

# L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE, UN PROCÉDE PROMOTEUR POUR LA DEPOLLUTION DES EFFLUENTS URBAINS CONTENANT LE CUIVRE

**N. Belkhouche, M. A. Didi\***

Laboratoire de catalyse et synthèse en chimie organique. Département de Chimie. Faculté des sciences. BP 119. Université de Tlemcen. ALGERIE.

## RESUME

L'extraction du cuivre (II) à partir d'une solution aqueuse acétate par un acide organophosphorique commercial, qui est le Di(2-Ethylhexyl)phosphorique (D2EHPA contenant 40% de M2EHPA) est discutée en pratique en terme de rendement d'extraction.

Par étude de la phase aqueuse acétate contenant le métal à extraire (dosage volumétrique et potentiométrique) et en faisant varier les conditions suivantes : Q, [D2EHPA], Vaq/Vorg, nous avons pu :

- Optimiser le rendement d'extraction de  $\text{Cu}^{+2}$ . Cependant, dans tous les cas, le bon rendement a lieu dans le milieu neutre ( $R = 96\%$ ) avec un complexe formé dans la phase organique de type  $\text{CuCH}_3\text{COOR.HR}$ .
- Etablir un ensemble cohérent de mécanismes d'extraction du cuivre (II) dans le milieu entrepris.

## INTRODUCTION

Jusqu'à nos jours, la chimie du phosphore offre un large champ d'application scientifique et technologique. Les composés organophosphorés sont d'excellents extractants des ions métalliques car ce sont des agents complexants, fréquemment employés dans les procédés de l'extraction liquide-liquide. Ils sont notamment utilisés pour la purification des effluents liquides susceptibles de contenir les métaux lourds [1-4].

L'acide Di (2-Ethylhexyl) phosphorique (D2EHPA) figure parmi les extractants acides phosphoriques commerciaux, celui qui continue à être étudié dans les procédés d'extraction liquide-liquide pour la séparation et la purification des effluents susceptibles de contenir des ions métalliques [5,6]. Les solutions de D2EHPA dans les solvants organiques peuvent être chargés fortement par les ions métalliques divalents sans la formation d'une troisième phase et la viscosité devient inaccessible quand le rapport des nombres de moles de ligand / métal = 2 est tenu en compte [6,7].

De nombreuses études traitent de l'extraction liquide-liquide du nickel en milieux aqueux (sulfaté, chloré et nitré) mais notre travail a été basé sur le choix d'un milieu acétate.

## 1. PARTIE EXPERIMENTALE

Chaque point expérimental a été obtenu par agitation magnétique de la phase aqueuse à extraire et de la phase organique extractante ( $V_{aq}/V_{org} = 2$ ) dans des ampoules à décanter, suivie d'une décantation et d'une séparation. La durée d'agitation a été, dans chaque cas, déterminée expérimentalement et choisie largement supérieure au temps nécessaire pour atteindre l'équilibre d'extraction.

Les variations de volume ont été supposées négligeables et toutes les manipulations ont été effectuées à température ambiante (20 °C).

Les solutions aqueuses ont été préparées avec de l'eau distillée : on a utilisé les réactifs suivants : acétate de cuivre (II) hydraté (MERCK), sulfate de magnésium heptahydraté (PROLABO), EDTA, (FLUKA), noir eriochrome «NET» (MERCK), murexide « $C_8O_6N_5H_5$ », (MERCK), 1-[pyridyle-(2)-azo]-2-naphtol « $C_{15}H_{11}N_3O$ » (PAN), (MERK).

La phase organique est constituée :

- d'un diluant, le n-heptane fourni par (FLUKA);
- d'un extractant, l'acide Di (2-Ethylhexyl) phosphorique (D2EHPA) fourni par FLUKA, dont la proportion en D2EHPA / M2EHPA est 60% / 40 %.

