

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABOU BEKR BELKAID-TLEMCCEN

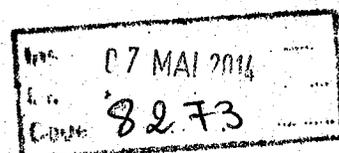
FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE CHIMIE



MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de

MAGISTER



Option: Catalyse & Environnement

Par: M'HAMED KAID

Thème

SYNTHESE ET CARACTERISATION D'ACIDES
ALKYLDIPHOSPHONIQUES
ET DIAMINOALKYLTETRAPHOSPHONIQUES
APPLICATIONS A L'EXTRACTION DES ACETATES
DU, Cu(II), Zn(II) et Mn(II)

Soutenu à Tlemccen, le / / 2001 devant le jury composé de:

M^r A. MANSRI

M^{me} CHERIF

M^r B. TABTI

M^r N. CHOUKCHOU BRAHAM

M^r M.A. DIDI

Président

Examinatrice

Examineur

Examineur

Rapporteur

Professeur à l'U. Tlemccen

Maître de Conférences à l'U. Tlemccen

Maître de Conférences à l'U. Tlemccen

Chargé de Cours à l'U. Tlemccen

Maître de Conférences à l'U. Tlemccen

RESUME

Ce présent travail se subdivise en trois principales parties.

La première partie consiste à synthétiser plusieurs extractants organophosphorés. Par la méthode classique l'acide dodécylhydroxydiphosphonique (DHDP) synthétisé suivant le mécanisme de Michaelis-Arbuzov et l'acide diamino-dodécyl-tétraméthylénetétraphosphonique (DADTMTP) synthétisé par micro-onde suivant le mécanisme d'Irani ont été retenus pour les tests d'extractions développés dans la deuxième partie. La caractérisation des produits a été réalisée par différentes méthodes spectrométriques (UV, RMN, FTIR, ...) et physico-chimique (pH-métrie).

La Deuxième partie concerne la réalisation de plusieurs extractions liquide-liquide des acétates de Zinc et de Cuivre dans différents milieux: milieu neutre, milieu basique (acétate de sodium), milieu acide faible (acide acétique), milieu acide fort (acide chlorhydrique) et en milieu diacide fort (l'acide sulfurique). Avec l'acétate de Manganèse, les testes ont été faits en milieu neutre.

Dans les conditions opératoires suivantes $[Zn^{2+}aq]=2 \times 10^{-3}M$, $Q=4$, $V_{aq}/V_{org}=3$ et $T=20^{\circ}C$ qui s'avèrent être les meilleures lors des différentes extractions, le rendement d'extraction du zinc avec l'acide DHDP en milieu neutre est de 56% (27% avec le DADTMTP) alors qu'il est de 80 % (30% avec le DADTMTP) après l'ajout de l'acide sulfurique à $pH=5,5$.

Pour le cuivre, (les meilleures conditions opératoires sont $[Cu^{2+}aq]=2 \times 10^{-3}M$, $Q=4$, $V_{aq}/V_{org}=3$ et $T=20^{\circ}C$), le rendement d'extraction en milieu neutre avec le DHDP est de 38% (34% avec le DADTMTP. En milieu basique avec ajout de 0,01g d'acétate de sodium, le rendement atteint 80% avec le DHDP (70% avec le DADTMTP).

Pour le manganèse, le rendement d'extraction en milieu neutre par DHDP est de 45% alors qu'il est de 40% avec le ligand DADTMTP

Il est montré, enfin, dans la troisième partie que lors des différents ajouts, le zinc et le cuivre sont extraits mieux par le DHDP que par le DADTMTP. D'après les résultats obtenus, le zinc s'extrait mieux par rapport au cuivre.

Mots clés: Extractant organophosphoré - Extraction liquide-liquide - Zinc - Cuivre - Manganèse.

ABSTRACT

This present work is divided into three main parts:

The first part includes the synthesis of many organophosphorus extractants. By the classical method the dodecylhydroxydiphosphonic acid (DHDP) was synthesised following the mechanism of Michaelis-Arbuzov and the diaminododecyltetramethylene-tetraphosphonic acid synthesised by the microwave method following the mechanism of Irani. These two later extractants were chosen to make the extraction tests developed in the second part.

The characterisation of the two acids was realised by different spectroscopic and physico-chemical methods (UV, NMR, FTIR and pH).

The second part includes the realization of several liquid-liquid extractions of zinc and copper acetates in different mediums: neutral, basic (sodium acetate), weak acidic (acetic acid), strong acidic (chlorhydric acid) and strong diacidic (sulfuric acid). For the manganese acetates, only the neutral medium was studied.

Under the operating conditions which seem to be the best; $[Zn^{2+}aq]=2 \times 10^{-3}M$, $Q=4$, $V_{aq}/V_{org}=3$ et $T=20^{\circ}C$, the extraction yield in the neutral medium is 56% with DHDP (27% with DADTMTP). It reaches 80% with DHDP (30% with DADTMTP) in the sulfuric acid medium at $pH=5.5$.

For copper (the best operating conditions: $[Cu^{2+}aq]=2 \times 10^{-3}M$, $Q=4$, $V_{aq}/V_{org}=3$ et $T=20^{\circ}C$, the extraction yield of zinc with the DHDP is 38% (34% with DADTMTP) in the neutral medium. In the basic medium after the addition of 0.01g of sodium acetate, the yield approaches 80% with DHDP (70% with DADTMTP)

For manganese, the yield of extraction is 45% by DHDP. It is about 40% by DADTMTP

It is shown, finally in the third part that during different additions, the zinc and copper are better extracted by the DHDP acid than by the DADTMTP acid.

Also, the zinc is bestly extracted by the DHDP than copper.

Key words: organophosphorus extractant - liquid-liquid extraction - Zinc - copper - Manganese

DEDICACES

A la mémoire de mon père

A ma chère mère

A mes frères et sœurs

A tous mes amis

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au centre universitaire "Dr Moulay Tahar" de Saida et au département de chimie de l'université Abou Bakr Belkaid de Tlemcen

Je tiens à exprimer ma plus vive reconnaissance au personnel, tout corps confondu, pour leur aide bienveillante et leur conseils qui m'ont toujours prodigué.

J'exprime ma respectueuse gratitude à mon directeur de thèse Dr M.A.DIDI maître de conférences à l'université de Tlemcen pour son esprit scientifique, sa compréhension, sa disponibilité et ses conseils durant toute la période de préparation de ce travail.

Je tiens à remercier vivement Mr Dr Mansri professeur à l'université de Tlemcen pour l'honneur qu'il me fait en acceptant la présidence du jury de cette thèse.

Mes vifs remerciements vont également à M^{me} Chérif, messieurs B.Tabti maîtres de conférences et N.Choukchou Abraham chargé de cours, à l'université de Tlemcen pour avoir accepté de faire partie de ce jury.

Et que M^{me} Baya trouve ici ma gratitude et mes remerciements pour sa précieuse aide et sa disponibilité.

Que messieurs Pr Didier Villemin de l'université de Caen et Pr Jean Marie Denis de l'université de Rennes trouvent mes vifs remerciements et gratitude pour leur aide scientifique.

Je tiens à remercier tous ceux que de prêt ou de loin m'ont témoigné aide, disponibilité et encouragement

LISTE DES ABREVIATIONS

TOPO	: oxyde tri n octyl phényl phosphine
D2EHPA	: acide di (2- éthyl héxyl) phosphorique
l'OPPA	: acide octyl phényl phosphorique
DHDP	: acide dodécyl hydroxydiphosphonique
DADTMTP	: acide diaminododécyltétraméthylènetétraphosphonique
Ex	: extractant solvant.
HA	: extractant acide.
R	: rendement d'extraction.
E	: coefficient de distribution.
M	: métal.
V _{aq}	: volume de la phase aqueuse.
V _{org}	: volume de la phase organique.
Q	: rapport du nombres de moles (n extractant / n métal).
pH _i	: pH initial
pH _f	: pH final
pH _{eq}	: pH d'équilibre
μ	: la force ionique.
μ_i	: la force ionique initiale
μ_f	: la force ionique finale
IRTF	: spectrophotométrie infrarouge à transformée de fourrier.
N.E.T	: noir ériochrome.
EDTA	: éthylène diamine tétra acétique acide.
m _i	: masse initiale du métal dans la phase aqueuse.
m _f	: masse du métal dans la phase aqueuse après extraction.
$\mu.O$: micro-ondes.
CTP	: catalyse par transfert de phase.

Liste des figures

- Fig 1: courbe pHmétrique de l'acide laurique
Fig 2: courbe pHmétrique du produit purifié DHDP
Fig 3: Liaisons hydrogènes du DHDP
Fig 4: Structure polymérique du DHDP
Fig 5: Spectre ^{31}P RMN du solide du pipérazinebisméthylènéphosphonique
Fig 6: Liaisons hydrogènes du DADTMTP
Fig 7: Courbe pHmétrique du DADTMTP
Figure 8 : liaison intramoléculaire $\text{CH}_3\text{N}(\text{CH}_2\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2)_2$
Figure 9 : liaison intramoléculaire $\text{CH}_3\text{N}(\text{CH}_2\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2)_2$
Fig 10: Unité asymétrique du composé $\text{HN}(\text{CH}_2\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2)_2$
Fig 11: packing normal au plan (001) du composé $\text{HN}(\text{CH}_2\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2)_2$

Extraction du zinc par le DHDP

- Fig12 : Courbe d'étalonnage du zinc
Fig13 : Courbe de l'étude cinétique
Fig14 : Evolution de $\text{LnR} = f(\text{Lnt})$
Fig15 : Rendement d'extraction en fonction de la concentration de l'extractant
Fig16 : Rendement d'extraction en fonction du rapport molaire Q
Fig17 : Courbe $\text{LnE} = f(\text{Ln}[\text{DHDP}])$
Fig18 : Courbe $\text{LnE} = f(\text{pHeq})$
Fig20 : Courbe d'étalonnage de l'effet de l'ajout de l'acétate de sodium
Fig21 : Courbe $\text{R}\% = f(\text{Q})$ de l'effet de l'ajout de l'acétate de sodium
Fig22 : Courbe $\text{LnE} = f(\text{pHeq})$ de l'effet de l'ajout de l'acétate de sodium
Fig23 : Influence de la force ionique sur le coefficient d'extraction
Fig24 : Influence de la concentration de l'acétate de sodium sur le coefficient d'extraction
Fig25 : Courbe $\text{LnE} = f([\text{DHDP}])$ de l'effet de l'ajout de 0,01g d'acétate de sodium
Fig27 : Courbe d'étalonnage de l'effet de l'ajout de l'acide acétique
Fig28 : Courbe $\text{R}\% = f(\text{Q})$ de l'effet de l'ajout de l'acide acétique
Fig29 : Courbe $\text{LnE} = f(\text{pHeq})$
Fig 30 : Evolution de LnE en fonction du pH initial de l'effet de l'ajout de l'acide acétique

Fig31 : Evolution de $\text{LnE} = f(\text{Ln}[\text{DHDP}])$ de l'effet de l'ajout de l'acide acétique à $\text{pH} = 5,5$

