

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

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



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

Mémoire présentée en vue de l'obtention  
du diplôme de master : Génie des procédés

**Option : Génie d'environnement**

***ETUDE DU COMPORTEMENT DE L'ACIDE  
DI(2- ETHYLHEXYL) PHOSPHORIQUE***

**Présenté par :**

KHAIZAR Azeddine

**Présidente :** Dr. HAMDI Ines

**Encadreur :** Dr. GHABGHOUB Fatima

**Examineur :** Dr. DJEBABRA Siham

**Promotion Juin 2017.**

*A ma très chère mère*

*A mon père*

*A mes frères et sœurs*

*A mes amis*

## REMERCIEMENTS

*J'adresse tout d'abord mes remerciements les plus sincères à Madame **ghebghoub**, doctorante à l'université de Biskra, pour m'avoir orienté vers ce travail. Son encadrement, son suivi régulier est très professionnel de ce travail.*

*Je suis très honorée de la présence de madame **djbabra**, doctorante à l'université de biskra. Je le remercie d'avoir bien voulu accepter de présider ce jury.*

*Mes sincères remerciements à madame **bakiri**, doctorante en 1<sup>ère</sup> année à l'université de biskra, pour avoir accepté notre invitation à participer à ce jury.*

*Jamais assez de merci pour vous, collègues de travail et de laboratoire grâce à qui ce travail a pu se réaliser dans d'excellentes conditions et d'humours.*

# Sommaire

# **SOMMAIRE**

<b>INTRODUCTION GENERALE</b>	01
------------------------------	----

## **CHAPITRE I**

### **GENERALITES SUR L'EXTRACTION LIQUIDE- LIQUIDE ET L'ACIDE DI(2-ETHYLHEXYL)PHOSPHORIQUE**

<b>I-1-GENERALITES SUR L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE DES METAUX</b>	02
<b>I-1-1-Introduction</b>	02
<b>I-1-2-Principe de base de l'extraction liquide - liquide</b>	03
<b>I-1-3-Paramètres de l'extraction</b>	04
I-1-3-1-Expression du partage	04
I-1-3-2-Dimérisation de la molécule extractante en phase organique	06
I-1-3-3-Efficacité d'une extraction	07
I-1-3-4-Facteur de séparation	08
<b>I-1-4-Les diluants et leur rôle</b>	08
<b>I-2-CARACTERISTIQUES DE L'ACIDE DI-(2-ETHYLHEXYL) PHOSPHORIQUE</b>	11

## **CHAPITRE II**

<b>EFFET DU DILUANT SUR LE COMPORTEMENT ACIDO-BASIQUE DE D2EHPA EN PHASE LIQUIDE-LIQUIDE</b>	13
--	----

### **II-1-Comportement du D2EHPA dans les solvants**

<b>II-2-PARTIE EXPERIMENTALE</b>	14
II-2-1-Produits	14
II-2-2-Techniques et appareillages	15
II-2-3-Mode opératoire	15
II-2-3-1-Titrage dans un système à deux phases en présence et en absence de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	15

---

<b>II-3-DISCUSSION DES RESULTATS</b>	15
<b>II-3-1-Etude du comportement de D2EHPA dans un système à deux phases</b>	15
<b>II-4-Effet du diluant sur l'extraction du cuivre(II) par D2EHPA</b>	22
	24
<b>CONCLUSION GENERALE</b>	
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b>	26

---

# Introduction générale

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.

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

L'objectif de ce travail est de rechercher un diluant appelé aussi solvant, 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.

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

Le second chapitre traite de l'étude du comportement acido-basique dans un système à deux phases par titrage pH-métrique de l'extractant D2EHPA dans différents diluants.

Une conclusion générale clora ce travail.



# Chapitre I

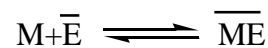
---

**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 traces.

**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 groupement 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:

$$\mu_M = \mu_{\bar{M}}$$

$$\mu_M = \mu_M^o + RT \ln a_M$$

$$\mu_{\bar{M}} = \mu_{\bar{M}}^o + RT \ln a_{\bar{M}}$$

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

a: activité chimique de M.

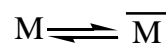
$\Delta\mu_M^o$  : enthalpie libre de transfert d'une mole de M d'une phase à l'autre.

