



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. :

---

Présenté et soutenu par :

**Mimi Wafa**

Le : samedi 6 juillet 2019

## **Elimination du cuivre(II) en milieu perchlorate par D2EHPA dans MIBK**

---

### **Jury :**

Mme. Fatima Ghebghoub	MCB	Université de Biskra	Président
Mme. Djebabra Sihem	MCB	Université de Biskra	Rapporteur
Mme. Slimani Assia	MAA	Université de Biskra	Eximinateur

Année universitaire : 2018 - 2019

# Remerciement

*Merci ALLAH de nous avoir donné la capacité d'écrire et de réfléchir, la force d'y croire, la patience, d'aller jusqu'au bout du rêve.*

*J'adresse tout d'abord mes remerciements les plus sincères à Madame DJEBABRA Sihem, Docteur à l'université de Biskra, pour m'avoir orienté vers ce travail et pour votre encadrement.*

*Mes remerciements vont également à tous les membres du jury pour l'honneur qu'ils en l'occurrence : Mme F. Ghebroub et Mme A. Slimani.*

*Mes remerciements les plus sincères s'adressent à Mme H. Rohali, Mme. A. Nouioua et Mme. K. adaiqa.*

*Par la même occasion, je remercie l'ensemble de laboratoire chimie industrielle :*

*Mme R. Naili, Mlle Zoubida et I. Chabah,*

*pour leur disponibilité, leur aide et leur gentillesse. Toutes mes chères amies de laboratoire.*

*A toute la promotion de Master II génie chimique.*

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

*Nous adressons aussi un grand merci à Monsieur T. Benzazar et sa femme*

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

# *Dédicace*

*J'ai le grand honneur de dédier ce travail A :*

*La mémoire de mon père et ma grand-mère, que dieu l'accueil dans  
son vaste paradis.*

*La plus chère de ma vie, celle qui me donne le courage et le  
soutient ma mère.*

*Mes très chers frères, et mes très chères sœurs.*

*A tous mes amis et sans oublier surtout Mme. Lebsaira Asma.*

**LISTE DES FIGURES**

**CHAPITRE I**

<b>Numéro</b>	<b>Titre</b>	<b>Page</b>
I-1	Schéma de principe de l'extraction liquide-liquide (etage théorique).	5
I-2	Présentation d'une extraction liquide-liquide.	11
I-3	Formule semi-développée du M2EHPA.	25
I-4	Structure dimère du D2EHPA.	25
I-5	Symbole du cuivre.	27
I-6	Quelques utilisations du cuivre (a- b- c).	28
I-7	Structure du complexe $MA_2H_z$ .	33
I-8	Mécanisme de réaction.	34

**CHAPITRE II**

<b>Numéro</b>	<b>Titre</b>	<b>Page</b>
II-1	pH-mètre de type HI 2210.	37
II-2	Spectrophotomètre visible JENWAY 7315.	38
II-3	Montage de la procédure de l'extraction.	39
II-4	Variation de log D en fonction de pH.	41
II-5	Variations de Log D en fonction de $\text{Log}[\overline{HL}]$ .	42
II-6	Effet de la force ionique de milieu perchlorate sur l'extraction de cuivre(II) $[(HL)]=0.02M$ .	44
II-7	Effet de la concentration de $\text{ClO}_4^-$ milieu perchlorate sur l'extraction de cuivre(II) $[(HL)]=0.02M$ .	46
II-8	La comparaison entre les trois travaux sur l'extraction de cuivre(II) $[(HL)]=0.02M$ .	47

---

**LISTES DES TABLEAUX**

**CHAPITRE I**

<b>Numéro</b>	<b>Titre</b>	<b>Page</b>
I-1	Principaux solvants organiques utilisés dans l'extraction liquide-liquide.	8-10
I-2	Application et activités de l'extraction liquide-liquide.	20-21
I-4	Classification des extractants organophosphorés.	23-24
I-5	Propriétés physiques du D2EHPA.	24-25
I-6	Quelques propriétés physico-chimiques du cuivre.	28
I-7	Qualité d'une eau potable selon l'OMS.	29
I-8	Normes Algériennes des rejets.	29

---

**Liste des figures**

**Liste des tableaux**

**INTRDUCTION GENERALE 1**

**CHAPITRE I**

**SYNTHESE ET RAPPELS BIBIOLOGRAPHYQUE SUR EXTRACTION  
LIQUIDE –LIQUIDE**

**I-1-GENERALITES SUR L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE 4**

I-1 Introduction 4

I-2 Définition 4

I-3 L'extractant 5

I-3-1 Définition 5

I-3-2 Propriétés de l'Extractant 5

I-4 Les diluants et leurs rôle 6

I-4-1 les diluant inerte 7

I-1-4-2 Les diluants actifs 7

I-1-4-3 Les caractéristiques suivantes sont nécessaires pour le choix du diluant 7

I-1-5 Classement des solvants 7

I-1-5-1 Les solvants polaires 7

I-1-5-2 Les solvants apolaires 8

I-1-6 Principe de l'extraction liquide-liquide 10

I-1-7 Paramètres de l'extraction liquide – liquide 11

I-7-1 Expression du partage 12

I-7-2 Facteur de séparation 14

I-7-3 Efficacité d'une extraction 14

I-8 Dimérisation de la molécule extractante en phase organique 15

I-9 Classification des différents systèmes d'extraction 16

I-9-1 Extraction physique 16

I-9-2 Extraction par réaction chimique 17

a- Extraction par solvation 17

b- Extraction par échange de cation 18

c- Extraction par échange d'anions 19

---

d- Extraction par chélation	19
I-10 Application industriels sur l'extraction liquide-liquide	20
I-11 Avantages et inconvénients de l'extraction liquide-liquide	21
I-11-1 Avantages	21
I-11-2 Inconvénients et solutions	21
I-12 Impact sur la sante	22
I-13 Contamination d'environnement	22
<b>II-RAPPELS BIBIOLOGRAPHYQUE SUR LES EXTRACTANTS PHOSPHORES</b>	<b>23</b>
II-1-1 Classification	23
II-2- Revue sur l'acide di (2-éthyhexyl) phosphorique	24
II-3 Propriétés physico-chimiques	24
II-4 Comportement du D2EHPA dans les solvants	25
<b>III-RAPPELS BIBIOLOGRAPHYQUE SUR LE CUIVRE</b>	<b>27</b>
III-1 Généralité	27
III-2-Origine	27
III-3- Quelque composes du cuivre et leurs utilisations	28
III-4- Propriété physico –chimiques du cuivre	28
III-5- Normes et réglementations	29
III-7- Ion cuivrique ( $\text{Cu}^{2+}$ )	30
<b>IV-Rappels bibliographiques sur l'extraction des métaux par le D2EHPA</b>	<b>32</b>

## **CHAPITRE II**

### **EFFET DE LA FORCE IONIQUE SUR L'EXTRACTION DU CUIVRE(II) DANS UN MILIEU PERCHLORATE PAR D2EHPA.**

<b>II-1 PARTIE EXPREMENTALE</b>	<b>37</b>
II-1-1-Produits utilisés	37
II-1-2 Techniques et appareillage	37
II-1-3 La procédure d'extraction liquide –liquide	38
<b>II-2 DISCUSSION DES RESULTATS</b>	<b>39</b>
II-2-1 Effet du pH et de la concentration de l'extractant	39
II-2-1-1 Effet du pH	40
II-2-1-2 Effet de la concentration de l'extractant	42
II-2-2 Effet de force ionique sur l'extraction de cuivre	43

---

II-2-3 La comparaison entre les trois travaux	47
<b>CONCLUSION GENERALE</b>	<b>50</b>
<b>REFERANCE BIBLIOGRAPHIQUES</b>	<b>52</b>

---

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 [1].

L'extraction liquide – liquide 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 totalement miscibles, l'une aqueuse et l'autre organique. Celle-ci est généralement constituée d'un extractant approprié assurant le rôle chimique dans le processus d'extraction [2].

Dans la technologie de l'extraction liquide-liquide, l'extractant joue un rôle caractéristique pour la séparation des ions métalliques. Le choix approprié de l'extractants décide du succès du procédé d'extraction. Plusieurs extractants ont été développés et leurs propriétés d'extraction ont été évaluées pour différents ions métalliques [3], notre choix s'est porté sur un types d'agents extractants c'est L'acide di-(2-ethylhexyl) phosphorique D2EHPA, afin de tester leurs efficacité d'extraction surtout avec les ions métalliques Cu(II).

Le but principal de ce travail consiste à comprendre les mécanismes mis en jeu lors du processus d'extraction liquide-liquide du cuivre(II) et aussi chercher le milieu aqueux le plus efficace, pour réaliser une bonne séparation. Grâce à cette séparation, il devient possible d'ajuster la concentration de ces milieux aqueux à la valeur la plus favorable au bon rendement des extractions des métaux.

Notre travail a été réalisé par l'introduction et la conclusion générale comprend les deux chapitres suivants :

**Le premier chapitre :** concerne les généralités et les éléments bibliographiques sur l'extraction liquide-liquide des métaux.

**Le deuxième chapitre :** est réservé à la présentation des résultats expérimentaux obtenus lors de l'étude de l'extraction du cuivre(II) en milieu perchlorate par D2EHPA dans le MIBK comme un solvant.

## I-GENERALITES SUR L'EXTRACTION 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 XX<sup>ème</sup> 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,... [4]. 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

L'extraction liquide- liquide ou extraction par solvant est un procédé de transfert d'une ou de plusieurs espèces métalliques (soluté) entre deux phases liquides non miscibles.

Le système comprend généralement :

- Une solution aqueuse de cations métalliques, qui selon la nature et la composition de la phase aqueuse : peuvent exister sous forme d'ions libre ou de complexes chargés ou neutre.
- Une phase organique : appelée solvant, contenant un ou plusieurs extractant en solution organique.

En pratique, l'utilisation d'un procédé d'extraction liquide-liquide requiert deux opérations successives (Figure I-1):

- La mise en contact intime des deux phase liquides durant un temps suffisant à l'obtention de l'équilibre ou d'un état proche de l'équilibre et pendant lequel le ou les solutés sont transférés de la phase d'alimentation vers le solvant.

- Après leur contact, une séparation ultérieure des deux liquides (extrait et raffinat) sous l'effet de la gravité naturelle à laquelle peut s'ajouter, dans certains cas, la mise en œuvre d'autre forces : force centrifuge, champs électrique...etc [5].

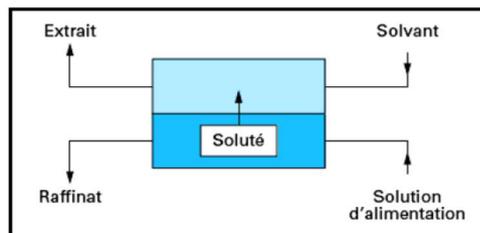


Figure I-1 : Schéma de principe de l'extraction liquide-liquide (étage théorique)

### I-1-3 L'extractant

#### I-1-3-1 Définition

Est une molécule organique susceptible de former des complexes lipophiles avec les espèces métalliques. Le passage du substrat de la phase aqueuse vers la phase organique est appelée extraction. L'opération inverse est appelée désextraction.

Des différences très faibles dans les propriétés de deux substrats peuvent se traduire par un écart important sur leurs extractions respectives, quand les réactifs et les conditions opératoires sont bien choisis.

#### I-1-3-2 Propriétés de l'extractant

Le choix de l'extractant pour un procédé d'extraction liquide-liquide constitue une étape importante cruciale pour réaliser une extraction efficace. Généralement il est déterminé suite à un compromis entre des considérations technico économiques et propriétés physico-chimiques, cependant il est impératif que l'extractant présente un certain nombre de caractéristiques, parmi lesquels on peut citer :

- Avoir un fort coefficient de distribution vis-à-vis du soluté à extraire.
- Une faible solubilité ou pratiquement une insolubilité avec l'eau (si celle ci représente la solution d'alimentation), ceci dans le but de minimiser la perte en solvant dans la phase raffinat et éviter que l'opération se transforme en un simple transfert de pollution.
- Une différence de masses volumiques de l'ordre de 10% entre les phases en présence (organique et aqueuse) est requise. Ceci dans le but d'assurer une décantation aisée. Souvent, un 2<sup>ème</sup> élément est introduit dans la phase organique (diluant) afin d'en modifier la masse volumique de l'extractant. (en l'augmentant ou en l'abaissant suivant son rapport à la masse volumique de l'eau).

