

I. Introduction

De nos jours, la chimie du phosphore offre un large champ d'applications scientifiques, elle est devenue une science à part entière. Sa technologie et ses applications scientifiques sont nombreuses, variées et en plein essor surtout durant ces dernières années. Ainsi, on peut citer quelques domaines d'applications : biologie, agroalimentaire, énergie, etc.

Le phosphore est un élément du groupe (V_A) et de la troisième période, de numéro atomique 15, de structure électronique $[\text{Ne}] 3s^2 3p^3$ et de masse atomique 30,974 Son électronégativité est intermédiaire **[65,66]**. Ses oxydes sont à fort caractère acide.

Une catégorie de dérivés du phosphore sont les composés organophosphorés, actuellement utilisés dans de nombreux domaines comme : Huiles additives, insecticides, agents plastifiants, agents de flottation, additifs dans les carburants, stabilisateurs, antioxydants, agents ignifuges, agents complexant ou extractant... etc.

L'American Chemical Society et la Royal Chemical Society de Londres ont publié un système de nomenclature largement adopté où ils considèrent les composés organophosphorés comme des dérivés des hydrures des oxyacides et des oxydes du phosphore. Les composés servant à cette nomenclature sont les acides correspondants (Tableau 2). Tandis que les composés, ayant des liaisons carbone-phosphore, sont considérés comme des produits de substitution résultants du remplacement de l'atome d'hydrogène d'une liaison H-P par un groupement alkyle ou aryle (Tableau 3).

Tableau 2. Principales familles des composés organophosphorés.

| Nomenclature | Acides correspondants |
|--|---|
| Phosphines | |
| Oxydes de phosphines | |
| Phosphoranes | |
| Acides phosphoreux | |
| Acides phosphineux | |
| Acides phosphiniques | $\text{H}_2(\text{OH})\text{P}(\text{O})$ |
| Phosphoranes et esters phosphoriques | $(\text{OH})_3\text{P}(\text{O})$ |
| Pyrophosphates et esters pyrophosphoniques | $(\text{H}_2\text{PO})_2(\text{O})$ |
| Acides phosphoniques | $\text{H}(\text{OH})_2\text{P}(\text{O})$ |

Tableau 3. Nomenclature des composés organophosphorés trivalents les plus répandus.

| Composés | Formule générale | Exemples |
|-----------------|-------------------------|----------------------------|
| Phosphines | PR_3 | Tributylphosphine |
| Phosphites | $P(RO)_3$ | Triéthylphosphite |
| Phosphonites | $PR(OR)_2$ | Ethyl-diméthyl-phosphonite |

II- Aperçu général sur les extractants organophosphorés

II.1- Introduction

L'importance des composés organophosphorés dans la vie moderne ne cesse de croître, ils offrent un large champ d'applications scientifiques et technologiques. En effet, la chimie du Phosphore est devenue une science à part entière. Les organophosphorés sont utilisés actuellement dans la composition des médicaments [67-68], comme détergents [69,70], additifs aux dentifrices [68,69], insecticides [69,71], huiles additives [69,72], agents plastifiants [69], additifs dans les carburants [69], agents de flottation [69,73,74], antioxydants [75,76], agents ignifuges [69], agents extractants ou complexant.

Parmi ces multiples applications, l'extraction et l'enrichissement des solutions contenant des métaux rares occupent une place prépondérante au vu de leurs grandes sélectivités [77,78].

Les composés organophosphorés attractants présentent une grande stabilité thermique [79]. Ils sont caractérisés par un centre actif formé d'un atome de phosphore entouré soit par des atomes d'oxygène et/ou par des groupements organiques ramifiés par des groupes alkyles. Ils agissent par échange cationique ou par complexation.

Dans ce travail, on ne s'intéressera qu'à l'application seule d'organophosphoré commercialisé, l'acide di-2-éthylhexylphosphorique (D2EHPA).

II-2. Classification des Extractants organophosphorés

De la famille des composés organophosphorés, une classe très importante porte le nom d'extractants organophosphorés utilisés dans de multiples applications industrielles comme le traitement des effluents aqueux contenant des métaux lourds, l'extraction de métaux rares à partir de leur minerai et l'enrichissement de l'uranium. Ils sont classés en familles, comme indiqué dans le tableau 4 [79].

