



Université Mohamed Khider de Biskra
Faculté des sciences et de la technologie
Department de chimie industrielle

MÉMOIRE DE MASTER

Domaine : Sciences et Techniques
Filière : Génie des procédés
Spécialité : Génie chimique

Réf. :/2019

Présenté et soutenu par :
ALDANEEY Amr Mohammed Ali

Le : lundi 8 juillet 2019

Extraction du cuivre(II) par l'acide di-(2-ethylhexyl) phosphorique

Jury :

Dr	MERZOUGUI Abdelkrim	MCA	Université de Biskra	Président
Dr	DJEBABRA Sihem	MCB	Université de Biskra	Examineur
Dr	GHEBGHOUB Fatima	MCB	Université de Biskra	Rapporteur

Année universitaire : 2018 – 2019



Université Mohamed Khider de Biskra
Faculté des sciences et de la technologie
Department de chimie industrielle

MÉMOIRE DE MASTER

Domaine : Sciences et Techniques
Filière : Génie des procédés
Spécialité : Génie chimique

Réf. :/2019

Présenté et soutenu par :
ALDANEEY Amr Mohammed Ali

Le : lundi 8 juillet 2019

Extraction du cuivre(II) par l'acide di-(2-ethylhexyl) phosphorique

Jury :

Dr	MERZOUGUI Abdelkrim	MCA	Université de Biskra	Président
Dr	DJEBABRA Sihem	MCB	Université de Biskra	Examineur
Dr	GHEBGHOUB Fatima	MCB	Université de Biskra	Rapporteur

Année universitaire : 2018 – 2019

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

Remerciements

*Nous tenons à remercier en premier lieu et avant tout **ALLAH** le tout puissant, qui nous a donné la force et la patience d'accomplir notre travail dans les meilleures conditions.*

Je cite nommément :

*Et nous remercions **nos familles** pour les sacrifices qu'elles ont faits pour que nous puissions terminer nos études.*

*J'aimerais tout d'abord exprimer ma profonde gratitude et mes vifs remerciements à mon encadreuse **M^{eme} GHEBGHOUB Fatima**, pour son support scientifique, moral et matériel pendant toute la durée du travail*

*Je remercie profondément Monsieur, **K. MERZOUGUI**, Maître de conférences à l'université de Biskra, pour l'honneur qu'il m'a fait de participer à ce jury.*

*Mes sincères remerciements vont également à Monsieur **S. DJEBABRA**, Maître de conférences à l'université de Biskra, pour avoir accepté de juger mon travail.*

*Mes sincères remerciements vont également à Monsieur **ZOHIR NEDJAR**,*

Maître de conférences à l'université de Biskra, Qui a continué dans mon soutien et mes encouragements tout au long de mes études

*Enfin, nos remerciements s'adressent à l'ensemble des professeurs et du personnel pédagogique de **Génie des Procédés** qui nous ont accompagnés tout au long de ces années d'études, à l'ensemble des étudiants de notre promotion, aux membres du jury qui ont accepté de juger notre travail et à toute personne ayant contribué de près ou de loin à l'élaboration de ce projet de fin d'étude.*

Dédicace

Le succès d'un travail acharné ne peut passer que par des remerciements aux personnes qui ont chères.

Je dédie ce modeste travail à :

Ma très chère mère, qui a œuvré pour ma réussite par son amour, son soutien, ses conseils, son assistance et sa présence dans ma vie ainsi que tous ses sacrifices consentis.

Mon père, qui nous ont toujours soutenus et qui ont fait tout le possible pour nous aider .

*À ma chère femme **Almsoudey Amany** .*

*Mes sœurs et frères : **NOHA , AHAMED , AMAL, HAMZAH et KHALID**.*

*À toute la famille : **ALDANEYY et ALMSOUDEY**.*

À mon cher ami Almutawakel Abdallah.

Tous mes amis yéménites.

Tous mes amis algériens.

Toute la promotion 2019.

À tous ceux qui ont contribué de loin ou de près à la réalisation de ce mémoire.

Merci à tous.

ALDANEYY AMR

Sommaire

LISTE DES FIGURES

LISTE DES TABLEAU

RESUME

INTRODUCTION GENERALE.....1

Chapitre I : APERÇU SUR L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE

I.1.	Introduction	2
I.2.	Définition.....	2
I.2.1.	Extraction	2
I.2.2.	Dés extraction	3
I.2.3.	Solvant.....	3
I.2.4.	Extractant	3
I.2.5.	Diluant.....	3
I.3.	Principe de l'extraction liquide-liquide.....	4
I.4.	Domaines d'application.....	4
I.5.	Différents types d'extraction liquide-liquide	5
I.5.1.	Simple équilibre	5
I.5.2.	Extraction multiple	5
I.6.	Evaluation du pouvoir d'extraction.....	5
I.6.1.	Coefficient de partition.....	5
I.6.2.	Coefficient de distribution.....	6
I.6.3.	Rendement	6
I.7.	Processus d'extraction simple	7
I.7.1.	Extraction par solvatation.....	8
I.7.2.	Extraction par échange de cations.....	8
I.7.3.	Extraction par échange d'anions	9

I.7.4.	Extraction par chélation.....	10
I.8.	Applications du procédé d'extraction liquide-liquide.....	10
I.9.	Généralités sur le cuivre et le D2EHPA	11
I.9.1.	Introduction.....	11
I.9.2.	Présentation et propriétés physiques du cuivre	11
I.9.3.	Utilisations	13
I.10.	Généralité sur l'acide Di(2-éthylhexyl) phosphorique	15
I.10.1.	Introduction.....	15
I.10.2.	Propriétés physico-chimiques	15
I.10.3.	Comportement du D2EHPA dans les solvants :.....	16

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

II.1.	Introduction	17
II.2.	Partie expérimentale	17
II.2.1.	Produits et solutions.....	17
II.2.2.	Techniques et appareillages utilisés	19
II.2.3.	Procédure analytique de l'extraction	20
II.3.	Discussion des résultats.....	20
II.3.1.	Effet du pH et de la concentration sur l'extraction du cuivre(II)	20
II.3.1.1.	Effet du pH	23
II.3.1.2.	Effet de la concentration de l'extractant	24
II.3.2.	Effet du diluant sur l'extraction du cuivre(II) par D2EHPA	26

<i>CONCLUSION GENERALE</i>	28
----------------------------------	----

Bibliographie

LISTE DES FIGURES

Figure I. 1 : a) Structure cristalline du cuivre métallique et distances interatomiques des atomes dans la maille. b) Complexe Cu(II)-histidine stable à pH<5 (Evertsson 1969). c) Complexe Cu(II)-histidine au pH physiologique de 7,4 (Deschamps et al. 2004).....	12
Figure I. 2: Structure dimère du D2EHPA.....	16
Figure II. 1: Spectrophotomètre PYE UNICAMSP6-350	19
Figure II. 2 : PH-mètre PHS-3E.....	19
Figure II. 3: Montage de l'extraction liquide-liquide	20
Figure II. 4: : Influence du pH sur le coefficient de distribution Phase organique: D2EHPA dans le chloroforme	23
Figure II. 5: Influence du pH sur le coefficient de distribution Phase organique : D2EHPA dans le dichlorométhane	24
Figure II. 6: Influence de la concentration de D2EHPA sur le coefficient de distribution D Phase organique : D2EHPA dans le chloroforme	25
Figure II. 7: Influence de la concentration de D2EHPA sur le coefficient de distribution D Phase organique: D2EHPA dans le dichlorométhane.....	25
Figure II. 8: Effet du pH sur l'extraction du cuivre(II) par D2EHPA dans différents solvants; [D2EHPA]=0.02 M.	26