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:

$$K = \frac{a_{\overline{M}}}{a_M} \quad (1)$$

avec  $a_M$  et  $a_{\overline{M}}$ , 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:

$$a_M = \frac{[M] \gamma_M}{C_o}$$

avec

$\gamma_M$  : coefficient d'activité de M.

[M] : concentration molaire de M.

$C_o$  : concentration de référence, qui par convention est égale à 1 mol.L<sup>-1</sup>.

L'expression (1) devient alors:

$$K = \frac{[\bar{M}] \gamma_{\bar{M}}}{[M] \gamma_M} \quad (2)$$

Trois cas peuvent se présenter:

- 1) Les solutions sont très diluées -concentrations très inférieures à 1 mol.L<sup>-1</sup>-, 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:

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

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:

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

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

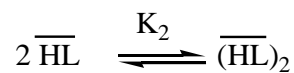
$[M]$  : concentration totale de l'espèce dans la phase aqueuse.

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

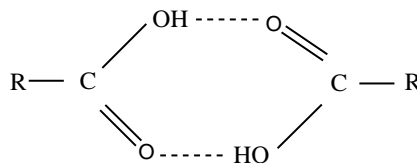
Une forte extraction correspond, quant à elle, à un fort coefficient de distribution ( $D \gg 1$ ) [6].

### 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 ( $\text{RCO}_2\text{H}$ ) comme exemple, peuvent subir une dimérisation par formation de liaisons hydrogène.



Structure dimérique du  $\text{RCO}_2\text{H}$

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

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

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

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

Ou 
$$d = \frac{\overline{[HL]} + 2\overline{[HL]_2}}{[HL]} \quad (3)$$

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

$$d = K_d (1 + 2K_2 K_d [HL])$$

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

$K_d$ : 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.

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

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

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

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

#### I-1-3-4-Facteur de séparation

Le facteur de séparation, appelé aussi coefficient de sélectivité  $\alpha_{MN}$  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

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

$D_M$  : 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  $\alpha_{MN}$  est différente de l'unité [5].

#### I-1-4-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 [8].



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) ( $\mu$ ). Ce moment définit en quelque sorte l'énergie de liaison (de van der Waals).

La constante diélectrique ( $\epsilon$ ), 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 [9,10].

Solvant	$\mu$ (Debye) Moment dipolaire	$\epsilon$ 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	$6.6 \times 10^{-7}$
<i>n</i> -Dodecane	~0	2.00	$3.7 \times 10^{-9}$
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-2-CARACTERISTIQUES DE L'ACIDE DI-(2-ETHYLHEXYL) PHOSPHORIQUE

### I-2-1-Propriétés physiques et chimiques

L'acide di-(2-éthylhexyl) phosphorique, est un liquide visqueux, transparent et incolore, d'autres propriétés physico-chimiques du D2EHPA sont résumées dans le tableau 2 [11, 12, 13].

**Tableau 2:** Propriétés physico-chimiques du D2EHPA.

Caractéristiques	Valeurs
masse molaire (g/mole)	322.43
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 <sub>2</sub> EHPA dans l'eau (% mas.) à 20°C	0.01
Solubilité de l'eau dans le D <sub>2</sub> EHPA (% mas.) à 20°C	2.4
Polarisabilité (cm <sup>3</sup> )	34.88 ± 0.5 10 <sup>-24</sup>
Indice de réfraction $n_D^{20}$	1,442
Tension de surface (dyne.cm <sup>-1</sup> )	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 ( $70\text{-}80^{\circ}\text{C}$ ), la décomposition devient plus rapide [11].

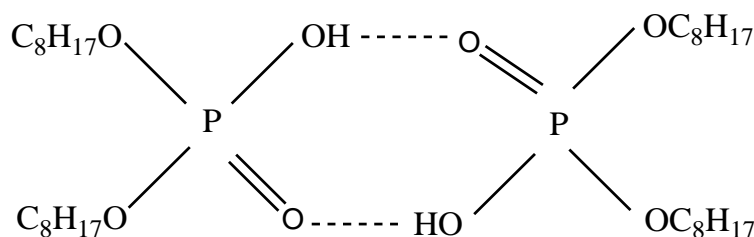
Le D2EHPA est un produit commercial qui contient environ 5% d'impureté. Il peut toutefois être utilisé sans purification préalable.

