La présence de l'acide caprique dans le système chloroforme-eau (Na_2SO_4) a montré que l'antagonisme augmente avec la concentration de l'agent synergique.

Résumé

Ce travail porte sur l'extraction synergique du cuivre(II) en milieu sulfate par l'acide di-2-ethylhexyl phosphorique (D2EHPA) en présence de l'acide caprique dans le chloroforme à 25°C.

le complexe extrait dans la phase organique à pour stoechiométrie CuL_23HL , conformément à l'équilibres d'extraction suivant :



La présence de l'acide caprique dans le système chloroforme-eau (Na_2SO_4) a montré que l'antagonisme augmente avec la concentration de l'agent synergique.

Mots clés : Antagonisme, Extraction liquide-liquide, Acide di-2-ethylhexyl phosphorique, acide caprique, Cuivre(II).

Références bibliographiques

- [1] Cote G., *Extraction liquide-liquide (présentation générale)*. Techniques de l'ingénieur, 1998. **J 2760**.
- [2] Chritian, S. D., Johnson, J. R., affsprung. H. E., and Kilpatrick, J. P., J. Phys. Chem. 70, 3376 (1966).
- [3] Chritian, S. D., Johnson, J. R., Affsprung. H. E., and Kilpatrick, J. P., J. Phys. Chem. 72, 3223 (1968).
- [4] Fujii, Y., Sobue, K., and Tanaka, M., J. Chem. Soc. Faraday Trans. 174, 1467 (1978).
- [5] Kojima, I., Yoshida, M., and Tanaka, M., J. Inorg. Nucl. Chem. 32, 987 (1970).
- [6] Kojima, I., Kako, M., and Tanaka, M., J. Inorg. Nucl. Chem. 32, 1651 (1970).
- [7] Schweitzer, G. K., and Morris, D. K., Anal. chim. Acta 45, 65 (1969).
- [8] Smith, H.W., and White, T.A., J. Phys. Chem. 33, 1953 (1929).
- [9] Tanaka, M., Nakasuka, N., and Sasane, S , J. Inorg. Nucl. Chem. 31, 2591 (1969).
- [10] Hiromichi, Y., Kyoko, Y and Hiroko, W., Anal. Scien., 11, 715 (1995)
- [11] Davis, S. S., Sep. Sci. 10, 1(1975).
- [12] Fujii, Y., and Tanaka, M. Bull. Chem. Soc. Jpn. 54,3696 (1981).
- [13] Tanaka, M., Solvent Extr., Proc. Int. Solvent Extr. Conf. 1971, 16 (1971).
- [14] Charlot, G. « Chimie analytique quantitative », tome I, Ed, Masson, (1974).
- [15] Rydberg, J., Musikas, C., Choppin, G.R. In "Principles and Practices of Solvent Extraction", M. Deckker, Inc. (1992).
- [16] SEKINE, T., HASEGAWA, Y. Solvent extraction chemistry-fundamentals and applications Marcel Dekker, New York (1977).
- [17] MADIC, C. Thèse, Paris VI, France (1975) - CEA-R-4702- CNAS:AO-11-418 inger Verlag, Berlin, vol. 21-D2, 360 (1975).