

EXTRACTION DU COUPLE Zn-Cd PAR LE MÉLANGE DU 1-PHÉNYL-3-MÉTHYL-4-BENZOYLPYRAZOL-5-ONE ET DE MÉTHYLISOBUTYLCÉTONE DANS LE TOLUÈNE

D. BARKAT*, A. TAYEB**, Z. DERRICHE*

* *Institut de chimie industrielle, Université des sciences et de la technologie d'Oran
B.P. 1505, El M'naouer Oran, Algérie.*

** *Laboratoire de chimie des matériaux, Université d'Oran Es Sénia
B.P. 1524, El M'naouer Oran, Algérie.*

(Soumis en octobre 1997, accepté en avril 1998)

RESUME :

L'extraction du couple Zn^{2+} - Cd^{2+} en milieu sulfate par le mélange du 1-phenyl-3-methyl-4-benzoylpyrazol-5-one (HPMBP) et de méthylisobutylcétone (MIBK) dans le toluène a été étudiée. L'approche théorique de la séparation du couple de métaux fait apparaître l'existence dans certaines conditions de complexes mixtes. Les résultats obtenus permettent d'affirmer qu'il n'y a pas de formation de complexes mixtes, et qu'il y a une extraction sélective des cations métalliques Zn^{2+} et Cd^{2+} suivant l'ordre $Zn > Cd$.

Mots clés : extraction, zinc, cadmium, complexe mixte, 1-phenyl-3-methyl-4-benzoylpyrazol-5-one, méthylisobutylcétone.

ABSTRACT

The extraction of the couple Zn^{2+} - Cd^{2+} from sulfate medium by mixture of 1-phenyl-3-methyl-4-benzoylpyrazol-5-one (HPMBP) and methyl isobutyl ketone (MIBK) in toluene has been studied. The theoretical approach of separation of couple metals appears in certain conditions the existence of mixed metals complexes. The results showed that mixed metals complexes have not been formed but showed a better Zn/Cd extraction selectivity.

Key words : extraction, zinc, cadmium, mixed complexes, 1-phenyl-3-methyl-4-benzoylpyrazol-5-one, methyl isobutyl ketone.

INTRODUCTION :

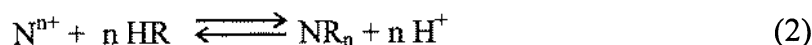
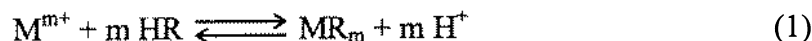
L'étude des propriétés extractantes d'un composé organique donné vis-à-vis de plusieurs métaux présente beaucoup d'intérêt puisqu'elle permet d'envisager leur séparation si l'extractant se révèle sélectif.

Le facteur de séparation α_{MN} entre deux ions métalliques M^{m+} et N^{n+} de valences respectives m et n, se définit comme suit :

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

où D_M et D_N sont des coefficients de distribution de M et N.

Considérons l'extraction de deux ions M^{m+} et N^{n+} par un extractant acide HR dans des conditions expérimentales identiques, les équations d'extraction s'écrivent :



K_M et K_N étant les constantes conditionnelles d'extraction de M (équilibre (1)) et N (équilibre (2)) :

$$K_M = \frac{[MR_m] a_H^m}{[M^{m+}] [HR]^m} \frac{\gamma_{MR_m}}{\gamma_M \gamma_{HR}^m} ; K_N = \frac{[NR_n] a_H^n}{[N^{n+}] [HR]^n} \frac{\gamma_{NR_n}}{\gamma_N \gamma_{HR}^n} \quad (3)$$

où :

- a_H représente l'activité de l'ion H^+
- $[MR_m]$ et $[HR_m]$ les concentrations du complexe et de l'extractant en phase organique
- $[M^{m+}]$ la concentration de l'ion en phase aqueuse
- m la valence du métal M
- γ_{MR_m} , γ_{HR} et γ_M les coefficients d'activité respectifs du complexe, de l'extractant et de l'ion M^{m+}

