

## II-1-CARACTERISTIQUES DE L'ACIDE DI-(2-ETHYLHEXYL) PHOSPHORIQUE

### II-1-1-Propriétés physiques et chimiques

L'acide di-(2-ethylhexyl) phosphorique, est un liquide visqueux, transparent et incolore, d'autres propriétés physico-chimiques du D2EHPA sont résumées dans le tableau 6 [23, 51, 80].

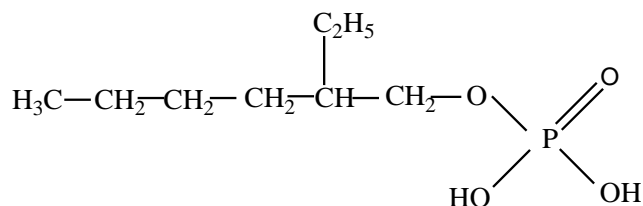
**Tableau 6:** Propriétés physico-chimiques du D2EHPA.

Caractéristiques	Valeurs
masse molaire (g/mole)	322.4 9
masse volumique (g/ml) à 25° C	0.976-0.977
pKa (Ka: constante d'acidité) dans l'eau	1.72
viscosité dynamique (poise) à 20° C	0.56
Température d'ébullition (°C) à 0.015 torr	155
Solubilité du D <sub>2</sub> EHPA dans l'eau (% mas.) à 20° C	0.01
Solubilité de l'eau dans le D <sub>2</sub> EHPA (% mas.) à 20° C	2.4
Polarisabilité (cm <sup>3</sup> )	34.88 ± 0.5 10 <sup>-24</sup>
Indice de réfraction $n_D^{20}$	1,442
Tension de surface (dyne.cm <sup>-1</sup> )	34.0 ± 3.0

Le D2EHPA est un agent très stable à des températures relativement basses ( $\cong 60^\circ\text{C}$ ). Dans ces conditions, il peut être utilisé pendant plusieurs mois dans les opérations d'extraction par solvant sans risque de décomposition. Cependant, pour des températures, relativement plus élevées (70-80° C), la décomposition devient plus rapide [23].

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) [81] (figure 7), l'alcool 2-ethylhexanol ainsi que d'autres impuretés tels le tri-alkyl phosphate, le poly et le pyrophosphate.



**Figure 7:** 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 [82], sont en quantité très faible et peuvent être négligées.

## II-1-2-Techniques d'analyse de D2EHPA

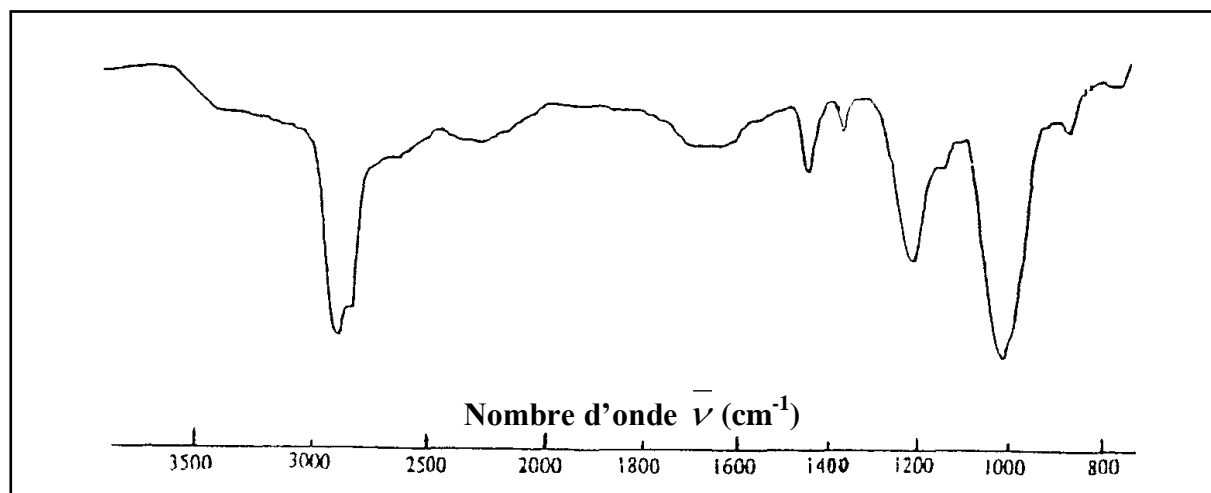
### a- Spectrophotométrie UV-visible et infrarouge

Le D2EHPA absorbe dans le domaine ultraviolet, due à la transition électronique  $n \rightarrow \pi$  de groupement P=O [73].

Le D2EHPA n'absorbe pas de rayonnements dans le domaine visible mais certains de ses complexes métalliques absorbent dans le domaine du visible; c'est le cas du complexe D2EHPA-cobalt, qui présente une bande caractéristique très intense à 627 nm [83] et le complexe D2EHPA-cuivre, qui présente une bande caractéristique à 800 nm [73].

En spectrophotométrie infrarouge, les bandes de vibration les plus caractéristiques du D2EHPA sont ceux qui correspondent aux allongements PO-H (2550-2750,  $\approx 2280 \text{ cm}^{-1}$ ), P=O ( $\approx 1225 \text{ cm}^{-1}$ ) et P-OC ( $\approx 1040 \text{ cm}^{-1}$ ) et aux déformations de la liaison PO-H ( $\approx 1680 \text{ cm}^{-1}$ ) [84-87].

Le spectre de D2EHPA est présenté dans la figure 8.



