NOTE

COMPORTEMENT ACIDO-BASIQUE DU D2EHPA DANS UN SYSTÈME À DEUX PHASES ET EXTRACTION DU CUIVRE(II)

Fatima Ghebghoub *, Djamel Barkat

Faculté des Sciences et de la Technologie, Département de Chimie Industrielle, Université de Biskra, Biskra, BP 145, Algérie

(Reçu le 2 Janvier 2010, accepté le 27 Mai 2010)

RESUME : L'effet du diluant sur le comportement acido-basique de l'acide di(2-ethylhexyl) phosphorique (D2EHPA) dans un système à deux phases a été étudié par pH-métrie. Les valeurs des pK_A ont été calculées et suivent l'ordre croissant suivant : 1-octanol < méthylisobutylcétone < cyclohexane < toluène < dichlorométhane ~ chloroforme. La variation de la nature du diluant sur l'extraction du cuivre(II) en milieu sulfate par l'acide di(2-éthylhexyl) phosphorique a permis d'établir l'ordre d'extraction suivant : 1-octanol > cyclohexane > méthylisobuthylcétone > dichlorométhane > chloroforme ~ toluène.

Mots clés : Extraction liquide-liquide, Cuivre(II), D2EHPA, Diluant, Constante d'acidité.

ABSTRACT: The effect of the diluent on the acido-basic behavior of the di(2-ethylhexyl) phosphorique acid (D2EHPA) in a system with two phases was studied by pH-metry. The values of pK_A were calculated and follow the ascending order, according to: 1-octanol < methyl isobuthyl ketone < cyclohexane < toluene < dichloromethane ~ chloroform. The variation of the nature of diluent on the extraction of copper(II) in sulphate medium by di(2-ethylhexyl) phosphoric acid made it possible to establish the following order of extraction: 1-octanol > cyclohexane > methyl isobuthyl ketone > dichloromethane > chloroform ~ toluene.

Key words: Liquid-Liquid Extraction, Copper(II), D2EHPA, Diluents, Constant of acidity.

INTRODUCTION

L'extraction liquide-liquide permet des applications industrielles importantes, telles que la purification des solutions concentrées, la séparation, la récupération et la concentration d'éléments métalliques. Elle est d'une grande importance aussi bien pour la valorisation des éléments extraits que pour la protection de l'environnement [1,2].

Le choix des extractants à haute efficacité est une question importante. Des agents organophosphorés ont été rapportés comme bon choix. Parmi les extractants organophosphorés, l'acide di(2-ethylhexyl) phosphorique est un acide phosphorique commercialement utilisé dont la formule développée est présentée par la figure1. Il a été employé couramment dans l'extraction liquide-liquide pour la séparation et la purification des effluents liquides contenant les divers métaux [3,4].

Il est important de noter que le D2EHPA dans les solvants non polaires, peut exister sous forme d'un dimère (Figure2) noté $(HL)_2$ [5].

L'équilibre de dimérisation est décrit par la réaction suivante:

$$2\overline{HL} \underset{}{\overset{K_{dim}}{\rightleftharpoons}} \overline{(HL)_2}$$

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

* correspondant, e-mail : ghebghoub_fatima@yahoo.com

Les espèces situées en phase organique sont surlignées.

Dans les solvants polaires, tels que les alcools ou les acides organiques, les interactions des molécules du solvant et celles du D2EHPA s'opposent à l'association des molécules de ce dernier. Le D2EHPA se trouve alors sous forme de monomère [6].

Plusieurs publications traitant le comportement du D2EHPA dans un système à deux phases ont été rapportées. Les constantes d'équilibre ont été déterminées par la méthode de colorimétrie en milieu perchlorate [7,8], nitrate [9], sulfate et chlorure [10,11].

Il s'agit dans ce travail d'étudier l'effet du diluant sur le comportement acido-basique du D2EHPA dans un système à deux phases et d'étudier ensuite la variation de la nature du diluant sur l'extraction du cuivre(II).