# Chapitre II

L'étude de D2EHPA a d'abord porté sur l'élucidation de leur comportement acido-basique dans un système à 2 phases (chloroforme, toluène, méthylisobutylcétone, 1-octanol) – eau  $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0.33 \text{ M}$ ). Les constantes d'acidité et les constantes de distribution de ce ligand ont enfin été calculées, ce qui a permis d'interpréter les résultats issus de leur utilisation dans l'opération de l'extraction liquide-liquide.

### II-1-Comportement du D2EHPA dans les solvants

Le D2EHPA est une substance très soluble dans les solvants organiques. Ses molécules se lient souvent entre elles par des liaisons hydrogène et forment des polymères dont le degré dépend de la polarité du liquide environnant [11-14]. Ainsi le D2EHPA est généralement présent sous forme d'un dimère ayant la structure suivante:

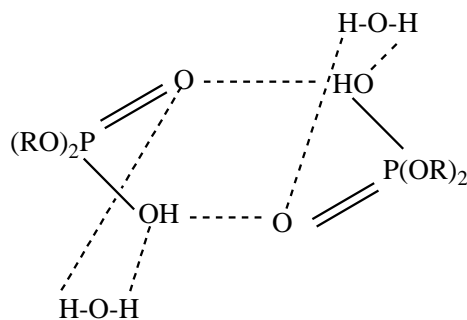


Structure dimérique du D2EHPA [12]

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. 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  $\text{P}(\text{O})\text{O}$  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 [15].



L'eau se comporte ainsi comme un acide vis à vis du D2EHPA. D'autres structures sont, cependant proposées dans certaines conditions particulières [11].

A la saturation du D2EHPA par l'eau (rapport molaire D2EHPA/ H<sub>2</sub>O (R) = 2.6), les dihydrates (D2EHPA-H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> 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 [11]. 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 aux molécules du D2EHPA pour des concentrations supérieures à 8 M [16].

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 [11].

## II-2-PARTIE EXPERIMENTALE

### II-2-1-Produits

- L'acide di-(2-ethylhexyl) phosphorique (D2EHPA) est commercialisé par Fluka, de pureté >99%, utilisé sans purification.
- Les diluants organiques, chloroforme, toluène methisobutylcétone et 1-octanol sont pré-équilibré avec solution aqueuse ne contenant pas le métal.
- Sulfate de sodium (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) fournit par Fluka.

## II-2-2-Techniques et appareillages

Les titrages pH-métriques sont effectués à l'aide d'un pH-mètre de type NAHITA 903 avec une électrode de verre combinée, qui a été normalisée en utilisant des solutions tampon de pH 4 et 7.

## II-2-3-Mode opératoire

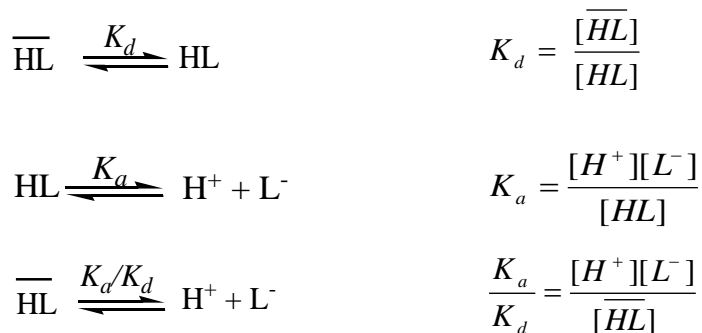
### II-2-3-1-Titrage dans un système à deux phases

Il s'agit d'un titrage acido-basique classique. Dans une cellule de verre thermorégulée, 25 ml d'une solution aqueuse contenant 0.33 M de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a été mélangé avec 25 ml d'une solution de D2EHPA 0.05M dans un diluant organique, le tout est sous agitation magnétique à la température 25°C. Le mélange est ensuite titré par une solution aqueuse de soude (0.1 M) de même force ionique.

## II-3-DISCUSSION DES RESULTATS

### II-3-1-Etude du comportement de D2EHPA dans un système à deux phases

Dans un système à deux phases, l'une aqueuse et l'autre organique, le comportement d'un extractant HL est régi par les équilibres suivants:



$K_d$  : Constante de distribution de HL d'une phase à une autre.

$K_a$  : Constante de dissociation acide, appelée aussi constante d'ionisation.