LISTE DES TABLEAU

Tableau I. 1 : Principales propriétés physico-chimiques du cuivre aux conditions de pression et température ordinaires.....	13
Tableau I. 2 : Propriétés physiques du D2EHPA	15
Tableau II. 1: : Les valeurs des constantes d'extraction K^{ex} du cuivre(II) par D2EHPA dans les différents diluants.	26

RESUMIE

RESUME

Ce travail porte sur l'étude de l'extraction du cuivre(II) en milieu sulfate par l'acide di-(2-ethylhexyl) phosphorique (D2EHPA) dans différents deux solvants à 25°C.

La stoechiométrie des complexes extraits a été déterminée par la méthode des pentes. Les complexes organométalliques extraits dans la phase organique sont du type CuL_22HL .

Suivant la nature du diluant, l'extraction du cuivre(II) par D2EHPA a diminué dans l'ordre:

dichlorométhane > chloroforme.

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

ملخص

لقد قمنا في هذا العمل بدراسة استخراج النحاس (II) في وسط كبريتي بإستعمال حمض ثنائي - 2 ميثيل هيكسيل فسفوريك (D2EHPA) في مذيبات عضوية مختلفة عند درجة حرارة 25 درجة مئوية.

المركب المستخلص للنحاس (II) في المذيبات العضوية من نوع CuL_22HL .

وفقا لطبيعة المذيب فإن استخلاص النحاس (II) بالحمض (D2EHPA) قد انخفض بالترتيب حيث ان :

ثنائي كلورو ميثان < كلوروفورم .

الكلمات المفتاحية : استخلاص سائل - سائل ، حمض ثنائي - 2 ميثيل هيكسيل فسفوريك ، النحاس (II) ، تأثير المذيب العضوي .

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

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

L'un des principaux avantages de l'extraction liquide-liquide, est qu'elle est réalisée dans un processus en continue par contact entre deux phases, à grande échelle.

Si l'hydrométallurgie représente son domaine de prédilection (extraction et purification, à partir des jus de lixiviation des minerais, de métaux tels que le nickel, le cobalt, les lanthanides ou encore les platinoïdes), ses applications dans d'autres domaines ne sont pas moins fameuses: le nucléaire (purification de l'uranium, retraitement des combustibles usés), la pétrochimie (séparation d'hydrocarbures aromatiques et aliphatiques, raffinage des huiles de graissage) ou encore l'environnement (recyclage de métaux tels que le chrome à partir de déchets, ou d'acides à partir de bains usés de traitement de surface).

L'emploi des ligands phosphoryles tels les extractants organophosphorés, dans l'extraction liquide - liquide, n'a pas cessé de croître vu l'affinité importante du phosphore vis-à-vis des métaux de transition et des terres rares. Les extractants organophosphorés, dont les formes acides sont les plus utilisés, présentent une bonne efficacité, une excellente sélectivité pour les terres rares surtout les métaux stratégiques.

Ce travail porte sur l'étude de l'extraction du cuivre(II) en milieu sulfate par l'acide di-(2-ethylhexyl) phosphorique (D2EHPA) dans différents deux solvants à 25°C.

Dans la première partie, nous passons en revue des généralités sur les procédés de séparations en insistant surtout sur l'extraction liquide –liquide.

Dans la deuxième partie nous présentons les protocoles expérimentaux qui incluent l'étude d'extraction liquide- liquide du Cuivre.

Une conclusion viendra enfin clore ce travail, résumant sa quintessence, mettant en exergue les principaux résultats obtenus .

CHAPITRE I
L'APERÇU SUR
L'EXTRAIT LIQUIDE
LIQUIDE-LIQUIDE

I.1. Introduction

L'extraction liquide – liquide est une technique qui permet d'extraire une ou plusieurs espèces chimiques, d'une phase aqueuse vers une phase organique. La phase organique est constituée par un agent complexant ou une molécule extractante spécifique, dissoute dans un diluant.

L'extraction liquide - liquide a connu au cours de la seconde moitié du XXème un essor considérable notamment avec le développement de l'énergie nucléaire. Ses applications touchent des domaines variés comme l'hydrométallurgie, la pharmacie, le traitement des effluents industriels,... [1].

Elle permet d'extraire et de séparer une grande variété de solutés (métaux, acides, molécules organiques telles que le phénol ou les colorants) à partir de solutions aqueuses (jus de lixiviation, effluents industriels, ...). Elle repose sur la différence de solubilité du soluté entre deux phases non miscibles.

I.2. Définition

I.2.1. Extraction

L'extraction liquide-liquide est un procédé physico-chimique de séparation qui a connu un grand développement en particulier dans les industries nucléaires, pharmaceutiques, pétrolières et pétrochimiques. Elle est basée sur le principe de transfert de matière d'une ou plusieurs espèces métalliques dites « soluté » entre deux phases liquides non miscibles.

Le système comprend :

- 1- Une solution aqueuse de cations métalliques qui selon la nature et la composition de la phase aqueuse peuvent exister sous forme d'ions libre, de composés chargés ou de complexes neutres.
- 2- Une phase organique constituée par un extractant ou un extractant dissous dans un diluant. Pour réaliser cette extraction liquide-liquide deux opérations distinctes doivent être effectuées
 - Le mélange intime de deux phases par brassage (agitation).
 - La séparation des deux phases par décantation.

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

A l'équilibre, la phase aqueuse est dite « raffinat » et la phase organique « extrait ».

I.2.2. Désextraction

Opération consistant à faire ressortir le ou les solutés de l'extrait. Le plus souvent, il s'agit d'un transfert vers une 3ème phase de même nature que la phase d'alimentation, sans pour autant lui être identique.

I.2.3. Solvant

C'est un composé organique capable de donner des combinaisons avec le soluté métallique soluble dans la phase organique. Il présente des propriétés physico-chimiques lui permettant de former une phase organique continue, non miscible à la phase aqueuse.

I.2.4. Extractant

L'extractant possède le pouvoir de former avec le soluté métallique de la phase aqueuse un composé organométallique soluble dans la phase organique. Les critères que doit vérifier l'utilisation d'un bon extractant sont qu'il est [2-3]:

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

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

I.2.5. Diluant

C'est un composé qui ne possède aucune affinité pour le soluté à extraire et qui a un grand avantage de former une phase organique continue non miscible avec une solution aqueuse. On l'emploie généralement pour solubiliser les extractants, diluer les solvants et surtout pour stabiliser les propriétés physico-chimiques de la phase organique.