Fig33 : Courbe d'étalonnage de l'effet de l'ajout de l'acide chlorhydrique

Fig34 : Evolution du rendement en fonction du rapport molaire Q de l'effet de l'ajout de l'acide chlorhydrique

Fig35 : Evolution de $\text{LnE} = f(\text{pHeq})$ de l'effet de l'ajout de l'acide chlorhydrique

Fig36 : Evolution de $\text{LnE} = f(\text{Ln}[\text{DHDP}])$ de l'effet de l'ajout de HCl à $\text{pH} = 5,5$

Fig38 : Courbe d'étalonnage de l'effet de l'ajout de l'acide sulfurique

Fig39 : Evolution du rendement en fonction du rapport molaire Q de l'effet de l'ajout de l'acide sulfurique

Fig40 : Evolution de $\text{LnE} = f(\text{pHeq})$ de l'effet de l'ajout de l'acide sulfurique

Fig41 : Evolution de $\text{LnE} = f(\text{Ln}[\text{DHDP}])$ de l'effet de l'ajout de l'acide sulfurique à $\text{pH} = 5,5$

Extraction du zinc par le DADTMTP

Fig43 : Courbe de l'étude cinétique

Fig44 : Evolution de $\text{LnE} = f(\text{Lnt})$

Fig45 : Rendement d'extraction en fonction de la concentration de l'extractant

Fig46 : Rendement d'extraction en fonction du rapport molaire Q

Fig47 : Courbe $\text{LnE} = f(\text{Ln}[\text{DADTMTP}])$

Fig48 : Courbe $\text{LnE} = f(\text{pHeq})$

Fig50 Courbe $\text{R}\% = f(Q)$ de l'effet de l'ajout de l'acétate de sodium

Fig51 : Courbe $\text{LnE} = f(\text{pHeq})$ de l'effet de l'ajout de l'acétate de sodium

Fig52 : Influence de la force ionique sur le coefficient d'extraction

Fig53 : Evolution du coefficient d'extraction en fonction de la force ionique

Fig54 : Courbe $\text{LnE} = f([\text{DADTMTP}])$ de l'effet de l'ajout de 0,01g d'acétate de sodium

Fig56 : Courbe $\text{R}\% = f(Q)$ de l'effet de l'ajout de l'acide acétique

Fig57 : Courbe $\text{LnE} = f(\text{pHeq})$ de l'effet de l'ajout de l'acide acétique

Fig58 : Evolution de LnE en fonction du pH initial de l'effet de l'ajout de l'acide acétique

Fig59 : Evolution de $\text{LnE} = f(\text{Ln}[\text{DADTMTP}])$ de l'effet de l'ajout de l'acide acétique à $\text{pH} = 5,5$

Fig61 : Evolution du rendement en fonction du rapport molaire Q de l'effet de l'ajout de l'acide chlorhydrique

Fig62 : Evolution de $\text{LnE} = f(\text{pHeq})$ de l'effet de l'ajout de l'acide chlorhydrique

Fig63 : Evolution de $\text{LnE} = f(\text{Ln}[\text{DHDP}])$ de l'effet de l'ajout de HCl à $\text{pH}=5,5$

Fig65 Evolution du rendement en fonction du rapport molaire Q de l'effet de l'ajout de l'acide sulfurique:

Fig66 : Evolution de $\text{LnE} = f(\text{pHeq})$ de l'effet de l'ajout de l'acide sulfurique

Fig67 : Evolution de $\text{LnE} = f(\text{Ln}[\text{DADTMTP}])$ de l'effet de l'ajout de l'acide sulfurique à $\text{pH}=5,5$

Extraction du cuivre par le DHDP

Fig69 : Courbe d'étalonnage du cuivre

Fig70 : Courbe de l'étude cinétique

Fig71 : Evolution de $\text{LnR} = f(\text{Lnt})$

Fig72 : Rendement d'extraction en fonction de la concentration de l'extractant

Fig73 : Rendement d'extraction en fonction du rapport molaire Q

Fig74 : Courbe $\text{LnE} = f(\text{Ln}[\text{DHDP}])$

Fig75 : Courbe $\text{LnE} = f(\text{pHeq})$

Fig77 : Courbe d'étalonnage de l'effet de l'ajout de l'acétate de sodium

Fig78 : Courbe $\text{R}\% = f(Q)$ de l'effet de l'ajout de l'acétate de sodium

Fig79 : Courbe $\text{LnE} = f(\text{pHeq})$ de l'effet de l'ajout de l'acétate de sodium

Fig80 : Influence de la force ionique sur le coefficient d'extraction

Fig81 : Courbe $\text{LnE} = f(\text{Ln}[\text{DHDP}])$ de l'effet de l'ajout de 0,01g d'acétate de sodium

Fig83 : Courbe d'étalonnage de l'effet de l'ajout de l'acide acétique

Fig84 : Courbe $\text{R}\% = f(Q)$ de l'effet de l'ajout de l'acide acétique

Fig85 : Evolution de $\text{LnE} = f(\text{pHeq})$ de l'effet de l'ajout de l'acide acétique

Fig86 : Evolution de LnE en fonction du pH initial de l'effet de l'ajout de l'acide acétique

Fig87 : Evolution de $\text{LnE} = f(\text{Ln}[\text{DHDP}])$ de l'effet de l'ajout de l'acide acétique à $\text{pH}=5,5$

Fig89 : Courbe d'étalonnage de l'effet de l'ajout de l'acide chlorhydrique

Fig90 : Evolution du rendement en fonction du rapport molaire Q de l'effet de l'ajout de l'acide chlorhydrique

Fig91 : Evolution de $\text{LnE} = f(\text{pHeq})$ de l'effet de l'ajout de l'acide chlorhydrique

Fig92 : Evolution de $\text{LnE} = f(\text{Ln}[\text{DHDP}])$ de l'effet de l'ajout de HCl à $\text{pH}=5,5$

Fig94 : Courbe d'étalonnage de l'effet de l'ajout de l'acide sulfurique

Fig95 : Evolution du rendement en fonction du rapport molaire Q de l'effet de l'ajout de l'acide sulfurique

Fig96 : Evolution de $\text{LnE} = f(\text{pHeq})$ de l'effet de l'ajout de l'acide sulfurique

Fig97 : Evolution de $\text{LnE} = f(\text{Ln}[\text{DHDPP}])$ de l'effet de l'ajout de l'acide sulfurique à $\text{pH}=5,5$

Extraction du cuivre par le DADTMTP

Fig99 : Courbe de l'étude cinétique

Fig100: Evolution de $\text{LnR} = f(\text{Lnt})$

Fig101 : Rendement d'extraction en fonction de la concentration de l'extractant

Fig102 : Rendement d'extraction en fonction du rapport molaire Q

Fig103 : Courbe $\text{LnE} = f(\text{Ln}[\text{DADTMTP}])$

Fig104 : Courbe $\text{LnE} = f(\text{pHeq})$

Fig106 Influence de la force ionique sur le coefficient d'extraction

Fig107 : Courbe $\text{R}\% = f(\text{Q})$ de l'effet de l'ajout de l'acétate de sodium

Fig108 : Courbe $\text{LnE} = f(\text{pHeq})$ de l'effet de l'ajout de l'acétate de sodium

Fig109 : Courbe $\text{LnE} = f(\text{Ln}[\text{DADTMTP}])$ de l'effet de l'ajout de 0,01g d'acétate de sodium

Fig111 : Courbe $\text{R}\% = f(\text{Q})$ de l'effet de l'ajout de l'acide acétique

Fig112 : Courbe $\text{R}\% = f(\text{pHeq})$ de l'effet de l'ajout de l'acide acétique

Fig113 : Evolution de LnE en fonction du pH initial de l'effet de l'ajout de l'acide acétique

Fig114 : Evolution de $\text{LnE} = f(\text{Ln}[\text{DADTMTP}])$ de l'effet de l'ajout de l'acide acétique à $\text{pH}=5,5$

Fig116 : Evolution du rendement en fonction du rapport molaire Q de l'effet de l'ajout de l'acide chlorhydrique

Fig117 : Evolution de $\text{LnE} = f(\text{pHeq})$ de l'effet de l'ajout de l'acide chlorhydrique

Fig118 : Evolution de $\text{LnE} = f(\text{Ln}[\text{DADTMTP}])$ de l'effet de l'ajout de HCl à $\text{pH}=5,5$

Fig120 : Evolution du rendement en fonction du rapport molaire Q de l'effet de l'ajout de l'acide sulfurique

Fig121 : Evolution de $\text{LnE} = f(\text{pHeq})$ de l'effet de l'ajout de l'acide sulfurique

Fig122 : Evolution de $\text{LnE} = f(\text{Ln}[\text{DADTMTP}])$ de l'effet de l'ajout de l'acide sulfurique à $\text{pH}=5,5$

Extraction du manganèse par le DHDP

Fig124 : courbe d'étalonnage

Fig125 : Courbe de l'étude cinétique

Fig126 : Rendement d'extraction en fonction de la concentration de l'extractant

Fig127 : Courbe $\text{Ln}E = f(\text{Ln}[\text{DADTMTP}])$

Fig128 : Courbe $\text{Ln}E = f(\text{pHeq})$

Extraction du manganèse par le DADTMTP

Fig129 : Courbe de l'étude cinétique

Fig130 : Rendement d'extraction en fonction de la concentration de l'extractant

Fig131 : Courbe $\text{Ln}E = f(\text{Ln}[\text{DADTMTP}])$

Fig132 : Courbe $\text{Ln}E = f(\text{pHeq})$

Liste des tables

- Tableau1 : Principales familles des composés organophosphorés
- Tableau2 : Nomenclature des composés organophosphorés trivalents les plus répandus
- Tableau3 : Classification des extractants organophosphorés
- Tableau4 : Réaction de cycloaddition (4+2) des dérivées du glyoxal
- Tableau5 : Alkylation anionique par CTP
- Tableau6 : Propriétés physico-chimiques du zinc
- Tableau7 : Propriétés physico-chimiques du cuivre
- Tableau8 : Propriétés physico-chimiques du manganèse
- Tableau9 : Conditions opératoires des différentes synthèses
- Tableau10: Test de solubilité de l'acide DHDP
- Tableau11: Test de solubilité de l'acide DADTMTP
- Tableau12: Bandes IR de l'acide DHDP
- Tableau13: Les déplacements ^1H RMN de l'acide DHDP
- Tableau 14:** données cristallographique du composé $\text{C}_2\text{H}_9\text{NO}_6\text{P}_2$
- Tableau15 Liaisons hydrogène observées pour le composé $\text{HNCH}_2\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$
- Tableau16 : Effet de solvant pour le zinc
- Tableau17 : Tableau récapitulatif des rendements d'extraction du zinc les deux extractants
- Tableau18 Tableau récapitulatif des rendements d'extraction du cuivre deux extractants
- Tableau20: Effet de solvant pour le manganèse
- Tableau21: Effet de solvant pour le cuivre