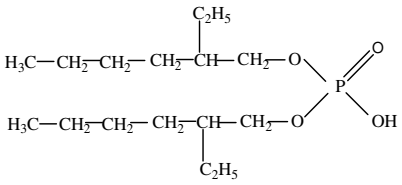

Figure 1: Formule développée du D2EHPA

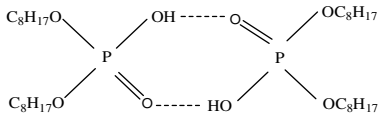

Figure 2: Structure dimérique du D2EHPA

CONDITIONS EXPERIMENTALES

1. Réactifs et solutions

L'acide di(2-éthylhexyl) phosphorique fourni par Fluka (pureté>95%) est utilisé sous sa forme commerciale. Tous les diluants organiques ont été pré-équilibrés à l'aide d'une solution aqueuse ne contenant pas le métal.

2. Procédure

a)Titrage dans un système à deux phases

Dans une cellule de verre thermorégulée à 25°C, 25 ml d'une solution aqueuse contenant 0.33 M de Na_2SO_4 sont agités avec 25 ml d'une solution de D2EHPA 0.05M dans un diluant organique. L'agitation de phases est assurée par un agitateur magnétique. Le mélange est ensuite titré par une solution aqueuse de soude (0.1 N) de même force ionique.

***b)* Extraction du cuivre(II)**

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 sont agités avec 25 ml de solvant organique. L'agitation des phases est assurée par un agitateur magnétique. La variation du pH de la phase aqueuse se fait par ajout de soude 0.1 M de même force ionique dans le système. A des intervalles de temps réguliers, définis par le temps d'équilibre de chaque 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.

RESULTATS ET DISCUSSION

1. Etude du comportement du D2EHPA dans un système à deux phases

Dans un système à deux phases, l'une aqueuse et l'autre organique, le comportement de D2EHPA(HL) est régi par les équilibres suivants:

$$\overline{\mathrm{HL}} \underset{}{\overset{K_d}{\rightleftharpoons}} \mathrm{HL} \qquad (1)$$

K_d, désigne la constante de distribution de HL d'une phase à l'autre.

$$K_d = \frac{[\overline{HL}]}{[HL]} \qquad (2)$$

$$HL \underset{}{\overset{K_a}{\rightleftharpoons}} H^+ + L^- \quad (3)$$

K_a, désigne la constante de dissociation acide dans la phase aqueuse.

$$K_a = \frac{[L^-][H^+]}{[HL]} \quad (4)$$

$$\overline{HL} \overset{K_a/K_d}{\rightleftharpoons} H^+ + L^- \quad (5)$$

$\frac{K_a}{K_d}$, désigne la constante d'acidité dans un système à deux phases.

$$\frac{K_a}{K_d} = \frac{[H^+][L^-]}{[\overline{HL}]} \quad (6)$$

Le coefficient de distribution de l'extractant est donné par la relation suivante:

$$d = \frac{[(\overline{HL})]}{[L^-]} \quad (7)$$

D'où: $\log d = \log \frac{K_d}{K_a} - pH$ (8)

Si d =1, $pH = pK_A = \log \frac{K_d}{K_a}$ (9)

La valeur de $pK_A = Log \frac{K_d}{K_a}$ découle d'une simple lecture du pH sur la courbe de titrage.

Les courbes de titrage pH = f (V_{OH^-}) (figure 3) présentent une seule vague d'acidité qui correspond à la neutralisation de D2EHPA.

Les valeurs de $pK_A = \log \frac{K_d}{K_a}$ dans différents systèmes sont résumées dans le tableau 1.