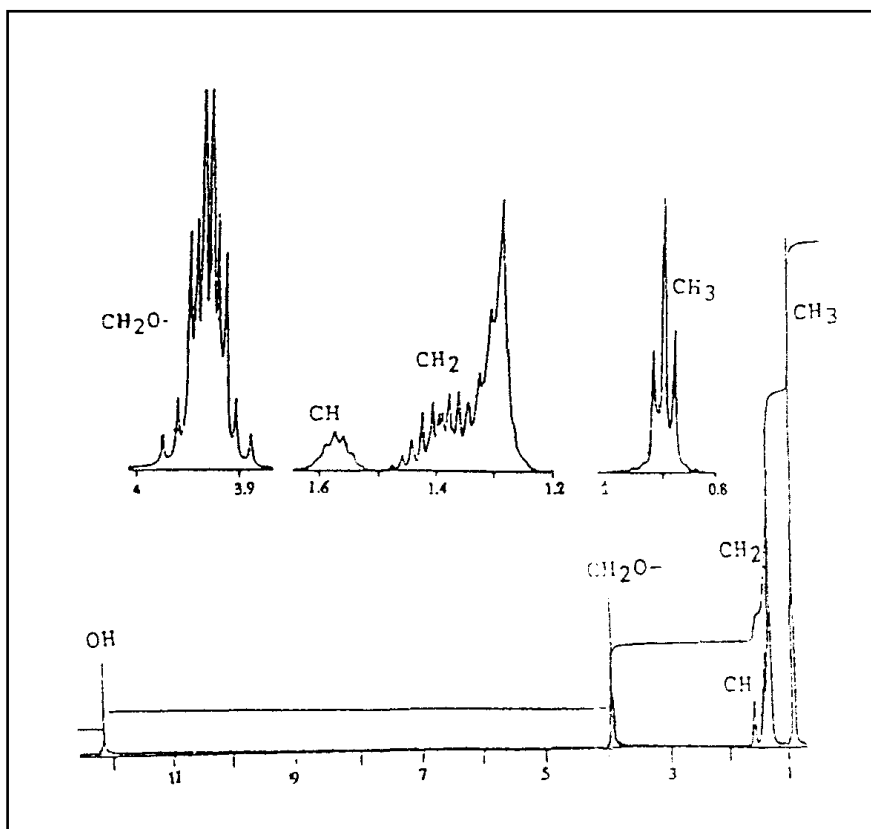
**Figure 8:** Spectre infrarouge de D2EHPA [84].

Les vibrations relatives aux autres liaisons (C-C, C-H) dans les chaînes hydrocarbonées de ces produits, sont localisées dans les régions caractéristiques habituelles comme pour les autres substances organiques [88-91].

### **b- Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire**

Les composés organophosphorés peuvent être analysés par diverses méthodes de spectrométrie RMN, notamment du proton ( $^1\text{H}$ ), du carbone ( $^{13}\text{C}$ ) et du phosphore ( $^{31}\text{P}$ ) [92-94]. C'est le cas de la molécule du D2EHPA dont le spectre est présenté dans la figure 9.

Le spectre RMN du proton du D2EHPA montre que les déplacements chimiques par rapport au TMS (tétraméthylsilane) des différents groupements de noyaux  $^1\text{H}$ , constituant la molécule de ce composé, sont: 9-13 ppm (singulet),  $\delta = 3.9$  ppm (multiplet),  $\delta = 1.6$  ppm (multiplet),  $\delta = 1.2-1.5$  ppm (multiplet) et  $\delta = 0.9$  ppm (triplet), respectivement pour les groupements: -OH,  $\text{CH}_2\text{-O-P}$ , CH,  $-\text{CH}_2$  et  $\text{CH}_3$ - [95,96] (figure 9).

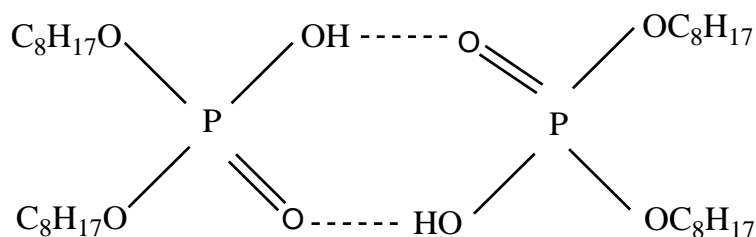


**Figure 9:** Spectre RMN du proton du D2EHPA

Référence interne/ solvant: tétraméthylsilane:  $\text{CCl}_4$

### II-1-3-Comportement du D2EHPA dans les solvants

Le D2EHPA est une substance très soluble dans les solvants organiques. Ses molécules se lient souvent entre elles par des liaisons hydrogène et forment des polymères dont le degré dépend de la polarité du liquide environnant [23, 84, 97, 98]. Ainsi le D2EHPA est généralement présent sous forme d'un dimère ayant la structure suivante:

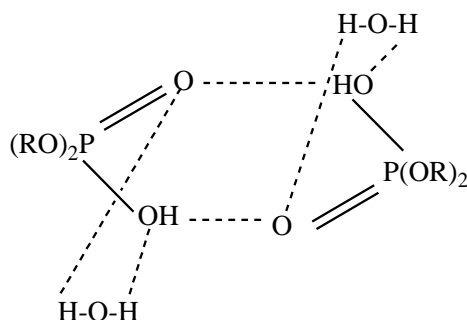


Structure dimérique du D2EHPA [84]

Le degré de polymérisation peut devenir plus important dans certains milieux de nature polaire très faible, tel l'octane, mais il excède rarement celui du tétramère. Il augmente aussi avec la concentration du D2EHPA et la diminution de la température.

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

Par ailleurs, le D2EHPA est très peu soluble dans les solutions aqueuses. Il se comporte comme un surfactant. Son groupement polaire (OH), très hydrophile baigne dans le milieu; quant à sa chaîne hydrocarbonée (hydrophobe), elle se maintient à l'extérieur de cette phase aqueuse [92]. Une étude de spectroscopie infrarouge a montré que les interactions du D2EHPA avec l'eau engendrent la formation d'un dihydrate ou les molécules d'eau sont coordonnées simultanément par leurs protons aux deux atomes d'oxygène de chaque groupe P(O) O et que l'atome d'oxygène de la molécule d'eau ne forme pas de liaisons hydrogènes avec les d'autres molécules d'acides comme c'est indiqué par le schéma suivant [99].



L'eau se comporte ainsi comme un acide vis à vis du D2EHPA. D'autres structures sont, cependant proposées dans certaines conditions particulières [23].

A la saturation du D2EHPA par l'eau (rapport molaire D2EHPA/ H<sub>2</sub>O (R) = 2.6), les dihydrates (D2EHPA-H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> se forment encore mais au voisinage de R = 3.09, une large proportion des groupes P(O)(OH) ne se combinent plus avec l'eau.

Dans les solutions aqueuses acides, la solubilité du D2EHPA est inférieure à 30 ppm et varie peu avec le pH de celles ci [23]. Les acides se lient généralement par des liaisons hydrogène, soit indirectement, aux molécules d'eau liées déjà au D2EHPA pour des concentrations d'acide approximativement de 6M ou directement au molécules du D2EHPA pour des concentrations supérieures à 8M [100].