Posons :

$$K'_M = \frac{K_M \gamma_M}{\gamma_{MR_m}} \quad (4)$$

$$D_M = \frac{[MR_m]}{[M^{m+}]} = K'_M \frac{[HR]^m \gamma_{HR}^m}{a_H^m} \quad (5)$$

$$\log D_M = \log K'_M + m \text{pH} + m \log ([HR] \gamma_{HR}) \quad (6)$$

$$\log K'_M = \log D_M - m \text{pH} - m \log ([HR] \gamma_{HR}) \quad (7)$$

De la même manière on montre que $\log D_N$ s'écrit :

$$\log D_N = \log K'_N + n \text{pH} + n \log ([HR] \gamma_{HR}) \quad (8)$$

Le facteur de séparation de ces métaux extraits à partir d'une même solution aqueuse, s'écrit :

$$\log \alpha_{MN} = \log \frac{D_M}{D_N} = \log D_M - \log D_N \quad (9)$$

(Nous supposons par la suite que $D_M > D_N$)

$$\log \alpha_{MN} = \log \frac{K'_M}{K'_N} + (m - n) \log ([HR] \gamma_{HR}) + (m - n) \text{pH} \quad (10)$$

- Si $m = n$, α_{MN} est indépendant du pH et de $[HR] \gamma_{HR}$
- Si $m > n$, α_{MN} croît avec le pH et $[HR] \gamma_{HR}$
- Si $m < n$, α_{MN} décroît avec le pH et $[HR] \gamma_{HR}$

Cependant d'autres phénomènes susceptibles de réduire la sélection peuvent se produire, en particulier, il peut y avoir "coextraction". Dans ce qui suit nous parlerons d'extraction "simultanée" de plusieurs métaux quand les métaux seront présents simultanément en phase aqueuse dans les conditions initiales de l'extraction, le terme "coextraction" étant réservé à une extraction simultanée de métaux ou l'un des complexes extraits est un complexe mixte.

Il a été observé la formation des complexes mixtes $CoNiR_4, (HR)_4$ [1]; $ZnNaR_3, (HR)_5$; $CdNaR_3, (HR)_7$ [2] lors de la coextraction de Co et Ni, d'une part, Zn (ou Cd) et Na sodium du sel de fonds d'autre part, par l'acide caprique HR dans le benzène. Nous observons aussi des coextractions de métaux dues à l'extraction de complexes mixtes binucléaires parallèlement à celle de complexes mononucléaires : c'est le cas des complexes mixtes $UO_2NO_3TcO_3.nCMPO$ ($n=2$ et/ou 3), extraits par octyl (phenyl) -N, N-diisobutylcarbamoylmethylphosphine oxide (CMPO), en même temps que les complexes mononucléaires $UO_2(NO_3)_2.2CMPO$ et $TcO_4(NO_3)_2.2CMPO$ [3].

Dans ce travail nous étudions la sélectivité d'extraction du 1-phenyl-3-methyl-4-benzoylpyrazol-5-one (HPMBP) associée avec l'extractant méthylisobutylcétone (MIBK) utilisée comme agent synergique vis-à-vis d'ions divalents Zn^{2+} et Cd^{2+} . Des travaux antérieurs ont montré qu'il existe une extraction sélective entre Zn et Co lors de l'extraction par HPMBP [4]. De même une sélectivité d'extraction entre Zn et Cd a été mise en évidence pour le 1,10 - bis (1- phenyl -3- methyl -5- hydroxy-4-pyrazolyl)-1,10-decanedione [5].

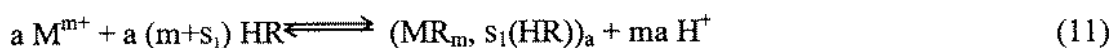
TRAITEMENT THEORIQUE DE LA COEXTRACTION PAR DES EXTRACTANTS ACIDES :

Une étude approfondie sur ce sujet a été réalisée par A. I. KHOLKIN et ses collaborateurs [6]; nous en présentons quelques extraits qui se rapportent plus directement aux cas traités.

Extraction de complexes monométalliques et d'un complexe mixte :

Considérons l'extraction des ions métalliques M^{m+} et N^{n+} par l'extractant acide HR, et que les ions M^{m+} et N^{n+} sont extraits sous les trois formes : $(MR_m, s_1(HR))_a$, $(NR_n, s_2(HR))_b$ et $(M_xN_yR_{xm+yn}, s(HR))$.