SOMMAIRE

Introduction générale	1
-----------------------------	---

PARTIE THEORIQUE

<u>Chapitre I.</u> Aperçus sur la chimie du phosphore et les extractants organophosphorés... 3	3
I. Chimie du phosphore.....	3
II. Les extractants organophosphorés	4
II.1. Classification	4
II.2. Revue bibliographique sur les acides phosphoniques et aminophosphoniques	6
<u>Chapitre II.</u> Les fours micro_ondes.....	9
I. Introduction.....	9
II. Domaines d'applications.....	9
II.1. Les réactions en présence de solvants.....	10
II.2. Les réactions en absence de solvants.....	10
<u>Chapitre III.</u> Aspects théoriques sur le zinc.....	13
I. Définition	14
II. Propriétés Physico-chimiques	14
III. Propriétés Biochimiques	14
IV. Application	15
V. Conclusion.....	16
<u>Chapitre IV.</u> Aspects théoriques sur le cuivre.....	17
I. Définition	17
II. Propriétés Physico-chimiques.....	17
III. Propriétés Biochimiques	19
IV. Application.....	19
V. Conclusion.....	20
<u>Chapitre V.</u> Aspects théoriques sur le manganèse.....	21
I. Définition	21
II. Propriétés Physico-chimiques.....	21
III. Propriétés Biochimiques	21
IV. Application.....	22
V. Conclusion.....	23
<u>Chapitre VI.</u> Généralités théoriques sur l'extraction liquide - liquide	24
I. Introduction générale	24
II. Principes	25
III. Définitions.....	26

III.1. Solvant	26
III.2. Extractant	26
III.3. Diluant	27
IV. Paramètres d'extraction	27
IV.1. Coefficient de partition	28
IV.2. Coefficient de distribution "E"	28
IV.3. Rendement	29
V. Classification des mécanismes d'extraction liquide-liquide	29
V.1. Extraction par échange d'anions	30
V.2. Extraction par échange de cations	30
V.3. Extraction par solvataion	30
V.4. Extraction par chélation	31
V.5. Extraction par substitution	31

PARTIE EXPERIMENTALE:

Introduction	32
A. <u>Synthèse et caractérisation</u>	32
A.I. <i>Acide dodécylhydroxydiphosphonique "DHDP"</i>	32
A.I.1. Synthèse	32
A.I.1.1. Réactifs utilisés	32
A.I.1.2. Réaction de synthèse	32
A.I.1.3. Montage expérimental	32
A.I.1.4. Purification	33
A.I.1.5. Mode opératoire	33
A.II. Synthèse des acides aminophosphoniques	34
AII.1 Synthèse des acides phosphoniques d'acides α-amino-carboxyliques 34	
* Réactifs utilisés	34
* Réaction de synthèse	34
a) synthèse de l'acide (L)-(-)-prolineméthylènéphosphonique	34
b) Synthèse de l'acide(2S, 4R)-(-)-4-hydroxyprolineméthylènéphosphonique	35
A.II.2 Synthèse des acides phosphoniques de diamines	35
* Réactifs utilisés	35
* Réaction de synthèse	35
a) Synthèse de l'acide pipérazinebisméthylènéphosphonique	35
b) Synthèse de l'acide 1,2-diaminoéthyltétraméthylènéphosphonique ...	35
c) Synthèse de l'acide 1,3-diaminopropyltétraméthylènéphosphonique..	36
d) Synthèse de l'acide 1,4-diaminobutyltétraméthylènéphosphonique ...	36

e) Synthèse de l'acide 1,8-diaminooctyltétraméthylène phosphonique ...	37
f) Synthèse de l'acide diaminododécyltétraméthylène tétraphosphonique	37
A.II.3 Synthèse des acides phosphoniques de polyethers alkyl diamines	38
* Réactifs utilisés	38
* Réaction de synthèse	38
a) Synthèse de l'acide 1,12-diamino-4,9-dioxadodécanyltétraméthyl- éné phosphonique	38
b) Synthèse de l'acide 1,13-diamino-4,7,10-trioxatridécanyltétra méthylène - phosphonique	38
A.III Caractérisation	38
A.III.1. Dosage pH-métrique	39
A.III.2. Analyse spectrométrique	39
A.III.2.1. Spectrométrie ¹ H RMN	39
A.III.2.2. Spectrométrie ¹³ C RMN	39
A.III.2.3. Spectrométrie ³¹ P RMN	39
A.III.2.4. Spectrométrie IRTF	39
A.III.2.5. Spectrométrie UV-Visible	39
B.Extraction	40
B.I <i>Extraction du zinc</i>	40
• Méthode d'expérimentation	40
• Préparation des solutions	40
• Méthode du titrage	40
• Produits utilisés	40
B.I.1. Extraction du zinc par le DHDP	41
B.I.2. Extraction du zinc par le DADTMTP	41
B.II. <i>Extraction du cuivre</i>	42
• Méthode d'expérimentation	42
• Préparation des solutions	42
• Méthode du titrage	43
• Produits utilisés	43
B.II.1. Extraction du cuivre par le DHDPA	43
B.II.2. Extraction du cuivre par le DADTMTP	43
B.III. <i>Extraction du manganèse</i>	44
• Méthode d'expérimentation	44
• Préparation des solutions	44
• Produits utilisés	44

B.III.1. Extraction du manganèse par le DHDP	44
B.III.2. Extraction du manganèse par le DADTMTP	45

Résultats et discussions

A. Synthèse et caractérisation.....	46
<i>A.I. Synthèse et caractérisation de l'acide phosphonique</i>	46
Introduction.....	46
A.I.1. Présentation du produit de synthèse	46
A.I.1.1. Analyse pH-métrique.....	47
A.I.1.2. Spectrométrie infrarouge.....	48
A.I.1.3. Spectrométrie ¹ H RMN.....	51
A.I.1.4. Spectrométrie ³¹ P RMN	52
A.I.1.5. Spectrométrie ¹³ C RMN.....	52
A.I.1.6 Spectrométrie UV- Visible	52
A.I.2. Mécanisme réactionnel.....	53
<i>A.II. Caractérisation d'acide aminophosphonique</i>	54
A.II.1 acides phosphoniques d'acides α-amino-carboxyliques	55
a) l'acide (L)-(-)-prolineméthylènegosphonique	55
b) l'acide(2S, 4R)-(-)-4-hydroxyprolineméthylènegosphonique	56
A.II.2 acides phosphoniques de diamines	57
a) l'acide pipérazinebisméthylènegosphonique.....	57
b) l'acide 1,2-diaminoéthyltétraméthylènegosphonique	58
c) l'acide 1,3-diaminopropyltétraméthylènegosphonique	59
d) l'acide 1,4-diaminobutyltétraméthylènegosphonique	59
e) l'acide 1,8-diaminooctyltétraméthylènegosphonique	60
f) l'acide diaminododécyltétraméthylènetétraphosphonique	60
A.II.3 acides phosphoniques de polyethers alkyl diamines	64
a) l'acide 1,12-diamino-4,9-dioxadodécanyltétraméthylènegosphonique	64
b) l'acide 1,13-diamino-4,7,10trioxatridécanyltétra méthylène - phosphonique.....	65
B. Extraction liquide-liquide	72
Rappel	
<u>B.I. Extraction du zinc</u>	72
B.I.1. <i>Extraction du zinc par le DHDP</i>	72

B.I.1.1. Effet de solvant	72
B.I.1.2. Dosage volumétrique.....	72
B.I.1.2.1. Courbe d'étalonnage.....	72
B.I.1.2.2. Cinétique d'extraction.....	73
B.I.1.3. Résultats d'extraction.....	75
B.I.1.3.1. Effet de la concentration d'extractant.....	75
B.I.1.3.2. Influence de l'effet de la force ionique.....	77
B.I.1.3.3. Influence de l'effet de l'acide acétique.....	82
B.I.1.3.4. Influence de l'effet de l'acide chlorhydrique.....	85
B.I.1.3.5. Influence de l'effet de l'acide sulfurique.....	87
B.I.2. <i>Extraction du zinc par le DADTMTP</i>	92
B.I.2.1. Effet de solvant.....	92
B.I.2.2. Dosage volumétrique.....	92
B.I.2.2.1. Cinétique d'extraction	92
B.I.2.3. Résultats d'extraction	93
B.I.2.3.1. Effet de la concentration d'extractant.....	93
B.I.2.3.2. Influence de l'effet de la force ionique.....	96
B.I.2.3.3. Influence de l'effet de l'acide acétique.....	98
B.I.2.3.4. Influence de l'effet de l'acide chlorhydrique.....	100
B.I.2.3.5. Influence de l'effet de l'acide sulfurique.....	102
Conclusion	104
<u>B.II.Extraction du cuivre</u>	105
B.II.1. <i>Extraction du cuivre par le DHDP</i>	105
B.II.1.1. Effet de solvant.....	105
B.II.1.2. Dosage volumétrique.....	105
B.II.1.2.1. Courbe d'étalonnage.....	105
B.II.1.2.2. Cinétique d'extraction	105
B.II.1.3. Résultats d'extraction	107
B.II.1.3.1. Effet de la concentration d'extractant.....	107
B.II.1.3.2. Influence de l'effet de la force ionique.....	109
B.II.1.3.3. Influence de l'effet de l'acide acétique.....	112
B.II.1.3.4. Influence de l'effet de l'acide chlorhydrique.....	115
B.II.1.3.5. Influence de l'effet de l'acide sulfurique	117
B.II.2. <i>Extraction du cuivre par le DADTMTP</i>	120
B.II.2.1. Effet de solvant.....	120
B.II.2.2. Dosage volumétrique.....	120
B.II.2.2.1. Cinétique d'extraction	120
B.II.2.3. Résultats d'extraction	121
B.II.2.3.1. Effet de la concentration d'extractant	121
B.II.2.3.2. Influence de l'effet de la force ionique.....	124
B.II.2.3.3. Influence de l'effet de l'acide acétique.....	127
B.II.2.3.4. Influence de l'effet de l'acide chlorhydrique.....	130
B.II.2.3.5. Influence de l'effet de l'acide sulfurique	132
Comparaison	134
B.III.Extraction du manganèse	135
B.III.1. <i>Extraction du manganèse par le DHDP</i>	135

B.III.1.1. Effet de solvant.....	135
B.III.1.2. Dosage volumétrique.....	135
B.III.1.2.1. Courbe d'étalonnage.....	135
B.III.1.2.2. Cinétique d'extraction.....	136
B.III.1.3. Résultats d'extraction.....	136
B.III.1.3.1. Effet de la concentration d'extractant.....	136
B.III.2. <i>Extraction du manganèse par le DADTMTP</i>	138
B.III.2.1. Dosage volumétrique.....	138
B.III.2.2. Cinétique d'extraction.....	138
B.III.2.3. Résultats d'extraction.....	139
B.III.2.3.1. Effet de la concentration d'extractant.....	139
CONCLUSION GENERALE	141
BIBLIOGRAPHIE	
ANNEXE	

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

De nombreux métaux, sont toxiques et se retrouvent dans les rejets industriels gazeux, liquides et solides, sont dispersés dans l'environnement. Leurs présences dans la nature (eau urbaine et eau des rejets industriels), dans les hydrocarbures et minerais, conduit à des problèmes technologiques souvent insurmontables jusqu'à nos jours, en particulier les procédés de transformation [1-5]. Au vu de ces différents problèmes posés à notre environnement, l'utilisation du procédé d'extraction occupe une place de choix.

Ce travail a eu pour objectif de synthétiser des composés phosphorés possédant des propriétés complexantes.