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

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

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

I.3. Principe de l'extraction liquide-liquide

L'extraction liquide-liquide parfois appelée extraction par solvant consiste à transférer un ou plusieurs solutés contenus dans une solution liquide L_0 vers un autre liquide non miscible S_0 (le solvant). La concentration finale du soluté dans chaque phase (L et S) dépend de sa solubilité dans les liquides mis en jeu. Le solvant s'enrichi en soluté et est alors appelé extrait (E), la solution de départ s'appauvrit en soluté, elle est alors appelée raffinat (R).

La solution initiale L_0 et le solvant pur S_0 sont mis en contact pour favoriser le transfert du soluté. Généralement, la densité des deux phases liquides sortantes sont différentes et peuvent donc être séparées par décantation. Ces deux étapes sont réalisées dans un bac mélangeur-décanteur.

La durée d'agitation est régie par la cinétique de transfert du soluté de la phase aqueuse vers la phase organique pour atteindre une concentration d'équilibre, tandis que la durée de la décantation est conditionnée par le temps de séparation des deux phases non miscibles [4].

I.4. Domaines d'application

L'extraction liquide-liquide s'est d'abord développée dans l'hydrométallurgie pour la récupération des métaux dans des solutions aqueuses puis a été généralisée :

- ❖ La séparation de composés ayant des températures d'ébullition voisines, d'azéotropes, de produits thermo-sensibles et de composés ayant un faible coefficient de volatilité relative .
- ❖ La concentration ou la purification de solutions diluées.
- ❖ L'obtention de produits de haute pureté comme les sels d'uranium de qualité nucléaire ou les sels de terres rares pour l'électronique et l'optique [5].

I.5. Différents types d'extraction liquide-liquide

Il existe plusieurs manières de réaliser un système d'extraction liquide-liquide [6,7].

I.5.1. Simple équilibre

On réalise l'équilibre entre deux phases miscible par agitation, puis séparation des deux liquides mécaniquement. Cet équilibre peut être une simple extraction, une désextraction ou un lavage.

I.5.2. Extraction multiple

La réalisation de ce mode peut être soit continue soit discontinue.

a-Extraction discontinue : on fait subir à la phase aqueuse des extraction successives, on utilise à chaque fois une phase organique neuve.

b- Extraction continue : elle peut être réalisée par le passage continu du solvant organique à travers la solution aqueuse immobile.

c- Extraction chromatographique : la phase liquide mobile est une phase aqueuse. Elle est plus polaire que la phase stationnaire qui est une phase organique adsorbé par un support hydrophobe et poreux.

I.6. Evaluation du pouvoir d'extraction

Pour évaluer le degré d'extraction d'une espèce pour un système d'extraction donné, on fait appel au coefficient de partition " P " ou de distribution " E ". Sur le plan pratique,

notion la plus utilisée est celle du rendement d'extraction « R ».

I.6.1. Coefficient de partition

Le coefficient de partition " P " est donné par la relation suivante :

$$P = \frac{a_{i\text{aq}}}{a_{i\text{org}}} = e^{(\Delta\mu_i/RT)} \quad (1)$$

Où :

$\Delta\mu_i$: représente l'énergie de transfert du soluté " i " d'une phase à l'autre.

a_i : l'activité de l'espèce i.

La relation entre l'activité et la concentration est donnée par la relation :

$$a_i = \gamma \cdot x \cdot C_i \quad (2)$$

avec :

γ : coefficient d'activité.

C_i : concentration de l'espèce i .

$$P = \frac{a_{i_{aq}}}{a_{i_{org}}} = \frac{(\gamma_i \cdot C_i)_{aq}}{(\gamma_i \cdot C_i)_{org}} \quad (3)$$

En solution très diluée, le coefficient d'activité est proche de 1 unité et le coefficient de Partition peut être confondu avec le rapport des concentrations :

$$P = \frac{C_{i_{aq}}}{C_{i_{org}}} \quad (4)$$

Remarque : si l'élément métallique n'a pas la même forme chimique dans les deux phases, la loi de partition ne s'applique qu'à l'espèce chimique commune aux deux phases.

I.6.2. Coefficient de distribution

Dans le domaine pratique, on utilise de préférence le coefficient de distribution " D " qui tient compte que de la concentration globale de l'élément métallique " M " dans les deux phases :

$$D = \frac{C_{M_{aq}}}{C_{M_{org}}} = \frac{m_i - m_f}{m_f} \times \left(\frac{V_{aq}}{V_{org}} \right) \quad (5)$$

$$\text{Avec :} \quad C_M = \sum n_j C_j \quad (6)$$

Où "j" représente une des formes chimiques de M, C_j sa concentration, n_j coefficient stœchiométrique, m_i et m_f étant les masses initiale et finale du métal.

Le coefficient de distribution « E » dépend de plusieurs facteurs : la température, le rapport des volumes V_{aq} / V_{org} , la concentration de l'extractant, le pH initial de la phase aqueuse, la concentration initiale du métal dans la phase aqueuse et la forme de complexation du métal dans les deux phases.

I.6.3. Rendement

Le rendement d'une extraction « R » est la fraction de la quantité totale d'un élément, initialement dans un volume (V_{aq}) de solution aqueuse, qui est passée dans un volume (V_{org}) de solution organique.

$$R = \frac{(m_i - m_f)}{m_i} \times 100 \quad (7)$$

soit:

$$R = \frac{C_{M\ org} \cdot V_{org}}{C_{M\ aq} \cdot V_{aq} + C_{M\ org} \cdot V_{org}} \times 100 \quad (8)$$

La relation entre D et R est donnée comme suit:

$$D = R / 100 \times (m_i / m_f) (V_{aq} / V_{org}) \quad (9)$$

L'extraction liquide-liquide peut être représentée par un seul équilibre, ne faisant intervenir que les espèces majoritaires [2-9-10].

On la représente d'une façon générale par l'équilibre :



Remarque : les symboles surlignés désignent les paramètres ou les espèces chimiques de la phase organique. Cette convention sera constamment utilisée dans ce qui va suivre.

Où :

- M : l'élément métallique étudié en phase aqueuse.
- L : une espèce aqueuse (éventuellement chargée).
- Ex : l'extractant dans la phase organique.

D'où l'équation d'équilibre :

$$\mathbf{Log E} = \mathbf{i Log [L]} + \mathbf{e Log [Ex]} + \mathbf{Cte} \quad (11)$$

En portant par exemple $\text{Log E} = f(\text{Log [Ex]})$, le coefficient stœchiométrique « e » de l'espèce Ex est déterminé ; c'est une méthode employée pour accéder aux mécanismes d'extraction et à la nature des espèces présentes en phase organique.

I.7. Processus d'extraction simple

Le processus d'extraction simple est basé sur la nature des interactions entre les espèces métalliques extraites et les extractants; on distingue principalement quatre types d'extraction:

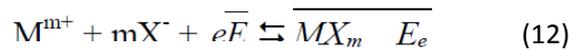
- Extraction par solvation
- Extraction par échange de cations
- Extraction par chélation
- Extraction par échange d'anions.

I.7.1. Extraction par solvation

L'extractant agit par son pouvoir donneur. Il s'agit d'une base de Lewis hydrophobe donnant lieu à des interactions de type accepteur-donneur avec les espèces métalliques neutres de la phase aqueuse. L'espèce extraite se trouve solvatée sous une forme moléculaire électriquement neutre.