Dans les solutions aqueuses alcalines, la solubilité du D2EHPA varie largement avec la concentration et la nature des sels ou des ions contenus dans ces solutions. En générale, la solubilité du D2EHPA diminue avec l'augmentation de la concentration des sels et croit avec la température [23].

## II-2-PARTIE EXPERIMENTALE

### II-2-1-Produits et solutions

- L'acide di-(2-ethylhexyl) phosphorique (D2EHPA) est commercialisé par Fluka, de pureté 99%, utilisé sans purification.
- Le diluant organique, chloroforme est pré-équilibré avec solution aqueuse ne contenant pas le métal.
- Sulfate de sodium  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , nitrate de sodium  $\text{NaNO}_3$ , perchlorate de sodium  $\text{NaClO}_4$ , fournissent par Fluka.
- le perchlorate de cuivre  $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  a été préparé comme suit: le nitrate de cuivre était recristallisé deux fois et chauffé pour préparer l'oxyde de cuivre, ensuite dissous dans une solution de l'acide perchlorique. Après, cette solution a été refroidis pour obtenir des cristaux du perchlorate de cuivre. les cristaux trouvés ont été épurés par deux fois de recristallisation.
- La première solution de cuivre a été préparée à partir de sulfate de cuivre  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (Fluka) et sulfate de sodium  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (Fluka) utilisé comme milieu ionique a force ionique égale a 1.
- La deuxième solution de cuivre a été préparée à partir de nitrate de cuivre  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (Fluka) et nitrate de sodium  $\text{NaNO}_3$  (Fluka) utilisé comme milieu ionique a force ionique égale a 1.
- La troisième solution de cuivre a été préparée à partir de perchlorate de cuivre  $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Fluka) et perchlorate de sodium  $\text{NaClO}_4$  (Fluka) utilisé comme milieu ionique a force ionique égale a 1.

### II-2-2-Techniques et appareillages utilisés

Le dosage du cuivre dans la phase aqueuse a été réalisé à l'aide d'un spectrophotomètre visible PYE UNICAM SP6-350 (PHILIPS).

La variation du pH de la phase aqueuse a été suivie à l'aide d'un pH-mètre model PHS-3E.

### II-2-3-Mode opératoire

Dans une cellule de verre thermorégulée à 25 ° C, 30 ml d'une solution aqueuse contenant le cuivre de concentration  $1.57 \times 10^{-3}$  M a agité avec 30 ml de solvant organique contenant 0.01, 0.02, 0.04M de D2EHPA. L'agitation des phases est assurée par un agitateur magnétique de vitesse constante à la température constante. La variation du pH de la phase aqueuse se fait par ajout de soude 0.1 M de même diluant dans le système.

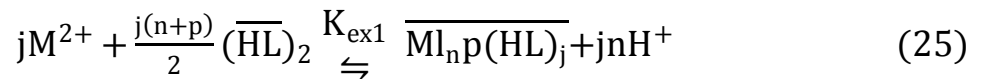
Au bout de 30 minutes, l'équilibre d'extraction étant largement atteint, on fait des prélèvements de la phase aqueuse pour le dosage et la détermination du coefficient de distribution du cuivre(II) au pH considéré.

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  $\lambda_{\max} = 810\text{nm}$ .

## III-3-DISCUSSION DES RESULTATS

### III-3-1-Effet du pH et de la concentration sur l'extraction du cuivre(II)

L'étude de l'extraction d'une espèce métallique  $M^{2+}$  à partir d'un milieu sulfate, nitrate et perchlorate par D2EHPA dans les solvants moins polaire (chloroforme) est décrite par l'équilibre suivant:



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

$$K_{ex1} = \frac{\left[ \overline{(ML_n p(HL))}_j \right] [H^+]^{jn}}{\left[ M^{+2} \right]^j \left[ \overline{(HL)}_2 \right]^{j(n+p)/2}} \quad (26)$$

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

n : le nombre de protons échangée entre le cation métallique et l'extractant.

$p$  : nombre de molécules de l'extractant participant à la coordination de l'espèce organométallique extraite dans la phase organique.

le coefficient de distribution du métal est défini :

$$D = \frac{C_{\overline{M}}}{C_M} \quad (27)$$

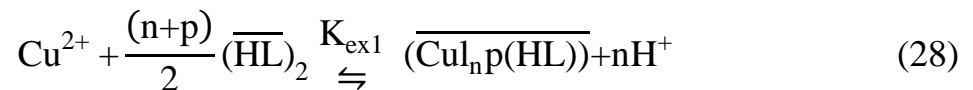
Avec :

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

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

Les complexes polymériques existant dans la phase organique ne sont pas pris en considération car plusieurs auteurs rapportent que la formation de ce type de complexe lorsque le rapport  $\frac{C_{HL}}{C_M}$  est faible [77, 101].

L'équilibre d'extraction (25) devienne donc, pour l'extraction du Cu(II) par D2EHPA:



de constante d'extraction:

$$K_{\text{ex1}} = \frac{[(\overline{\text{CuL}_n\text{p}(\text{HL})})] [\text{H}^+]^n}{[\text{Cu}^{+2}] [(\overline{\text{HL}})_2]^{(n+p)/2}} \quad (29)$$

le coefficient de distribution du métal est:

$$D = \frac{[\overline{\text{CuL}_n\text{p}(\text{HL})}]}{[\text{Cu}^{+2}]} \quad (30)$$



D'où l'on tire:

$$\log D = \log K_{\text{ex1}} + \frac{(n+p)}{2} \log \left[ (\overline{HL})_2 \right] + npH \quad (31)$$

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.