Dans le but d'élaborer des molécules complexantes, il est important en plus des fonctions phosphorées d'introduire dans le ligand des hétéroatomes qui interviennent également au niveau de la complexation (N, O, S...).[6]

L'utilisation des composés organophosphorés, excellents extractants d'ions métalliques, est en plein essor. Malgré l'existence de nombreux extractants classiques tels que le TOPO, le D2EHPA, l'OPPA....., la synthèse de nouveaux extractants pouvant former des complexes stables avec des espèces métalliques reste d'actualité afin d'améliorer les procédés existants.

Les principaux objectifs de ce travail sont:

* de synthétiser des acides phosphoniques et aminophosphoniques.

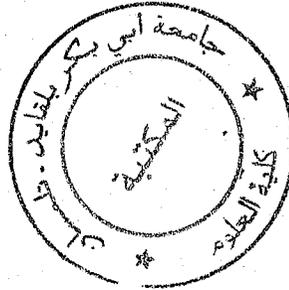
Les synthèses sont réalisées selon l'une des deux voies: par voie classique ou sous micro-ondes.

La caractérisation des produits est effectuée par différentes méthodes spectroscopiques à savoir :

- Spectroscopie de résonance magnétique du ^{31}P ,
- Spectroscopie de résonance magnétique du ^1H ,
- Spectroscopie de résonance magnétique du ^{13}C ,
- Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier et
- Spectrophotométrie UV-Visible.
- Deux produits ont été retenus, à savoir l'acide dodécylhydroxydiphosphonique (DHDP) et l'acide diamino-dodécyltétraméthylène –

tétraphosphonique (DADTMTP), pour effectuer des extractions liquide-liquide, des acétates de zinc(II) et de cuivre(II) dans différents milieux : milieu neutre, milieu basique (acétate de sodium), milieu acide faible (acide acétique), milieu acide fort (acide chlorhydrique) et milieu diacide fort (acide sulfurique) , avec l'acétate de manganèse(II) en milieu neutre.

Enfin, une comparaison entre les deux extractants pour chaque cation ainsi qu'une comparaison concernant la bonne extrahibilité des trois cations métalliques ont été faites.



PARTIE
THEORIQUE

Chapitre I Aperçus sur la chimie du phosphore et des extractants organophosphorés

I. Chimie du phosphore

La chimie du phosphore offre un large champ d'applications scientifiques et 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: biologiques, thérapeutiques, agroalimentaires, énergétiques, etc.....

C'est un élément du groupe VA et de la troisième période du tableau périodique. Son numéro atomique est 15, de structure électronique $[\text{Ne}]3s^2 3p^3$ et de masse atomique 28,0855. Son électronégativité est intermédiaire (2,1). Ses oxydes sont à fort caractère acide.

Il présente des différences évidentes de l'azote du fait qu'il ne peut former des composés non saturés stables analogues aux dérivés nitrés et nitrosés....

Une catégorie de dérivés du phosphore sont les composés organophosphorés, actuellement utilisés dans de nombreux domaines comme: huiles additives, insecticides [7], agents plastifiants, agents de flottation, additifs dans les carburants, stabilisateurs, antioxydants, agents ignifuges, surfactants [8], antiviraux [9], agents complexant ou extractant [10], 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 1). 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 2).

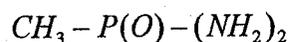
Tableau 1 : Principales familles de composés organophosphorés

Nomenclature	Acides correspondants
Phosphines	H_3P
Oxydes de phosphines	H_3PO_4
Phosphoranes	H_5P
Acides phosphoreux	$P(OH)_3$
Acides phosphineux	$PH_2(OH)$
Acides phosphoniques	$H(OH)_2PO$
Acides phosphiniques	$H_2(OH)PO$
Phosphoranes et esters phosphoriques	$(OH)_3PO$
Pyrophosphates et esters pyrophosphoniques	$(H_2PO)_2(O)$

Tableau 2 : 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

On désigne les esters des oxyacides par remplacement de l'hydrogène d'une liaison OH par un groupe alkyle ou aryle. Les composés à liaisons phosphore –azote sont considérés comme des amides, formés par le remplacement du groupe acide OH dans l'oxyacide de phosphore par un groupe NH_2 , NHR , ou NR_2 . Ainsi le terme diamide de l'acide méthylphosphonique désigne la structure : [11]



II. Les extractants organophosphorés

II.1 Classification

De la famille des composés organophosphorés, une catégorie très importante porte le nom d'extractants organophosphorés, utilisés dans de multiples applications industrielles comme l'extraction des métaux lourds, l'enrichissement de l'uranium, etc.. Ils sont classés en famille, comme rapporté dans le tableau 3.

Tableau 3: Classification des extractants organophosphorés

Classe	Nom chimique	Abréviation	Fabricant	Utilisation
<u>A) Extractants solvatants</u>				
1-Ester phosphorique	Tributylphosphate	TBP	Mobil	U, Zn/HF, Fe, Terre rare
2-Ester phosphonique	Di-butyl butyl phosphonate	DBBP	Daihachi Mobil	Thallium
<u>B) Extractants acides</u>				
1-Acides phosphoriques	-acide di-(2-ethylhexyl) phosphorique	D ₂ EHPA	Mobil Hoechst	Uranium avec H ₃ PO ₄
	-Acide di-p-octyl phényl phosphorique	O.P.P.A	Daihachi	Uranium avec H ₃ PO ₄
	-Acide mono-2-ethyl hexyl phosphorique	M ₂ EHPA	Mobil	Co/Ni, Zn, Be, Cu, In, Ge Terre rare, V
2-Acides phosphoniques	-Acide 2-ethyl hexyl phosphonique	PC-88A	Mobil Hoechst	Co/Ni, Terre rare,
	mono-2-ethyl hexyl ester phosphonique	SME418(RD577)	Daihachi Shell Chinese	Zn, Ag, Ge, Mo, Nb, Ti
	-Acide dodécylhydroxydiphosphonique		Univ. de Tlemcen	Mn, Cu, Zn
	-Acide diaminododécyl-tetraméthyltétra phosphonique	DHDP		
3-Acides phosphiniques	-Acide di-2,4,4-triméthyl penthyl phosphinique	DADTMTP	Cyanamid	Co/Ni, Terre rare
	-Acide di-ethyl hexyl phosphinique		Chinese	
		Cyanex		
		P-229		

Nos synthèses portant sur les composés phosphoniques et aminophosphoniques, un intérêt particulier est porté à la présentation de leurs revues bibliographiques.

II. 2. Revue bibliographique sur les acides aminophosphoniques et phosphoniques

a) Acides aminophosphoniques

Pour la synthèse des molécules aminophosphoniques, il existe de nombreuses méthodes pour introduire la fonction amine dans des molécules organiques [12]. La réaction de type Mannich qui est présentée ci-dessous est une des meilleurs méthodes et présente de nombreux avantages :

* Elle permet d'accéder à différents types de fonctions (acides phosphoniques, phosphiniques, phosphines) suivant le type de précurseurs utilisés.

* Cette réaction utilise comme substrat une amine primaire ou secondaire. La fonction azotée peut intervenir au niveau de la complexation.

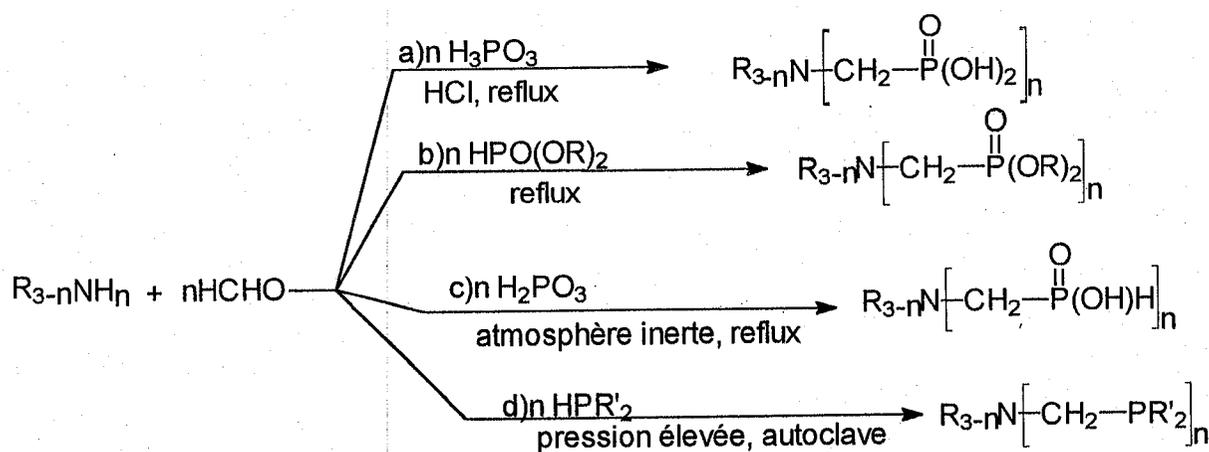


Schéma 1

Les acides aminoalkylphosphoniques occupent une place de choix entre tous les acides fonctionnalisés. Le premier à être synthétisé est l'acide aminométhylphosphonique décrit en 1940[13]. Ce n'est qu'au début des années 1970 que Kosolapoff et Maier ont synthétisés quelques composés de ce genre et que leurs importances biologiques ont été reconnue[14]. Par contre, durant les 25 dernières années, il y a eu un développement considérable de la chimie de ce groupe, concernant leur synthèse et leur signification biologique potentielle dans différentes formes de vie.

L'acide 2-aminoéthylphosphonique (AEP) a été isolé par Horiguchi et Kondatsu du protozoaire (tétrahymenapyriformis) et représente 13% du phosphore total dans l'organisme humain[15,16].

Smith et O'Malley ont trouvé que la présence de cet acide dans un milieu de culture augmente le contenu du phospholipide dans l'organisme, il est présent dans les poumons humain aux environs de 29% du phosphore total [17].

Les dérivées de l'acide α -aminophosphonique continuent à susciter des intérêts dus à leurs propriétés biologiques intéressantes. Les espèces ayant une liaison P-N directe sont investiguées comme un état de transition analogue à l'état de transition tétraédrique inclus dans une hydrolyse de peptide. La clé intermédiaire pour obtenir une liaison P-N sont les mono esters des acides α -aminoalkylphosphoniques N-protégé. L'examen de la littérature montre qu'un nombre important de voies de synthèse des monoesters α -aminophosphonates N substitué existent, et sont obtenus directement à partir des composés carbonylés, aminés et phosphorés[18].

b) Acides phosphoniques

La synthèse des alkylhydroxyphosphoniques suit le mécanisme de type Arbuzov, par action d'un acide carboxylique, aldéhyde, ... sur une phosphite, PCl_3 , PCl_5 , POCl_3 , ...

Les bactéries sont capable d'utiliser différents esters d'acides alkylphosphoniques comme sources de carbone et de phosphore[19].

La majorité des insecticides connus sont dérivés des acides phosphoniques, ceux sont des phosphonates tels que l'acide o,o-diméthyl(2,2,2-trichloro-1-hydroxyéthyl)phosphonique [20].

L'acide phosphonique lui même contrôle la moisissure duveteuse dans les cailles du chou-fleur quand il est appliqué avant son durcissement (2,4 kg / ha)[21].