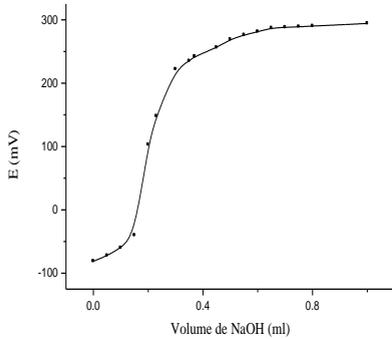
Au cours de ce travail, nous avons été amenés à déterminer les concentrations du cuivre (II) dans les solutions aqueuses. Pour ce faire, les méthodes analytiques suivantes ont été utilisées :

- Dosage potentiométrique (pH-mètre du type CONSORT C831 muni d'électrodes combinées en verre).
- Dosage volumétrique.

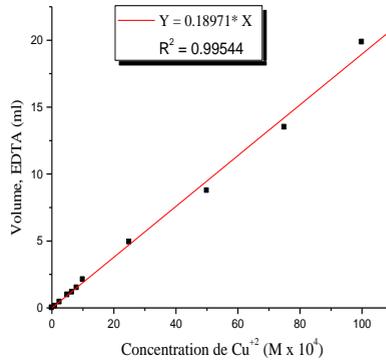
## 2. RESULTATS ET DISCUSSION

Le D2EHPA étant un mélange en mono et diphosphoriques acides. Pour cela, on prend 10 ml de D2EHPA dilué dans le n-heptane ( $10^{-3}M$ ) auquel on ajoute 20 ml d'eau distillée (pH = 5.61). On dose un petit volume de la phase organique (après séparation des deux phases) par NaOH  $5.10^{-2} N$  (l'électrode est plongée dans la phase organique), d'où la figure

n°1, qui montre un seul virage, ce qui confirme que tout le M2EHPA passe dans la phase aqueuse et seul le D2EHPA assure l'extraction des ions métalliques.



**Fig. 1 :** Courbe de dosage potentiométrique de D2EHPA



**Fig. 2 :** Courbe d'étalonnage de Cu (II) ; pH = 5.25

### 3. EXTRACTION DU CUIVRE

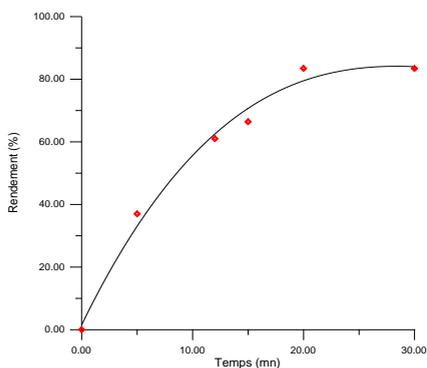
Afin d'effectuer le dosage de cuivre (II) par l'EDTA, il faut, au préalable que ce dernier soit standardisé par titration en utilisant le sulfate de magnésium [8].

#### 3.1 Courbe d'étalonnage de Cu (II)

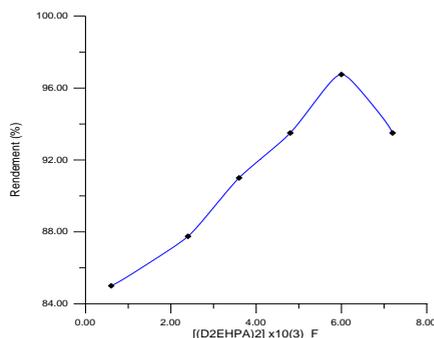
On prépare des dilutions de solutions d'acétate de cuivre et on les dose avec l'EDTA  $5,014 \cdot 10^{-3}$  M déjà standardisé en présence de murexide (3 gouttes), pH (5-10) [9]. Les résultats sont représentés dans la figure 2.

#### 3.2 Cinétique d'extraction de Cu (II) par Le D2EHPA

En se reportant à la courbe d'étalonnage de Cu (II), on détermine alors les différents rendements permettant ainsi de présenter l'évolution de R(%) en fonction du temps (Fig. 3).



**Fig. 3 :** Variation du rendement d'extraction de Cu (II) en fonction du temps



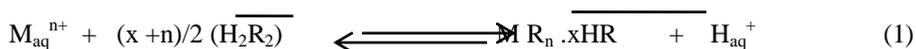
**Fig. 4 :** Evaluation du rendement d'extraction de Cu(II) en fonction de la [D2EHPA],  $[Cu^{2+}]_i = 10^{-3}$  M, pH= 6.17

Au vu de la figure 3, trente minutes d'agitation se sont révélées suffisantes pour que l'équilibre d'extraction soit atteint.