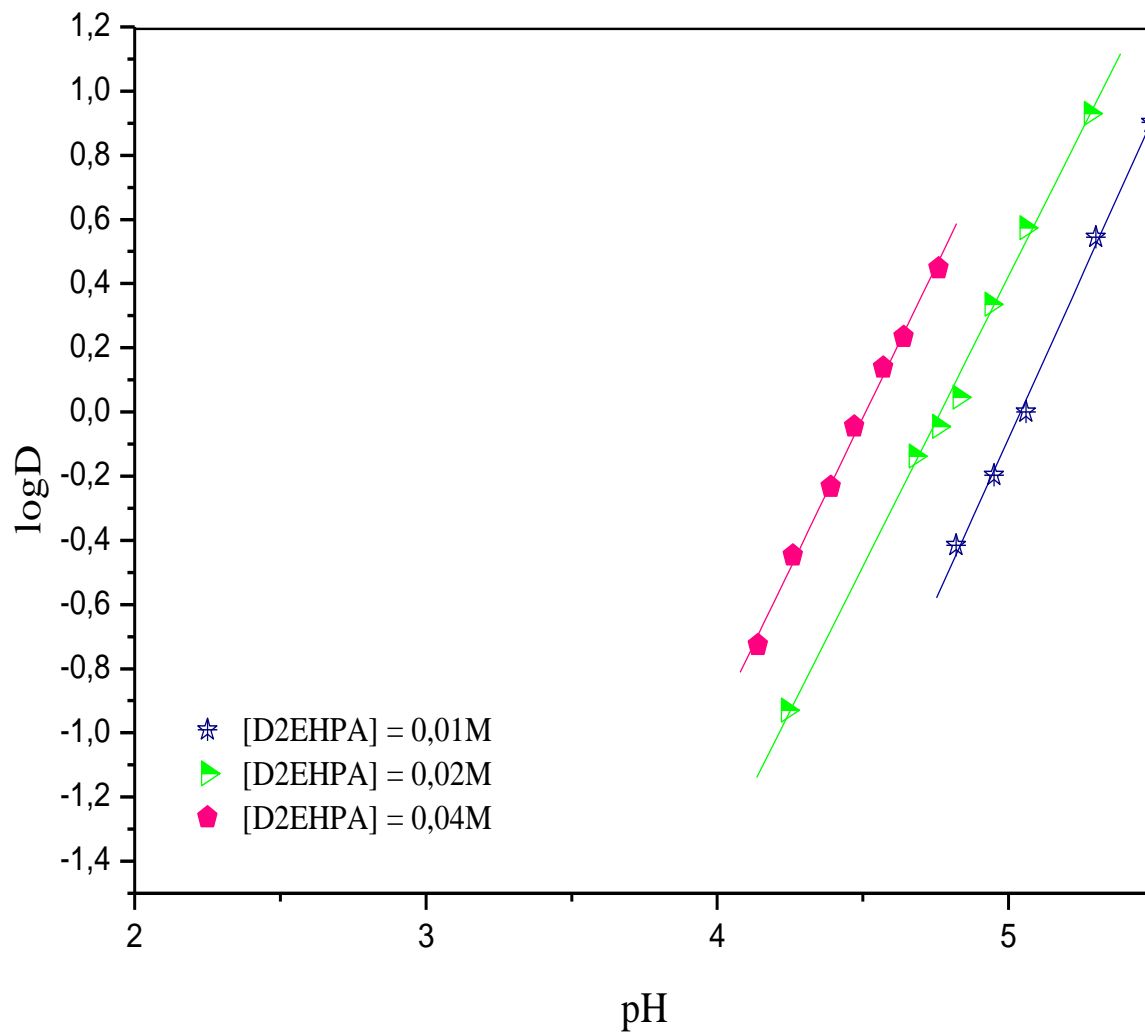
### III-3-1-1-Effet du pH

Une étude de la variation de  $\log D$  en fonction du pH à  $[\overline{HL}]$  constant a été effectuée dans le chloroforme pour les trois milieux sulfate, nitrate et perchlorate.

Nous avons représenté sur les figures 10-12, les courbes d'extraction  $\log D = f(\text{pH})$  à 25° C du cuivre(II) à partir des trois différents milieux cité ci-dessus de force ionique  $I = 1$ , pour diverses concentrations de D2EHPA.

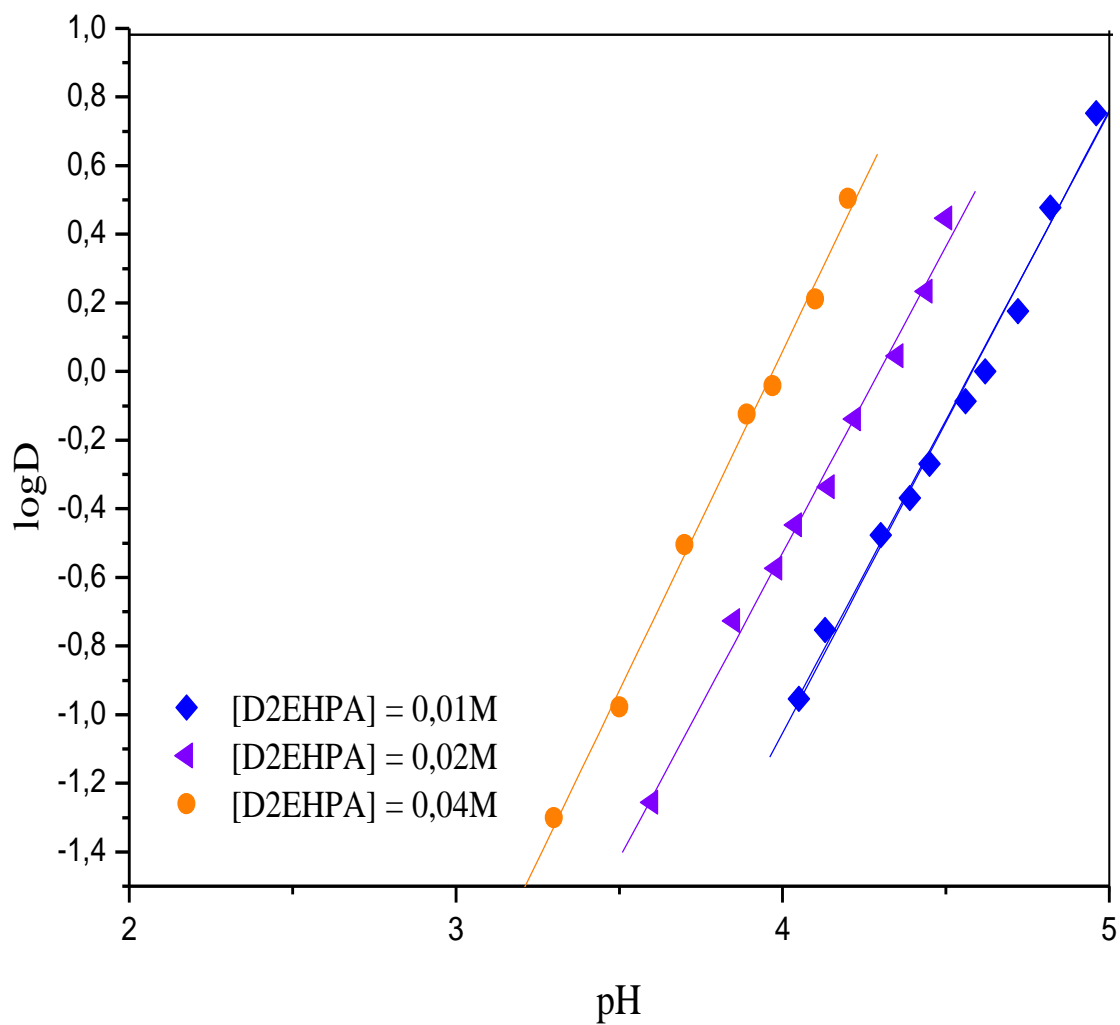
Dans tous les cas, on constate que lorsque la concentration de D2EHPA augmente, l'extraction du cuivre(II) augmente.