$\frac{K_a}{K_d}$  : Constante d'acidité dans le système à deux phases liquides, aqueuse et organique.



Le traitement des résultats peut se faire:

- Graphiquement (méthode de distribution).
- Directement (courbe titrage).

Soit

- $V$  le volume total de la phase aqueuse.
- $X$  le volume de la soude ajouté après neutralisation de l'acide sulfurique.
- $\bar{V}$  le volume total de la phase organique.

On peut écrire:

$$[L^-] = \frac{X[OH^-]}{V} \quad (1)$$

$$[\overline{HL}] = [\overline{HL}]_0 - [L^-] \frac{V}{\bar{V}} \quad (2)$$

$$d = \frac{[\overline{HL}]}{[L^-]} \quad (3)$$

### a- Méthode graphique

On a:

$$K_a = K_d \frac{[L^-][H^+]}{[HL]}$$

De l'équation (3), on tire l'égalité suivant:

$$d = \frac{K_d}{K_a} [H^+]$$

d'où:

$$\text{Log } d = \text{Log } \frac{K_d}{K_a} - pH$$

La courbe  $\text{Log } d = f(pH)$  est une droite de pente -1, on peut donc déterminer la valeur de  $\text{Log } K_d / K_a$ .

**b- Méthode directe**

$$\text{si } d=1 \quad pH = pK_A = \text{Log} \frac{K_d}{K_a}, \text{ c'est-à-dire } [\overline{HL}] = [L^-] \quad (4)$$

On détermine le volume de soude qui remplit cette condition et la valeur de  $\text{Log}(K_d / K_a)$  découle alors d'une simple lecture du pH correspondant au volume de soude sur la courbe de titrage.

Le développement de l'expression de ce volume de soude se fait comme suit:

$$[\overline{HL}] = [L^-] \Rightarrow \frac{X[OH^-]}{V} = [\overline{HL}]_0 - \frac{X[OH^-]}{\overline{V}} \quad (5)$$

Cette égalité conduit à l'équation:

$$X^2[OH^-] + ([OH^-](V_e + V_i + \overline{V}) - [(\overline{HL})_0])X - [(\overline{HL})_0]\overline{V}(V_i - V_e) = 0$$

L'équation a deux racines de signes contraires; la racine positive permet de déterminer le volume de soude recherché.

**- Titrage de D2EHPA par NaOH**

Les courbes de titrage  $pH = f(V_{OH^-})$  (figure 1) présentent une seule vague d'acidité qui correspond à la neutralisation de la D2EHPA.

Les valeurs de  $pK_A = \text{Log} \frac{K_d}{K_a}$  calculées par la méthode directe (titrage) sont résumées dans le tableau 3.

Tableau 3: Valeurs de  $pK_A$  dans plusieurs systèmes:

Phase aqueuse	Diluant	$pK_A = \text{Log} \frac{K_d}{K_a}$	Source
0.33 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Chloroforme	6.10	Dans ce travail
	Toluène	6,14	
	méthylisobutylcétone	5.52	
	1-octanol	4,40	
	dichlorométhane	6,09	[17]
	tétrachlorure de carbone	5,81	
	cyclohexane	5,51	

On remarque que les valeurs de  $pK_A$  calculées dans ce travail sont compatibles avec celles déterminées antérieurement, faisant intervenir d'autres systèmes [18,19].

L'étude du comportement acido-basique du D2EHPA dans les systèmes, chloroforme, toluène, dichlorométhane, tétrachlorure de carbone, méthylisobutylcétone, cyclohexane et 1-octanol-(eau(Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)) a montré que la valeur de  $pK_A$  suit l'ordre croissant suivant:

1-octanol < méthylisobutylcétone < cyclohexane < tétrachlorure de carbone < toluène  
~dichlorométhane ~ chloroforme.

Un écart entre les valeurs de  $pK_A$  égal à 1.70 est observé lorsqu'on passe du chloroforme au 1-octanol, qui est probablement due à la différence de polarité des diluants chloroforme ( $\mu = 1.15$  D,  $\varepsilon = 4.89$ ) et 1-octanol ( $\mu = 1.76$  D,  $\varepsilon = 10.34$ ). Cet écart varie avec la polarité des diluants.