Tableau 1: Valeurs de pK_A dans différents systèmes:

Phase aqueuse	**Diluant**	$pK_A = \log \frac{K_d}{K_a}$	**Source**
Milieu sulfate	chloroforme	6,13	ce travail
	dichlorométhane	6,09	
	toluène	5,95	
	cyclohexane	5,51	
	Méthylisobutylcétone(MIBK)	5,34	
	1-octanol	4,37	
Milieu perchlorate	chloroforme	6.12	[7]
	toluène	5.28	

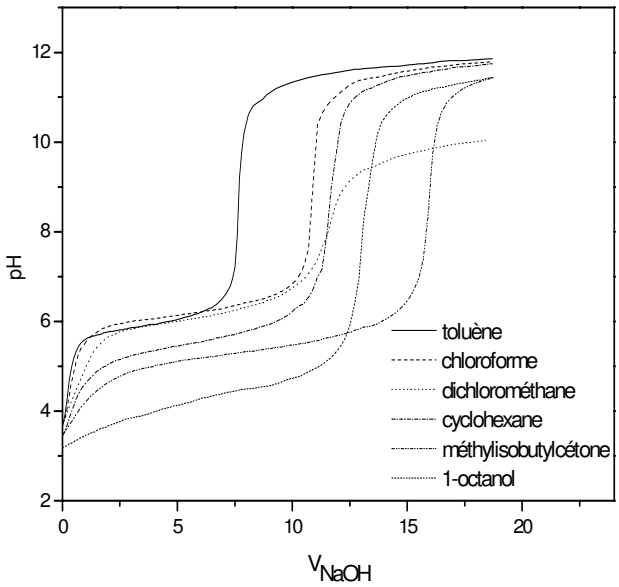

Figure 3: Titrage acido-basique de D2EHPA 0.05M dans un système à deux phases

On remarque que les valeurs de pK_A calculées dans ce travail dans le milieu sulfate sont compatibles avec celles déterminées antérieurement dans le milieu perchlorate [7].

L'étude du comportement acido-basique du D2EHPA dans les systèmes: [chloroforme, dichlorométhane, toluène, cyclohexane, méthylisobutylcétone et 1-octanol]–[eau(Na_2SO_4)] a montré que la valeur de pK_A suit l'ordre croissant suivant:

1-octanol<méthylisobutylcétone< cyclohexane < toluène < dichlorométhane ~ chloroforme.

Lorsqu'on passe du chloroforme au 1-octanol, un écart entre les valeurs de pK_A égal à 1.76 est obtenu. Cet écart est probablement dû à la différence de polarité de ces diluants.

En tenant compte du phénomène de dimérisation, le 1-octanol et la MIBK qui sont des solvants polaires favorisent la forme monomérique du D2EHPA. Ceci est en faveur d'une interaction de type soluté-solvant au lieu de soluté-soluté (forme dimère) dans les solvants non polaires. La déprotonation du D2EHPA est donc plus rapide dans le cas d'un solvant polaire.

2. Effet de diluants sur l'extraction du cuivre(II) par D2EHPA

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

Sur la figure 4, on représente les variations de log D en fonction du pH lors de l'extraction du cuivre(II) par D2EHPA dans les diluants cités ci-dessus.

On remarque que l'extraction du cuivre(II) par D2EHPA dépend de la polarité du diluant et suit l'ordre décroissant suivant :

1-octanol> cyclohexane > méthylisobuthylcétone > dichlorométhane > chloroforme ~ toluène.

L'extraction du cuivre(II) est meilleure dans les solvants polaires comme dans le cas du 1-octanol et la MIBK. Ceci est probablement dû à l'existence uniquement de la forme monomère du D2EHPA dans ces deux diluants.

Dans le cas des autres solvants non polaires, l'extraction du cuivre(II) est faible. Ceci peut être expliquer par l'existence des interactions entre les molécules du D2EHPA qui favorisent la formation des dimères dans ces solvants.