Les courbes obtenues sont des droites de pente voisine de 2, donc  $n = 2$ . Ceci indique que deux protons sont échangés entre le cation métallique et l'extractant.



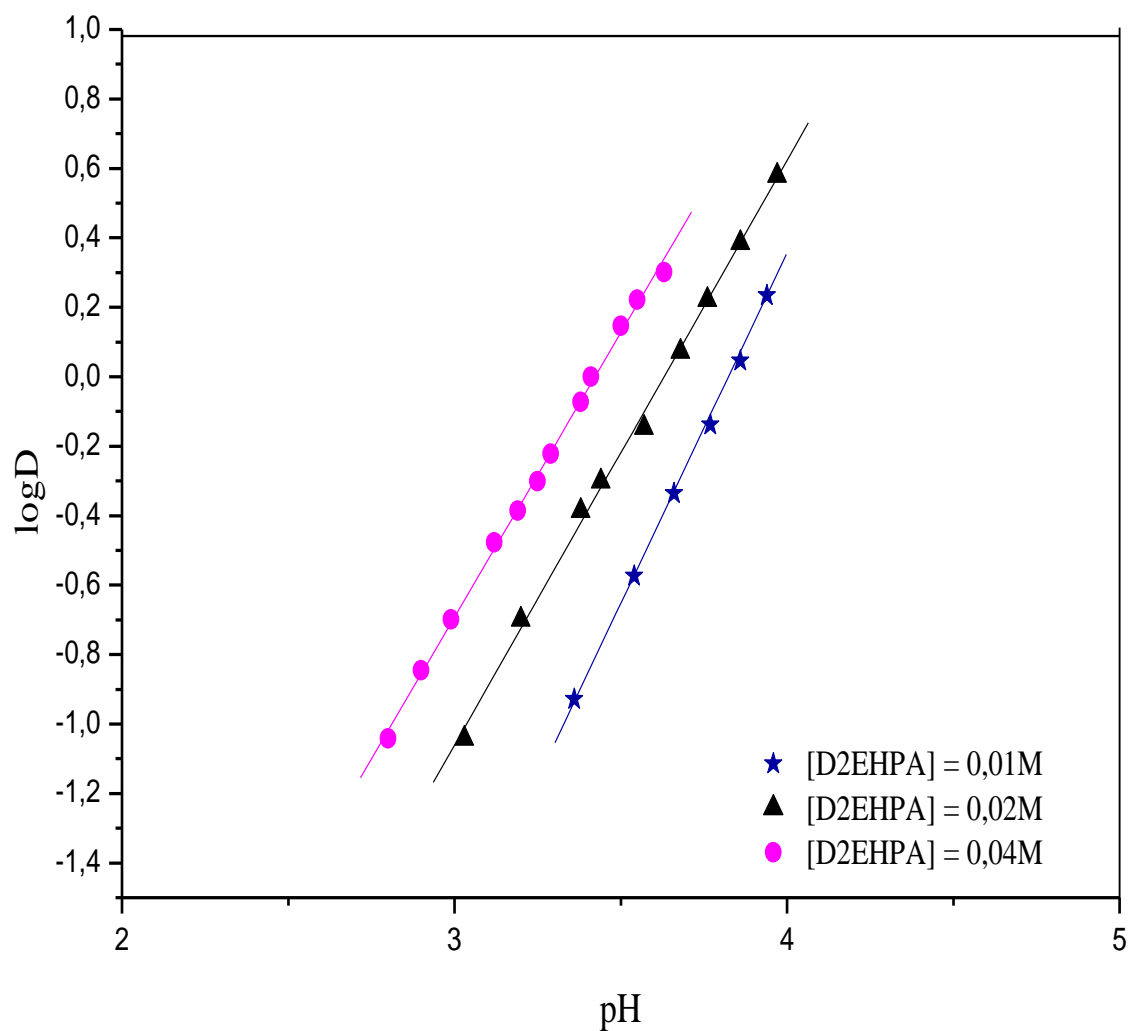
**Figure 10:** Influence du pH sur le coefficient de distribution

Phase aqueuse:  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{SO}_4$  (I=1)



**Figure 11:** Influence du pH sur le coefficient de distribution

Phase aqueuse:  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O} + \text{NaNO}_3$  (I=1)



**Figure 12:** Influence du pH sur le coefficient de distribution

Phase aqueuse:  $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{NaClO}_4$  ( $I=1$ )

### III-3-1-2-Effet de la concentration de l'extractant

Pour étudier l'influence de la concentration en D2EHPA, nous avons suivi les variations de log D en fonction de  $\log[(\overline{HL})_2]$  à pH constant de l'extraction du métal à partir des différents milieux sulfate, nitrate et perchlorate de force ionique unitaire dans le chloroforme.

Sur les figures 13-15, nous représentons les variations de  $\text{Log } D = f(\log[(\overline{HL})_2])$  c'est-à-dire, log D en fonction de la variation de la concentration d'extractant sous forme dimérique et à différentes valeurs de pH pour l'extraction du cuivre(II) par D2EHPA dans le milieu sulfate, nitrate, perchlorate successivement.