Tableau 4. Classification des extractants organophosphorés

| Classe | Nom chimique | Abréviation | Fabricant | Utilisation |
|---------------|---------------------|--------------------|------------------|--------------------|
| | | | | |

| | | | | |
|---|--|--|--|---|
| <p>A) Extractants solvatants</p> <p>1-Ester phosphorique</p> <p>2-Ester phosphonique</p> | <p>Tributylphosphate</p> <p>Di-butylbutylphosphonate</p> | <p>TBP</p> <p>DBBP</p> | <p>Mobil</p> <p>Daihachi-Mobil</p> | <p>U, Zn/HF, Fe, Terre rare. Thallium</p> |
| <p>B) <u>Extractants acides</u></p> <p>1- Acides phosphoriques</p> <p>2- Acides phosphoniques</p> <p>3-Acides phosphiniques</p> | <p>-Acide di-(2-éthylhexyl) phosphorique</p> <p>-Acide di-p-octylphényle phosphorique</p> <p>-Acide mono-(2-éthylhexyl) phosphorique</p> <p>-Acide 2-ethylhexyl phosphonique</p> <p>mono-2-ethyl hexyl ester phosphonique</p> <p>-Acide dodécylhydroxydi phosphonique</p> <p>-Acide diaminododecyl-tetraméthyltétra-phosphonique</p> <p>-Acide di-2,4,4-triméthylthylphosphinique</p> <p>-Acide di-ethyl hexyl</p> | <p>D2EHPA</p> <p>O.P.P.A</p> <p>M2EHPA</p> <p>PC-88A</p> <p>SME418 (RD577)</p> <p>DHDPA</p> <p>DADTMTPA</p> <p>Cyanex P-229</p> | <p>Mobil-Hoechst Daihachi</p> <p>MoMobil-</p> <p>Mobil-Hoechst</p> <p>Daihachi-Shell-Chinese</p> <p>Cyanamid Chinese</p> | <p>Uranium avec H₃PO₄</p> <p>Uranium avec H₃PO₄</p> <p>Co/Ni, Zn, Be, Cu,</p> <p>In, Ge et Terre rare</p> <p>Co/Ni, Terre rare,</p> <p>Zn, Ag, Ge, Mo, Nb et Ti</p> <p>Mn, Cu et Zn</p> |

III- Aperçu sur le D2HPA

III-1. Propriétés physico-chimiques du D2EHPA

L'acide di-(2-éthylhexyl)phosphorique (D2EHPA) **[79,80]** est un produit commercial pur ou mélangé avec l'acide mono-(2-éthylhexyl)phosphorique. C'est un liquide visqueux transparent et incolore. Ces propriétés physiques sont résumées dans le tableau 5.

Tableau 5. Propriétés physiques du D2EHPA

| Caractéristiques | Valeurs |
|------------------|---------|
| | |

| | |
|-------------------------------|---------------|
| Masse molaire (g/mole) | 322,43 |
| Masse volumique (g/ml) à 25°C | 0,976 – 0,977 |

| | |
|--------------------------------|--------|
| Indice de réfraction à 25°C | 1,4418 |
| Pka (Ka : constante d'acidité) | 1,72 |

| | |
|------------------------------------|-------------------|
| Constante de dimérisation (Kd) | $5,01 \cdot 10^4$ |
| Viscosité dynamique (poise) à 20°C | 0,56 |

| | |
|--|-----|
| Température d'ébullition (°C) à 0.015 tor | 155 |
| Point flash (°C) (méthode à capsule ouverte) 171 | 171 |

| | |
|---|------|
| Solubilité du D2EHPA dans l'eau (% mas) à | 0,01 |
| Solubilité de l'eau dans le D2EHPA (% mas) à 20°C | 2,4 |

Le D2EHPA est un agent très stable à des températures inférieures ou égales à 60°C. Dans les procédés d'extraction, il peut être utilisé dans plusieurs cycles et pendant plusieurs mois sans risque de décomposition **[78]**. Par ailleurs le D2EHPA est très soluble dans la majorité des solvants organiques (chloroforme, tétrachlorure de carbone, éther, alcool, toluène, sulfure de carbone et différents hydrocarbures).