Les composés solvatants les plus utilisés sont les éthers, les cétones, les alcools et les composés phosphorylés.

Dans le cas d'un extractant E , d'un cation métallique M_{m+} et d'un anion X^- , l'extraction est décrite par l'équilibre suivant :



dont la constante est :

$$(13) \quad K = \frac{[\overline{MX_m E_e}]}{[M^{m+}][X^-]^m[\bar{E}]^e}$$

$$\frac{[\overline{E_e}]}{[X^-]^m[\bar{E}]^e} = K \quad (14)$$

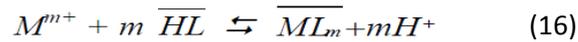
$$\log[X^-]^m + e \log [\bar{E}] \quad (15)$$

L'utilisation pratique de cette relation permet de déterminer les coefficients stœchiométriques de l'équilibre, en faisant varier un seul paramètre.

I.7.2. Extraction par échange de cations

Certains acides organiques forment avec les cations métalliques des sels organosoluble, Ce sont essentiellement des acides carboxyliques et phosphoriques.

L'extraction se produit par simple réaction de l'acide organique avec les cations métalliques de la phase aqueuse :



L'équilibre a pour constante:

$$K = \frac{[\overline{ML_m}] [H^+]^m}{[M^{m+}] [\overline{HL}]^m} \quad (17)$$

et pour coefficient de distribution:

$$D = \frac{[\overline{ML_m}]}{[M^{m+}]} \quad (18)$$

d'où la relation:

$$\log D = \log K + mpH + \log [\overline{HL}] \quad (19)$$

L'étude des courbes $\log D = f(\text{pH})$ et $\log D = f(\log [\overline{HL}])$, nous renseigne sur le nombre de protons échangés et par conséquent sur la nature du complexe extrait.

L'extraction est favorisée par un pH élevé tandis que la dés extraction s'effectue avec des solutions suffisamment acides.

Le facteur de séparation $\alpha_{MN} = \frac{D_M}{D_N}$ de deux cations métalliques M^{m+} et N^{n+} obéit à

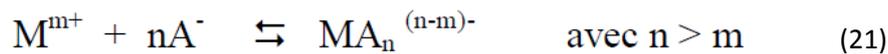
la relation :

$$\log \alpha_{MN} = \log \frac{D_M}{D_N} = \log \frac{K_M}{K_N} + (m-n) \text{pH} + (m-n) \log [\overline{HL}] \quad (20)$$

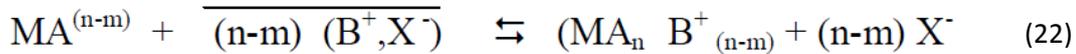
Cette dernière montre que la sélectivité de séparation augmente avec le pH et la molarité de l'extractant si m diffère de n . Pour deux métaux de même valence ($m = n$), le facteur de séparation ne dépend essentiellement que du rapport entre les valeurs des constantes d'extraction K et celle du rayon ionique du cation concerné, le moins volumineux étant le mieux extrait.

I.7.3. Extraction par échange d'anions

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



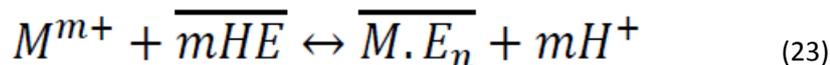
Ces entités ne sont extraites qu'en présence d'un extractant possédant un anion pouvant être échangé contre l'anion métallique, soit :



Les principaux extractants qui relèvent de ce mécanisme sont les cations ammonium et arsonium. Les plus utilisés restent les sels d'ammonium quaternaires et les amines tertiaires à longues chaînes carbonées [11].

I.7.4. Extraction par chélation

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



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

En général, si on est en présence d'un extractant acide ou chélate, on a le même équilibre

I.8. Applications du procédé d'extraction liquide-liquide

Cette technique est efficace et peu coûteuse, elle a fait l'objet de plusieurs études et améliorations portant sur la récupération et la purification de molécules chimiques ou de biomolécules. Actuellement, ce procédé est tout particulièrement utilisé lorsque les conditions technologiques ou physico-chimiques lui sont favorables, comme c'est le cas pour :

- ❖ la séparation des composés à températures d'ébullition voisines (séparation de certains hydrocarbures aromatiques et aliphatiques).
- ❖ la séparation de composés thermosensibles ou instables (obtention des antibiotiques).
- ❖ la concentration et la purification de solutions diluées, opérations souvent plus économiques que la distillation (cas des solutions diluées de sels métalliques tels que le cuivre, l'uranium et le vanadium).

- ❖ la séparation d'éléments ayant des propriétés chimiques voisines (séparation uranium vanadium et hafnium-zirconium).
- ❖ l'obtention de produits de haute pureté (sels d'uranium de pureté nucléaire, sels de terres rares destinés à l'industrie optique ou électronique).
- ❖ Production des radionucléides ; un grand nombre parmi ces derniers utilisés en agriculture, médecine et dans le domaine de la recherche scientifique sont obtenus par extraction liquide liquide.

I.9. Généralités sur le cuivre et le D2EHPA

I.9.1. Introduction

Le cuivre est un élément du groupe 11, de la période 4, un élément du bloc d métal de transition chalcophile. Dans le tableau périodique des éléments, le cuivre est de la même famille que l'argent et l'or, parce que chacun possède une orbitale s occupée par un seul électron sur des sous-couches p et d totalement remplies, ce qui permet la formation de liaisons métalliques (configuration électronique Ar $3d^94s^1$). Les trois métaux de ce « groupe du cuivre » ont un caractère de noblesse et de rareté accru, du cuivre semi-noble à l'or véritablement noble, le premier caractère s'expliquant par leurs rayons atomiques faibles et leurs compacités d'empilement atomique, leurs potentiels d'ionisation plus importants à cause des sous-couches d, leurs points de fusion relativement élevés et leurs faibles réactivités ou relatives inerties chimiques.

I.9.2. Présentation et propriétés physiques du cuivre

Le cuivre est un métal utilisé depuis la préhistoire. Il y a plus de 10000 ans, il était déjà exploité dans le nord de l'Irak, probablement à partir de pépites de cuivre natif.

Les premiers objets en cuivre remontent à plus de 6000 ans. Il était utilisé pour la fabrication d'armes, d'outils et de bijoux. L'extraction du cuivre sous forme de minerai a commencé 5000 ans avant JC (Emsley 2003). Plus tard, il a été découvert qu'associé à l'étain il formait un alliage beaucoup moins malléable et qui pouvait être affilé. Le bronze était né. L'Age du Bronze s'étend d'environ 3000 à 1000 avant JC (Zoltán et al. 2009).

Dans l'antiquité, le cuivre a commencé à être utilisé pour ses propriétés colorantes et fongiques : les civilisations grecques et romaines se servaient du vert de gris (acétate de cuivre) comme pigment et comme médicament. Au moyen âge, l'excellente conductivité thermique du cuivre métallique était utilisée dans les casseroles et bouilloires, puis dans l'imprimerie comme plaques de gravures. Plus tard, il a été utilisé pour gainer les coques des bateaux en bois pour empêcher la fixation des crustacés (Emsley 2003).