- Une viscosité faible (moins que 3 mPa.s), la valeur de cette dernière condition la quantité d'énergie qu'il faudra fournir au système (agitation, pompes...) pour assurer une dispersion des phases favorable au transfert de matière.
- La tension interfaciale joue un rôle important puisque elle aussi détermine l'efficacité de la dispersion, une tension interfaciale trop élevée est défavorable à la dispersion réciproque des phases et par conséquent à un contact efficace. Par contre une valeur trop basse de la tension interfaciale conduit à la formation d'émulsion stable : la décantation devient alors quasiment impossible.
- Une stabilité physico-chimique, l'extractant ne devra pas se dégrader sous l'effet d'une oxydation, d'une augmentation de la température ou du pH, il ne devra pas non plus participer à des réactions non réversibles avec les solutés.
- Pour la mise en œuvre du procédé, la toxicité, l'inflammabilité et la volatilité doivent être pris en considération.
- L'extractant utilisé doit être non toxique et non corrosif et pour éviter des pertes importantes, seules les extractants peu volatil peuvent intervenir dans un appareillage ouvert.
- Un extractant de point de congélation assez bas, afin qu'il ne cristallise ni ne précipite au cours de l'extraction, est aussi préférable.

Théoriquement, un extractant efficace devrait posséder pratiquement toutes les propriétés énoncées ci-dessus. Cependant il est rare qu'un seul composé recouvre à la fois toutes ces propriétés, raison pour laquelle il est souvent préférable de cibler juste une ou deux propriétés les plus importantes au regard du rendement de l'extraction (extractant présentant de fort coefficient de distribution par rapport à un soluté donné par exemple). Il est alors possible de remédier à la déficience des autres paramètres par ajout dans le système d'un second extractant ou de diluant.

Enfin un compromis entre ces différents facteurs permettra la conception d'un procédé d'extraction plus compétitif sur le plan économique [6 - 7 - 8].

#### **I-4 Les diluants et leurs rôle**

Souvent les extractants purs ne peuvent être utilisés seuls dans un procédé d'extraction liquide-liquide car leurs propriétés ne correspondent pas totalement ou en partie aux critères mentionnés précédemment. Dans ce cas l'ajout de diluant dans le système s'avère primordial.

Deux types de diluant peuvent être utilisés :

#### **I-4-1 Les diluants inertes**

qui sont utilisés essentiellement pour modifier les propriétés physiques de la phase organique. Ils n'interviennent pas au niveau chimique pour influencer l'équilibre liquide-liquide [9 -10].

#### **I-4-2 Les diluants actifs**

qui jouent un rôle au niveau du transfert du soluté entre les phases en modifiant la capacité de l'extractant et en empêchant la formation d'une 2ème phase organique en solubilisant le produit de l'interaction extractant –soluté [8-11-12].

#### **I-4-3 Les caractéristiques nécessaires pour le choix du diluant :**

- insolubilité avec l'eau.
- Faible viscosité.
- Une masse volumique différente de celle de la phase aqueuse d'au moins  $120 \text{ Kg m}^{-3}$ .
- Une tension inter faciale avec l'eau inférieure à  $10 \text{ N m}^{-1}$ .
- Une stabilité chimique et une absence de toxicité.
- Une température d'ébullition supérieure à  $170^\circ\text{C}$  dans le cas d'une élimination de l'eau par distillation. [13].

#### **I-5 Classement des solvants**

Il existe de nombreuses classification des solvants : en fonction de la nature chimique du composé, de sa polarité, des ses propriétés physico- chimique, de son secteur d'utilisation, de sa toxicité, de son origine (pétrolière ou agrosourcée.....et). On peut classer les solvants organiques selon le caractère polaire en deux catégories:

#### **I-5-1 Les solvants polaires**

Sont des solvants portant des atomes porteurs des charges électriques différentes ou moins marquées au sein de leurs molécules tels que les liaisons OH. Ce partage inéquitable des charges transforme le couple atomique en dipôle. Ils peuvent grâce à cela se lier plus ou moins fortement a des produits eux mêmes porteurs de charges, comme les sels minéraux, les

acides, les bases, certain composés métalliques, certains sels organiques.

### I-5-2 Les solvants apolaires

Possèdent un moment dipolaire permanent nul. Sont des molécules qui présentent un partage égal d'électron entre deux atomes ou en raison de la disposition symétriques des liaisons polaires. Par exemple, les hydrocarbures : alcanes linéaires, benzène, ramifiés ou cycliques, alcène [14].

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

**Tableau I-1: principaux solvants organiques utilisés dans l'extraction liquide-liquide [15 -16].**

Solvant	Moment dipolaire $\mu$ (Debye)	Constante diélectrique $\epsilon$ à 25°C	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-6 Principe 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 complexants dont les groupements hydrophiles trempent dans la phase aqueuse; il se forme ainsi un front interfacial très polarisé qui a pour effet d'attirer de la phase aqueuse les molécules (cations + anion) des sels ou d'acides [17-18].

L'extraction liquide-liquide est fondée sur la distribution de soluté métallique M entre les deux phases aqueuse et organique immiscibles. Le passage du soluté dans le solvant organique aboutit théoriquement à un équilibre dans la composition des phases. L'obtention de cet équilibre est liée à la vitesse de diffusion du soluté d'une phase à l'autre. Les vitesses d'extraction sont d'autant plus grandes que les différences de concentrations en soluté des deux phases en contact sont grandes, et que la surface d'échange entre les deux phases est grande. L'agitation du milieu a pour effet d'augmenter la surface de contact entre les phases et de favoriser la diffusion du soluté au sein de chaque phase.

Les modalités de mise en œuvre de l'extraction liquide-liquide sont choisies en fonction de nombreux paramètres: température, concentration, pH, et divers solvants [19].

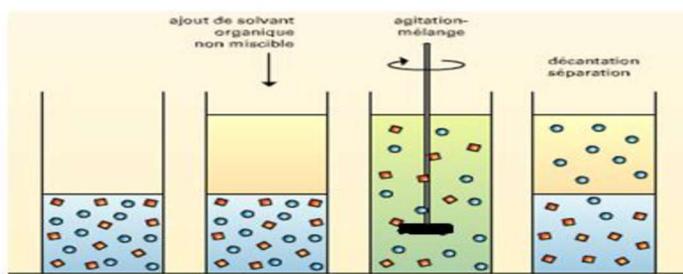


Figure I-2: Présentation d'une extraction liquide-liquide.

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 [20].

On peut donc écrire:

$$\mu_M = \mu_{\overline{M}} \quad (\text{I-1})$$

$$\mu_M = \mu_M^o + RT \ln a_M \quad (\text{I-2})$$

$$\mu_{\overline{M}} = \mu_{\overline{M}}^o + RT \ln a_{\overline{M}} \quad (\text{I-3})$$

$$\frac{a_{\overline{M}}}{a_M} = \exp \left[ \frac{\Delta \mu^o}{RT} \right] = P \quad (\text{I-4})$$

a: activité chimique de M.

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

P: constante de partition.

### I-7 Paramètres de l'extraction [21].

Plusieurs paramètres ont une influence directe sur la qualité de l'extrait et sur l'efficacité du procédé. Les facteurs les plus importants et qui influencent l'extraction des métaux sont :

- Influence de la nature du chélateur.
- Influence de la concentration du chélateur.
- Influence du pH.
- Influence de la nature du métal.
- Influence du solvant.

Autre facteurs : de nombreux autres paramètres influent sur l'extraction :

- Nature du diluant (polaire ou non, dissociant ou non.....).
- Nature des ions non participant en phase aqueuse.
- Temps de contact entre les phases.
- Température du milieu.

**I-7-1 Expression du partage**

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

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



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

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

Avec :

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

On définit les activités dans l'échelle des molarités.

L'expression de l'activité de M devient Alors

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

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 (I-6) devient alors:

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

Trois cas peuvent se présenter :

- 1- Les solutions sont très diluées -concentrations très inférieures à 1 mol/L, on peut alors supposer que les activités sont égales aux concentrations. En effet, les coefficients d'activité tendent alors vers la valeur 1.

La constante d'équilibre s'écrit :

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

2- La force ionique de la solution ne varie pas ou peu, les coefficients d'activité sont alors considérés comme constants.

L'expression de la constante d'équilibre devient :

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

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

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

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

Son expression est la suivante :

$$D = \frac{[\bar{M}]}{[M]} = \frac{\text{concentration totale de l'espèce en phase organique}}{\text{concentration de l'espèce en phase aqueuse}} \quad (\text{I-12})$$

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 ( $D \gg 1$ ) [2].

Lorsque l'extraction est réalisée grâce à un extractant  $E$  qui réagit chimiquement avec  $M$  Selon  $M + E \rightleftharpoons ME$ , on peut établir de la même façon l'expression de  $D$ , c'est ce que nous verrons ci-dessous.

**I-7-2 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

$$\alpha_{MN} = \frac{D_M}{D_N} \quad (I - 13)$$

$D_M$  : 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.

**I-7-3 Efficacité d'une extraction**

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

$$E\% = 100 \frac{C_M V_M}{C_M V_M + C_M V_M} = 100 \frac{D}{D + (V_M/V_M)} \quad (I - 14)$$

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

Quand les volumes des deux phases sont égaux ( $V_M = V_M$ ) [20].

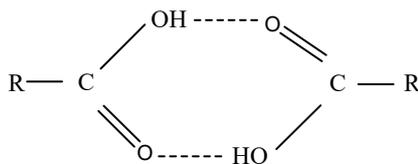
$$E\% = 100 \frac{D}{D+1} \quad (I - 15)$$

**I-8 Dimérisation de la molécule extractante en phase organique**

Certaines molécules peuvent former dans la phase organique des dimères suivant l'équilibre [20]:



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

Figure I-3 : 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):

$$K_2 = \frac{[(\text{HL})_2]}{[\text{HL}]^2} \quad (\text{I} - 17)$$

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

$$d = \frac{[\text{HL}]_{\text{monomère}} + [\text{HL}]_{\text{dimère}}}{[\text{HL}]} \quad (\text{I} - 18)$$

Ou

$$d = \frac{[\text{HL}] + 2[\text{HL}]_2}{[\text{HL}]} \quad (\text{I} - 19)$$

La substitution de  $K_d$  et  $K_2$  dans l'expression (I - 19) donne:

$$d = K_d(1 + 2K_2K_d[\text{HL}]) \quad (\text{I} - 20)$$

Avec

$$K_d = \frac{[\text{HL}]}{[\text{HL}]} \quad (\text{I} - 21)$$

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

### I-9 Classification des différents systèmes d'extraction

En appliquant principalement la théorie des solutions (loi d'action de masse, constante d'équilibre et pH en solution), aux liaisons chimiques, aux divers facteurs structuraux et aux forces intermoléculaires, on explique les mécanismes mis en jeu lors de l'extraction liquide liquide des acides carboxyliques par solvant.

**I-9-1 Extraction physique**

Le mécanisme d'extraction physique (interactions soumises aux forces de Van Der Waals) résulte de la différence de solubilité du soluté entre la phase aqueuse et la phase organique. Elle ne dépend pas de la concentration en extractant.

La plupart des acides existent dans la phase organique en tant que dimères à cause des fortes liaisons hydrogène entre leurs molécules, surtout dans un diluant non polaire. D'autre part, dans la phase aqueuse les acides sont présents sous la forme de monomères, les liaisons hydrogènes s'établissent préférentiellement avec les molécules de l'eau [23].

On peut décrire le transfert d'un acide mono carboxylique de la phase organique vers la phase aqueuse par les équations :

La dissociation de l'acide en phase aqueuse :



Avec une constante d'acidité :

$$K_\alpha = \frac{[A^-][H^+]}{[HA]} \quad (I - 23)$$

Les molécules non dissociées dans la phase aqueuse vont se dissoudre dans la phase organique :



Avec une constante d'extraction du monomère :

$$K_M = \frac{[\overline{HA}]}{[HA]} \quad (I - 25)$$

La formation des dimères de l'acide dans la phase organique :



Avec une constante de dimérisation :

$$K_D = \frac{[(\overline{HA})_2]}{[\overline{HA}]^2} \quad (I - 27)$$

### I- 9-2 Extraction par réaction chimique

On peut caractériser un système d'extraction d'après son mode de fonctionnement (simple distribution physique, distribution par solvation, chélation, formation de composés, échange ionique etc...) .Ou d'après la nature de l'extractant (solvant inerte, extractant de type basique, acide, chélatant, ionique ou neutre) [16].