Différents esters d'acides phosphoniques ont été reportés pour leurs effets antagonistes et inhibiteurs. Comme exemple, la fosfomycine (l'acide ((2R)-cis-(3méthylloxiranyl) phosphonique) a été isolée à partir des streptomyces de tensions et est utilisée comme un antibactérien[22].

De nombreux esters d'acides phosphoniques ont été préparés et testés contre des infections virales, incluant le SIDA. Des composés simples tels que l'acide phosphonoformique et l'acide phosphonoacétique sont des antiviraux et des inhibiteurs du virus Herpes [23,24]; et sont actifs contre le cytomegalovirus retinitis chez les patients sidéens [25,26].

La séparation de Nd (>96 % de Nd_2O_3), à partir d'un mélange contenant tous les éléments de terres rares légers (LREE) spécialement le Pr, est très difficile. Les acides Di--2-éthylhexylphosphonique et 2-éthylhexylphosphonique (PC88A) ont donné de bons résultats lors de sa séparation. Ces extractants sont des échangeurs de cations. Le PC88A est un bon

extractant pour la séparation des terres rares à cause des facteurs de séparation élevés entre n'importe quelles deux terres rares adjacentes.

Le procédé de l'extraction utilisant le PC88A est réalisé à l'échelle industrielle pour la séparation de 97% de Nd pur avec une récupération de 87% [27].

Les acides alkylphosphoniques sont devenus intéressants à cause de leurs multiples applications en industrie et en chimie. Ces composés sont utilisés comme : médicaments, herbicides, polymères additifs, retardateurs de flamme, extractants de métaux, etc... Quelques esters d'acides phosphoniques ont été trouvés dans des microorganismes et sont d'un intérêt biologique important. [28]

Certains acides diphosphoniques ont montré des effets élevés contre le cancer par leurs effets retardateurs de l'évolution des tumeurs. Ils ont montré une très bonne activité thérapeutique contre la leucémie murine L-1210 [29].

Une combinaison de l'acide 4-{4-[bis(2-chloroéthyl)aminophényl]-1-hydroxybutane-1,1-diphosphonique et l'aminotris(méthylphosphonato) diamminonoplatinium a montrée une bonne activité thérapeutique contre un ostéosarcome avec métastase dans les poumons [30].

L'acide méthane diphosphonique tétraéthylester est un intermédiaire très utilisé pour la synthèse des phosphonalcènes ou les diphosphonoalcènes. Il est aussi utilisé comme précurseur des composés bio -actifs et des matériaux hybrides organiques- inorganiques. Une des méthodes de synthèse simple mais lente a été décrite par Horni (60 jours de réaction à température ambiante), comparée aux autres méthodes décrites dans la littérature [31].

Les acides polyphosphoniques sont devenus considérablement intéressants à cause de leur capacité chélatante pour des ions métalliques polyvalents, particulièrement pour les chélatations de terres alcalines. Plusieurs méthodes de préparation des diphosphonates ont été reportées et la plupart de celles-ci sont collectées dans les revues de Kosolapoff [32] et de Freedman et Doak [33]. Par contre, seulement quelques méthodes synthétiques pour la préparation des composés contenant trois groupes « phosphoryle » ou plus existent.

Les rendements de synthèse de ces composés atteignent les 98% dans un four à micro-ondes.

Chapitre II : Les fours à micro- ondes

I. Introduction

La chimie sous chauffage par micro- ondes, en particulier dans la synthèse organique se développe depuis quelques années.

Les premiers essais réalisés ne permettent pas d'établir des comparaisons avec les conditions classiques de synthèse, la réduction des temps de réaction observée n'a pas grande signification. En l'état actuel, il semble qu'il faille distinguer deux cas de figures:

- Réactions en absence de solvant:

On a deux procédés importants, soit sur support solide ou par transfert de phase.

Dans le cas d'un solide mauvais diélectrique, les micro-ondes chauffent dans la masse ce qui simplifie les problèmes de transfert thermique.

Ces deux facteurs sont responsables des avantages que présentent les micro-ondes.

- Réaction en présence de solvant:

Une légère accélération des réactions puisse parfois être observée.

Par rapport au chauffage traditionnel, les micro-ondes constituent alors une solution séduisante et efficace pour de nombreuses applications [34,35].

On pourra y mettre à profit d'éventuels effets propres par rapport aux méthodes classiques:

- La rapidité des réactions: la réaction peut être réalisée en quelque seconde,
- La pureté accrue des produits,
- La simplification et l'amélioration des procédés: régulation de puissance aisée, arrêts et mises en route instantanés,
- La rentabilité des réactions: rendements élevés des réactions,
- Absence d'inertie: seul le produit est chauffé,
- Une meilleure homogénéité en température.

II. Domaines d'applications

Les domaines où la synthèse au four à micro-onde est intéressante aussi bien en chimie organique ou organométallique sont [36]:

- Les réactions nécessitant des niveaux thermiques élevés et (ou) des temps de réactions longs.
- Les réactions menant à des produits qui se décomposent par séjour prolongé à haute température.
- Les réactions équilibrées engendrant des molécules polaires volatiles (ex: H₂O)

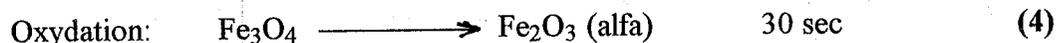
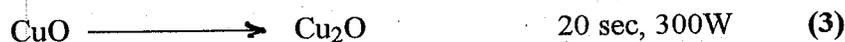
Les exemples suivants montrent les interactions micro-ondes _ matière:

- Possibilité de changement de structure [37,38]:



vers 60°C sous micro-ondes (classiquement vers 700°C).

- Possibilité des réactions spontanées:



- Synthèses d'oxydes binaires



Les éventuels effets propres au rayonnement peuvent être mis à profit pour effectuer des synthèses chimiques, telles:

II.1 Les réactions en présence de solvant:

- Récipients en téflon fermés, au reflux dans des fours modifiés. Comme exemples on peut citer:

La réaction de cycloaddition (4+2) sous micro-ondes des dérivés du glyoxal avec le méthyl-2 pentadiène-1,3 [39], représentée selon la réaction (7) et tableau N°4

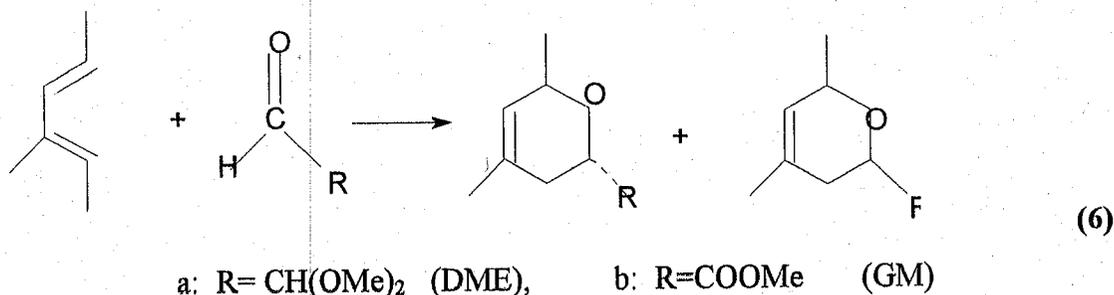


Tableau N°4 : Réaction de cycloaddition(4+2) des dérivés du glyoxal

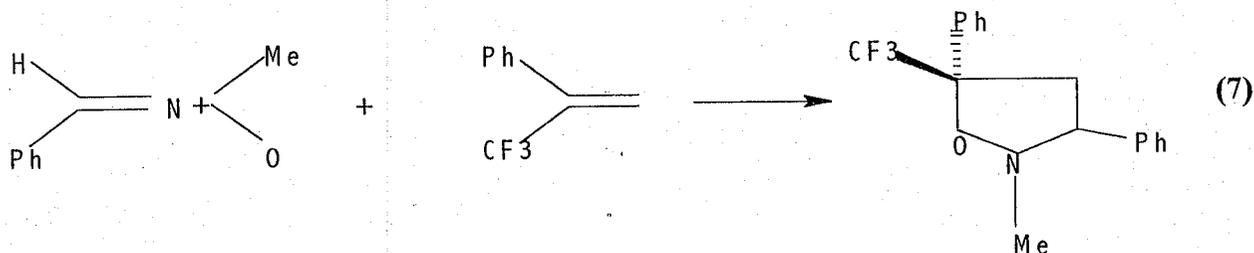
Conditions classiques	Conditions sous micro-ondes
DME, PhH, ZnCl ₂	DME, PhH, ZnCl ₂
140°C, 4h, 0%	600W, 5mn, 82%
DME, Eau	DME, Eau
140°C, 8h, 54%	600W, 15mn, 76%
GM, Sans solvant	GM, Sans solvant
140°C, 6h, 65%	72W, 10mn, 96%
GM, Eau	GM, Eau
140°C, 3h, 82%	72W, 8mn, 80%

II.2 Les réactions en absence de solvant:

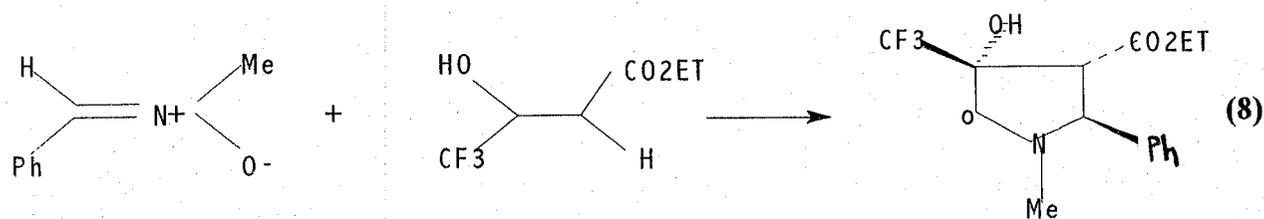
- Elles ont lieu soit sur supports solides minéraux en "milieu sec", soit par catalyse par transfert de phase. On peut citer comme exemple la cycloaddition dipolaire(2+3) de

nitrones sur des dipolarophiles fluorés[40], l' Alkylation anionique sur support solide[41] et l'alkylation anionique par CTP et sur support solide-minéraux[42].

a- cycloaddition dipolaire(2+3)

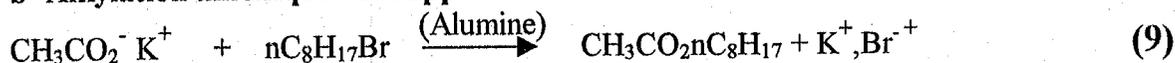


Classique :	Toluène (reflux)	110°C	48h	65%
Micro-ondes :	-	170°C	3min	98%
Bain d'huile :	-	170°C	3min	55%



Classiquement :	Toluène	24h	110°C	65%
Micro-ondes :	-	3min	119°C	98%
Bain d'huile :	-	3min	119°C	64%

b- Alkylation anionique sur support solide



Chauffage classique:	1.5 mn	186°C	≤ 2%
Micro-ondes :	1.5 mn	186°C	99%

c- Alkylation anionique par CTP et sur support solide minéraux.



avec (R= n C₈H₁₇, n C₁₆H₃₃ et X= I, Br, Cl)

Le tableau suivant montre la différence entre les méthodes utilisées.