Contrairement aux autres systèmes, on remarque sur la figure 1 que la neutralisation est plus rapide dans le cas du système toluène – eau (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

La vague d'acidité correspondant à la neutralisation du D2EHPA dans la MIBK et le 1-octanol s'éloigne de celle correspondant à la neutralisation du D2EHPA dans le chloroforme (figure 1).

On remarque, d'après les résultats obtenus issus des titrages acido-basique dans les systèmes à 2 phases que les valeurs des  $pK_A$  sont importantes lorsqu'ils s'agit des solvants non polaires.

Ces résultats sont en accord avec l'hypothèse de la dimérisation de l'extractant dans les solvants non polaires.

En tenant compte du phénomène de dimérisation, le 1-octanol et la MIBK qui sont des solvants polaires favorisent la forme monomérique du D2EHPA, ceci est confirmé par le calcul des volumes d'équivalences respectivement  $V_e = 13.04$  ml pour le 1-octanol et 12.77ml pour la MIBK (figure 1).

Dans le tableau 1, nous représentons les valeurs des concentrations des deux formes monomériques et dimériques qui sont calculées à l'aide des volumes d'équivalences.

**Tableau 1:** Les concentrations des deux formes monomériques et dimériques dans tous les systèmes.

Solvants	$V_e$	$[D2EHPA]$	$[(D2EHPA)_2]$	
Toluène	11.73	0,04	0,01	Dans ce travail
1-octanol	13.04	0,05	0	
méthylisobutylcétone	12.77	0,05	0	
Chloroforme	10.17	0,03	0,02	
Cyclohexane	11,45	0,046	0,004	[17]
dichlorométhane	11,64	0,047	0,003	
tétrachlorure de carbone	12,70	0,048	0.002	

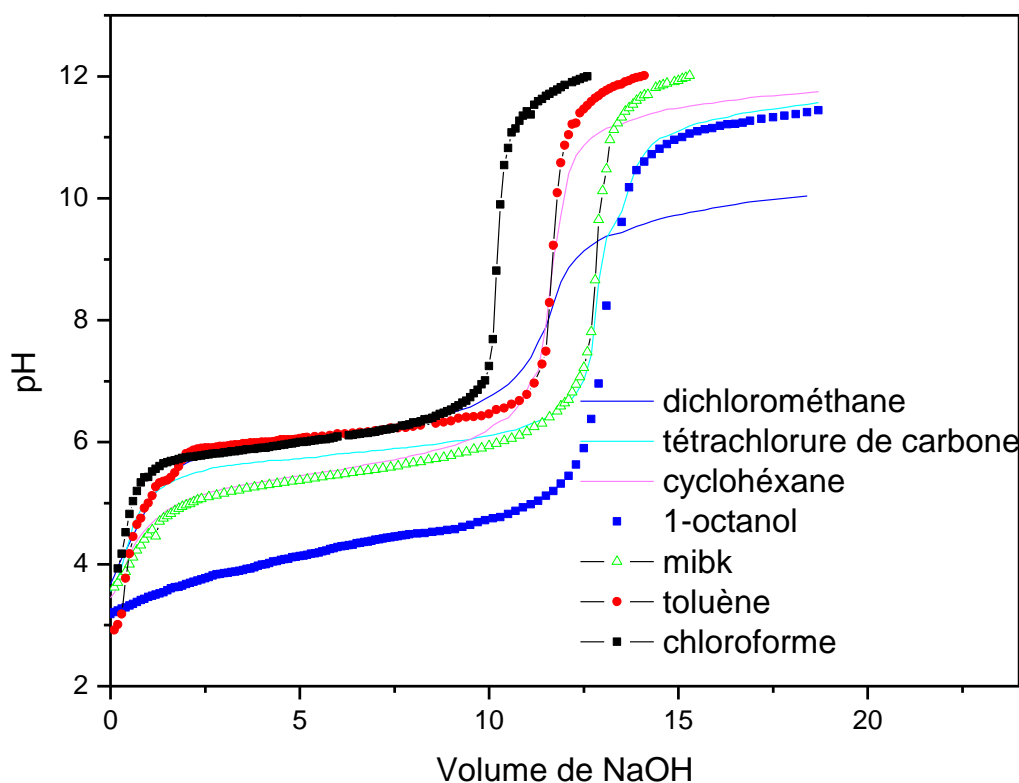
On remarque, que lorsque le solvant devrait plus polaire, la forme monomérique de l'extractant est majoritaire.