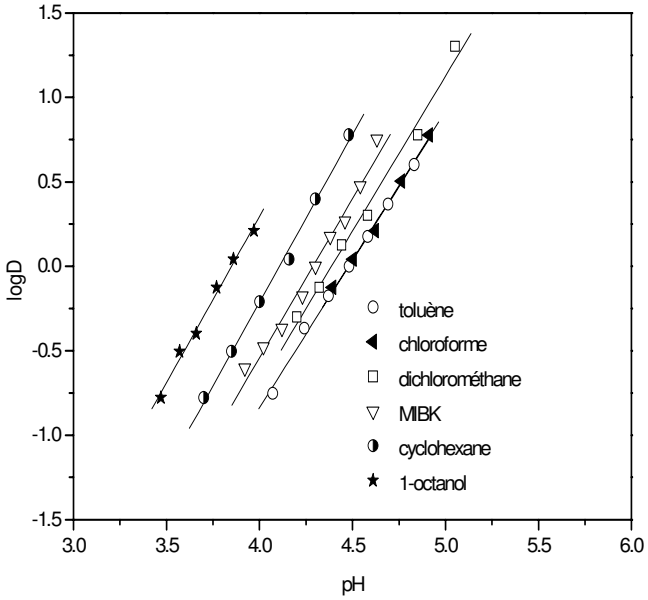

Figure 4: Effet du pH sur l'extraction du cuivre(II) par D2EHPA dans différents solvants; [D2EHPA]=0.02 M.

En comparant le cyclohexane aux autres solvants non polaires, l'extraction du cuivre(II) se trouve nettement améliorer. Ceci s'explique par l'entraînement des molécules d'eau qui accompagnent le complexe extrait dans la phase organique est moins important dans le cyclohexane.

Ce résultat est en accord avec des travaux déjà publiés, lors de l'extraction du cuivre(II) par le D2EHPA et la salicylidèneaniline [3,12].

CONCLUSION

Les valeurs des pK_A du D2EHPA dans un système à deux phases ont été calculées et suivent l'ordre croissant suivant:

1-octanol< méthylisobutylcétone<cyclohexane<toluène<dichlorométhane~ chloroforme.

L'extraction du cuivre(II) par D2EHPA est meilleure dans les solvants polaires comme le 1-octanol et la MIBK, et faible dans le cas des autres solvants non polaires.

REFERENCES

[1] D. Barkat, Z. Derriche, A. Tayeb, *J. Soc. Chim. Tunisie*, **1998,** *4*, 100.
[2] D. Barkat and M. Kameche, *Phys.Chem. Liq.*, **2007**, *45*, 289.
[3] F. Ghebghoub, D.Barkat, *J. Coord. Chem.*, **2009**, *62*, 129.
[4] I. Van de Voorde, L. Pinoy, E. Courtijn, F. Verpoort, *Hydrometallurg.*, **2005**, *78*, 92.
[5] S.G. Xin, C.A. Yu, S.S. Xiu, Y.Y. Hui, Y.Y. Zhao, *Solvent Extr. Ion Exch.*, **2000**, *3*, 517.
[6] M.A.Didi, A.Elias, L.Meddour, M.Attou. A.Azzouz, Science et technologie des agents extractants organophosphorés, pp. 35-55, Office des Publication Universités, Alger, **2004**.
[7] V.S.Ulyanov, R.A.Svidirova, *Radoikhimiya.*, **1963**, *5,* 419.
[8] T.Wang, Y.Nagaosa, *Analytical Science*, **2001**, *17*, 401.
[9] I.Komasawa, T.Otaka, Y.Higaki, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1981**, *43*, 12.
[10] R.K.Biswas, R.A.Banu, M.N.Islam, *Hydrometallurgiy*, **2003**, ***69***, 157.
[11] R.K.Biswas, M.A.Habib, M.N.Islam, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2000**, *38*, 155.
[12] Y. Boukraa, D. Barkat, T. Benabdellah, A. Tayeb, M. Kameche, *Phys. Chem. Liq.*, **2006,** *44*, 693.