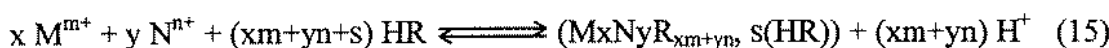
Le système est décrit par les équations suivantes :



$$K_M = \frac{[(MR_m, S_1(HR))_a] a_H^{-a} \gamma_{(MR_m, S_1(HR))_a}}{[M^{m+}]^a [HR]^{a(m+s_1)} (\gamma_M)^a (\gamma_{HR})^{a(m+s_1)}} \quad (12)$$



$$K_N = \frac{[(NR_n, S_2(HR))_b] a_H^{-b} \gamma_{(NR_n, S_2(HR))_b}}{[N^{n+}]^b [HR]^{b(n+s_2)} (\gamma_N)^b (\gamma_{HR})^{b(n+s_2)}} \quad (14)$$



$$K_{mix} = \frac{[M_x N_y R_{xm+yn}, s(HR)] a_H^{-(xm+yn)} \gamma_{mix}}{[M^{m+}]^x [N^{n+}]^y [HR]^{(xm+yn+s)} \gamma_M^x \gamma_N^y \gamma_{HR}^{(xm+yn+s)}} \quad (16)$$

K_{mix} et γ_{mix} , constantes d'extraction et coefficient d'activité du complexe mixte.

On suppose que $[HR] \gamma_{HR} = [HR]_i \gamma_{HRi}$, les coefficients de distribution s'écrivent :

$$D_M = \frac{a K'_M [M^{m+}]^{a-1} [HR]^{a(m+s_1)} (\gamma_{HR})^{a(m+s_1)}}{a_H^m} + \frac{x K'_{mix} [M^{m+}]^{x-1} [N^{n+}]^y [HR]^{(xm+yn+s)} (\gamma_{HR})^{(xm+yn+s)}}{a_H^{(xm+yn)}} \quad (17)$$

$$D_M = (D_M)_M + (D_M)_{mix}$$

De la même façon :

$$D_N = (D_N)_N + (D_N)_{mix}$$

avec :

$$K'_M = K_M \frac{\gamma_M^a}{\gamma_{(MR_m)}} ; \quad K'_N = K_N \frac{\gamma_N^b}{\gamma_{(NR_n)}} ; \quad K'_{mix} = K_{mix} \frac{\gamma_M^x \gamma_N^y}{\gamma_{mix}}$$

L'analyse des expressions de D_M et D_N nous permet de tirer la conclusion suivante :

Lorsque $x = y$ et $[M^{m+}]_i \sim [N^{n+}]_i$, et si $[MR_m] > [NR_n]$, alors la formation de complexe mixte a une plus grande influence sur l'extraction de N que sur celle de M.

En effet, posons $x = y = z$ et définissons :

$$D'_{mix} = \frac{z K_{mix} [M^{m+}]^{z-1} [N^{n+}]^{z-1} ([HR] \gamma_{HR})^{z(m+n)+s}}{a_H^{z(m+n)}} \quad (18)$$

Il vient alors :

$$(D_M)_{mix} = [N^{n+}] D'_{mix} \quad \text{et} \quad (D_N)_{mix} = [M^{m+}] D'_{mix}$$

Puisque $[N^{n+}] > [M^{m+}]$, $(D_M)_{mix} > (D_N)_{mix}$ et l'effet de $(D_N)_{mix}$ sur $\log D_N$ est d'autant plus grand que

$(D_N)_{mix}$ est plus petit.

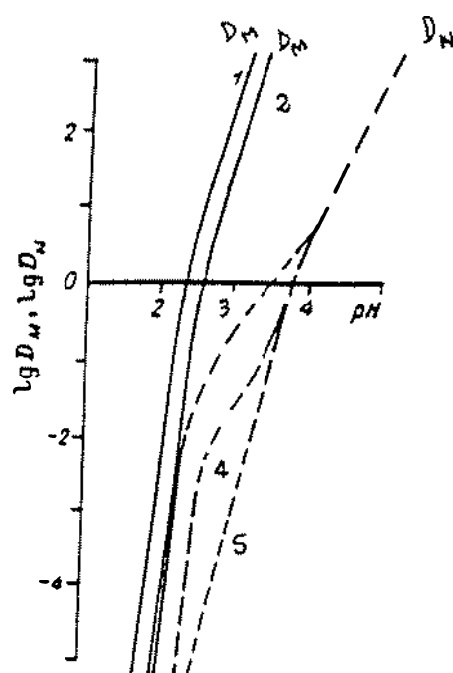


Figure 1 : Courbes théoriques correspondant à l'extraction des complexes sous les trois formes: $(MR_m, s_1(HR)_a)$, $(NR_n, s_2(HR)_b)$, et $(M_xN_yR_{x+m+y}, s(HR))$ en phase organique.