#### 4. EXTRACTION DE Cu (II) PAR LE D2EHPA EN MILIEU NEUTRE

La concentration des ions cuivriques après extraction a été déterminée par dosage volumétrique en présence d'une goutte d'indicateur "PAN" (deux fois recristalliser dans l'éthanol à 96 %, pH = <5 ) [9]. Les résultats sont représentés dans la figure n°4, qui montre un rendement d'extraction maximal de 80 %.

L'extraction du cuivre (II) avec le D2EHPA dilué dans le n-heptane peut être exprimée par l'équation générale (1) [10-12].



La constante d'équilibre correspondante :

$$K_X = \frac{[MR_n \cdot xHR][H^+]^n}{[M^{n+}][H_2R_2]^{-(n+x)/2}} \quad (2)$$

Le coefficient de distribution du cuivre est donné par :

$$E = C_{M,org} / C_{M,aq} = \frac{[MR_n \cdot xHR]}{[M^{n+}]} \quad (3)$$

$$E = K_X [(H_2R_2)]^{(n+x)/2} [H^+]^{-n} \alpha_{(M)}^{-1} \quad (4)$$

Où :

$\alpha_{(M)}$  est le coefficient qui tient compte des réactions secondaires dues à l'hydrolyse et à la formation de complexes métalliques dans la phase aqueuse [8].



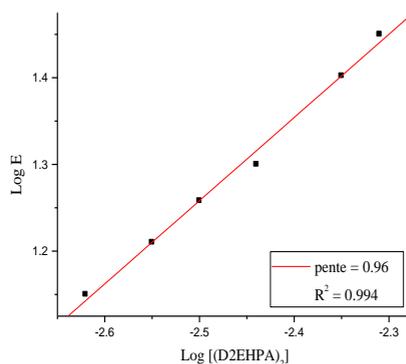
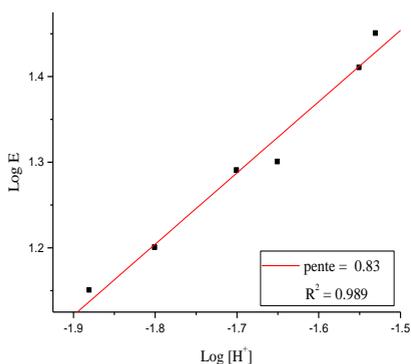
$M^{n+}_{aq}$  : cation métallique extrait de charge  $n^+$  dans la phase aqueuse

$H_2R_2$  : forme dimère de D2EHPA dans la phase organique

HR : forme monomère de D2EHPA

Comme il est montré dans l'équation (4), le coefficient de distribution dépend du pH et de la concentration en extractant. Les graphes logarithmiques du coefficient de distribution en fonction de chaque variable de l'équation (4) en maintenant les autres termes constants, donnent une estimation préliminaire des valeurs stœchiométriques  $x$  et  $n$ .

La courbe  $\text{Log } E = f(\text{Log } [H^+])$  est une droite de pente  $n = 0.83 \sim 1$  (Fig. 5). Tandis que la figure 6 représentant  $\text{Log } E = f(\text{Log}[(D2EHPA)_2])$  est une droite de pente égale à 0.96 à partir de laquelle on tire  $x = 1.09 \sim 1$ .



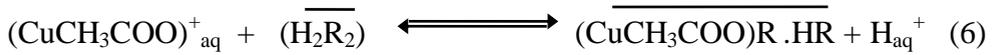
**Fig. 5 :** Evaluation du coefficient de distribution du cuivre (II) en fonction du pH de la phase aqueuse de ;  $[Cu^{2+}]_i = 10^{-3}$  M.