Lorsque le 1-octanol est choisi comme diluant la déprotonation du D2EHPA est plus rapide ( $pK_{A\text{ 1-octanol}} < pK_{A\text{ chloroforme}}$ ). Ceci devient évident si on considère l'hypothèse seulement de la forme monomérique de l'extractant.

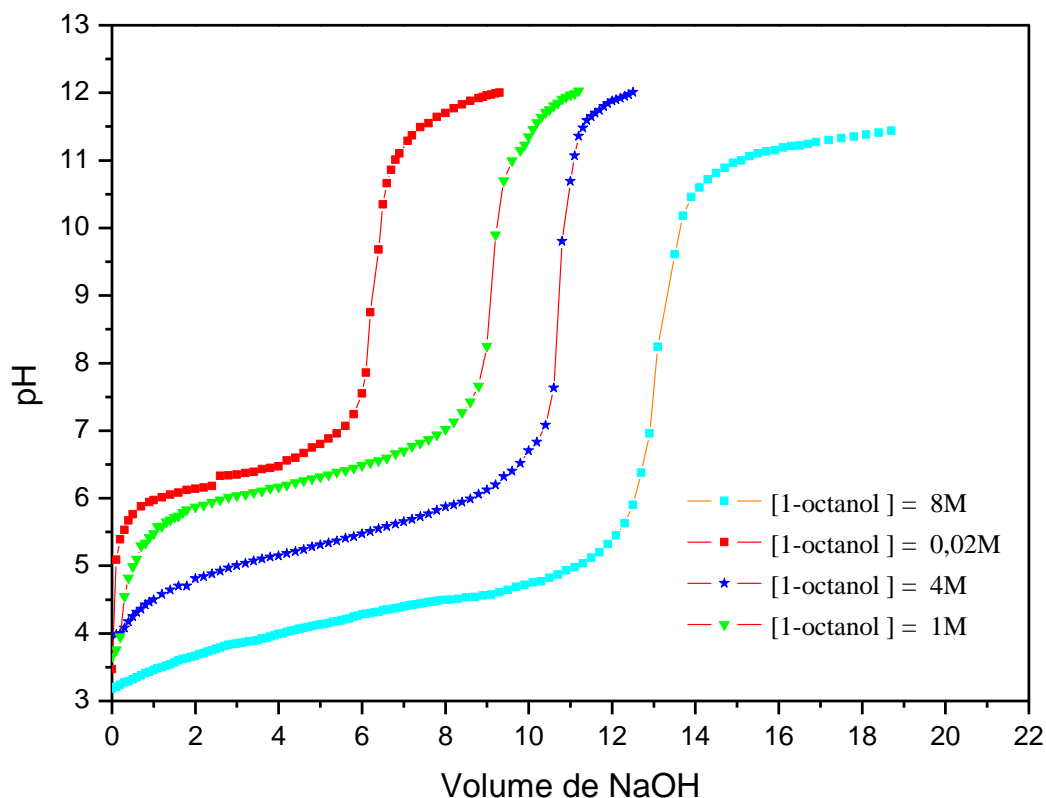
Sur la figure 1, nous avons représenté les courbes de titrages de D2EHPA (0.05M) pour différentes concentrations du 1-octanol dans le chloroforme.

On remarque que l'acidité du D2EHPA augmente avec la concentration du 1-octanol, et qui est en faveur du déplacement de l'équilibre vers la forme monomérique, qui s'observe à partir de 0.05M du 1-octanol ( $V_e = 12.25$ ).

En présence des solvants polaires comme le 1-octanol et la MIBK, on peut dire que la nature de l'interaction entre l'extractant et le diluant est de type soluté-solvant au lieu du soluté-soluté dans les autres solvants non polaires.