On distingue conventionnellement quatre modes d'extraction par réaction :

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

#### A - Extraction par solvation

Un composé organique est dit solvant s'il possède un atome d'oxygène, de soufre, de phosphore ou d'azote susceptible d'engager un doublet électronique dans une liaison. L'extractant agit par le biais de son pouvoir donneur, c'est une base de Lewis hydrophobe donnant lieu à des interactions de type accepteur-donneur avec les espèces métalliques neutres de la phase aqueuse. L'espèce extraite se trouve solvatée sous forme moléculaire électriquement neutre. Les composés solvatants les plus utilisés sont les éthers, les cétones, les alcools et les composés phosphoryles.

Le mécanisme d'extraction s'écrit de la façon suivante:



Où

Ex: le composé organique extractant.

$M^{+m}$ : l'ion métallique à extraire.

$X^{-}$ : l'anion qui lui est associé.

Le coefficient de distribution du métal « M » s'écrit sous la forme:

$$\text{Log } E = m \text{ Log } [X^{-}] + e \text{ Log } [Ex] + \text{Cte} \quad (I - 29)$$

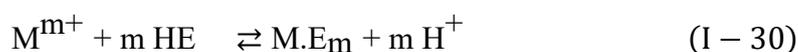
L'étude pratique de cette relation permet de déterminer les coefficients stœchiométriques à l'équilibre.

### B - Extraction par échange de cation

Certains acides organiques forment avec les cations métalliques des sels organo solubles. Ce sont essentiellement des acides possédant une acidité suffisante comme les acides carboxyliques, sulfoniques et phosphoriques.

L'extraction se produit par simple réaction de l'acide organique avec les cations métalliques de la phase aqueuse, en échangeant ces derniers avec les propres protons de l'acide.

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



et la relation suivante en appliquant le logarithme:

$$\text{Log } E = \text{Log } K + m \text{ Log } HE + m \text{ pH} \quad (I - 31)$$

Si on appelle  $\alpha_{MN}$  le coefficient de séparation de deux métaux M et N on aura:

$$\alpha_{MN} = \frac{E_M}{E_N} \quad (I - 32)$$

D'où :

$$\text{Log } \alpha_{MN} = \text{Log } (K_M / K_N) + (m - n) \text{ Log } HE + (m - n) \text{ pH} \quad (I - 33)$$

Avec :

m et n représentant les valences des deux métaux.

Pour  $m = n$ , la séparation ne dépend que des constantes d'équilibre d'extraction et de la différence des rayons ioniques des cations concernés, le moins volumineux étant le mieux extrait. L'extraction sera d'autant mieux réalisée que le pH sera plus élevé quand m est différent de n.

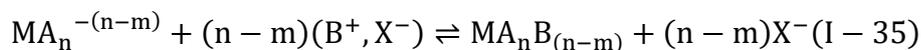
### C - Extraction par échange d'anions

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



Avec :

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



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

#### **d - Extraction par chélation**

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

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

En général, si on est en présence d'un extractant acide ou chélate, on a le même équilibre: [16].



#### **I-10 Application industriels sur l'extraction liquide-liquide**

Elle passe par l'exploitation de connaissances relevant des domaines traditionnels et divers de génie chimique (thermodynamique et cinétique de l'échange de matières, hydrodynamique, résistance et matériaux sous contraintes) mais aussi des domaines nouveaux dont elle a suscité les développements tels que la chimie des solvants et de solution, l'hydrodynamique et le coalescence des émulsions et de dispersion diphasique, la physicochimie de l'interface et des système micellaires, la modélisation moléculaire .

Le tableau (I-2) nous décrit quelques applications et activités de l'extraction liquide-liquide.

Tableau I-2 : Application et activités de l'extraction liquide-liquide [16].

<b>Application et Etat d' Activités de L'extraction Liquide-Liquide</b>		
<b>Industrie</b>	<b>Applications</b>	<b>Activités</b>
<b>Pétrochimique</b>	- Production d'aromatiques - Purification du pétrole - Alkylation	Optimisation de procédés
<b>Chimique</b>	- Synthèse de polymères : Fibres, Pesticides, Herbicides	Optimisation et développement du procédé
<b>Alimentaire et Pharmaceutique</b>	-Récupération des antibiotiques et vitamines -Purification des produits génétiques	Optimisation et développement du procédé
<b>Métallurgique</b>	-Récupération et purification des métaux	Recherche de solvants plus efficaces
<b>Nucléaire</b>	-Traitement des Déchets	Développement de procédés
<b>Environnementale</b>	- Traitement des eaux polluées -Récupération et recyclage de sous-produits	Optimisation et développement du procédé

## I-11 Avantages et inconvénients de l'extraction liquide-liquide

### I-11-1 Avantages

- Grande capacité de production pour une consommation d'énergie réduite ; exemple : séparation paraffiniques /aromatiques dans l'industrie pétrolière.
- Sélectivité, en particulier quand d'autre procédés (rectification) ne conviennent pas ou sont plus chers (investissement ou consommation d'énergie) ; par exemple, cas de la production de pyridine anhydre.

- Des produits thermosensibles peuvent être traités à température ambiante ou modérée (exemple, production de vitamines).
- Cas des produits lourds et très dilués, et en particulier pour des solutions aqueuses ; dans le procédé de séparation classique par distillation, l'eau évaporée représente beaucoup d'énergie, comme par exemple l'élimination du phénol dans les effluents aqueux [24].

### **I-11-2 Inconvénients et solutions**

- La consommation de volumes importants de solvants, surtout lorsqu'il s'agit d'extractions multiples : cet inconvénient peut être minimisé par la diminution de la prise d'essai qui épargne le solvant et est rendue possible par des outils de détection plus performants disponibles dans nos laboratoires.
- La toxicité des solvants : les solvants sont des produits toxiques dont il faut se protéger par le port de gants adaptés (nitrile), de lunettes, et qui nécessitent des manipulations sous une hotte.
- Difficultés d'extraire les molécules très polaires de part les caractéristiques chimiques des solvants organiques (apolaire et aprotiques). Pour quantifier de telles molécules, d'autres méthodes de traitements d'échantillons devront être appliquées comme la précipitation.
- Ce sont des techniques manuelles, consommatrices de temps et de personnel car peu automatisables. Ces modes opératoires demandent une certaine technicité qui ne s'acquiert qu'au bout de quelques mois. L'automatisation est possible néanmoins par l'emploi de cartouche d'extraction liquide-liquide sur support solide et quelques robots (ALLEX, Mettler Toledo capables d'effectuer ces manœuvres apparaissent sur le marché. Ces derniers demandent cependant un investissement supplémentaire en matériel [26].

### **I-12 Impact sur la santé**

La plupart des solvants organiques s'évaporent facilement et l'exposition se fait ordinairement par l'inhalation de vapeurs. Certains solvants sont facilement absorbés par la peau et c'est là une autre source d'exposition appréciable. De plus, ils dégraissent et fragilisent la peau, ouvrant ainsi la voie à d'autres contaminations. Une fois dans l'organisme, ces solvants agressent le foie, les reins, les yeux, le nez, les voies respiratoires. Ils peuvent

également provoquer de violentes réactions allergiques et induire tous les degrés de troubles nerveux. Certains sont cancérigènes ou peuvent porter atteinte à la fertilité et au fœtus

(l'exposition prolongée pendant le premier trimestre de la grossesse peut conduire à des anomalies congénitales). Les symptômes sont des maux de tête, fatigue, dermatose, irritabilité, perte de mémoire, ...

Parmi les solvants les plus toxiques, citons : le perchloréthylène, le trichloréthylène (trichlo), le white-spirit, le monochlorobenzène.

### **I-13 Contamination d'environnement**

Leur production et leur utilisation impliquent des risques pour l'environnement. Certains solvants contribuent à la formation d'ozone et de smog photochimique dans les basses couches de l'atmosphère. Ils interviennent aussi dans la dégradation de la couche d'ozone dans les hautes couches de l'atmosphère (stratosphère). Ils peuvent également contaminer les nappes phréatiques, les eaux de surface (grande toxicité pour les organismes aquatiques) et les sols [26].

## II-RAPPELS BIBLIOGRAPHYQUE SUR LES EXTRACTANTS PHOSPHORES

Les organophosphorés sont les extractants sélectifs de métaux à l'échelle industrielle qui connaissent aujourd'hui un développement spectaculaire [27]. Ils sont caractérisés par un centre actif formé d'un atome de phosphore entouré soit par un atome d'oxygène et/ou par des groupements organiques ramifiés par des groupes alkyles. Ils agissent par échange cationique (cas des extractants acides), possèdent de très intéressantes propriétés physiques et chimiques et une grande stabilité thermique [28].

### II-1 Classification

Dans la famille des composés organophosphorés, une catégorie très importante porte le nom d'extractants organophosphorés, utilisés dans de multiples applications industrielles comme l'extraction des métaux lourds, l'enrichissement de l'uranium, etc... Ils sont classés en famille, comme rapporté dans le tableau (I-3).

Tableau I-3: Classification des extractants organophosphorés [29].

Classe	Nom chimique	Abréviation	Utilisation
<b><u>Extractants solvatants :</u></b>			U, Zn/HF, Fe, Terre rare.
-Ester phosphorique	Tributylphosphate	TBP	
-Ester phosphonique	Di-butyl butyl phosphonate	DBBP	Thallium.
<b><u>Extractants acides :</u></b>			
-Acides phosphoriques	-Acide di-(2-ethyl hexyl) phosphorique	D2EHPA	Uranium avec H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
	-Acide di-p-octyl phenylphosphorique	O.P.P.A	Uranium avec H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
-Acides phosphoniques	-Acide mono-2-ethyl hexyl phosphorique	M2EHPA	Co/Ni,Zn,Be,Cu,In,Ge, Terre rare, VCo/Ni,
	-Acide 2-ethyl hexyl phosphonique	PC-88A	Terre rare,
	mono-2-ethyl hexyl ester phosphonique	SME418(RD577)	
	-Acidedodécylhydroxydiphosphonique		

-Acides phosphiniques	-Acide diaminododecyl-tetraméthyltétra phosphonique	DHDPA	Zn,Ag,Ge,Mo,Nb,Ti
	-Acide di-2,4 ,4-triméthyl penthyl phosphinique	DADTMTPA Cyanex	Mn, Cu, Zn
	-Acide di-ethyl hexyl phosphinique	P-229	Co/Ni, Terre rare

### II-2 Revue sur l'acide di (2-éthylhexyl) phosphorique

Les acides phosphoriques sont utilisés depuis l'année 1949[30] 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 [31].

En 1955, l'acide di (2-éthylhexyl) phosphorique a été utilisé comme premier extractant de l'uranium à partir de ses minerais [32].

### II-3 Propriétés physico-chimiques

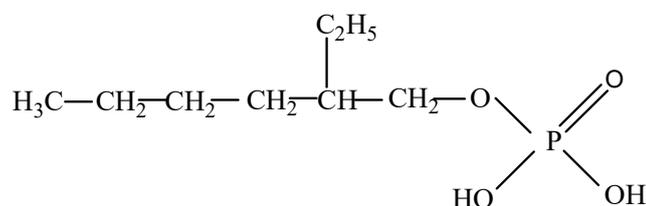
L'acide di (2-éthylhexyl) phosphorique est un liquide visqueux, transparent et incolore. Le tableau 5 [27-30] résume quelques propriétés physiques de cet acide. Le D2EHPA est connu comme produit dangereux car il provoque de graves brûlures de la peau et des muqueuses. C'est un agent très stable à des 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 [31].

Tableau I-4: Propriétés physiques du D2EHPA.

Caractéristiques	Valeurs
masse molaire (g/mole)	322.4 3
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 produit commercial qui contient environ 5% d'impureté. Il peut toutefois être utilisé sans purification préalable. Il est pur à 95% et contient généralement des impuretés telles que l'acide phosphorique monoéthylhexyl (M2EHPA)[32] figure (3), l'alcool 2-ethylhexanol ainsi que d'autres impuretés tels le tri-alkyl phosphate, le poly et le pyrophosphate.

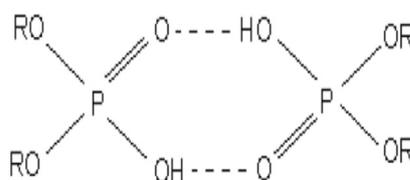


**Figure I-3: Formule semi-développée du M2EHPA**

Cependant, les impuretés les plus importantes sont le M2EHPA et l'alcool. Les autres impuretés, même si elles sont susceptibles de gêner l'extraction d'un ion métallique en se combinant au D2EHPA [33], sont en quantité très faible et peuvent être négligées.

#### II-4 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 [26-32]. Dans les solvants non polaires, le D2EHPA est généralement présent sous forme d'un dimère selon la structure suivante Figure (I-4):



**Figure I-4 : Structure dimère du D2EHPA [35].**

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 [36].

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 [35].