Tableau N°5 : Alkylation anionique par CTP

		Chauffage classique	Micro-ondes (600W)
n Oct Br	Alumine	5h, 85°C, 95%	90 sec, 99%
	CTP	2h, 60°C, 98%	60 sec, 99%
n Oct Cl	CTP	2h, 85°C, 64%	60 sec, 98%
n Oct I	CTP	6h, 85°C, 92%	120sec, 92%
N C ₁₆ H ₃₃ Br	Alumine	20h, 85°C, 88%	75 sec, 95%
	CTP	3h, 85°C, 98%	60 sec, 98%

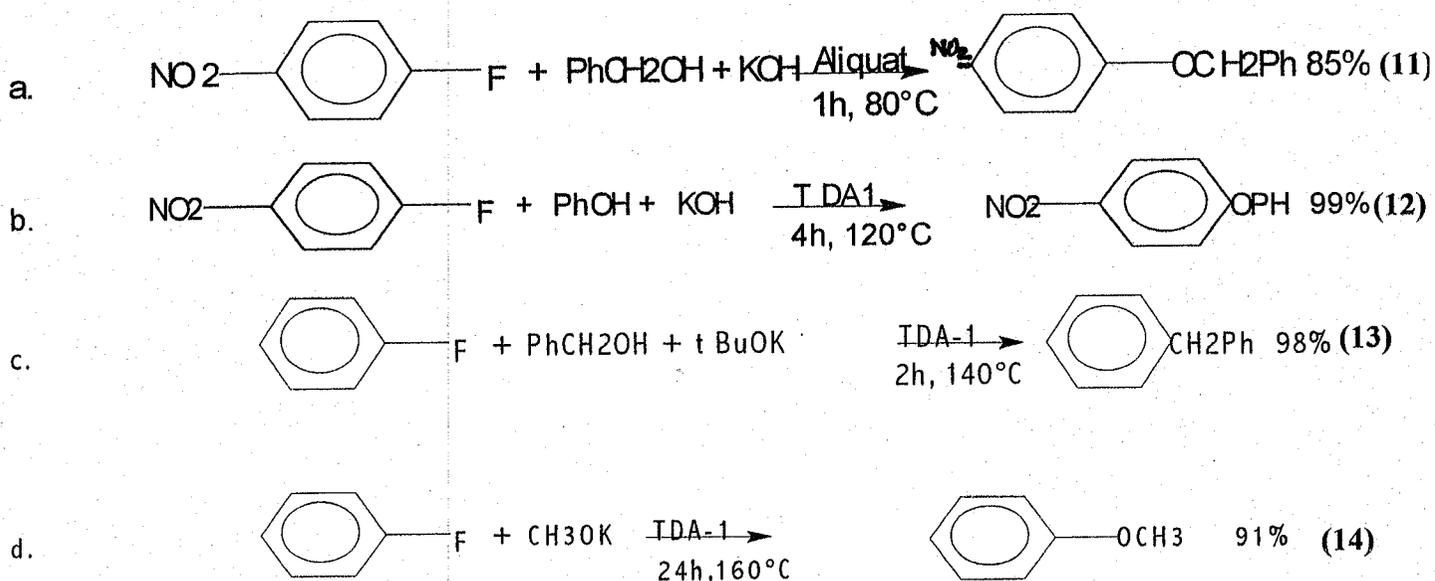
Aussi, les réactions où il apparaît clairement des diminutions considérables des temps de réactions sont:

- Les Réactions d'estérification[43]
- Les Réactions d'alkylation de type SN2 [44]
- Les Réactions de type réarrangement de CLAISEN[45]
- Les Réactions de DIELS-ALDER[46].

Les réactions de substitution nucléophile aromatique sont souvent limitées du fait des conditions opératoires très dures. Elles nécessitent un niveau thermique très élevé et les rendements sont médiocres.

Par contre, les résultats obtenus par micro-ondes sont très bons par rapport aux méthodes classiques, les conditions sont plus douces et très simplifiées.

Dans les exemples ci-dessous[45-47], il convient surtout de remarquer les rendements des réactions quand on connaît la quasi-impossibilité de réaliser ces réactions dans des conditions raisonnables par les méthodes classiques.



III. Conclusion

L'utilisation de la technique aux micro-ondes en synthèse chimique se traduit par des réactions propres, performantes et dans des temps réduits.

Quand elle est couplée aux techniques de réactions sans solvant, elle conduit à de nettes améliorations et simplifications de procédés par rapport aux méthodes classiques, la plupart des réactions sont très efficaces et fort séduisantes en matière de coût et de protection de l'environnement. [48,49]

Chapitre III. Aspects théoriques sur le zinc

Généralités

Le zinc est un élément essentiel et indispensable pour la santé de l'être humain et pour l'ensemble des organismes vivants, d'où l'interaction relativement complexe entre cet élément et l'environnement; du fait qu'il appartient à la famille des métaux lourds "densité = 7,13g/cm³". Le terme "métaux lourds" se rapporte aux éléments de densité supérieure à 5g/cm³.

I. Définition

Le zinc, représentant environ 0,02% de la croûte terrestre, se trouve presque exclusivement à l'état de sulfure de zinc. celui-ci possède deux formes ; la plus commune la blende cubique ou la **sphalérite** et la plus rare, la wurlzite hexagonale[50], il se trouve aussi sous forme de carbonates (**smithsonite**), et de silicates (**calamine**)[51]. Le fer et le cadmium sont presque toujours présents en quantités importantes sous formes d'impuretés. Ce minerai permet d'obtenir un grand nombre de corps, beaucoup plus rares, tels que l'Indium, le Gallium, et le Germanium[50].

Le zinc est blanc bleuâtre, brillant et à réseau hexagonal étiré. Il est cassant à température ambiante. Il devient ductile et malléable entre 100 et 150°C, et si cassant au-dessus de 250°C qu'il se pulvérise aisément. On le trouve généralement dans le commerce sous forme de poudre gris bleu.

Il est bon conducteur d'électricité, utilisé dans de nombreux alliages (laiton, maillechort, etc...), en galvanoplastie pour la protection de l'acier, et est un élément important des batteries électriques. Le sulfure est utilisé pour la réalisation de scintillateurs et d'écrans fluorescents.[51]

Il est obtenu exclusivement par procédé électrolytique avec une très haute pureté (99,995%).. C'est cette qualité qui a permis le développement des alliages de zinc.

Il possède 15 isotopes et est constitué de 5 isotopes stables : ⁶⁴Zn (48,87%), ⁶⁶Zn (27,62%), ⁶⁷Zn (4,12%), ⁶⁸Zn (18,71%), ⁷⁰Zn (0,69%).

Le zinc appartient au sous-groupe secondaire IIB. C'est un élément dont l'orbitale atomique d est complètement occupée. Il a comme configuration électronique de la dernière couche $3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$.

Le sous groupe du zinc (IIB) diffère des éléments des autres sous groupes de cette partie du tableau périodique par la facilité avec laquelle ces corps simples fondent et se volatilisent : ils ont des températures de fusion beaucoup plus basses que le cuivre, l'argent et l'or ; éléments qui cycloaddition dipolaire(2+3) les précèdent dans la classification, et des

températures d'ébullition beaucoup plus basses que le Gallium, l'Indium, et le Thallium ; éléments qui les suivent dans leur période respective. La stabilité à l'air, à la température ordinaire, est un autre trait caractéristique du zinc. Il est malgré tout oxydé à l'air, à température modérée. [52]

II- Propriétés physico-chimiques

L'éclat de la surface du zinc disparaît peu à peu par la suite de la formation d'une couche mince d'oxyde. Il est relativement mou (2,5 dans l'échelle de Mohs) [53], ductile, et malléable, il peut être transformé en fils et en feuilles.

L'oxyde de zinc est amphotère, soluble dans les acides et les hydroxydes alcalins. Ses sels , le plus souvent solubles dans l'eau, cristallisent hydratés.

Le zinc forme aisément des complexes, dont certains sont très stables. Il s'agit de complexes dicoordinés (hybridation sp), tricoordinés (sp^2) et surtout tétracoordinés (sp^3). Ces propriétés physico-chimiques sont regroupés dans le tableau (6).

Tableau (6) : propriétés physico-chimiques du zinc [50,51,52]

Nombre atomique	30
Configuration électronique de la couche de valence	$3d^{10}4s^2$
Masse atomique	65,39
Densité (g/cm ³)	7,13
Isotopes stables	64,66,67,68,70
Point de fusion (°C)	419,5
Point d'ébullition (°C)	906
Potentiel d'ionisation (ev) 1 ^{er} 2 ^{ème}	9,39 17,89
Electronégativité	1,7
Potentiel normal / H ₂ Zn ²⁺ / Zn (v)	-0,763
Rayon atomique (A)	1,31
Rayon ionique (A) Zn ²⁺	0,74
Résistivité à 20°C (micro ohm.Cm)	5,92
Capacité calorifique (cal / g °C)	0,091
Tension de vapeur à 103,3°C	$1,3 \times 10^{-7}$ Pa

III. Propriétés biochimiques

Nous savons aujourd'hui que toutes les formes de vie sur la terre ont évolué en présence de concentrations naturelles en zinc. En raison de sa disponibilité pour les

organismes vivants (bio disponibilité) et de ses caractéristiques, le zinc a été utilisé par la nature pour jouer un rôle spécifique dans diverses réactions biologiques. Il est par conséquent un élément essentiel pour toute forme de vie, depuis le plus petit organisme jusqu'à l'être humain. Lorsque leurs exigences cellulaires en ces éléments sont satisfaites, ces organismes peuvent croître et se développer de façon optimale. Tandis que la consommation trop faible en ces éléments essentiels pose des problèmes de carence et des effets défavorables peuvent être observés tels que la réduction des sensations de goût et d'odorat, des troubles de la peau, une léthargie mentale ainsi qu'une diminution de la fertilité. Le zinc est par exemple vital pour le fonctionnement correct de plus de 200 enzymes, pour la stabilisation de l'ADN et l'expression des gènes, ainsi que pour la transmission des signaux du système nerveux.

Le corps humain contient 2 à 3 g de zinc (pour 7 g de fer), que l'on trouve partout dans le corps mais avec toutefois des concentrations plus élevées dans les muscles, le foie, les reins, les os et la prostate.

Les émissions de zinc dans l'atmosphère se chiffraient à env. 314.000 tonnes en 1975, mais ces chiffres ont baissé depuis. Environ 100.000 tonnes migrent chaque année dans les eaux des océans. Un excès de dose ($> 140 \mu\text{g/l}$) produit des effets nocifs, impliquant des tests d'écotoxicité sur les organismes atteints. L'inhalation de vapeurs d'oxyde de zinc peut provoquer la "fièvre des fondeurs" qui se manifeste par les symptômes suivants: excès fébrile, douleurs, fatigue, frissons, transpiration abondante. D'importantes quantités de sels de zinc provoquent des brûlures. L'intoxication aiguë peut être causée par des aliments aigres ayant séjourné trop longtemps dans des récipients en zinc. Il provoque aussi des Nécroses, chloroses et inhibition de la croissance pour les végétaux. [54]

IV. Applications :

On rencontre les principales utilisations du zinc : dans la fabrication du fer, pour revêtir des métaux, comme zinc laminé, comme poussière de zinc, dans la fabrication du laiton (60% de Cu, 40% de Zinc) et, l'argentan (Maillechort) : 65% de Cu, 15% de Ni et 20% de Zn, comme usage sous forme de sels, il entre dans la composition de quelques verres et glaçures,...