**Figure 1:** Titrage acido-basique de D2EHPA(0.05M) dans un système à deux phases



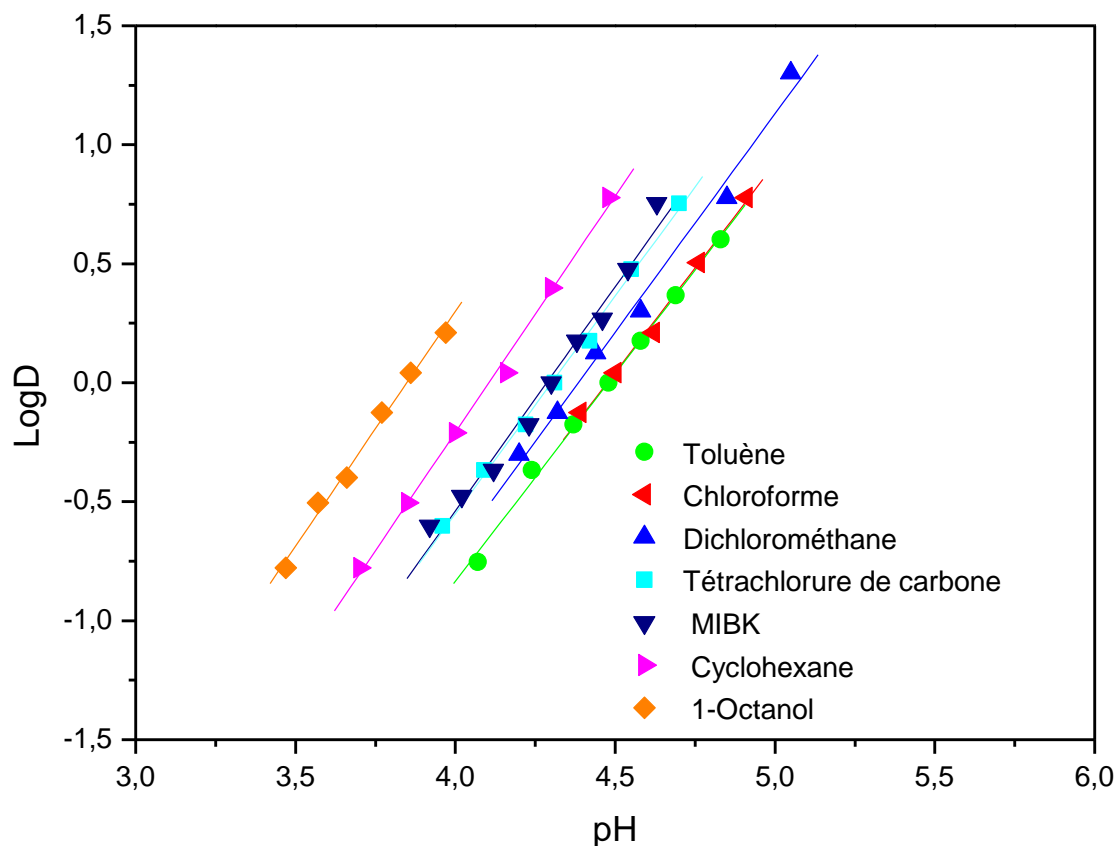
**Figure 2:** Titrage acido-basique de D2EHPA(0.05M)-1-octanol dans un système à deux phases: chloroforme - eau ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )

#### II-4-Effet du diluant sur l'extraction du cuivre(II) par D2EHPA

Nous avons entrepris l'étude de l'extraction du cuivre(II) par le D2EHPA dans les diluants chloroforme, toluène, dichlorométhane, tétrachlorure de carbone, cyclohexane, 1-octanol et la méthylisobutylcétone; car le D2EHPA existe sous forme différente dans ces différents diluants.

Sur la figure 3, on représente les variations de  $\text{Log}D$  en fonction du pH lors de l'extraction du cuivre(II) par D2EHPA dans les diluants cité ci dessus.

Dans tous les cas, les courbes sont des droites de pente voisine de 2 [17].



**Figure 5:** Effet du pH sur l'extraction du cuivre(II) par D2EHPA dans différents solvants;  
[D2EHPA]=0.02 M.

La constante d'extraction a diminué suivant l'ordre:

1-octanol > cyclohexane > méthylisobutylcétone > tétrachlorure de carbone > dichlorométhane > chloroforme ~ toluène.

Dans le cas du 1-octanol, on remarque que l'extraction du cuivre(II) est meilleure, malgré l'existence d'une interaction entre l'extractant D2EHPA et le diluant.

Lors de l'étude du comportement de D2EHPA dans le système à deux phases 1-octanol-eau( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), que seule la forme monomérique est présente dans le solvant. Ce qui explique l'exaltation de l'extraction dans ce système .