$m = 3; n = 2; a = 3; b = 2; x = 3; y = 1$

$\log K_M = -19; \log K_N = -14; \log K_{mix} = -24; [HR] \gamma_{HR} = 1$

courbe 1: $(D_M) : [M^{2+}]_i = 0,1M; [N^{2+}]_i = 0,05 M$

courbe 2: $(D_M) : [M^{2+}]_i = 0,01M; [N^{2+}]_i = 0,05 M$

courbe 3: $(D_N) : [M^{2+}]_i = 0,1M; [N^{2+}]_i = 0,05 M$

courbe 4: $(D_N) : [M^{2+}]_i = 0,01M; [N^{2+}]_i = 0,05 M$

courbe 5: $(D_N) : [M^{2+}]_i = 0,0 M; [N^{2+}]_i = 0,05 M$

Par conséquent pour mettre en évidence la formation du complexe mixte dans le cas où les concentrations initiales des deux métaux sont voisines, il faut surtout considérer le comportement du métal le moins extractible (figure 1).

CONDITIONS EXPERIMENTALES :

Réactifs et solutions :

HPMBP a été préparé selon la méthode de JENSEN [7]. MIBK est fourni par Prolabo (pureté 99.5 %). Les solutions organiques sont prééquilibrées avec des solutions aqueuses ne contenant pas le métal. La force ionique du milieu aqueux est égale à une unité ($[Na_2SO_4] = 0,33 M$). Les concentrations initiales du sulfate de zinc et du sulfate de cadmium sont respectivement $7,65 \cdot 10^{-4} M$ et $4,45 \cdot 10^{-4} M$ (50 ppm).

Extraction et procédure analytique :

Dans une cellule thermorégulée à $25^\circ C$, 40 ml de phase aqueuse contenant le métal sont agités ensemble avec 40 ml de solvant organique. L'agitation des phases est assurée par un agitateur

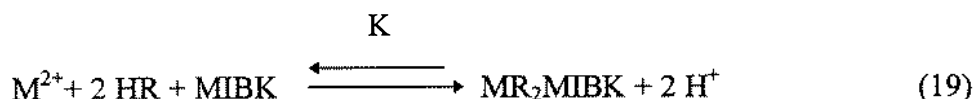
magnétique. Les pH sont mesurés à 0.02 unité près, par conversion en pH, des potentiels mesurés par une électrode de verre combinée, étalonnée suivant la méthode de Gran [8,9]. La variation du pH de la phase aqueuse se fait par ajout de soude de même force ionique dans le système. A des intervalles de temps réguliers, définis par le temps d'équilibre de chaque système (30 minutes l'équilibre d'extraction étant largement atteint), on fait des prélèvements de 0.5 ml dans chacune des phases pour le dosage et la détermination du coefficient de distribution du métal au pH considéré. Pour le dosage des métaux, nous avons utilisé la spectroscopie d'absorption atomique (spectrophotomètre Perkin-Elmer 2380). Le dosage des phases organiques est réalisé après dilution des prélèvements avec une solution aqueuse d'acide sulfurique diluée.

RESULTATS EXPERIMENTAUX :

Notre étude a d'abord porté sur l'extraction de chacun des cations Zn^{2+} et Cd^{2+} , initialement seuls en phase aqueuse, par l'extractant HPMBP seule, et par HPMBP associée avec MIBK. Puis sur l'extraction simultanée du couple de cations $Zn^{2+} - Cd^{2+}$ par les mêmes extractants, dans les mêmes conditions.

La figure 2 nous donne les variations du pourcentage d'extraction de Zn^{2+} et Cd^{2+} en fonction du pH, lors de l'extraction par HPMBP seule et HPMBP associée avec MIBK.