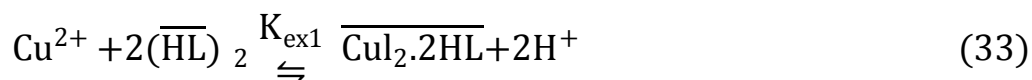
Le D2EHPA existe dans les solvants non polaires sous forme dimérique, la concentration initiale du D2EHPA est donc:

$$[(\overline{HL})_2] = 0.5 (C_{HL} - [(\overline{HL})] - [HL] - [L^-]) \approx 0.5 C_{HL} \quad (32)$$

Les courbes obtenues sont des droites de pente voisine de 2 donc  $p = 2$ , ceci confirme que deux molécules de D2EHPA participant à la coordination de l'espèce organométallique extraite dans la phase organique qui a pour stœchiométrie  $\text{CuL}_2 \cdot 2\text{HL}$ .

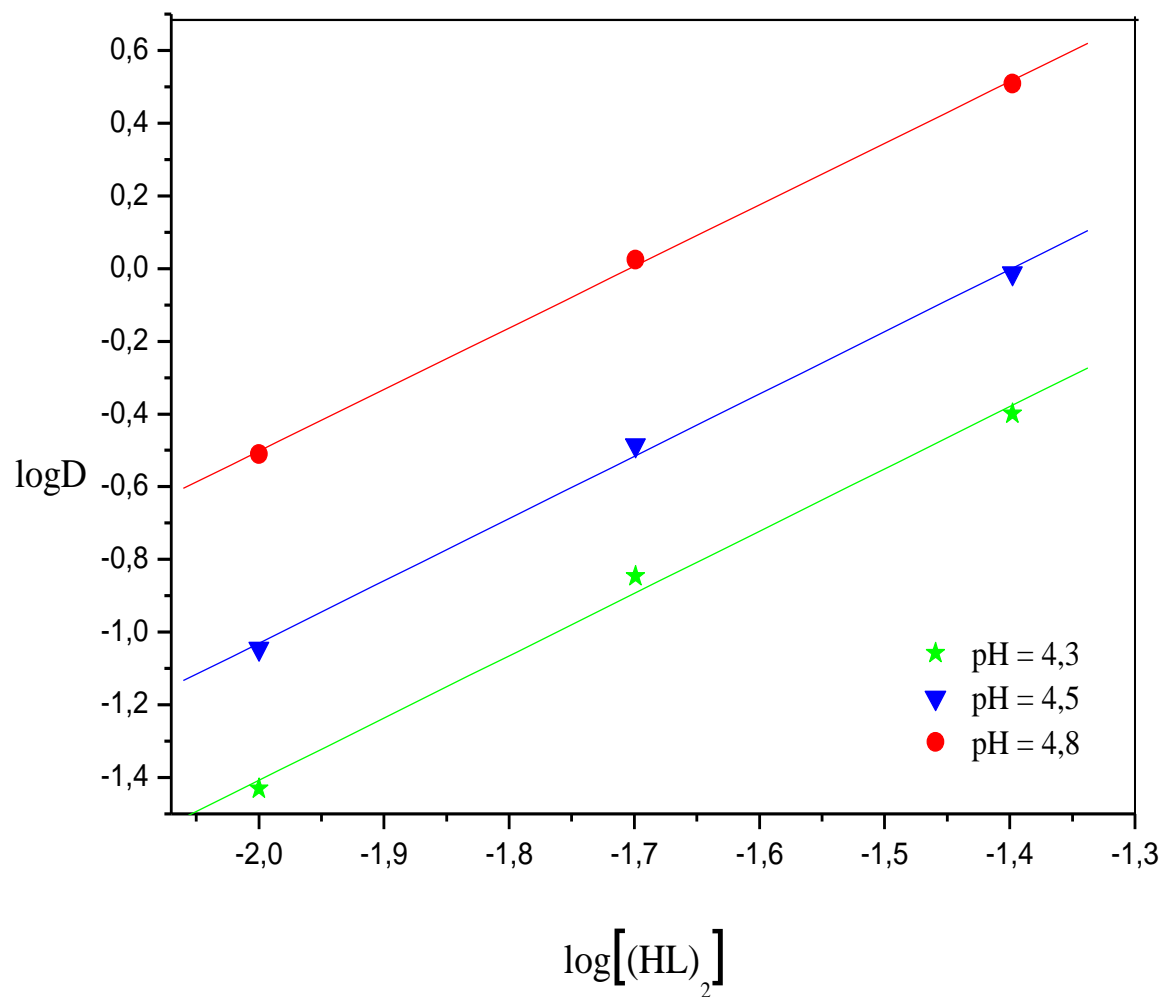
Le même type de complexe a été déjà observé lors de l'étude de l'extraction du cuivre(II) en milieu perchlorate et nitrate par le D2EHPA dans le toluène [73,47].