**Fig. 6 :** Evaluation du coefficient de distribution de cuivre (II) en fonction de la  $[D2EHPA]$  ;  $[Cu^{2+}]_i = 10^{-3}$  M

L'extraction du cuivre (II) en milieu chloré, nitré et sulfaté par le D2EHPA pur dilué dans le kérosène, développée par plusieurs auteurs [13,14], obéit à l'équation d'équilibre 5 :



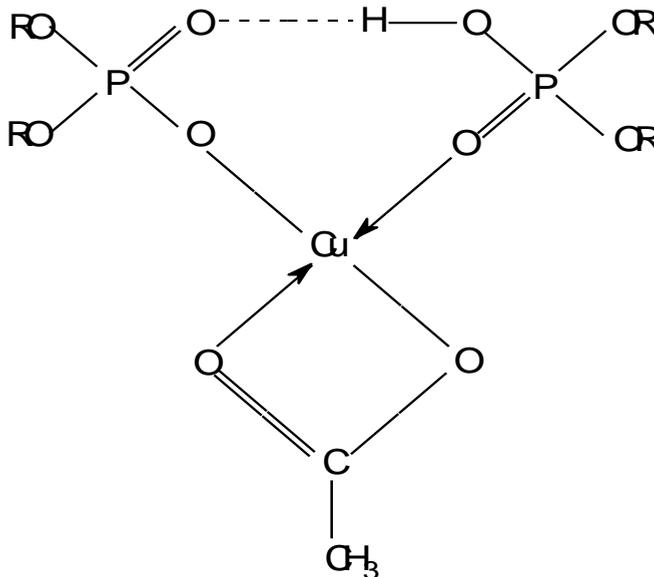
Au vu des valeurs de n et x obtenues, l'équilibre d'extraction de  $\text{Cu}^{+2}$  en milieu acétate par le D2EHPA à 60 % (40% de M2EHPA) dilué dans le n-heptane obéit à l'équilibre suivant :



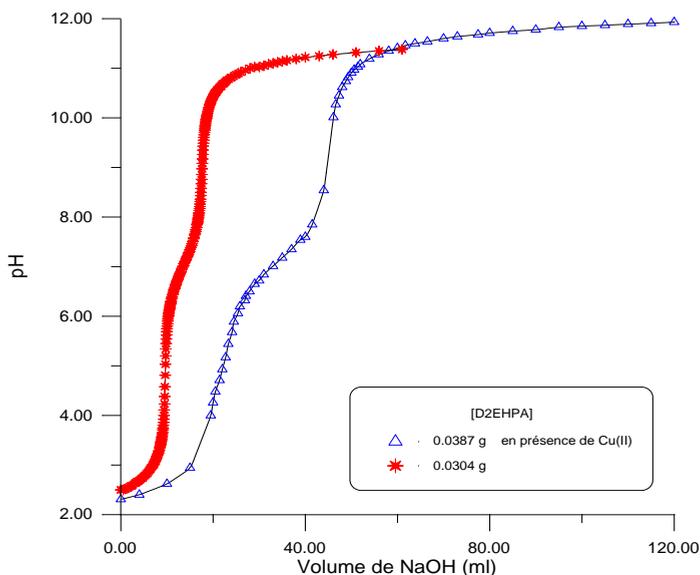
Le complexe  $\text{CuCH}_3\text{COO})\text{R} \cdot \text{HR}$  est illustré par la figure 7.

Il faut toutefois signaler que le produit d'hydrolyse du cuivre (II) est l'espèce dimère  $(\text{Cu}_2(\text{OH})_2)^{2+}$  [15,16]. Une série d'espèces monomoléculaires :  $\text{Cu}(\text{OH})^+$ ,  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Cu}(\text{OH})_3^-$ ,... peuvent également être formées; mais ne se forment en proportions non négligeables que dans les solutions très diluées entre pH 7 et 12.

Dans le but de vérifier l'influence de l'acide acétique formé au cours de l'extraction dans la phase aqueuse, on réalise une extraction correspondant au meilleur rendement ( $Q = 10$ ,  $V_{\text{aq}} / V_{\text{org}} = 2$ ), puis on dose par NaOH (0.05N) un volume précis de la solution aqueuse récupérée après extraction par pH-métrie. On obtient alors la figure 8.