Dans les solutions aqueuses acides, la solubilité du D2EHPA est inférieure à 30 ppm et varie peu avec le pH de celles-ci[31].

### III-RAPPELS BIBLIOGRAPHYQUE SUR LE CUIVRE

#### III-1 Généralité

Le Cuivre, de symbole **Cu** et de numéro atomique 29 (figure 5), est un élément de la colonne 11 et de la 4<sup>ème</sup> période du bloc d du tableau périodique. C'est un métal de transition.

Il est stable. Sa masse molaire est de 63,546 g/mol [36].

Naturellement, il est présent dans la croûte terrestre sous forme de sulfures  $\text{CuFeS}_2$ ,  $\text{CuS}$ , de carbonates  $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$  ou d'oxyde  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Il est appelé le métal rouge et c'est le plus ancien métal utilisé par l'homme. Les composés du cuivre se présentent sous plusieurs états d'oxydation, généralement (+2), par lequel il confère une bleue ou verte aux minéraux qu'ils constituent [37].

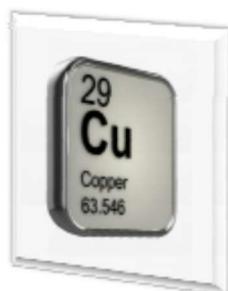


Figure I-5: Symbole du cuivre [38].

Le cuivre est à la fois vital et toxique pour beaucoup de système biologique. il joue un rôle important dans les études environnementales et de santé. Il est un micronutriment nécessaire à la croissance des plantes et des animaux chez l'Homme, il contribue à la production d'hémoglobine de sang. A des concentrations inférieures à 1,0mg/L, il peut être toxique pour les plantes aquatiques et les poissons[39].

#### III-2 Origine

Le cuivre est un métal largement répandu dans la nature .Sa concentration moyenne dans la croûte terrestre est comprise entre 45 et 70 mg/kg. On peut le trouver dans la nature soit sous forme libre dans la cuprite, soit sous forme d'oxyde de sulfure. Il est particulièrement

abondant dans les roches mafiques (riche en magnésium et en fer) et intermédiaires. Les teneurs les plus élevées ( $> 80 \text{ mg/kg}$ ) seraient observées dans les roches magmatiques basiques riches

en minéraux ferromagnésiens. Il est au contraire très peu représenté dans les roches carbonatées [40].

### III-3 Quelques composés du cuivre et leurs utilisations

Le cuivre est l'un des métaux les plus employés à cause de ses propriétés physiques, particulièrement, sa conductibilité électrique et thermique. Il est largement employé :

- Dans la fabrication de matériels électriques (fils, enroulements dynamos, transformateurs (figure 6- a).
- Dans la plomberie, dans les équipements industriels (figure 6-b) .
- Dans l'automobile et en chaudronnerie (figure 6 - c).

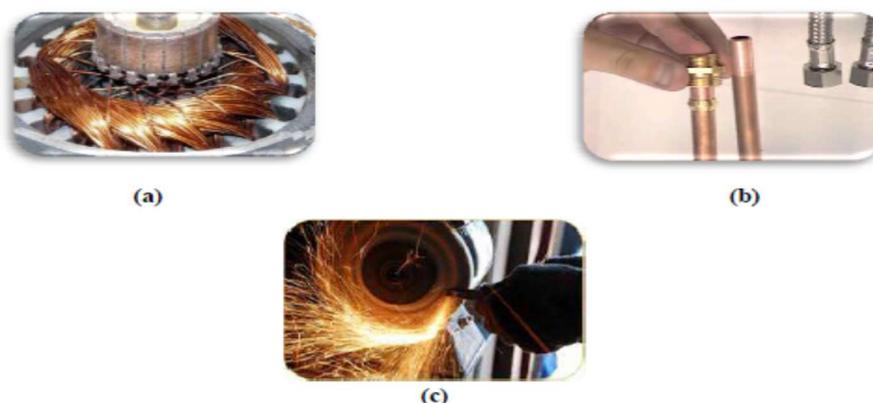


Figure I-6 : Quelques utilisations du cuivre (a- b- c)

### III-4 Propriété physico –chimiques du cuivre

Le cuivre possède des propriétés physico-chimiques citées dans le tableau (I-5).

Tableau I-5 : Quelques propriétés physico-chimiques du cuivre [41].

<b>Numéro atomique</b>	29	<b>T.ébullition</b>	2562°C	<b>Ee de 1<sup>ere</sup> ionisation</b>	745,49 kJ.mol <sup>-1</sup>
<b>Masse atomique</b>	63.546g/mol	<b>T.fusion</b>	1084,62°C	<b>Ee de 2<sup>eme</sup> ionisation</b>	1957,93 kJ.mol <sup>-1</sup>

<b>Electro-négativité</b>	1.9	<b>Rayon atomique</b>	1,291Å°	<b>Ee de 3<sup>ere</sup> ionisation</b>	3554,64 kj.mol <sup>-1</sup>
<b>Masse volumique</b>	8.96g.cm <sup>-3</sup> à 20°C	<b>Configuration électronique</b>	[Ar ] 3d <sup>10</sup> 5s <sup>1</sup>	<b>Etat d'oxydation</b>	+1, +2

### III-6- Normes et réglementations

Les normes sont des valeurs limites fixées par la loi et établies en vertu de compromis entre demandes concurrentes. L'établissement de normes des métaux lourds présente un intérêt particulier. Ceci s'explique par le fait que leurs effets sur l'homme et l'environnement ne cessent d'être éclairé, voire prouvé pour certains. Les tableaux 7 et 8 présentent les normes concernant les effluents qui fixent les charges polluantes limites (métaux lourds) qui peuvent être rejetées ponctuellement dans les eaux réceptrices tableau (I-6).

**Tableau I-6: Qualité d'une eau potable selon l'OMS [42].**

<b>Element</b>	<b>Recommandations de l'OMS</b>
As	10µg/L
Cd	3,0 µg/L
Cr	50 µg/L (chrome total)
Cu	2,0 µg/L
Hg	1,0 µg/L
Ni	20 µg/L
Pb	10 µg/L
Se	10 µg/L

**Tableau I-7: Normes Algériennes des rejets [43].**

<b>Paramètres</b>	<b>Unités</b>	<b>Valeurs limites</b>
pH	mg/L	5,5 -8,5
Pb	mg/L	0,5
Cu	mg/L	0,5

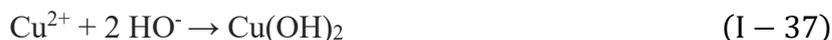
Ni	mg/L	0,5
Fe	mg/L	3
Mn	mg/L	1

### III-7 Ion cuivrique ( $\text{Cu}^{2+}$ )

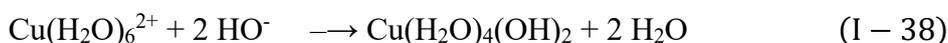
Les composés de cuivre présentent quatre états d'oxydation: le cuivre (I), souvent nommé cuivreux, le cuivre (II), appelé cuivrique, le cuivre (III), le cuivre (IV). Les deux premiers sont les plus fréquents. Le cuivre (II) se rencontre très couramment dans notre vie de tous les jours.

Le carbonate de cuivre (II) constitue le dépôt vert qui donne leur aspect spécifique aux toits ou coupoles recouverts de cuivre des bâtiments anciens. Le sulfate de cuivre (II) est constitué d'un penta hydrate bleu cristallin qui est peut-être le composé de cuivre le plus commun au laboratoire. Il est blanc sous sa forme anhydre et bleu sous sa forme hydratée, il peut ainsi servir de test à la présence d'eau. En lui ajoutant une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium, on obtient la précipitation d'hydroxyde de cuivre (II), bleu, solide.

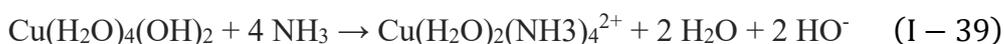
L'équation simplifiée de la réaction est :



Une équation plus complexe montre que la réaction fait intervenir deux ions hydroxyde avec déprotonation du composé de cuivre(II) 6-hydraté :



Une solution aqueuse d'hydroxyde d'ammonium ( $\text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$ ) provoque la formation du même précipité. Lorsqu'on ajoute un excès de cette solution, le précipité se redissout, formant un composé d'ammoniaque bleu foncé, le cuivre (II) tétraamine:



Ce composé était jadis important dans le traitement de la cellulose. D'autres composés bien connus de cuivre (II) comprennent l'acétate de cuivre (II), le carbonate de cuivre (II), le chlorure de cuivre (II), le nitrate de cuivre (II) et l'oxyde de cuivre (II). Il existe de nombreuses méthodes de détection des ions cuivre, l'une faisant intervenir le ferrocyanure de potassium, qui donne un précipité brun et des sels de cuivre[44].

L'ion cuivrique est un ion biologiquement actif et essentiel, possèdent un potentiel redox positif lui permettent la participation aux transports de réactions biologiques [45]. Les complexes de Cu (II) possèdent une large gamme d'activité biologique et sont parmi les agents antiviraux les plus efficaces, anti tumoraux et agents anti-inflammatoires [46].

**IV-Rappels bibliographiques sur l'extraction des métaux par le D2EHPA**

Le D2EHPA est un agent extractant organophosphoré acide très disponible et polyvalent. Il est utilisé et commercialisé pour la récupération et la séparation de plusieurs métaux tels l'uranium et les terres rares ainsi que beaucoup d'autres métaux et substances chimiques [47-48].

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

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

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

De nombreux procédés d'extraction utilisent le D2EHPA associé avec d'autres extractants, on cite comme exemple d'agents synergique le TOPO(l'oxyde de tri-n-octyl phosphine) et le TBP(tri-butyl phosphate [49-50-51-52].

Les premières utilisations du D2EHPA dans l'extraction liquide-liquide datent depuis les années 1949 [49].

En 1955, l'usine Kerr Mc Gee à Shiprock-New Mexico, utilise déjà le D2EHPA comme extractant pour récupérer l'uranium à partir de ses minerais [50].

Aux débuts des années 1970, le laboratoire ORNL (Oak Ridge National Laboratory), a développé un procédé de récupération de l'uranium à partir du mélange D2EHPA-TOPO.

Ce même procédé s'est développé rapidement et a vu son application s'accroître davantage durant les années 1980 [53-54].

Le mode principal d'action du D2EHPA au cours de l'extraction des métaux est l'échange ionique. Le proton porté par le groupement PO-H est très mobile; il est généralement échangé par les cations à extraire.

L'atome d'oxygène du groupement phosphoryle P=O assure également la coordination avec les ions extraits en formant des produits de chélation comme celui présenté par le schéma suivant [55-56]:

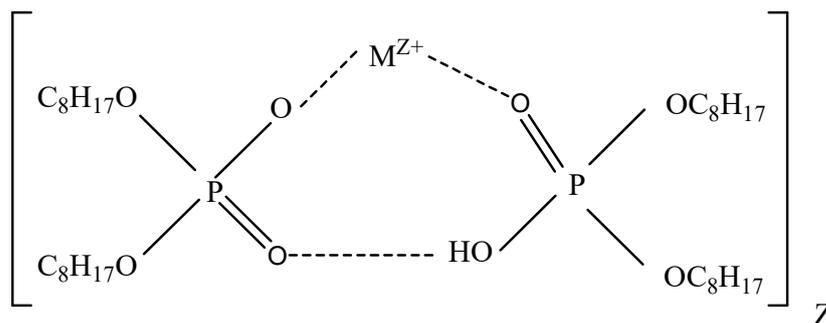
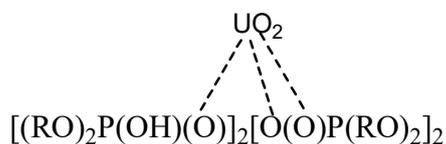
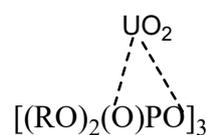


Figure I-7 : Structure du complexe  $MA_{2z}H_z$

Deux autres structures A et B ont été proposées, lors de l'extraction de l'ion uranyle.



Structure A



Structure B

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

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

Dans la figure (I-7), on représente le mécanisme qui peut se produire dans le processus d'extraction liquide-liquide à l'interface [57].