Les composés du zinc correspondent à l'état d'oxydation +2 sont tous blancs ou incolores. ZnO est jaune lorsqu'on le chauffe et redevient blanc après refroidissement, il possède des propriétés semi-conductrices et catalytiques .

ZnCl₂ est extrêmement avide d'eau, d'où son emploi comme déshydratant en chimie organique. Il sert à fabriquer des couleurs minérales et à nettoyer les surfaces lors du brassage du laiton, du cuivre, du fer.

$ZnSO_4$ est le sel principal du zinc, il sert en teinture, et est la matière première pour la préparation du lithopone ($BaSO_4$). Il sert à imprégner le bois (traitement fongicide)

Zn_3P_2 (phosphure de zinc) produit toxique employé pour détruire des insectes comme les sauterelles, les courtilières et de petits rongeurs.

ZnS est utilisé dans le lithopone (peinture décorative composé de ZnS et de $BaSO_4$), ainsi que pour confectionner des luminophores. Mélangé au sulfure de cadmium (CdS), il sert à fabriquer des écrans et des tubes cathodiques de télévision. [50]

V. Conclusion

Les émissions anthropogènes de zinc dans le milieu naturel doivent être évitées dans toute la mesure du possible. Les risques sérieux que présente le zinc pour l'environnement et pour la santé sont mis en lumière par le nombre important de valeurs limites existant pour le milieu aquatique. D'autres composés du zinc tels le chlorure ou l'oxyde de zinc, des polluants de l'air, sont également soumis à toute une série de normes. Il importe de respecter les taux de zinc recommandés pour l'agriculture et l'épandage de boues d'épuration. Le cas échéant, il convient de renoncer à une mise en culture, car le zinc peut s'accumuler dans les végétaux et, de ce fait, entraîner des risques importants pour la santé humaine par l'intermédiaire de la chaîne alimentaire.

La possibilité existe à la fois d'une carence et d'un excès de ce métal. Pour cette raison, il est important que les critères légaux relatifs aux niveaux de zinc, établis pour des raisons de protection contre les effets toxiques de ce métal, ne soient pas placés trop bas afin d'éviter que l'on se retrouve dans la zone de carence. [54]

Chapitre IV. Aspects théoriques sur le cuivre

Généralités

Le cuivre (densité= $8,96\text{g/cm}^3$) appartient à la famille des métaux lourds qui sont naturellement présents dans la croûte terrestre, en quantités variables sous forme de traces mélangés à d'autres minerais (Cadmium associé au Zinc ou au plomb, Arsenic présent dans les sulfures métalliques) ou sous forme de gisements (mines de chrome, de nickel....) [55].

Il est le deuxième en importance parmi les métaux non ferreux à être consommé. Les déchets de fabrication, comme les produits de récupération en cuivre, fournissent un tiers de la quantité de cuivre consommée. Le recyclage est effectué soit au niveau de l'affinage soit par procédé hydrométallurgique.

I. Définition

Le cuivre est l'un des métaux le plus anciennement connu à l'état natif, mais en petites quantités. Il constitue environ 7×10^{-3} % de la lithosphère, en majeure partie sous forme de pyrites de cuivre ou **chalcopyrite** (S_2FeCu), de cuprite Cu_2O et de **malachite** $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$. On l'extrait de différents minerais (oxyde, carbonate, sulfate) dont le plus abondant est la pyrite cuivreuse (S_2FeCu), qui subit un enrichissement par flottation en utilisant l'amylxanthate de potassium, faisant passer le cuivre dans le minerai de 0.5% à 2% jusqu'à 40%.

C'est un métal noble, possédant l'éclat métallique, Il est rouge par réflexion, vert par transparence. Il est peu dur (3 dans l'échelle de Mohs), malléable, peu oxydable, susceptible d'un très beau poli, ductile, il peut être laminé en feuilles et étiré en fils très fins. [56]

Il cristallise dans un système cubique à faces centrées (paramètre de maille 3.61Å). C'est après l'argent le meilleur conducteur de la chaleur et d'électricité car sa résistivité électrique est très faible [57,58].

Le cuivre est le 29^{ème} élément de la classification périodique. Il fait partie des éléments du bloc "d" appelés couramment les éléments de transition.

Sa structure électronique à l'état fondamental est: $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^1$.

II. Propriétés physico-chimiques

La structure du cuivre avec son électron extérieur célibataire semble autoriser le rapprochement du cuivre avec les éléments du groupe (IA) ou alcalins. Le cuivre naturel possède 11 isotopes et est constitué de 31 % de ^{63}Cu et de 69 % ^{65}Cu non radioactifs. Il

possède 4 états d'oxydations 0, +1, +2, +3 et la stabilité relative de chacun est très sensible à l'environnement [57-59]:

Le cuivre peut donc donner les ions colorés paramagnétique tels les complexes cuivriques (hydrates, amines) lorsque ces derniers ont un électron célibataire et ont une structure dsp^2 . Les électrons "d" créent des liaisons métalliques fortes de caractère covalent prononcé même avec des éléments très électronégatifs ; c'est pourquoi le cuivre est bien un élément de transition [60]. Les principales propriétés physico-chimiques du cuivre sont regroupées dans le tableau (7) suivant :

Tableau 7 : Propriétés physico-chimiques du cuivre [57-60]

Nombre atomique		29
Masse atomique		63.546
Densité (g / cm ³) pour un cristal		8.96
Isotopes stables		63 et 65
Point de fusion (°C)		1083
Point d'ébullition (°C)		2595
ΔH sublimation (cal / mole)		79.2
ΔH vaporisation (K cal / g)		72.81
Potentiel d'ionisation (ev) 1 ^{ère} 2 ^{ème} 3 ^{ème}	7.68	2 0.34 29.50
Electronégativité		1.9
Potentiel électronique (ev) Cu / Cu ⁺ , Cu ⁺ / Cu	0.522	, 0.345
Rayon atomique (A°)		1.57
Rayon ionique (A°) Cu ⁺ Cu ²⁺	0.96	0.72
Conductivité thermique à 20 °C ($\Omega^{-1} \text{Cm}^{-1}$)		0.948
Résistivité (micro ohm.cm) à 20 °C		1.673
Viscosité (C P) à 1100 °C		4.5
Tension de surface (dynes / cm) à 1150 °C		1104
Le potentiel d'ionisation (K cal / mole)		
Cu → Cu ⁺ + 1e ⁻		178
Cu → Cu ⁺² + 2e ⁻		646

III. Propriétés biochimiques

Le cuivre est, comme le fer, un élément indispensable à de nombreux processus vitaux. Il est le coenzyme de nombreuses métalloprotéines comme l'acide ascorbique oxydase et la tyrosinase, mais son rôle principal est la stimulation de la synthèse de l'hémoglobine. L'organisme d'un nourrisson possède trois fois plus de cuivre qu'un adulte, d'où son importance pour le métabolisme.

Ce rôle biologique du cuivre est probablement dû à la solidité des chélates qu'il forme avec les substances biologiques actives et à ses propriétés catalytiques intrinsèques [57].

Ses propriétés oxydo-réductrices expliquent que les cupro-enzymes interviennent dans la chaîne respiratoire (au niveau de la cytochromeoxydase probablement). Certaines personnes particulièrement sensibles peuvent déguster un goût de cuivre lorsque les aliments ainsi que l'eau potable contiennent du cuivre au-dessus de 1,5 mg /l.

Si le cuivre joue un rôle bénéfique vis-à-vis des organismes supérieurs, son comportement est totalement différent vis-à-vis des formes de vie inférieures, c'est le métal bactéricide le plus actif (un gramme de cuivre peut détruire jusqu'à 5000 grammes de dangereux micro-organismes comme les colibacilles ou les staphylocoques dorés).

M.H. Depledge a par contre montré que l'exposition durant 15 jours d'un sujet humain à une pollution de cuivre (10 mg/l de Cu^{2+}) et se trouvant dans un milieu marin (33 % de salinité), conduit à un taux de mortalité de 28%. Si le sujet a en plus une hypoxia, le taux de mortalité passe à 62%. Il est de 100% si le sujet est exposé durant un mois [61].

IV. Applications

Les multiples applications du cuivre sous ses formes métallique, cuivreux et cuivrique lui confère une place de choix dans différents domaines, dont quelques unes seulement sont présentés.

Le cuivre métallique est très utilisé dans le transport de l'électricité sous toutes ses formes, les canalisations d'eau et de gaz ainsi que pour un grand nombre de pièces industrielles devant résister à la corrosion.

Le chlorure cuivreux (CuCl) est utilisé dans la fabrication des lasers par une décharge de 20000 V dans un tube sous vide où il est introduit préalablement à la température de 200°C.[62]

De nombreux complexes de cuivre sont également utilisés en catalyse hétérogène.

V. Conclusion

Le cuivre a autrefois été considéré comme un poison dangereux, en particulier sous forme de vert-de-gris, qui est un des nombreux oxydes de cuivre. On sait maintenant qu'il est nécessaire à la vie: l'homme et les animaux ont besoin d'absorber quotidiennement quelques milligrammes de cuivre pour assurer la formation d'hémoglobine du sang. Le cuivre détruit les micro-organismes et les bactéries et assainit les canalisations utilisées pour la distribution de l'eau, la fabrication de la bière, des confitures et la distillation des alcools.

Ces caractéristiques confèrent au cuivre et à certains de ces alliages, comme le cupro-nickel, des propriétés anti-fouling, qui consistent à empêcher la fixation d'algues et d'organismes marins.

Toutefois **M.H. Depledge** a par contre montré que l'exposition durant 15 jours d'un sujet humain à une pollution de cuivre (10 mg/l de Cu^{2+}) et se trouvant dans un milieu marin (33 % de salinité), conduit à un taux de mortalité de 28%. Si le sujet a en plus une hypoxia, le taux de mortalité passe à 62%. Il est de 100% si le sujet est exposé durant un mois [62].

Chapitre V: Aspects théoriques sur le manganèse

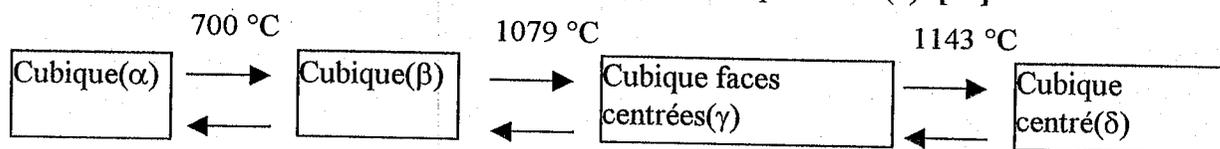
Généralité

Le manganèse de densité $7,44\text{g/cm}^3$ fait partie de la famille des métaux lourds. Il représente 0,08% de la croûte terrestre.