Le processus d'extraction synergique est décrit par l'équilibre suivant :



K étant la constante d'équilibre de l'extraction synergique. Les constantes des équilibres d'extraction synergique du zinc et de cadmium sont données dans le tableau I.

Les valeurs $\log K_{Zn} = -6.16$ et $\log K_{Cd} = -9.01$ déterminées dans ce travail sont compatibles avec des valeurs antérieurement déterminées [10], pour des systèmes faisant intervenir le même processus.

L'étude du couple $Zn^{2+} - Cd^{2+}$ a été faite avec HPMBP associée à MIBK utilisé comme agent synergique, car une exaltation de l'extraction est observée pour chaque ion à partir de 1M en MIBK (figure 2). Ainsi en présence de l'agent synergique un écart :

$$\Delta_2 \log D = \log D_{Zn} - \log D_{Cd} = 2.7$$

supérieur à

$$\Delta_1 \log D = \log D_{Zn} - \log D_{Cd} = 2.3 \quad \text{pour HPMBP seule est obtenu.}$$

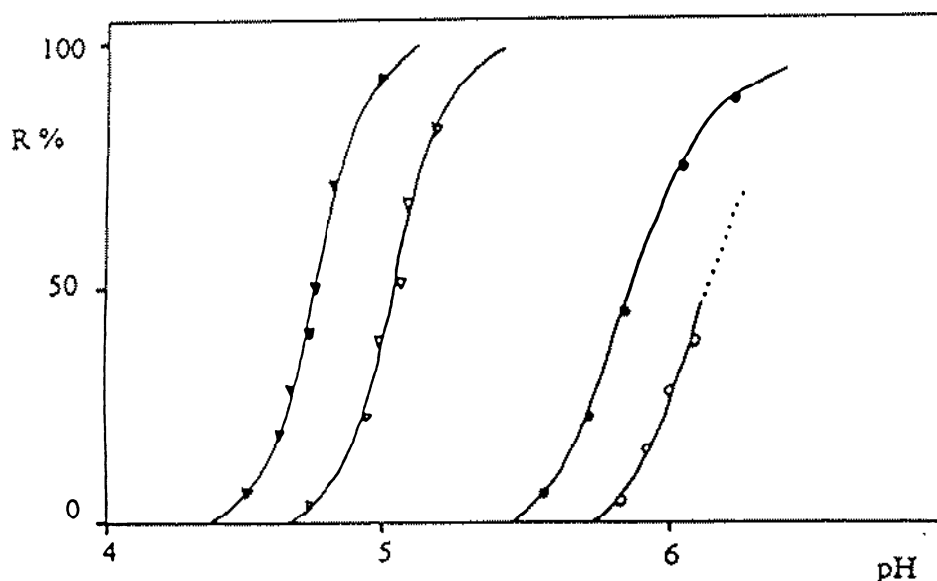


Figure 2 : Extraction du Zn²⁺ et Cd²⁺, milieu sulfate 0,33M par [HPMBP] 0,02 M +[MIBK] dans le toluène à 25°C

- · [Cd²⁺] = 4,45 10⁻⁴ M ; [MIBK] = 0 M
- · [Cd²⁺] = 4,45 10⁻⁴ M ; [MIBK] = 1 M
- △ · [Zn²⁺] = 7,65 10⁻⁴ M ; [MIBK] = 0 M
- ▲ · [Zn²⁺] = 7,65 10⁻⁴ M ; [MIBK] = 1 M

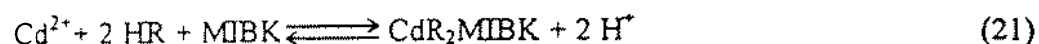
Tableau 1 : Valeurs des constantes d'extraction synergiques des métaux (log K ± ~ 0.1)

Equilibres	Zinc	Cadmium
$M^{2+} + 2HR \rightleftharpoons MR_2 + 2H^+$	- 6.16 - 6.20 [10]	- 9.01 - 9.50 [10]
$M^{2+} + 2HR + MIBK \rightleftharpoons MR_2 MIBK + 2H^+$	- 5.89	- 8.56

Les constantes des équilibres d'extraction synergique calculées expliquent l'écart observé en présence de l'agent synergique MIBK, et qui est en faveur d'une extraction sélective.