Pour les autres solvants, comme le chloroforme, le toluène et le dichlorométhane, on observe que les extractions du cuivre(II) sont les plus faibles. Ceci est probablement dû aux

interactions plus fortes entre l'extractant et les diluants dans la phase organique, ce qui diminue l'activité des molécules de D2EHPA.

Dans le cas du MIBK qui est un solvant plus polaire, on remarque que la courbe d'extraction ne s'exalte pas comme dans le cas du 1-octanol.



# Conclusion générale

L'étude du comportement acido-basique du D2EHPA dans les systèmes (chloroforme, toluène, dichlorométhane, tétrachlorure de carbone, méthylisobutylcétone, cyclohexane, 1-octanol)–eau ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) a montré que la valeur de  $pK_A$  suit l'ordre croissant suivant:

1-octanol < méthylisobutylcétone < toluène < chloroforme.

Un écart entre les valeurs de  $pK_A$  égal à 1.76 est observé lorsqu' on passe du chloroforme au 1-octanol, qui est probablement due à la différence de polarité des diluants. Cet écart varie avec la polarité des diluants.

Nature du diluant: l'extraction du cuivre(II) a diminué suivant l'ordre:

1-octanol > cyclohexane > méthylisobutylcétone > tétrachlorure de carbone > dichlorométhane > chloroforme ~ toluène.

# Liste des références

- [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] J. Rydberg, M. Cox, C. Musikas, G.R. Choppin, Solvent Extraction Principe and Practice, second edition, Marcel Dekker, New York, 2004.
- [09] J.A. Riddick, W.B. Bunger, T.K. Sasano, Organic Solvents, Fourth Edition, John Wiley and Sons, New York, 1986.
- [10] Y. Marcus, The Properties of Solvents, John Wiley and Sons, Chichester, 1998.
- [11] G.M. Ricey, A.W. Ashbrook, Solvent extraction, Vol.1. Ed. Elservier Scientific Publishing Company, Amesterdam, Netherlands, p.90, 1984.
- [12] D.F. Peppard, J.R. Ferraro, G.W. Mason, Inorg. Nucl. Chem, 7, 231-244, 1958.
- [14] S.N. Bhattacharyya, B. Ganguly, Journal of Colloid and Interface Science, 1, 1519, 1987.
- [15] E.S. Stoyanov, V.M. Popov, V.A. Mikhailov, Russain. J. Inorg. Chem, 12, 1742-1745, 1985.
- [17] F. Ghebghoub, Thèse Doctorat d'état, U.Biskra, Algérie, 2012.

## RESUME

L'étude du comportement acido-basique du D2EHPA dans les systèmes (chloroforme, toluène, dichlorométhane, tétrachlorure de carbone, méthylisobutylcétone, cyclohexane, 1-octanol) –eau ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) a montré que la valeur de  $pK_A$  suit l'ordre croissant suivant:  
1-octanol < méthylisobutylcétone < toluène < chloroforme.

Suivant la nature du diluant, l'extraction du cuivre(II) par D2EHPA a diminué dans l'ordre:  
1-octanol > cyclohexane > méthylisobuthylcétone > tétrachlorure de carbone > dichlorométhane > chloroforme ~ toluène.

**Mots clés** : Extraction liquide-liquide, Acide di-(2-ethylhexyl) phosphorique, Cuivre(II), Effet de diluant.

## ملخص

دراسة سلوك الحمض (D2EHPA) في نظام ذو طورين (كلوروفورم، مثيل بنزان، ثنائي كلوريد الميثان، رباعي كلوريد الكربون، مثيل ازوبيتيل كيتون، هكسان حلقي، أوكتانول-1) - ماء ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) وذلك بطريقة المعايرة حمض بأساس أثبتت أن  $pK_A$  تتزايد كالتالي:  
أوكتانول-1 > مثيل ازوبيتيل كيتون > مثيل بنزان > ~ كلوروفورم  
وفقا لطبيعة المذيب، فإن استخلاص النحاس(II) بالحمض D2EHPA قد انخفض حسب الترتيب التالي : أوكتانول-1 < هكسان حلقي < مثيل ازوبيتيل كيتون < رابع كلوريد الكربون < ثنائي كلوريد الميثان < كلوروفورم ~ مثيل بنزان.

**الكلمات المفتاحية**: استخلاص سائل – سائل، حمض ثنائي-2 مثيل هيكسيل فوسفوريك، النحاس(II)، تأثير المذيب العضوي.