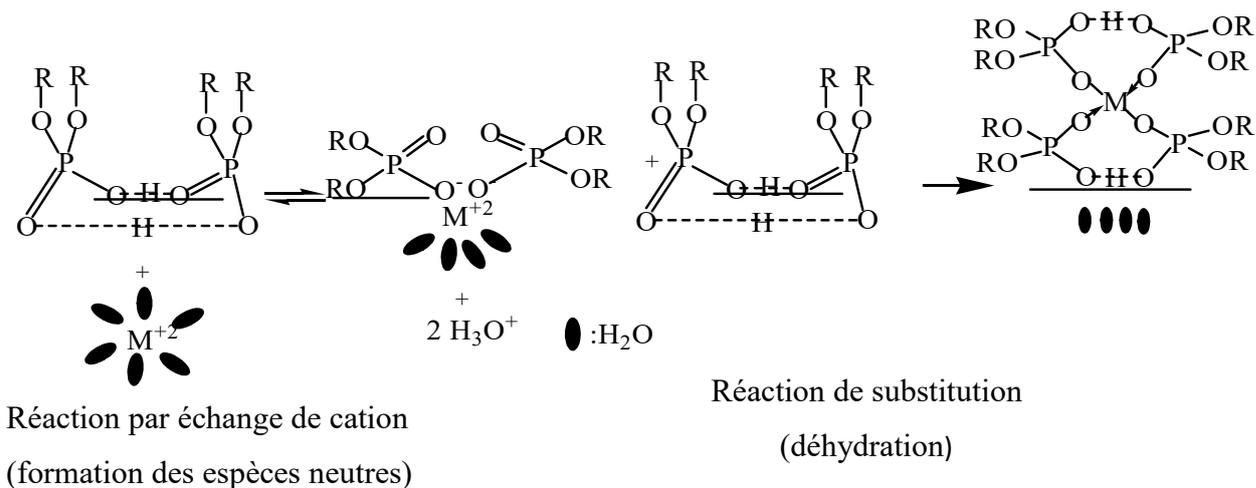
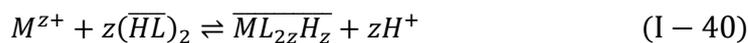


Figure I-8: Mécanisme de réaction.

G.M. Ritcey et G.H. Lucas était le premier a étudié l'effet de diluant sur l'extraction des métaux. Il a constaté qu'une augmentation de la polarité ou de la constante diélectrique du diluant a causé une réduction de l'efficacité de l'extraction [58].

Lorsque le D2EHPA est dilué dans un solvant non polaire et quand l'extraction est effectuée à partir d'une solution aqueuse d'acidité inférieure à 1N et pour des rapports molaires complexe métallique extrait/ extractant inférieurs à 0.001, le mécanisme d'extraction est décrit par la réaction (4) [49-50-55-59].



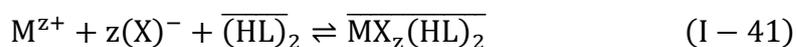
Dans ce cas, la moitié des protons de l'acide initial sont échangés. Le produit d'extraction formé est mononucléaire avec un nombre de coordinations égales à 2z.

Quand la phase organique se charge d'avantage en ions métalliques, les proportions de cations métalliques extrait ne correspondent plus à la composition  $ML_{2z}H_z$ . Des complexes

polynucléaires sont souvent formés avec possibilité de fixation d'anions et des molécules d'eau.

Quand l'extraction est effectuée à partir des solutions aqueuses fortement acides, le D2EHPA se comporte comme un agent de solvation par le biais de l'atome d'oxygène de son groupement phosphoryle. Son mécanisme d'extraction est semblable à celui du tributylphosphate. Ce mécanisme implique, souvent l'extraction des anions en même temps

que les cations métalliques. Des complexes du type  $\overline{MX_z(HL)_2}$  sont souvent formés ( $X^- =$  anions, tel que  $Cl^-$ ) conformément au schéma réactionnel de solvation suivant[53-57].



Les équilibres (I-40), (I-41) ne constituent pas une règle générale de mécanisme d'extraction par le D2EHPA.

De nombreux autres mécanismes et divers complexes métalliques sont souvent mentionnés dans la littérature [60-55-61-62-63].

- **Pour les métaux alcalins**, comme  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Rb^+$ ,  $Cs^+$ , la nature des complexes extraits est de type  $ML_2H$ .
- **Pour les métaux alcalino-terreux**, comme par exemple  $Be^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ , le complexe extrait est de type  $ML_2(HL)_2$ ,  $M(L_2H)_2$ .
- **Pour l'éléments de transition:**
  - Monovalent: comme  $Ag^+$ , le complexe est de type  $ML_2H$ .
  - Divalent:  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ , le complexe est de type  $M(L_2H)_2$ .
  - Trivalent:  $Sc^{3+}$ ,  $Y^{3+}$ ,  $La^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ , le complexe est de type  $ML_6H_3$ ,  $M(L_2H)_3$ ,  $ML_3(HL)_3$ .
- **Pour les lanthanides:** on cite,  $Ce^{3+}$ ,  $Pr^{3+}$ ,  $Nd^{3+}$ ,  $Pm^{3+}$ ,  $Sm^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$ ,  $Gd^{3+}$ ,  $Tb^{3+}$ ,  $Dy^{3+}$ ,  $Ho^{3+}$ ,  $Er^{3+}$ ,  $Tm^{3+}$ ,  $Yb^{3+}$ ,  $Lu^{3+}$ , la nature des complexes extraits est de type  $ML_6H_3$ ,  $ML_3(HL)_3$ ,  $M(L_2H)_3$

Il est important de noter que le D2EHPA dans les solvants non polaires, peut exister sous forme d'un dimère noté  $(HL)_2$  [64].

La réaction de dimérisation est la suivante:



$$K_2 = \frac{[(HL)_2]}{[HL]^2} \quad (I - 43)$$

Dans le cas des solvants organiques polaires, le D2EHPA existe, en prédominance, sous forme monomérique et le mécanisme d'extraction suggéré est décrit aussi par la réaction suivante [55-59]:



## **CHAPITRE II L'EXTRACTION DU CUIVRE(II) EN MILIEU AQUEUX PERCHLORATE A DIFFERENTES FORCE IONIQUE.**

---

On se propose dans cette partie du travail d'étudier l'extraction liquide -liquide du cuivre(II), en milieu perchlorate par l'extractant **D2EHPA** en utilisant le méthylisobutylcétone "**MIBK**" comme un solvant. Cette étude présente la connaissance complète du mécanisme d'extraction nécessite, l'effet de pH, l'effet de la concentration d'extractant et l'effet de la force ionique.

### **II-1 PARTIE EXPERIMENTALE :**

#### **II-1-1-Produits utilisés :**

- 1.L'acide di-(2-ethylhexyl) phosphorique (D2EHPA) est commercialisé par fluka, de pureté >99%, utilisé sans purification.
- 2.Le diluant organique méthylisobutylcétone '**MIBK**' se pré-équilibré avec solution aqueuse.
- 3.Perchlorate de sodium ( $\text{NaClO}_4$ ) fournit par fluka.
- 4.Perchlorate de cuivre  $\text{Cu}(\text{ClO}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  par fluka.

#### **II-1-2 Techniques et appareillage:**

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



**Figure II-1 : pH-mètre de type HI 2210.**

## **CHAPITRE II L'EXTRACTION DU CUIVRE(II) EN MILIEU AQUEUX PERCHLORATE A DIFFERENTES FORCE IONIQUE.**

---

Le dosage du cuivre dans la phase aqueuse a été réalisé à l'aide d'un spectrophotomètre visible JENWAY 7315.



**Figure II-2 :** Spectrophotomètre visible JENWAY 7315.

### **II-1-3 La procédure d'extraction liquide –liquide :**

Dans une cellule de verre thermo régulée à 25°C, 25 ml d'une solution aqueuse contenant le ( $Cu^{2+} + 2ClO_4^-$ ) et ( $Na^+ + ClO_4^-$ ) 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  $N=720$  tr/min. La variation du pH de la phase aqueuse se fait par ajout de soude de concentration 0.1 M de même diluant dans le système. Au bout de 30 minutes, l'équilibre d'extraction étant largement atteint, on fait des prélèvements de la phase aqueuse pour le dosage et la détermination du coefficient de distribution du cuivre(II) au pH considéré. La concentration de cuivre dans la phase organique a été calculée à partir de la différence entre les concentrations de cuivre dans la phase aqueuse avant et après extraction.

Le cuivre absorbe à une  $\lambda_{max} = 820nm$ .



**Figure II-3 :** Montage de la procédure de l'extraction.

## II-2 DISCUSSION DES RESULTATS :

### II-2-1 Effet du pH et de la concentration de l'extractant :

L'étude de l'extraction d'une espèce métallique  $M^{2+}$  à partir d'un milieu perchlorate par le D2EHPA existe sous forme monomérique dans le solvant polaire méthylisobutylcétone MIBK est décrite par l'équilibre suivant:



Où

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

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

Le coefficient de distribution du métal est défini :

$$D = \frac{C_M}{C_M} \quad (II - 3)$$

Avec :

$C_M$  : la concentration totale du métal dans la phase organique à l'équilibre et égale à la concentration des complexes extraits  $\times j$ .

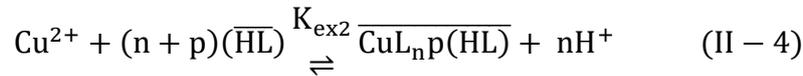
## **CHAPITRE II L'EXTRACTION DU CUIVRE(II) EN MILIEU AQUEUX PERCHLORATE A DIFFERENTES FORCE IONIQUE.**

---

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

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

-Dans les solvants polaires :



$$K_{\text{ex2}} = \frac{[\overline{\text{CuL}_n\text{p}(\text{HL})}][\text{H}^+]^n}{[\text{Cu}^{2+}][\overline{\text{HL}}]^{(n+p)}} \quad (\text{II} - 5)$$

L'expression logarithmique du coefficient de distribution est alors:

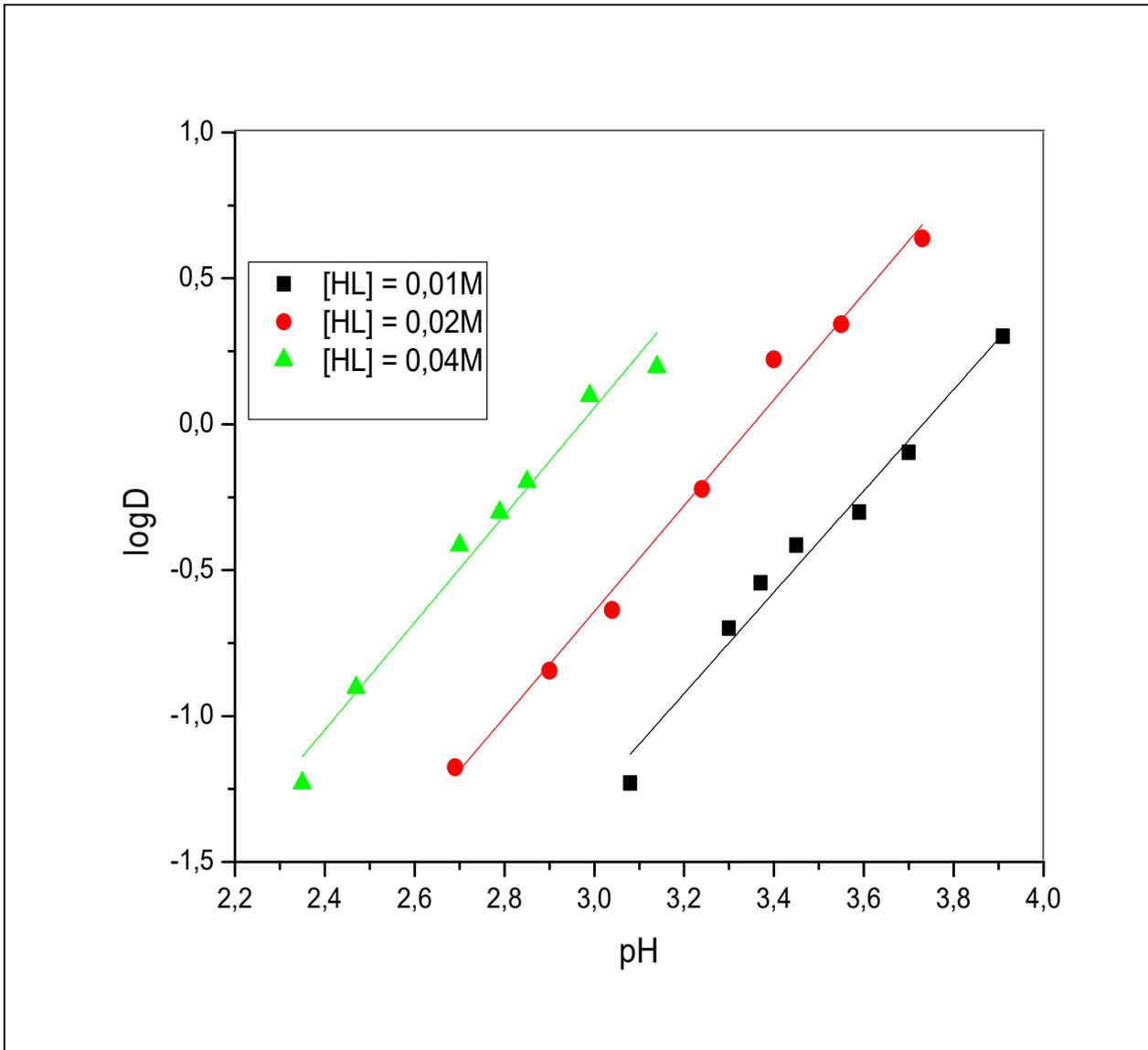
$$\text{Log } D = \text{Log } K_{\text{ex}} + (n + p)\text{Log}[\overline{\text{HL}}] + n\text{pH} \quad (\text{II} - 6)$$

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  $[\overline{\text{HL}}]$  constant a été effectuée dans la méthylisobutylcétone **MIBK**.