Sur la figure 3, sont représentées les courbes log D = f(pH) de l'extraction de Zn seul, de Cd seul, de Zn et Cd ensemble dans une même solution. Différentes concentrations de chaque métal ont été testées.

Nous remarquons une certaine similitude entre les courbes d'extraction du zinc, lorsqu'il est extrait seul en solution, ou lorsqu'il est extrait accompagné du cadmium. Toutes ces courbes sont des droites de pente 2 conformément aux équilibres suivants :



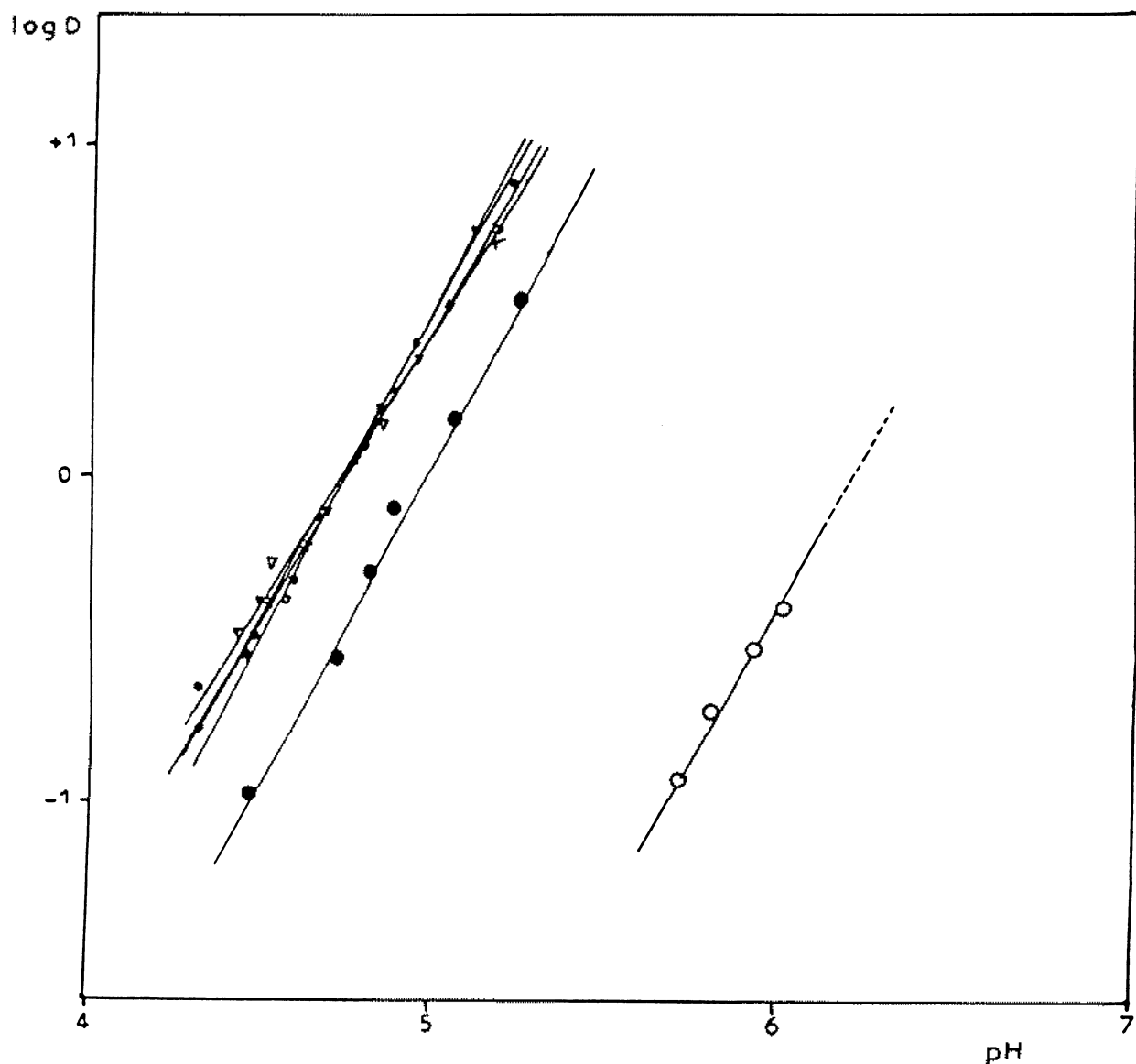


Figure 3 : Extraction du Zn^{2+} et Cd^{2+} , milieu sulfate 0,33M par [HPMBP] 0,02 M +[MIBK] dans le toluène à 25°C