**Fig. 7 :** Schéma du complexe  $(\text{CuCH}_3\text{COO})\text{R} \cdot \text{HR}$



**Fig. 8 :** Dosage pH-métrique de la phase aqueuse après extraction de Cu(II) et sans extraction de Cu (II), NaOH =  $5.10^{-2}$  N

D'après la figure 8, on obtient deux virages, le 1<sup>er</sup> correspond à la neutralisation de la 1<sup>ère</sup> acidité du M2EHPA et de l'acide acétique formé en faible quantité ( $pK_{a1} = 2.06$ ). Le deuxième virage correspond à la neutralisation de la 2<sup>ème</sup> acidité du M2EHPA ( $pK_{a2} = 7.2$ ), tandis que pour le M2EHPA titré sans présence de cuivre, on a:  $pK'a_1 = 2.68$  et  $pK'a_2 = 7.08$ . Une faible différence entre  $pK_{a1}$  et  $pK'a_1$ , confirme la présence de l'acide acétique.

## CONCLUSION

Le bon rendement d'extraction du cuivre (II) par le D2EHPA dilué dans le n-heptane est obtenu dans le milieu neutre (R  $\approx$  96 %) avec la formation de l'acide acétique en petite quantité. Le complexe formé dans la phase organique lors de l'extraction est de type  $CuCH_3COOR.HR$ . Bien que le milieu neutre présente le meilleur rendement, les quantités de l'extractant qui ne participent pas à l'échange cationique sont de 50%.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Arnold, W.D., Kamey, D.R.MC, Base, C.F., 1982 Ind.Eng. Chem.Process Des.Dev., 21, pp 301-308.
- [2] Luke, D.A., Magdics, A.,Paris, S.L., Worthington, E., 1982 U.S. Patent, 4, 325, 918, Apr.20, 1982.
- [3]Bannard, R.A.B., Gilpin, J.R., Vavasour, G.R., Mc Kay, A.F. Contribution from defense. Research Chemical Laboratories, Ottawa, Canada. Issued as D.R.C.L. Report N° 123.
- [4] Chengye, Y., Deliang, Che., 1992 Synthesis(stut; ISSN 0039-7881, coden SYNTBF, N° 6, pp.531-532 , DA.
- [5] Juang, R. S., Chang, Y. T., 1993 Ind Eng Chem. Res., 32 ,207-213, 1993.
- [6] Cook, L. F., Szmokaluk, V. V., 1971 In Proc. Int. Solvent Extraction Conf., The Hague, 19-23 April, 1971( Edited by J. G. Gregory , B. Evans and P. C. Weston ) p. 451. Soc. Chem. Ind, London.
- [7] Brisk, M. L., McManamey, W. J., 1969. Appl. Chem., 19, 103, 1969.
- [8] Vogel, Quantitative Inorganic Analysis, Chap. IV.9, p 432.
- [9] Charlot G., 1974 “ Chimie Analytique Quantitative ”, Tome II, Ed Masson et Cie, p. 402.
- [10] Skiripchenko, A.S., Soldatov, V. S., Nauk BSSR, V. A., Nauk S. K., 1985 3, 20-23, C. A. 43644A, 103(3).
- [11] Hirashima, Y., Shirokawa, J., 1978 Proceeding of the 12<sup>th</sup> Rare Earth Research Conf., 1, 164-172, (1976), Inis- Atomindex, 9(6), 362127.
- [12] Dyrssen, D., 1957 Acta chem. Scand, 11, p. 1771.
- [13] Kimura, K., 1961 Bull. Chem. Soc. Japan 33, 1038 (1960), 34, 63, 1961.
- [14] Mason, G. W., Lewey, S.and., Peppard, D. F., J. Inorg. Nucl. 1964 Chem, 26, 2271.
- [15] Ohtaki, H., 1963 Inorg. Chem.,7, 1205.
- [16] Base, C. F.,. Mesmer, R. E., 1976 “The Hydrolysis of cations”, A Wiley Interscience Publication, Ed. John Wiley and Son, N. Y.