Il tire son nom du latin *Cyprium aes* qui a pour traduction 'le métal de Chypre',

principal producteur dans l'antiquité. Son symbole chimique, Cu, provient de son nom latin.

Le cuivre est un métal de la première série de transition. Il fait partie du groupe 11 (IB) dans le tableau périodique des éléments. Il est malléable, ductile, et résiste à la corrosion de l'air et de l'eau mais est attaqué par les acides. Son numéro atomique est égal à 29 et sa masse molaire est de 63,57 g/mol (Isabey 1933). Les deux isotopes naturels sont le ^{63}Cu (69%) et le ^{65}Cu (31%) (Emsley 2003). A l'état métallique (Cu^0), il a une couleur rougeorangée, sa structure cristalline est cubique face centrée de paramètre de maille $a=3,61 \text{ \AA}$ (Fig.1.1) et de densité $8,9 \text{ g/cm}^3$. Sa densité supérieure à 5 g/cm^3 le classe dans la famille des métaux lourds (Flemming et Trevors 1989). Sa configuration électronique est $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 1s^1$ (Isabey 1933 ; Alloway 1995; Cotton et al. 1999). Suivant la règle classique de remplissage des orbitales atomiques (règle de Klechkowski), la configuration devrait être $3d^9 4s^2$. Mais la configuration électronique de type $s^1 d^{10}$ est énergétiquement plus favorable que la configuration $s^2 d^9$. Du fait de la capacité des électrons de la sous couche d à se délocaliser dans le réseau métallique, ses températures de

fusion et de vaporisation sont élevées (Tableau 1.1). Les formes les plus courantes à l'état naturel étant sont les ions cupriques Cu^{+2} ($3d^9$) (Fig. 1.1) et cupreux Cu^+ ($3d^{10}$).

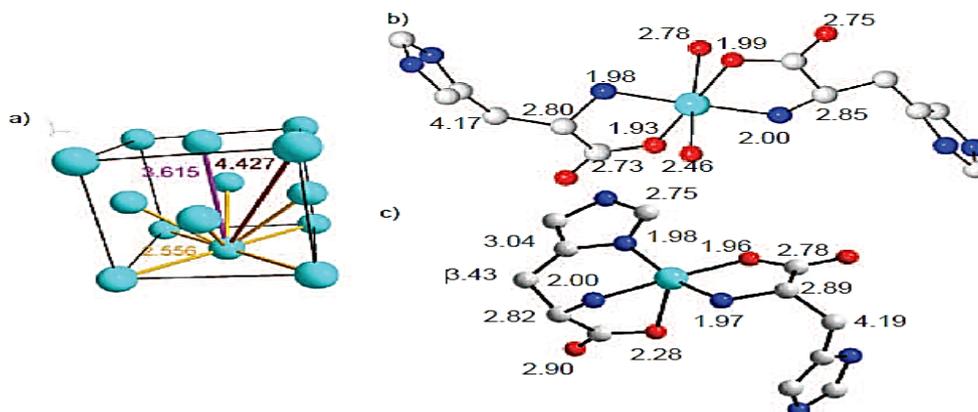


Figure I. 1 : a) Structure cristalline du cuivre métallique et distances interatomiques des atomes dans la maille. b) Complexe Cu(II)-histidine stable à $\text{pH} < 5$ (Evertsson 1969). c) Complexe Cu(II)-histidine au pH physiologique de 7,4 (Deschamps et al. 2004). Ce complexe intervient dans la régulation (homéostasie) et le transport du cuivre à travers les membranes cellulaires (Sarkar 1999). Les atomes de cuivre sont représentés en bleu turquoise, les atomes d'azote en bleu foncé, les atomes d'oxygène en rouge et les atomes de carbone en gris clair. Les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés dans les complexes.

Tableau I. 1 : Principales propriétés physico-chimiques du cuivre aux conditions de pression et température ordinaires

N° atomique	29
Masse molaire	63,5 g.mol ⁻¹
Densité	8,9 g.cm ⁻³
T° de fusion	1084°C
T° de vaporisation	2567°C
Conductivité électrique	59,6 10 ⁵ S.m ⁻¹
Conductivité thermique	401 W.m ⁻¹ K ⁻¹

I.9.3. Utilisations

Les principaux gisements de cuivre actuels sont au Chili, en Indonésie, aux Etats-Unis, en Australie et au Canada (80% de la quantité mondiale). Le cuivre s'y trouve généralement sous forme de sulfures (e.g. la chalcopirite $CuFeS_2$ et la chalcocite Cu_2S). La production mondiale de cuivre est de l'ordre de 15 MT/an et les réserves exploitables connues sont de 300 MT environ. Environ 2 MT/an sont actuellement recyclés, et les déblais des porphyres cuprifères sont une source potentielle de cuivre. Vingt mille tonnes par an sont ainsi produites dans la mine de Manza au Chili (Emsley 2003). L'oxydation des sulfures de cuivre par certaines bactéries comme *Thiobacillus ferrooxidans* conduit à la libération de l'ion soluble Cu^{+2} (Mathur et al. 2005; Watling 2006).

Du fait de la grande conductivité du cuivre métallique, 60% de sa production entre dans la confection de câbles ou circuits électriques. 20% sont utilisés dans le bâtiment pour la plomberie et les toitures, 15% dans des machines industrielles comme les échangeurs thermiques, les 5% restant servant à la fabrication des alliages. Si le bronze est l'alliage le plus anciennement connu, le cuivre forme avec le zinc un autre alliage, le laiton. C'est un alliage résistant à l'aspect lustré utilisé notamment dans la production d'armes. Le nickel peut également être adjoint au cuivre. Les cupronickels entrent dans la composition des pièces de monnaie ainsi que dans la confection de matériels marins (pompes, hélices, unité de désalinisation) du fait de leur résistance à la corrosion. Enfin, les bronzes d'aluminium ont un aspect doré et brillant qui est utilisé en ornementation. Ainsi, bien que relativement peu visible, le cuivre est un élément omniprésent dans notre environnement : électricité, tuyauterie, outillage, etc

De manière encore plus discrète, le cuivre est utilisé par l'ensemble des organismes vivants. C'est un cofacteur enzymatique dans la chaîne de transport des électrons qui conduit au stockage d'énergie sous forme d'adénosine triphosphate (ATP) (Sarkar 1999).

Paradoxalement à cette essentialité, il possède des caractéristiques fongiques. La bouillie bordelaise, mélange de sulfate de cuivre hydraté et de chaux, est depuis sa découverte à la fin du XIX^{ème} siècle le principal fongicide contre le mildiou de la vigne.

Il entre également dans la composition des peintures antifouling utilisées pour prévenir la fixation des algues sur les coques de bateaux. (Flemming et Trevors 1989).

I.10. Généralité sur l'acide Di(2-éthylhexyl) phosphorique

I.10.1. Introduction

Les acides phosphoriques sont utilisés depuis l'année 1949 pour la récupération et la séparation de plusieurs métaux tels que l'uranium, les terres rares ainsi que beaucoup d'autres métaux et substances chimiques.

En 1955, l'acide di (2-éthylhexyl) phosphorique a été utilisé comme premier extractant de l'uranium à partir de ses minerais [11].