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



**Figure II-4:** Variation de log D en fonction de pH.

Cette figure montre que lorsque la concentration de l'extractant 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.

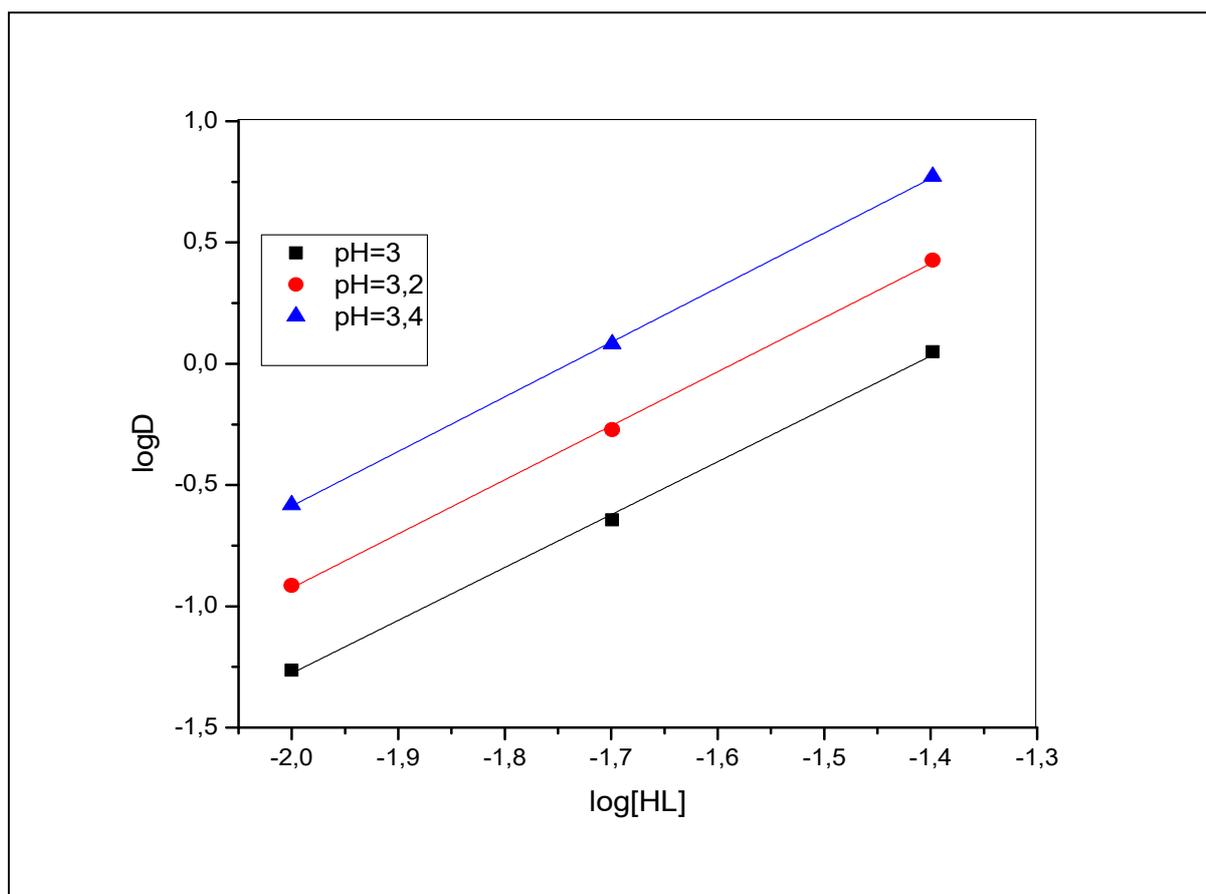
**III-2-1-2 Effet de la concentration de l'extractant :**

Pour étudier l'influence de la concentration en D2EHPA, nous avons suivi les variations de Log D en fonction de  $\text{Log}[\overline{HL}]$  à pH constant de l'extraction du métal à partir du milieu perchlorate de force ionique unitaire dans MIBK. C'est-à-dire, Log D en fonction de la variation de la concentration d'extractant sous forme monomérique à différentes valeurs de pH pour l'extraction du cuivre(II) par D2EHPA.

Dans les solvants polaires, le D2EHPA existe sous forme monomérique, la concentration initiale du D2EHPA est donc:

$$[\overline{HL}] = C_{HL} - [HL] - [L^-] \approx C_{HL}$$

La figure (II-5) représente les variations de  $\text{Log D} = f(\text{Log}[\overline{HL}])$ , pour l'extraction du cuivre(II) par D2EHPA dans le MIBK.



**Figure II-5:** Variations de Log D en fonction de  $\text{Log}[\overline{HL}]$ .

## **CHAPITRE II L'EXTRACTION DU CUIVRE(II) EN MILIEU AQUEUX PERCHLORATE A DIFFERENTES FORCE IONIQUE.**

---

Les courbes obtenues sont des droites de pente proche de 2, donc la valeur de  $p = 0$ . Ceci indique que l'espèce extraite dans la phase organique a pour stœchiométrie  $\text{CuL}_2$  et aucune molécule libre du D2EHPA participe à la coordination du complexe extrait.

Ce résultat a été évoqué par T. Wang [69] pour le cas de l'extraction du cuivre(II) à partir de milieu perchlorate (0.1 M ( $\text{NaHClO}_4$ )) par le D2EHPA dans le 1-octanol.

Le même type de complexe a été déjà observé lors de l'étude de l'extraction du cuivre(II) en milieu sulfate dans le 1-octanol et le MIBK par Dr F. Ghabroub et coll [70].

L'équilibre global d'extraction est décrit par:



De constante d'équilibre d'extraction  $\text{Log } K_{\text{ex}2}$  calculée à partir de la relation suivante :

$$\text{Log } D = \text{Log } K_{\text{ex}2} + 2\text{Log}[\text{HL}] + 2\text{pH} \quad (\text{II} - 8)$$

### **II-2-2 Effet de force ionique sur l'extraction de cuivre**

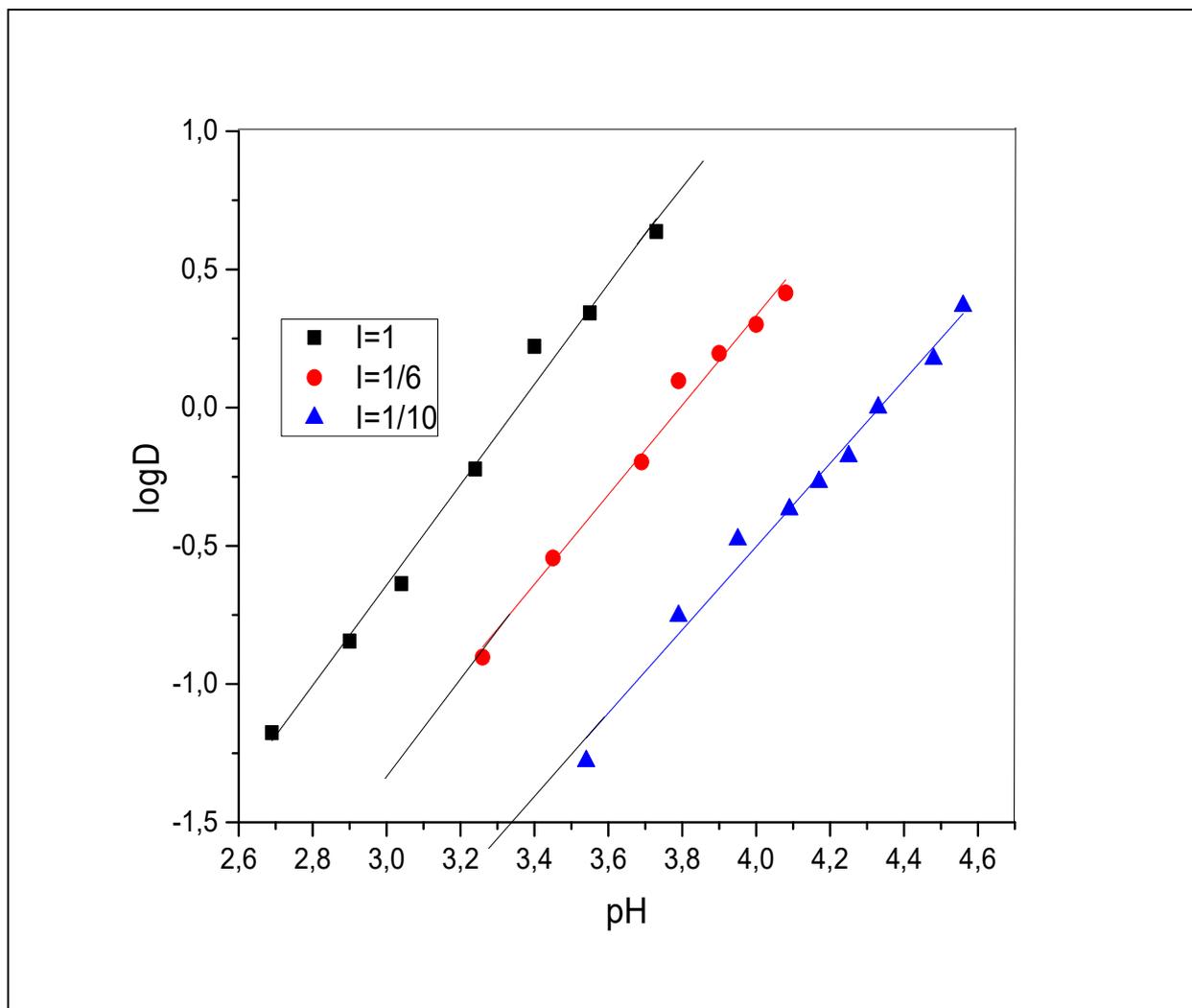
Il est connu dans la littérature que la concentration des anions constituant le milieu aqueux exerce un effet important sur l'extraction des ions métalliques. Comme cette concentration est liée à la force ionique (I) du milieu aqueux par la relation ci-dessous, une étude de l'effet de cette dernière s'impose afin d'évaluer son influence et donc celle de la concentration de l'anion sur l'extraction du métal [71].

$$I = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2 \quad (\text{II} - 9)$$

I : étant la force ionique du milieu aqueux.

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

Nous avons représenté sur la figure (II-6) les courbes d'extraction  $\text{Log } D = f(\text{pH})$  à  $25^\circ \text{C}$  du cuivre(II) à partir du milieu perchlorate des différentes forces ioniques ( $1, 1/6, 1/10$ ), à une concentration de D2EHPA égal à 0.02M.



**Figure II-6 :** Effet de la force ionique de milieu perchlorate sur l'extraction de cuivre(II) [(HL)]=0.02M.

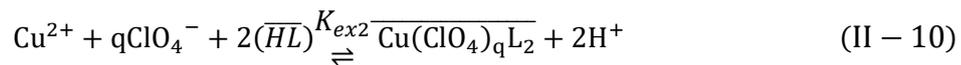
On observe dans cette figure que lorsque la force ionique augmente, l'extraction du Cu(II) augmente. Ce phénomène est probablement dû à la présence d'un autre équilibre du Cu(II) par le D2EHPA en milieu perchlorate où les ions  $ClO_4^-$  participent à la coordination du complexe extrait. Ce résultat a été signalé par S. Djebabra et coll qui trouve que l'extraction de Cu(II) augmente avec l'augmentation de la force ionique de milieu perchlorate de (I=0.1 à I=1) c-à-dire les ions  $ClO_4^-$  participent à l'équilibre d'extraction du Cu(II). Le complexe organométallique formé  $\overline{CuClO_4L_22HL}$  [67].