○	$[Cd^{2+}] = 4,45 \cdot 10^{-4} M$;	$[Zn^{2+}] = 0 M$;	$[MIBK] = 0 M$
●	$[Zn^{2+}] = 7,65 \cdot 10^{-4} M$;	$[Cd^{2+}] = 0 M$;	$[MIBK] = 0 M$
□	$[Zn^{2+}] = 7,65 \cdot 10^{-4} M$;	$[Cd^{2+}] = 0 M$;	$[MIBK] = 1 M$
◐	$[Zn^{2+}] = 3,82 \cdot 10^{-4} M$;	$[Cd^{2+}] = 2,22 \cdot 10^{-4} M$;	$[MIBK] = 1 M$
×	$[Zn^{2+}] = 5,73 \cdot 10^{-4} M$;	$[Cd^{2+}] = 1,11 \cdot 10^{-4} M$;	$[MIBK] = 1 M$
△	$[Zn^{2+}] = 1,91 \cdot 10^{-4} M$;	$[Cd^{2+}] = 3,33 \cdot 10^{-4} M$;	$[MIBK] = 1 M$

Dans le cas de la formation de complexes mononucléaires et d'un complexe mixte, et pour mettre en évidence ce dernier, il faut considérer le comportement du métal le moins extractible (figure 1).

Dans la gamme de pH allant de 4,2 à 5,2, le dosage de Cd a montré que la phase organique ne contient pas de Cd alors que sa concentration est restée inchangée dans la phase aqueuse. Donc, le comportement du cadmium n'est pas conforme à la littérature (figure 1). Il n'y a pas eu formation de complexes mixtes dans ces conditions.

CONCLUSION :

Les résultats obtenus pour l'étude de la séparation du couple Zn^{2+} - Cd^{2+} par le mélange du 1-phenyl-3-méthyl-4-benzoylpyrazol-5-one et de méthylisobutylcétone permettent d'affirmer qu'il n'y a pas de formation de complexes mixtes et qu'il y a une extraction sélective des cations métalliques Zn^{2+} et Cd^{2+} suivant l'ordre $Zn > Cd$. Le zinc peut être séparé à plus de 90% quelque soit la concentration du cadmium présent dans le mélange, dans une gamme de pH allant de 4,2 à 5,2.

REFERENCES

- [1] N.Nakasuka, T. Ito and M.Tanaka, Chem. Lett. **1973**, 553.
- [2] N.Nakasuka, Y. Mitsuoka, and M. Tanaka, J. Inorg. Nucl. Chem. **1974**, 36, 431.
- [3] M.Takeuchi, S.Tanaka, M. Yamawaki, and S.Tachimori, J.Raioanal. Nucl.Chem.**1995**,191,189.
- [4] A. Tayeb, B. Diantouba, H. H. Tsien, G. J. Goetz-Grandmont, J. P. Brunette and M. J. F. Leroy, in ISEC'86 Preprints, Dechema ed, Frankfurt am Main, **1986**, Vol. 2, P. 481.
- [5] B. A. Diantouba, I. Guiguemde, A. Tayeb, G. J. Goetz-Grandmont and J. P. Brunette, Solvent Extr. Ion Exch. **1994**, 12, 325.
- [6] A.I. Kholkin, P. Mühl, K.S. Luboshnikova, K. Gloe, L.M. Gindin and N.V. Feduk, Izv, Sib. Otdel. AN SSSR, Ser. Khim. Nauk. **1981**, 2, 23.
- [7] B.S. Jensen, Acta. Chem. Scand. **1959**, 13, 1347.
- [8] G. Gran, Acta Chim. Scand. **1950**, 41, 559.
- [9] G. Gran, Analyst. **1952**, 77, 66.
- [10] J.P. Brunette, Z. Lakkis, M. Lakkis and M. J. F. Leroy, Polyhedron. **1985**, 4 , 577.