I.10.2. Propriétés physico-chimiques

L'acide di (2-éthylhexyl) phosphorique est un liquide visqueux, transparent et incolore. Le tableau 3 [12] résume quelques propriétés physiques de cet acide.

Le D2EHPA est connu comme produit dangereux car il provoque de graves brûlures de la peau et des muqueuses.

C'est un agent très stable à des températures relativement basses ($\leq 60^{\circ}\text{C}$). Il peut être utilisé ainsi pendant plusieurs mois dans les opérations d'extraction par solvant sans risque de décomposition [13].

Tableau I. 2 : Propriétés physiques du D2EHPA

Caractéristiques	Unité	Valeurs
Masse molaire	(g / mole)	322,43
Masse volumique à 25°C	(g / ml)	0,976-0,977
Indice de réfraction à 25°C		1,4418
pKa (Ka : constante d'acidité)		1,72
Constante de dimérisation (Kd)		$5,01 \cdot 10^4$
Viscosité dynamique à 20°C	(p o i s e)	0,56
Température d'ébullition à 1 atm	(° C)	155
Point flash (méthode à capsule ouverte)	(° C)	171
Solubilité du D2EHPA dans l'eau à 20°C	(% mas)	0,01
Solubilité de l'eau dans le D2EHPA à 20°C	(% mas)	2,4

I.10.3. Comportement du D2EHPA dans les solvants :

Le D2EHPA est une substance très soluble dans les solvants organiques. Ses molécules se lient entre elles par des liaisons hydrogènes et forment des polymères dont le degré dépend de la polarité du liquide environnant [14,15]. Dans les solvants non polaires, le D2EHPA est généralement présent sous forme d'un dimère selon la structure suivante (Figure) :

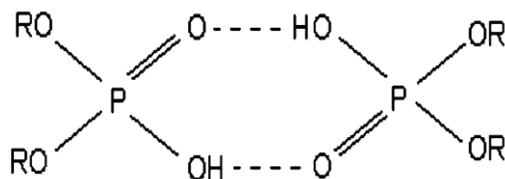


Figure I. 2: Structure dimère du D2EHPA

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

Par ailleurs, le D2EHPA est insoluble dans les solutions aqueuses. Il se comporte comme un surfactant. Son groupement polaire (OH), très hydrophile baigne dans les milieux aqueux; quant à sa chaîne hydrocarbonée (hydrophobe), elle se maintient à l'extérieur de cette phase aqueuse [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 général, la solubilité du D2EHPA diminue avec l'augmentation importante de la concentration des sels et croit avec l'augmentation de la température [17].

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

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

II.1. Introduction

Dans l'extraction du cuivre(II), nous avons procédé respectivement à l'étude de l'influence du pH, de la concentration de l'extractant et de l'effet de diluant.

Le but de ces études vise en même temps l'optimisation des paramètres d'extraction ainsi que la recherche des stoechiométries des espèces extraites et la détermination des constantes conditionnelles d'extraction pour chaque diluant.

II.2. Partie expérimentale

II.2.1. Produits et solutions

- Chloroforme (CHCl_3) : nocif par inhalation
- Dichlorométhane
- Sulfate de ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) : $M_r=149.68\text{g}/\text{mole}$
- Sulfate de sodium (Na_2SO_4) : $M_r=142.04\text{g}/\text{mole}$
- L'acide di (2-ethylhexyl) phosphorique(D2EHPA)
- Hydroxyle de sodium (NaOH) : $M_r=40\text{g}/\text{mole}$, $C=0,1\text{M}$

Préparation d'une solution 100ppm de sulfate de cuivre

- Calcul de la masse nécessaire de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$:

$$1000\text{ppm} \rightarrow 1\text{g/L}$$

$$100\text{ppm} \rightarrow m$$

$$m = (100 \cdot 1) / 1000 = 0,1\text{g/l de Cu}^{2+}$$



$$249.68 \rightarrow 63.64$$

$$m (\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) \rightarrow 0,1$$

$$m (\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 0,392\text{g dans 1L}$$

La masse de ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) dans 500 mL est :

$$m (\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = (0,392 \cdot 0,5) / 0,196\text{g}$$

$$m (\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 0,196\text{g}$$

- Calcul de la masse nécessaire de Na_2SO_4 :

On a:

$$M=142.04\text{g/mol}$$

$$C=0.33\text{M}$$

$$V=500\text{ml}$$

$$C=n/V \text{ et } n=m/M$$

$$C= m/V*M$$

$$m=C*V*M$$

Donc :

$$m=0.33*0.5*142.04=23.437\text{g}$$

$$m=23.437\text{g}$$

- Préparation de solution de la phase organique 0.01M
- La masse molaire de l'acide di (2éthyl hexyl) phosphorique est 322, 43g/mol
- La densité= 1.06g/cm³
- La pureté 95%

$$1.06 \rightarrow 1 \text{ ml}$$

$$m \rightarrow 250 \text{ ml}$$

La masse de D2EHPA = 265g/250ml

$$95 \rightarrow 100 \text{ ml}$$

$$m_{\text{pur}} \rightarrow 265 \text{ ml}$$

La masse pure de D2EHPA est 251,75g

La concentration de D2EHPA est :

$$[\text{D2EHPA}] = m / M * V = 251,75 / (322,43 * 250 * 10^{-3}) = 3,123 \text{g/mol}$$

Par la loi de dilution $C_1V_1=C_2V_2 \rightarrow V_1= C_2*V_2/ C_1=0,01*50/3,123$

Donc $V_1=0,16\text{ml}$ dans 50ml de chloroforme.

La même chose pour les concentrations 0,02M et 0,04M

II.2.2. 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-3E

II.2.3. 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 0.01, 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 $\lambda_{\max}=810\text{nm}$.

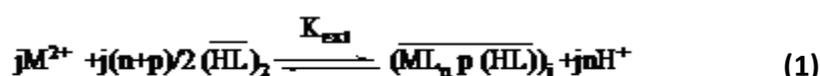


Figure II. 3: Montage de l'extraction liquide-liquide

II.3. Discussion des resultats

II.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 par D2EHPA dans les solvants moins polaire (toluène, benzène, chloroforme, alcane) est décrite par l'équilibre suivant:

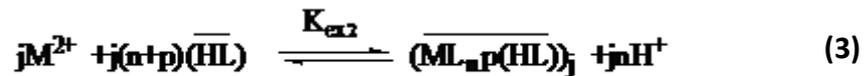


On considère que l'équilibre de dimérisation de l'extractant est dominant. La constante d'équilibre d'extraction K_{ex1} a pour expression :

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

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

Le D2EHPA existe sous forme monomérique dans les solvants polaires tels le décanol et le 1-octanol, l'équilibre d'extraction pour le métal divalent est donné par :



Où

$$K_{ex2} = \frac{\left[\overline{(ML_n p(HL))}_j \right] [H^+]^{jn}}{[M^{+2}]^j \left[\overline{(HL)} \right]^{j(n+p)}} \quad (4)$$

Le coefficient de distribution du métal est défini :

$$D = \frac{C_{\overline{M}}}{C_M} \quad (5)$$

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

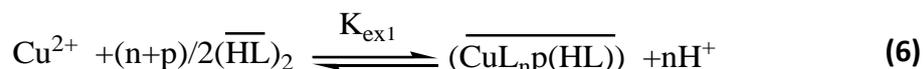
C_M : la concentration totale du métal dans la phase aqueuse à l'équilibre.