## CHAPITRE II L'EXTRACTION DU CUIVRE(II) EN MILIEU AQUEUX PERCHLORATE A DIFFERENTES FORCE IONIQUE.

---

Il faut signaler aussi que cette étude a été confirmée par A. Bara qui est travaillé sur l'extraction du Cu(II) avec le milieu perchlorate de force ionique varie de (I=1 à I=0.1) par l'acide caprique et elle a constaté que les ions de  $ClO_4^-$  participent à la coordination de complexe organométallique [72].

L'équilibre proposé est comme suit :



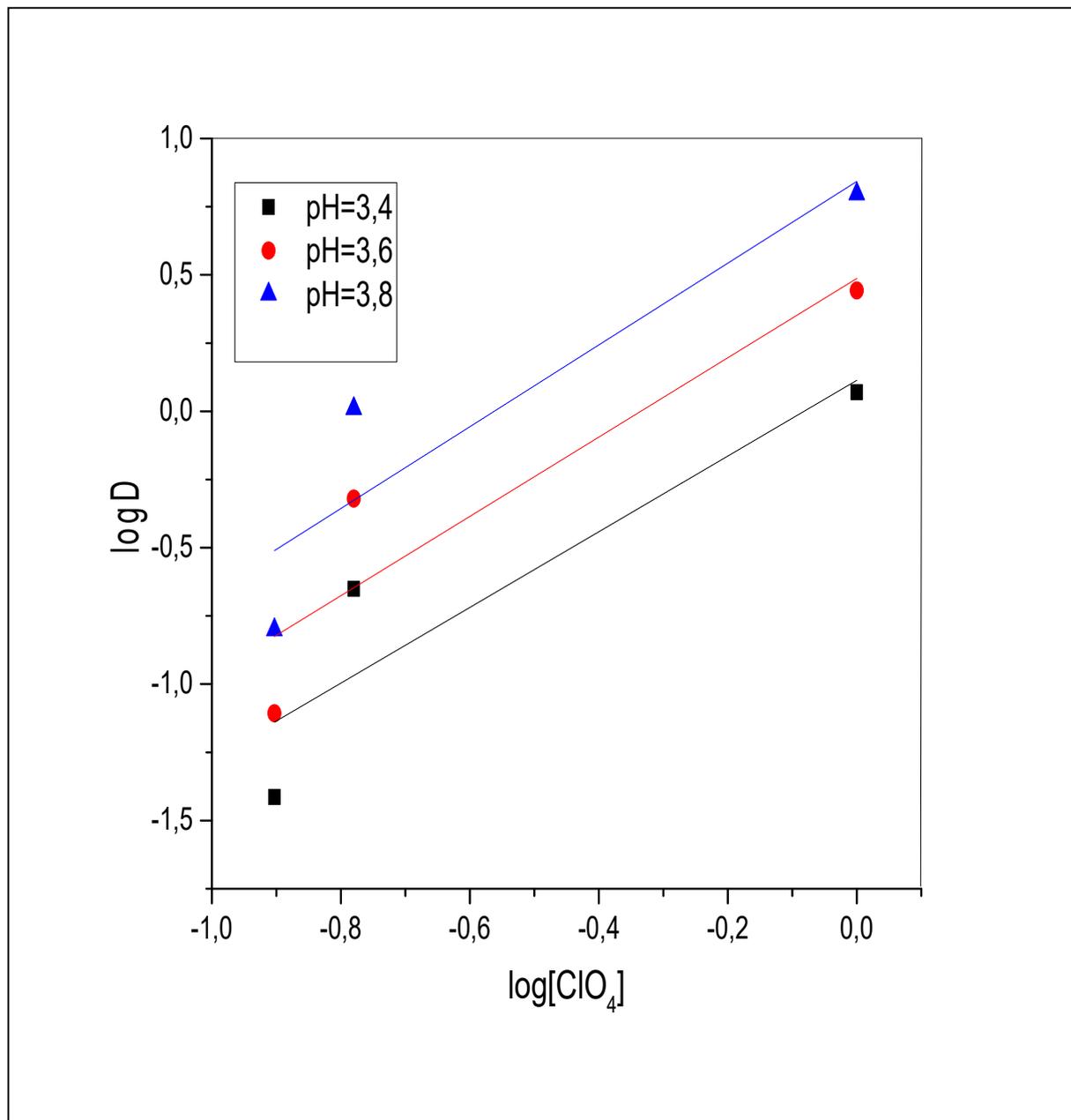
D'où:

$$K_{ex2} = \frac{[Cu(ClO_4)_qL_2][H^+]^2}{[Cu^{2+}][ClO_4^-]^q[HL]^2} \quad (II - 11)$$

Et

$$\log D = \log K_{ex2} + 2\log[HL]_{org} + 2pH + q\log ClO_4^- \quad (II - 12)$$

Pour déterminer le nombre de  $ClO_4^-$  libres impliqués dans les espèces extraites, l'extraction du métal à  $[HL] = 0,02$  M dans le MIBK a été réalisée à pH constant (pH =3.4, pH =3.6 et pH =3.8); le nombre d'anions  $ClO_4^-$  participés dans les espèces extraites peut être déterminée à partir de la pente des courbes de  $\log D$  en fonction du  $\log [ClO_4^-]$ , comme le montre la figure (II-7).

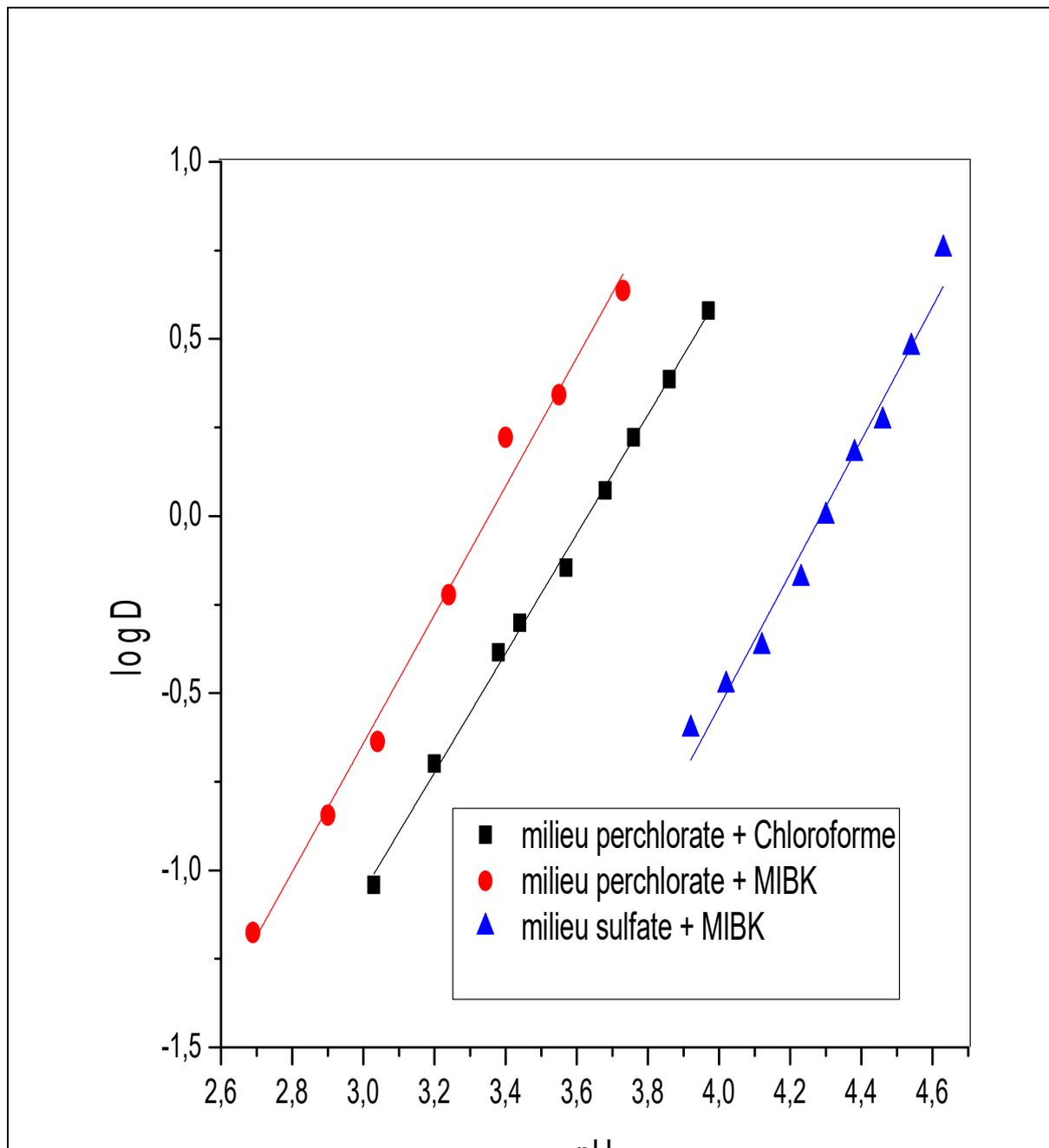


**Figure II-7 :** Variation de  $\log D$  en fonction de  $\log [\text{ClO}_4^-]$   
[(HL)]=0.02M.

Les courbes obtenus sont des droites de pente  $q=1$ , donc le complexe organométallique est comme suit  $\overline{\text{CuL}_2(\text{ClO}_4)}$ . Ceci est en accord avec les résultats publiés par Dr S. Djebabra [67]. et Dr A. Bara [72].

**II-2-3 La comparaison entre les trois travaux :**

La figure (II-8), représente les courbes d'extraction du cuivre(II) dans trois solutions différents (milieu perchlorate + le chloroforme), (milieu perchlorate + le MIBK) et (milieu sulfate + le MIBK).



**Figure II-8 :** La comparaison entre les trois travaux sur l'extraction de cuivre(II)  
[(HL)]=0.02M. (D2EHPA)

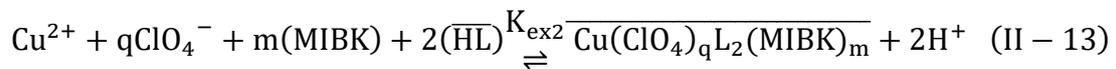
## **CHAPITRE II L'EXTRACTION DU CUIVRE(II) EN MILIEU AQUEUX PERCHLORATE A DIFFERENTES FORCE IONIQUE.**

---

Si on compare les courbes de cette figure, on peut dire que : l'extraction du cuivre(II) en (milieu perchlorate + le MIBK) est meilleur que ce soit par rapport avec celle en (milieu perchlorate + le chloroforme) ou bien en (milieu sulfate + le MIBK).

Pour cela une hypothèse peut être proposé pour expliquer ces résultats, c'est à prendre en compte la possibilité d'existence d'un nouvel équilibre, où les ions  $ClO_4^-$  et les molécules de solvant MIBK participent à la coordination de complexe extrait.

L'équilibre proposé est comme suit :



Nos résultats sont similaires à ceux obtenus par F. Adjel [73] qui a étudié l'extraction de Cu(II) par l'acide caprique dans le chloroforme et par l'ajout d'un agent synergique qui est le MIBK.

# *CONCLUSION GENERALE*

# *INTRODUCTION GENERALE*

# *SOMMAIRE*

# *RESUME*

*REFERENCE*

*BIBIOLOGRAPHIQUE*

CHAPITRE I

*SYNTHESE ET RAPPELS BIBIOGRAPHE  
SUE L'EXTRACTION*

## CHAPITRE II

*L'EXTRACTION DU CUIVRE(II) EN  
MILIEU AQUEUX PERCHLORATE A  
DIFFERENTES FORCE IONIQUE*

*LISTE DES FIGURES ET DES  
TABLEAUX*

Nous nous sommes intéressés dans ce travail à l'extraction du cuivre(II) en milieu perchlorate par D2EHPA dans le solvant MIBK.

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

- ❑ **Concentration en acide di-(2-ethylhexyl) phosphorique** : l'efficacité de l'extraction augmente avec la concentration de D2EHPA.
- ❑ **Effet de la force ionique** : l'efficacité de l'extraction augmente avec la force ionique de milieu aqueux.
- ❑ **L'effet de la polarité de solvant** : le MIBK est un diluant actif c'est-à-dire la polarité de ce solvant est peut être influent sur l'extraction du Cu(II), alors il y'a une possibilité de création d'un nouvel équilibre où les molécules de solvant participent aussi à la coordination du complexe organométallique. Ceci est probablement dû à la solubilité du MIBK dans la phase aqueuse.