Ses molécules se lient souvent entre elles par des liaisons hydrogènes et forment des polymères dont le degré de polymérisation dépend de la polarité du solvant [78,81, 82]. Ainsi, dans des solvants organiques non polaires, le D2EHPA se présente sous forme d'un dimère [83] de structure suivante (figure 7).

Figure 7. Structure dimérique du D2EHPA

(---- : liaisons hydrogènes)

Dans les solutions aqueuses, le D2EHPA est très peu soluble et se comporte comme un surfactant. Son groupement polaire (OH), très hydrophile baigne dans le milieu aqueux quant à sa chaîne hydrocarbonée (hydrophobe) se maintient à l'extérieur de cette phase [84]. Une étude de spectroscopie infrarouge [85] a montré que les interactions entre le D2EHPA et l'eau engendrent la formation d'un dihydrate. Chacune des deux molécules d'eau forme simultanément, par ces deux atomes d'hydrogène, des liaisons hydrogène avec les deux atomes d'oxygène de chaque groupe $P(O)(OH)_2$. La même étude a montré que les atomes d'oxygène des deux molécules d'eau restent libres (Figure 8) :

Figure 8. Interactions entre le D2EHPA et l'eau

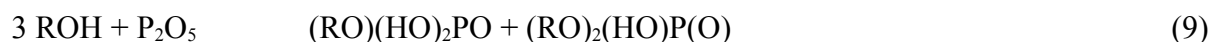
III-2. Effet sur la santé des êtres vivants

Le D2EHPA est un produit dangereux, il peut causer par contact de très graves brûlures de la peau et de la muqueuse. Il est, par contre, très peu actif vis-à-vis de la plupart des métaux.

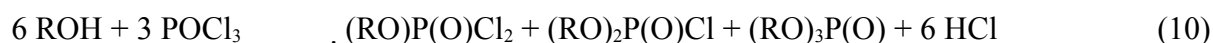
III.3- Méthodes de synthèse du D2EHPA

Il existe diverses méthodes de synthèse des acides dialkylphosphoriques dont certaines ont été appliquées à la préparation du D2EHPA [69,79,85,86]. Les procédures de synthèse les plus utilisées sont basées généralement sur les actions des alcools sur des substances phosphoréactives telles :

- ***Le pentoxyde de phosphore (P₂O₅)***

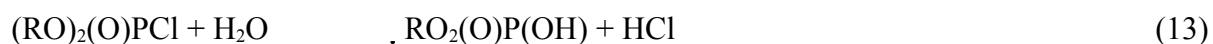
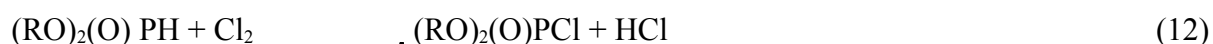


- ***L'oxychlorure de phosphore (P(O)Cl₃)***



Le mélange de produits obtenus est traité par une solution alcaline pour transformer les alkylchlorophosphates en sels correspondants. Ces sels sont transformés en acides alkylphosphoriques par l'action d'un acide minéral.

- ***Le trichlorure de phosphore (PCl₃)***



D'autres méthodes, utilisant des composés organophosphorés comme réactifs de départ, sont également appliquées, on cite : L'hydrolyse des tétraalkylpyrophosphates, estérification directe de l'acide O-Phosphorique et l'oxydation des dialkylphosphites.

La majorité de ces procédés donne un mélange d'acides phosphoriques, dont la séparation et la purification nécessite une ou plusieurs étapes.

Il existe d'autres méthodes de synthèse des acides dialkylphosphoriques par voie irradiations micro-ondes.

III.4- Applications du D2EHPA

Le D2EHPA est l'organophosphoré le plus utilisé dans le domaine de l'extraction. Sa Première utilisation date de l'année 1955 [78]. Il a été employé dans l'extraction de l'uranium à partir de ses minerais. L'emploi de cet extractant à l'échelle industrielle n'a pas cessé de croître durant ces dernières années. Ainsi, au début des années 1970 [87,88], un nouveau procédé a été mis au point pour la récupération de l'uranium par le D2EHPA imprégné sur des résines type Amberlite XAD. Ce procédé appelé

extraction liquide-solide par résines imprégnées d'extractant (RIS) fait l'objet de plusieurs recherches dans l'extraction des ions métalliques **[88-91]**.