Les complexes polymériques existant dans la phase organique ne sont pas pris en considération car plusieurs auteurs rapportent que la formation de ce type du complexe lorsque

le rapport $\frac{C_{HL}}{C_M}$ est faible (4,5).

Les équilibre d'extraction (1) et (2) deviennent donc, pour l'extraction du Cu(II) par D2EHPA:

- Dans les solvants non polaires;



de constante d'extraction:

$$K_{ex1} = \frac{[\overline{\text{CuL}_n\text{p}(\text{HL})}] [\text{H}^+]^n}{[\text{Cu}^{+2}] [\overline{\text{HL}}_2]^{(n+p)/2}} \quad (7)$$

le coefficient de distribution du métal est:

$$D = \frac{[\overline{\text{CuL}_n\text{p}(\text{HL})}]}{[\text{Cu}^{+2}]} \quad (8)$$

d'où l'on tire:

$$\text{Log } D = \text{Log } K_{ex1} + (n+p)/2 \text{Log} [\overline{\text{HL}}_2] + n \text{pH} \quad (9)$$

-Dans les solvants polaires;



$$K_{ex2} = \frac{[\overline{\text{CuL}_n\text{p}(\text{HL})}] [\text{H}^+]^n}{[\text{Cu}^{+2}] [\overline{\text{HL}}]^{(n+p)}} \quad (11)$$

L'expression logarithmique du coefficient de distribution est alors:

$$\text{Log } D = \text{Log } K_{ex2} + (n+p)\text{Log} [\overline{\text{HL}}] + n \text{pH} \quad (12)$$

Pour déterminer les coefficients stoechiométriques 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 stoechiométrie de l'espèce extraite.

II.3.1.1. Effet du pH

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

Nous avons représenté sur les figures 4-5, les courbes d'extraction $\text{Log } D = f(\text{pH})$ à 25°C du cuivre(II) à partir du milieu sulfate de force ionique = 1, pour diverses concentrations de D2EHPA dans ces différents diluants.

Dans tous les cas, 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.

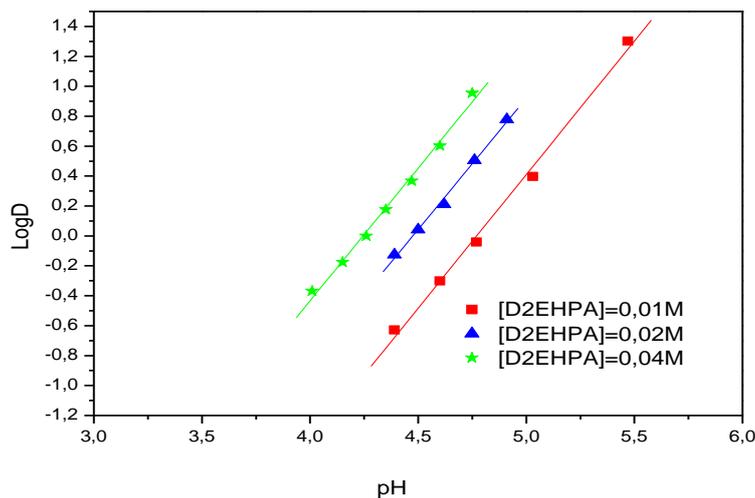


Figure II. 4: : Influence du pH sur le coefficient de distribution Phase organique: D2EHPA dans le chloroforme

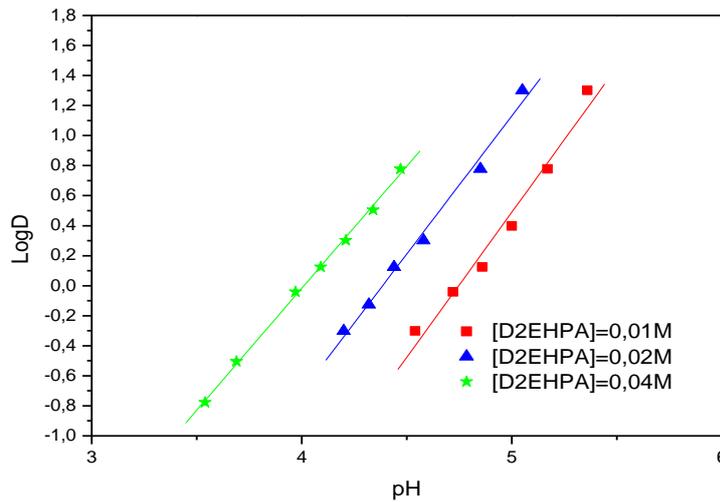


Figure II. 5: Influence du pH sur le coefficient de distribution Phase organique : D2EHPA dans le dichlorométhane

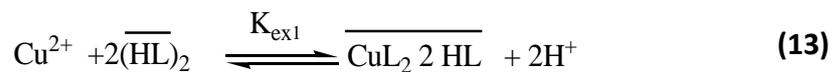
II.3.1.2. Effet de la concentration de l'extractant

Pour étudier l'influence de la concentration en D2EHPA, nous avons suivi les variations de Log D en fonction de $\text{Log}[(\overline{HL})_2]$ et $\text{Log}[\overline{HL}]$ à pH constant de l'extraction du métal à partir du milieu sulfate de force ionique unitaire dans ces différents diluants.

Sur les figures 6-7, nous représentons les variations de $\text{Log } D = f(\text{Log}[(\overline{HL})_2])$ et $\text{Log } D = f(\text{Log}[\overline{HL}])$, c'est-à-dire, Log D en fonction de la variation de la concentration d'extractant sous forme dimérique et monomérique à différentes valeurs de pH pour l'extraction du cuivre(II) par D2EHPA.

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 stoechiométrie $\text{CuL}_2 \cdot 2\text{HL}$.

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



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

$$\text{Log } D = \text{Log } K_{ex1} + 2 \text{Log}[(\overline{HL})_2] + 2 \text{pH} \tag{14}$$

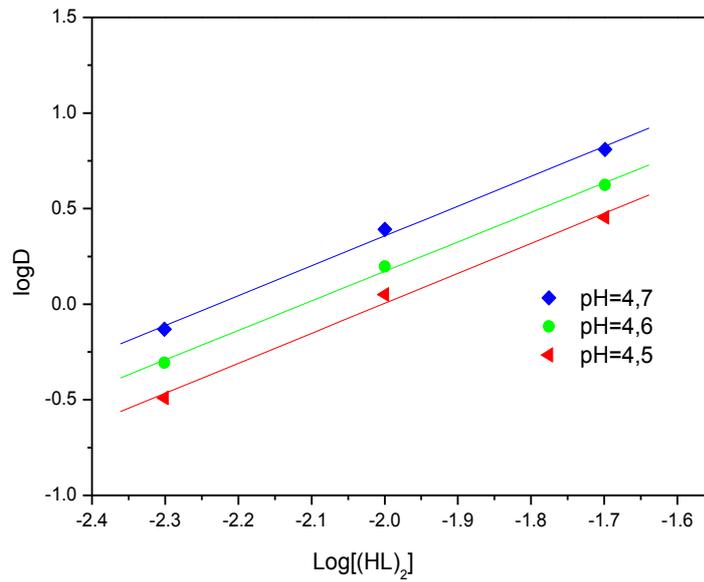


Figure II. 6: Influence de la concentration de D2EHPA sur le coefficient de distribution D Phase organique : D2EHPA dans le chloroforme