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

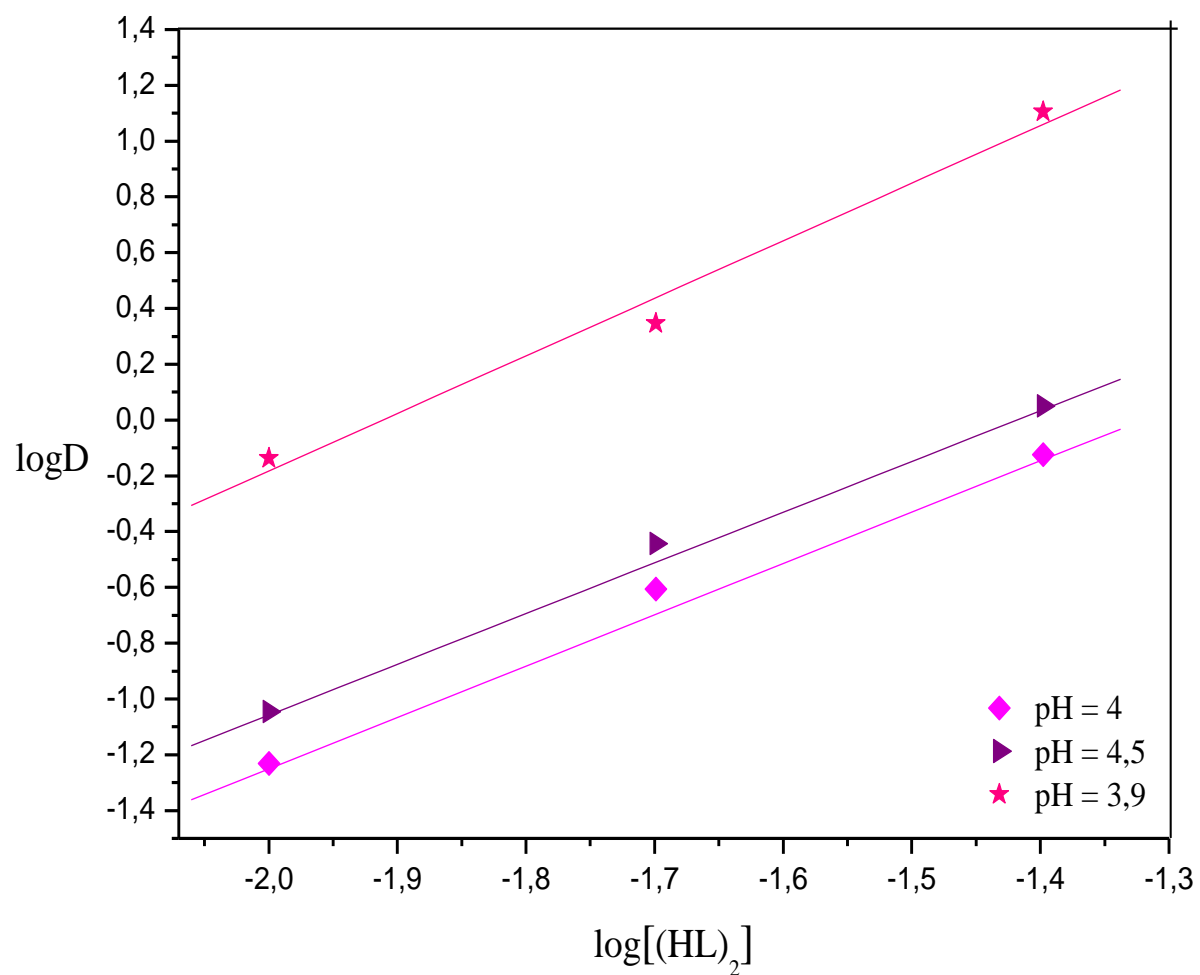


de constante d'équilibre d'extraction  $\log K_{\text{ex1}}$  calculée à partir de la relation suivante:

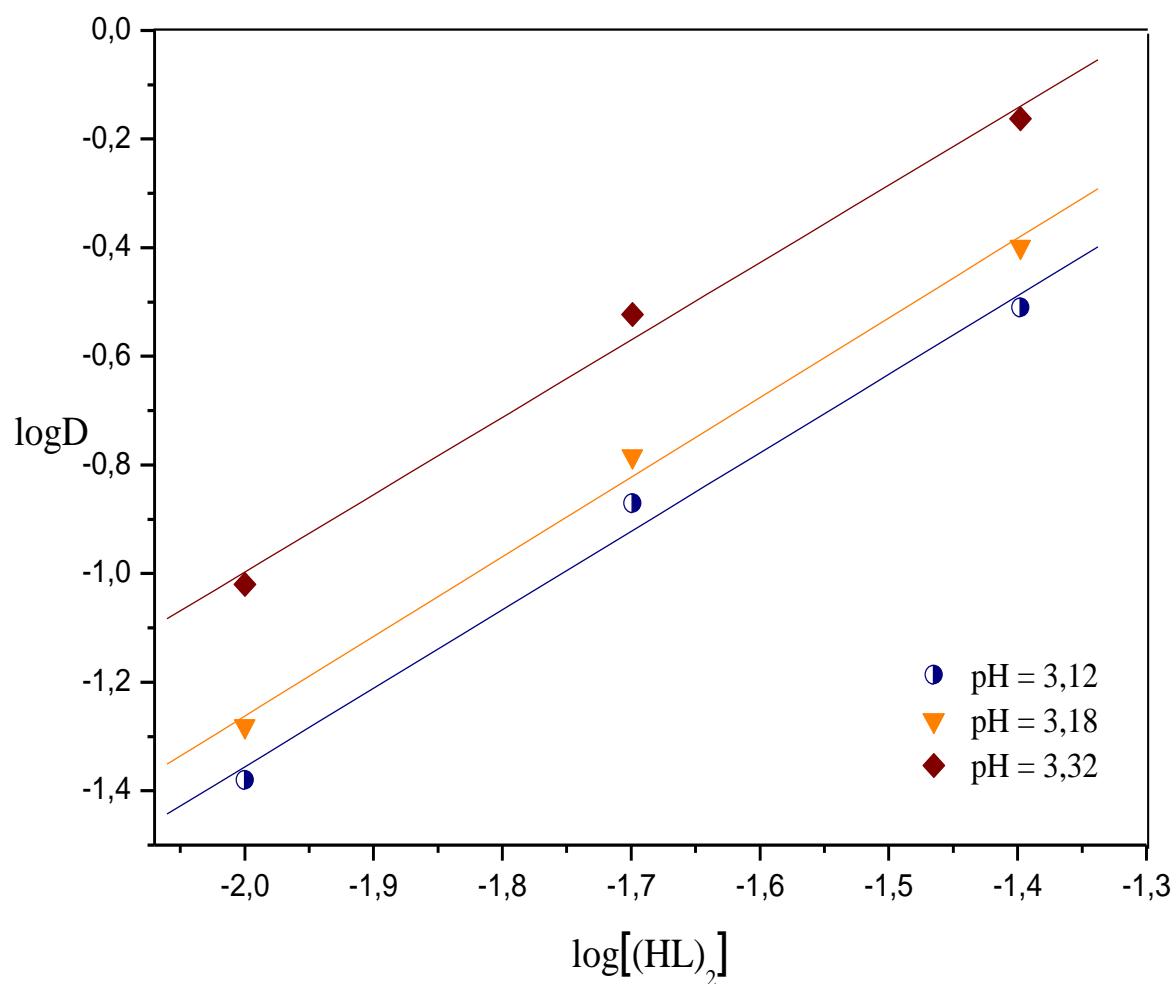
$$\log D = \log K_{\text{ex1}} + 2 \log [(\overline{HL})_2] + 2\text{pH} \quad (34)$$