Dans cette raison on a proposé deux types de complexe  $\overline{\text{CuL}_2(\text{MIBK})\text{ClO}_4}$  ou  $\overline{\text{CuL}_2\text{ClO}_4}$  ou bien la formation des deux complexes avec des pourcentages bien précis.

- [1]: S.A. El Habiri. Mémoire master, université Abou-bakr-Belkaid, Tlemcen-Alger, 2014.
- [2]: M.A. Buch .Thèse doctorat, univervité Pierre et Marie Curie, Paris-France, 2001.
- [3]: Dr.B. Guezzar. Thèse doctorat, université Abou-bakr-Belkaid, Tlemcen-Alger, 40 , 2014.
- [4]: S. Azzoug, O. Arous, H. Kerdjoudj. Extraction liquide-liquide et transport facilite du plomb (II) et du cadmium (II) par le tribytyl-phosphateet le tris-ethyl-hexyl phosphate, journal de la société algérienne de chimie ,20 (2) ,73-82, 2010.
- [5]: Treybalre .Liquide extraction. 2<sup>nd</sup> ed, New York ,mc graw-hill,1963.
- [6]: Cusackrw. Solver waste water problems with liquid- liquid extraction, chemical engineering programme ,56-63, April1996.
- [7]: Cusackrw, Glatz dj .Apply liquid-liquid extraction to today's problems, chemical engineering, 94-103, July1996.
- [8]: Aires Barrosmr, Carbal jms. Liquid-liquid extraction, recovery process for biological Materials, ed john wiley & sons, 223-246, 1993.
- [9]: Kirscht and Maurer . G. Distribution of citric, acetic and oxalic acid between water and organic solutions of tri-n-octylamine fluid phase equilibria, 142 ,235-266,1998.
- [10]: Sabolovae, S.Schlosser , J .Martak. Liquid-liquid equilibria of butyric acid in Water + solvent systems with trioctylamine as extractant, journal chemical engineering data, 46: 735-745, 2001.
- [11]: Dong HH, Yeon KH, Won HH .Séparation characteristics of lactic acid in reactive extraction and stripping, korean journal of chemical engineering ,(17)5: 528-533,1998.
- [12]: A .Senol .Extraction equilibria of nicotinic acid using alamine 336 and conventional solvents: effect of diluent,chemical engineering journal, 83: 155-163, 2001.

- [13]: Tc.Baird MH , C.Hanson. Handbook of solvent extraction, ed, wiley- interscience, New York ,1983.
- [14]: Y. Marcus, A.S. Kertes .Ion exchange and solvent extraction of metal complexes, wiley-interscience, New York, 1969.
- [15]: J.A. Riddick, W.B. Bunger, T.K. sasano. Organic solvents, fourth ed, John Wiley and sons, New York, 1986.
- [16]: Y. Marcus. The properties of solvents, John Wiley and Sons. Shichester, 1998.
- [17]: J.F. Flagg. Chemical processing of reactor fuels, ed, academic press, New York, 1963.
- [18]: G.S. Laddha, T.E. Degaleasant. Tranport phenomena in liquide extraction, ed, Mc Graw-hil, New Delhi, 1976.
- [19]: G.M.Ritcey and A.W.Ashbook. Solvent extraction-principales applications to process metallurgy,part I,19-97,1984.
- [20]: D.Dyrssen. Acta chemica scandinavica, 11 ,1771-1786,1957.
- [21]: T.Sato, K.Sato, M.Ito .Processing of intrenational solvent extraction conference, 1,665-670,1996.
- [22]: B. Tremillon. Electrochimie analytique et réactions en solution, réactions de transfert de phase et séparations par extraction, ed, masson, tome 1, 139-195, 1993.
- [23]: J.R.Ferraro, D.F.Peppard. Nuclear science energy, 16-389,1963.
- [24]: J. Rydberg, M. Cox, C. Musikas, G.R. Choppin, Marcel Dekker. Solvent extraction principe and practice, ed 2,New york, 2004.
- [25]: N.Irving, D.N. edincton. Journal inorganic and nuclear chemistry,15, 158-170,1960.

- [26]: H.Yamada, M.Tanaka. Journal inorganic and nuclear chemistry, 38, 1501-1504, 1976.
- [27]: T. Ishihara et K. Owada. Journal nuclear science and technology, 3(2), 67-71,1966.
- [28]: A. Azzouz, M. Attou, L. Seridi et A. Berrak. ed, OPU- Alger, 1-7,1984.
- [29]: W. W. Schulz, J. D. Navratil. ed, crc press, Florida, USA, volume1, 3, 1984.
- [30]: C. Lorrain.Techniques de l'ingénieur, ed, j33, 2755, 1983.
- [31]: J. Wiley & Sons. New York, 631,1983.
- [32]: Y.R. Rao, S. Acharya. Hydromtallurgy ,32(1) : 129-135, 1993.
- [33]: D.C. Stewart, H.W. Grandall. Journal american chemical society, 73, 1379-1388, 1950.
- [34]: H. E. Baumgarten, R.A.Setterquist. Journal american chemical society, 79 ,1957.
- [35]: C. E. Higgins, W. H. Baldwin. Journal inorganic and nuclear chemical ,30 (9), 3230, 1965.
- [36]: R. Muller. Tableau- périodique, fr/élément-cuivre, physique ,2016-2012.
- [37]: I. Ait khaldoun. Mémoire magister, université M. Mammeri, Tizi Ouzou-Alger, 6-12, 2011.
- [38]: P. caterino, N. Thorel. Ingénierie techno-pédagogique, travaux pratiques de cristallographie 3 : structure cubique à face centrée du cuivre.Unisciel.fr,2014.
- [39]: M. Shahab ,G. Shariati. Optimization of cloud point extraction of copper with neocuproine from aqueous solutions using aguchi fractional factorial design, journal of analytical chemistry, vol 69, issue 3, 248-254 march 2014.

- [40]: D.E.D. Kadem. Thèse doctorat El-hadjar – Annaba – est algérien,10 ,2005.
- [41]: F. Ghebghoub. Thèse doctorat, université Mohamed Khider Biskra -Algérie, 64 ,2012.
- [42]: H. Ghouzi. Thèse doctorat Tlemcen-Algérie, 7-8,2014.
- [43]: H. Khelfaoui, H. Chaffai, Hani, A, R. Laouar. Synthèse revue des sciences et de technologie 25,71- 81, 2012.
- [44]: F. Touri, Mémoire de magister, université Ferhat Abbas, Sétif- Algérie,17-19,2012.
- [45]: H. Hakim, Mémoire de master, université Abou Bekr Belkaid, Tlemcen-Algérie,6-7, 2014.
- [46]: Kerry K. Karukstis, Daniel A. Savin, Christine T. Loftus, Noel D.D'Angelo. Spectroscopic studies of the interaction of methyl orange with cationic alkyltrimethylammonium bromide surfactants journal of colloid and interface science vol 203, issue 1,157–163,1998.
- [47]: R. Bhushan, S.P.Srivastava, R.S. Chauhan. Anal. Lett, 18, A12, 1549-1553, 1985.
- [48]: S. Ryszard, M. Grazyna, R. Danuta. Chem. Anal, warsaw, 27(2), 89-95, 1982, c.a. 43998 t, 99, 1983.
- [49]: G.M. Ricey, A.W. Ashbrook. Solvent extraction, vol 1.ed. Elsevier scientific publishing company, amesterdam, netherlands, 90,1984.
- [50]: G.M. Ricey, A.W. Ashbrook. Solvent extraction, vol 2. ed. Elsevier scientific publishing company, amesterdam, netherlands, 167, 1979.
- [51]: C. Testa, L. Staccioli. Analyst, London, 97 -1156, 527-532, 1972, c.a. 98438 m, 77-15, 1972.

- [52]: L. Teh C, M.H.I. Baird, C. Hanson. Handbook of solvent extraction, ed, John Wiley et son, inc, New York, U.S.A, 633-771,1983.
- [53]: F.J. Hurst, D.J. Crouse. Hydrometallurgy, 13, 15-32, 1984.
- [54]: F.J. Hurst, D.J. Crouse. J.D. Navratil. W.W.Schulz. ed. Actinide recovery from wast and low grade sources, harwood academic press, New York, 201-224, 1982.
- [55]: C.F. Baes Jr. Journal inorganic and nuclear chemical, 24, 707-720, 1962.
- [56]: L.E. Smythe, T.L. Whateley, R.L. Werner. Journal inorganic and nuclear chemical, 30, 1553-1561, 1968.
- [57]: I. Komasaawa, T. Otake. Industriel engineering chemical Fundamental, 22, 367-371, 1983.
- [58]: G.M. Ritcey, G.H. Lucas. Proceeding of international solvent extraction conference, London,3, 2437-2481, 1974.
- [59]: A.E. Lemire, A.F. Janzen, K. Marat. Inorganica chimica acta, 110, 237-241, 1985.
- [60]: C.F. Baes Jr. Journal inorganic and nuclear chemical , 24, 707-720, 1962.
- [61]: J.H. Forsberg, Y. Markus, T. Moeller. Gmelin handbook of inorganic chemistry, vol. d6, ed. springer-verlag, berlin, heidelberg, germany, 88, 1983.
- [62]: A.S. Skripchenko, V.S. Soldatov, Vestsi Akad. Navuk BSSR, SER. Khim. Navuk, 3, 20- 23, 1985, C.A. 43644 a, 103(3), 1985.
- [63]: Y. Hirashima, J. Shiokawa. Proceeding of the 15<sup>th</sup> rare earth research conf, 1, 164-172, 1976, inis atomindex, 362127, 9 (6), 1978.
- [64]: M. Morters, H.J. Bart, journal chemical engineering. data, 1, 82-85, 2000.

- [65]: S.G. Xin, C.A. Yu, S.S. Xiu, Y.Y. Hui, Y.Y. Zhao. Solvent extraction and Ion exchange, 3, 517-531, 2000.
- [66]: S. Djebabra, D. Barkat. Extraction of copper (II) with di(2-ethylhexyl) phosphoric acid from perchlorate medium, 2230-7532, 2015.
- [67]: S. Djebabra. Thèse doctorat, université Mohamed Khider, Biskra-Algérie, 2017.
- [68]: A. Bara. Mémoire de magister, université Mohamed Khider, Biskra-Algérie, 2011.
- [69]: T. Wang, Y. Nagaosa. Acta solvent extraction and ion exchange, 2, 273-290, 2003.
- [70]: F. Ghebghoub, D. Barkat. The effect of diluents on extraction of copper(II) with di(2-ethylhexyl) phosphoric Acid, journal of coordination chemistry, 9, 1449-1456, 2009.
- [71]: D. Barkat. Thèse doctorat d'état, U.S.T.M.B, Oran -Algérie, 2001.
- [72]: A. Bara. Thèse de doctorat, université Mohamed Khider, Biskra- Algérie, 2017.
- [73]: F. Adjel. Thèse doctorat, université Mohamed Khider, Biskra- Algérie, 2014.

## العنوان: نزع النحاس الثنائي في الوسط البيركلورات باستخدام مذيب مستقطب.

### ملخص

لقد قمنا في هذا العمل باستخلاص النحاس (II) بطريقة سائل-سائل من الوسط البيركلورات باستخدام حمض ثنائي 2 -  
اينيل هيكسيل فوسفوريك (D2EHPA)

المركب المستخلص في مثيل ازوبيثيل كيتون من صنف  $CuL_2$

استخراج النحاس الثنائي يعتمد على القوة الأيونية للوسط المائي حيث تزداد عملية استخراج النحاس الثنائي بزيادة القوة الأيونية للوسط البيركلورات.

ويكون في هذه الحالة المعقد المقترح كمايلي:  $\overline{CuL_2(ClO_4)}$

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

***TITRE: Elimination du cuivre(II) en milieu aqueux perchlorate par utilisation d'un solvant polaire***

**RESUME**

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

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

Le complexe organométallique extrait dans la phase organique sont du type **CuL<sub>2</sub>** dans le méthylisobutylcétone a force ionique unitaire.

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

Et dans ce cas le complexe organométallique proposé est :  $\overline{CuL_2(ClO_4)}$ .

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

**TITLE : Elimination of copper (II) in aqueous medium perchlorate using a polar solvent.**

**ABSTRACT**

In the present work, the extraction of copper(II) from perchlorate media with di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid (D2EHPA) in the methyl isobutyl ketone solvents (diluent) has been carried out at

25 °C.

The stoichiometry of the extracted species in the organic phase has been found to be

$\text{CuL}_2$  in methyl isobutyl ketone with unit ionic strength.

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

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

And in this case, the proposed organometallic complex is :  $\overline{\text{CuL}_2(\text{ClO}_4)}$ .

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