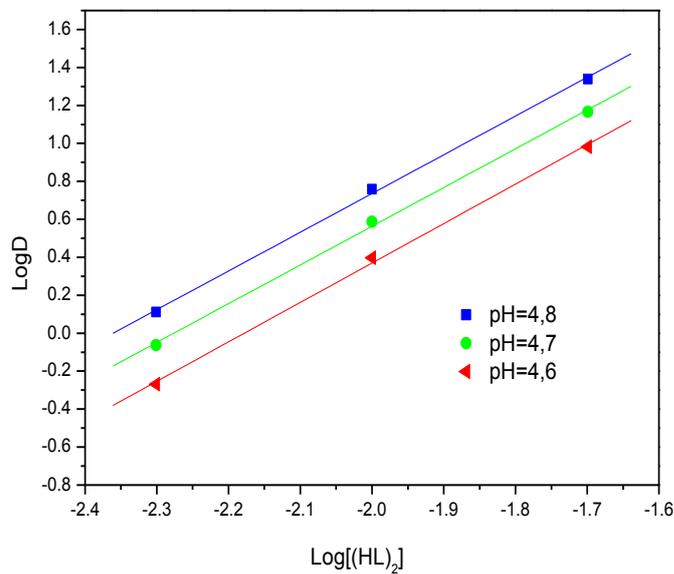


Figure II. 7: Influence de la concentration de D2EHPA sur le coefficient de distribution D Phase organique: D2EHPA dans le dichlorométhane.

II.3.2. 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, dichlorométhane.

Sur la figure 8 , on représente les variations de LogD 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.

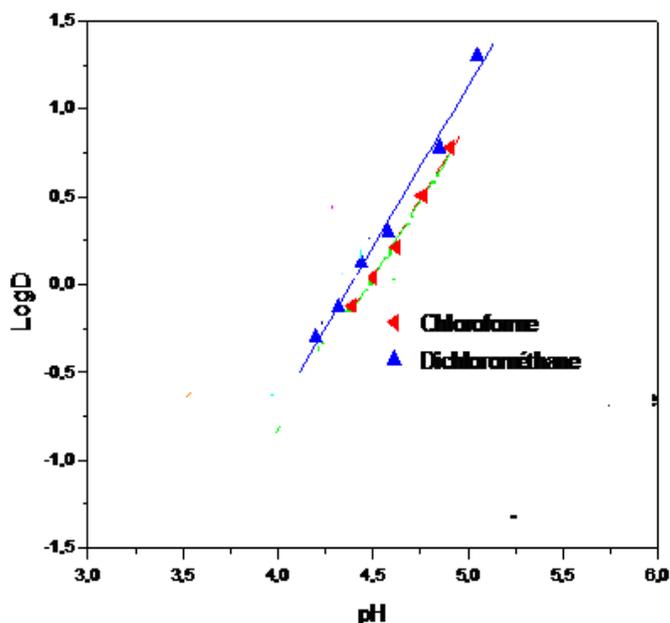


Figure II. 8: Effet du pH sur l'extraction du cuivre(II) par D2EHPA dans différents solvants; [D2EHPA]=0.02 M.

Les valeurs des logarithmes des constantes d'extraction K_{ex} obtenues dans les différents solvants sont résumées dans le Tableau II. 1:

Tableau II. 1: : Les valeurs des constantes d'extraction K^{ex} du cuivre(II) par D2EHPA dans les différents diluants.

Phase aqueuse	Diluant	Log K_{ex}
0.33 M Na_2SO_4	dichlorométhane	-4,80
	chloroforme	-5,01

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

dichlorométhane > chloroforme

Pour le chloroforme et le dichlorométhane, on observe que l'extraction du cuivre(II) dans le chloroforme sont les 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 [18,19].

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

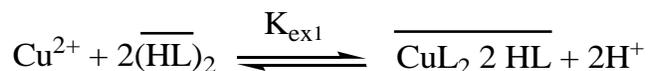
Nous nous sommes intéressés dans ce travail à l'étude de l'effet du diluant sur l'extraction du cuivre(II) en milieu sulfate par l'acide di-(2-ethylhexyl) phosphorique (D2EHPA).

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

- Concentration en D2EHPA: l'efficacité de l'extraction augmente avec la concentration du D2EHPA.
- Nature du diluant: l'extraction du cuivre(II) a diminué suivant l'ordre: dichlorométhane > chloroforme

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

Les équilibres de l'extraction du cuivre(II) peuvent être décrits comme suit:



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

**Références
bibliographiques**

- [1] S. Azzoug, O. Arous, H. Kerdjoudj. J. Soc. Alger. Chim., 20 (2), 73-82,(2010).
- [2] A. Hamdi, Thèse de magister. Université Houari Boumèdiene, Alger, (1985).
- [3] D. S Flett, D .R. Spink. Hydrométallurgies, 1, 207, (1974).
- [4] K. Hafidha, Thèse de magister. Université Aboubekr Belkaid, TLEMCEM, (2012).
- [5] https://fr.wikipedia.org/wiki/Extraction_liquide-liquide
- [6] G. M. Ritcey and A. W. Ashbook, "Solvent Extraction Principles and Applications to Process Metallurgy,Part1;(1984).
- [7] Claude Poitrenand 'Technique de l'ingénieur' Extraction liquide-liquide, P.1425-1-1426-13,10. (1987).
- [8] F. habaschi, Gordon and Breach, New york, (1970).
- [9] G. M. Ritcey, A.W. Ashbook, Part I ;(1984)
- [10] J. A. Adam, E. Booth and, J. D. H. Strickland, Anal. Chem; Acta, 6, 462 (1952).
- [11] J. Wiley & Sons, New York, 631, (1983).
- [12] T. Ishihara et K. Owada, J. Nucl. Sci. Technol., 3(2), 67-71, (1966).
- [13] C. Lorrain, Ed. Techniques de l'ingénieur, J33, 2755, (1983).
- [14] A. Azzouz, M. Attou, L. Seridi et A. Berrak, Ed. OPU, 1-7, Alger (1984).
- [15] H. E. Baumgarten, R. A. Setterquist, J. Am. Chem. Soc, 79, (1957).
- [16] S.N.Bhattacharya et B.Gaaingyly, J.Colloid.Interface Sci., 118 (1), 1519, (1987).
- [17] C. E. Higgins, W. H. Baldwin, J. Organ. Chem., 30 (9), 3230, (1965).
- [18] I. Kojima, J. Fukuta, M. Tanaka, J. Inorg. Nucl.Chem, 31, 1815-1820.1969.
- [19] T. Sato, T. Nakamura, J. Inorg, Nucl. Chem, 34, 3721-3730, 19