**Figure 13:** Influence de la concentration de D2EHPA sur le coefficient de distribution D  
Phase aqueuse:  $CuSO_4 \cdot 5H_2O + Na_2SO_4$  (I=1)



**Figure 14:** Influence de la concentration de D2EHPA sur le coefficient de distribution D  
Phase aqueuse:  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O} + \text{NaNO}_3$  (I=1)



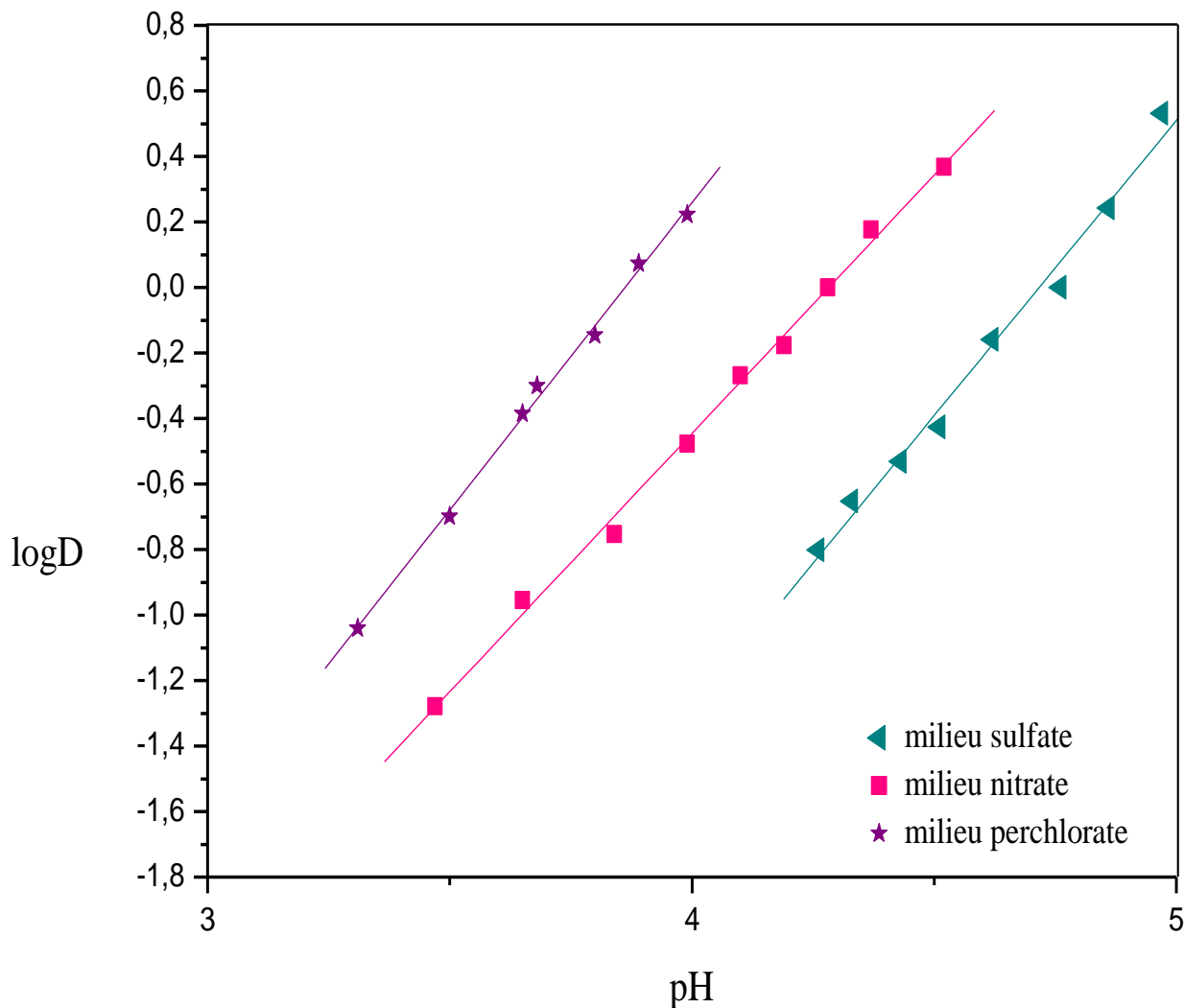
**Figure 15:** Influence de la concentration de D2EHPA sur le coefficient de distribution D  
Phase aqueuse:  $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{NaClO}_4$  ( $I=1$ )



### III-3-2-Comparaison entre les trois milieux

Sur la figure 16, on représente les variations de  $\log D$  en fonction du pH lors de l'extraction du cuivre(II) par D2EHPA dans les trois milieux étudiés.

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



**Figure 16:** Effet du pH sur l'extraction du cuivre(II) par D2EHPA dans différents milieux;  
[D2EHPA] = 0.02M. ; I = 1

On remarque que l'extraction du cuivre(II) varie en fonction du milieu aqueux et suit l'ordre croissant suivant :



Les valeurs des logarithmes des constantes d'extraction  $K_{ex}$  obtenues dans les différents milieux aqueux sont résumées dans le tableau7:

**Tableau 7:** Les valeurs des logarithmes des constantes d'extraction  $K_{ex}$  du cuivre(II) par D2EHPA dans les différents milieux.

Phase aqueuse	Diluant	log $K_{ex}$	Source
0.33M $\text{Na}_2\text{SO}_4$	Toluène	-4,95	[102]
	Chloroforme	-5.10	Dans ce travail
1M (Na, H) $\text{NO}_3$	Chloroforme	-3.36	Dans ce travail
1M (Na, H) $\text{ClO}_4$	Chloroforme	-2.71	Dans ce travail

D'après ce tableau, on remarque que les valeurs de log  $K_{ex}$  varient selon l'ordre croissant suivant:

$$\log K_{ex}(\text{ClO}_4^-) > \log K_{ex}(\text{NO}_3^-) > \log K_{ex}(\text{SO}_4^{2-}).$$

La valeur de log  $K_{ex}(\text{SO}_4^{2-})$  déterminées dans ce travail en utilisant le chloroforme comme solvant est proche a celle déterminée antérieurement dans le toluène.

La meilleure extraction du cuivre(II) est obtenue, lorsque le milieu aqueux est perchlorate. Ceci est probablement due au non complexité de ce milieu.