I. Définition

Le manganèse est un métal gris blanc ressemblant au fer mais plus dur (6 dans l'échelle de Mohs) et très brillant. Son importance réside d'une part dans son emploi en métallurgie (utilisé dans les alliages avec le fer, le cuivre, et le nickel) et d'autre part en chimie analytique (utilisation des propriétés oxydantes du KMnO_4). [63]

Il existe principalement sous formes d'oxydes, le plus important est la pyrolusite, qui est une forme tétragonale du MnO_2 . Le manganèse existe sous quatre formes allotropiques: cubique (α), cubique (β), Cubique faces centrées (γ) et Cubique centré (δ). [64]



Sa structure électronique fondamentale est : $[\text{Ar}] 4s^2 3d^5$. Il possède 9 isotopes et est constitué de ^{55}Mn (100%).

Parmi les oxydes de manganèse (MnO , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 , MnO_2), l'oxyde MnO_4^- (Mn^{+7}) est le plus stable. Dans sa forme non oxydée, c'est l'état +2 qui est le plus répandu. [63].

II. Propriétés biochimiques

Le manganèse fait partie des éléments essentiels de notre nutrition. La concentration maximale admissible en manganèse dans les eaux destinées à la consommation humaine est de $50\ \mu\text{g/l}$.

Les eaux minérales chargées en manganèse à l'émergence subissent un traitement de démanganisation, autorisé sous condition de ne pas affecter la composition physico-chimique de l'eau et la flore bactérienne existant à l'émergence. En effet, le traitement du Mn nécessite une oxydation plus poussée que celle du fer, généralement assurée par l'ozone [66,67] dont l'utilisation est très réglementée compte tenu de son pouvoir bactéricide. Une autre technique de traitement du manganèse, à l'aide de sables manganifères (ou zéolites), est parfois utilisée.

III - Propriétés physico-chimiques

Le manganèse en masse n'est pas oxydable à température ordinaire. Préparé en poudre, il est parfois pyrophorique comme le fer. Les acides attaquent le manganèse avec dégagement d'hydrogène. Les principales propriétés sont reportées dans le tableau N°8.

Tableau 8 : propriétés physico-chimique du manganèse[63,64,65]

Nombre atomique	25
Configuration électronique de la couche de valence	$3d^5 4s^2$
Masse atomique	54,938
Densité (g/cm^3)	7,44
Isotopes stables	55
Point de fusion ($^{\circ}C$)	1260
Point d'ébullition ($^{\circ}C$)	1900
Potentiel d'ionisation (ev) 1 ^{er} 2 ^{ème}	7,44 15,46
Electronégativité	1,6
Potentiel normal / $H_2 Mn^{2+}/ Mn$ (v)	-1,18
Potentiel normal / $H_2 MnO_4/ Mn^{2+}$	1,51
Rayon atomique (A)	1,26
Rayon ionique (A) Mn^{2+}	0,80
Résistivité à $20^{\circ}C$ (micro ohm.Cm)	185
Capacité calorifique (cal / g $^{\circ}C$)	0,115

IV. Applications

L'application la plus importante de ce métal est l'amélioration des propriétés mécaniques de l'acier ; presque toutes les catégories d'acier renferment du manganèse . Le sulfure MnS forme des inclusions non gênantes qui améliorent les propriétés de l'acier par le laminage et la forge.

Le manganèse agit comme désoxydant quand l'alliage est fondu et accroît sa résistance, sa dureté, et sa réponse lors d'un traitement à chaud après solidification. Pour cette raison, on fabrique le **ferromanganèse** (80% Mn, 20% Fe) et le **spiegeleisen** (25% Mn, 5% C, 70% Fe) par réduction d'un mélange d'oxydes dans les hauts fourneaux. [64]

Le dioxyde de manganèse MnO_2 existe principalement sous forme de pyrolusite dont la structure est comparable à celle du $NaCl$. On emploie la pyrolusite : pour fabriquer le ferromanganèse et le manganèse lui même, dans les piles sèches, pour décorer le verre, comme siccatif en peinture, pour préparer le $MnSO_4$ que l'on utilise dans le traitement des sols pauvres en manganèse, comme catalyseur.

V. Conclusion

Allié à ces métaux, le manganèse augmente considérablement leurs caractéristiques mécaniques et leur résistance à la corrosion.

Le manganèse fait partie des éléments essentiels de notre nutrition. La concentration maximale admissible en manganèse dans les eaux destinées à la consommation humaine est de 50 µg/l.

Il entre dans la constitution de certaines enzymes et joue un rôle important associé à la vitamine B1.

Chapitre VI. Généralités théoriques sur l'extraction liquide- liquide

I. Introduction générale

La promotion de la technique d'extraction liquide-liquide à l'échelle industrielle s'est développée pour l'essentiel: dans des buts analytiques, dans le traitement des matières premières nucléaires et dans les industries liées au cycle du combustible .

Parmi les emplois de l'extraction liquide-liquide on peut citer comme exemples:

- * La séparation à forte différence de solubilité (traitements des combustibles nucléaires irradiés),
- * La séparation des composés à températures d'ébullition voisines (séparation des hydrocarbures aromatiques et aliphatiques...),
- * La séparation d'azéotropes,
- * La purification de solutions diluées, opérations plus économiques que la distillation (cas des solutions diluées de sels métalliques de cuivre, d'uranium, de vanadium ...),
- * La séparation de composés thermosensibles ou instables (obtention des antibiotiques).
- * La substitution à la cristallisation fractionnée,
- * La séparation d'éléments de propriétés chimiques voisines (séparation uranium / vanadium hafnium / zirconium)

La flexibilité et les possibilités de la technique ont permis d'étendre l'extraction liquide-liquide au traitement des minerais "pauvres" ou complexes (cuivre - terres rares) et les effluents solides ou liquides. [68,69]

L'essor industriel de ces procédés en chimie minérale a son origine dans les besoins de l'industrie nucléaire. En chimie organique, les applications sont aussi nombreuses et importantes tant au point de vue quantitatif (pétrochimie) que qualitatif (industries alimentaires, pharmaceutiques, récupération des polluants dans les effluents des usines).

Actuellement fonctionnent plus de 200 unités industrielles hydrométallurgiques assurant la séparation et la purification de très nombreux métaux.

Ce procédé est appliqué à la fabrication de l'acide phosphorique, du brome, de nitrate de potassium, et des acides nitrofluorhydriques.

C'est un procédé économique, sa sensibilité à un grand nombre de facteurs n'en permet pas l'application sans une étude préalable d'optimisation.

II. Principes

L'extraction liquide-liquide est basée sur le principe de partage d'un (ou plusieurs) soluté métallique entre une phase aqueuse (solution d'alimentation) et une phase organique, généralement constituée par un extractant ou un solvant dissous dans un diluant [70,71].

Partie théorique

Pour réaliser cette extraction liquide-liquide, deux opérations distinctes doivent être effectuées:

1. Le mélange intime des deux phases par brassage (agitation).
2. La séparation des deux phases par décantation.

La durée de l'agitation (temps d'agitation) est régie par la cinétique de transfert du soluté pour atteindre une concentration d'équilibre, tandis que la durée de décantation est conditionnée par le temps de séparation des deux phases non miscibles.

A l'équilibre, la phase aqueuse prend le nom de "raffinat" tandis que la phase organique est appelée "extrait".

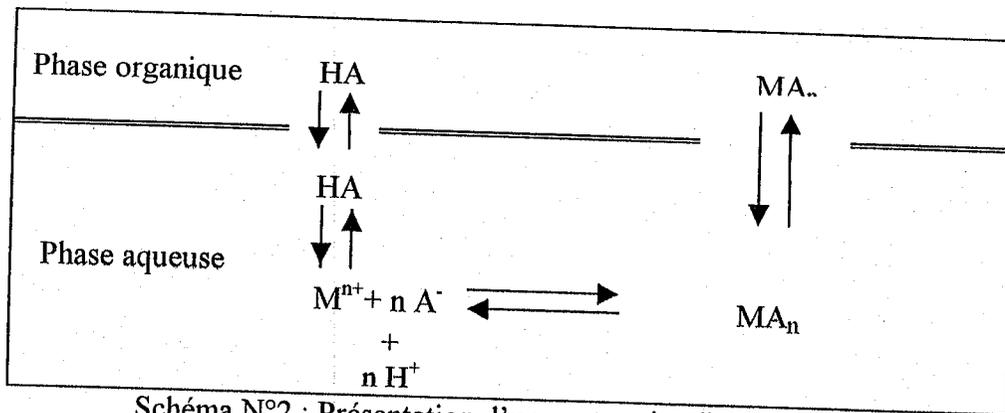


Schéma N°2 : Présentation d'une extraction liquide-liquide

Quand une phase aqueuse contenant un métal est en contact avec une phase organique dans laquelle le métal est extrait, il va être distribué entre les deux phases.

La distribution peut être principalement de **nature chimique** ou **physique**, dépendante du système. Les **procédés physiques** sont ceux comportant l'extraction de simples molécules non chargées : tels que les halides de Ar(III), Sb(III), Ge(III), Hg(III) par des solvants organiques (CCL_4). Excepté ce genre de système, des réactions chimiques existent dans l'extraction des métaux et se passent entre le métal de la phase aqueuse et un ou plusieurs composés de la phase organique ou du solvant.

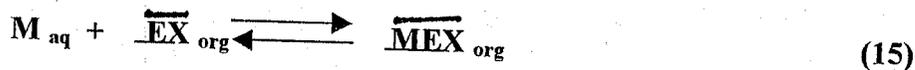
On peut considérer le procédé global en un procédé de conversion d'espèces hydrophiliques en espèces hydrophobiques.

La nature des espèces métalliques extractibles est d'une importance fondamentale dans les systèmes d'extraction métallique et il est logique de classer les systèmes d'extraction en trois classes :

- (i) ceux qui comportent la formation de composé
- (ii) ceux qui comportent l'association d'ion
- (iii) ceux qui comportent la solvation de l'ion métallique

Cette classification n'implique pas que ces systèmes sont mutuellement exclusifs. Quelques extractants peuvent appartenir à plus d'une classe dépendants des conditions expérimentales. [72]

Le processus de l'extraction liquide-liquide est un équilibre thermodynamique que l'on peut représenter comme suit :



La vitesse de distribution du soluté entre les deux phases est gouvernée par la variation de son potentiel chimique. Lorsque l'équilibre est atteint, le potentiel chimique du soluté est le même dans les deux phases :

$$\mu_{i aq} = \mu_{i org} \quad (16)$$

III. Définitions

Il est indispensable de définir certaines dénominations des composants de la phase organique ainsi que les grandeurs usuelles rencontrées.

III.1. Solvant

C'est un composé organique capable de donner des combinaisons avec le soluté métallique soluble dans la phase organique. Il présente des propriétés physico-chimiques lui permettant de former une phase organique continue, non miscible à la phase aqueuse.

III.2. Extractant

Tout comme le solvant, l'extractant possède le pouvoir de former avec le soluté métallique un composé organo-soluble.

Ses propriétés physiques, cependant, ne l'autorisent pas à former avec la phase aqueuse une seconde phase continue non miscible.

Les critères que doit vérifier l'utilisation d'un bon extractant sont [68,73] :

- * Relativement pas cher,
- * Présente une faible solubilité dans la phase aqueuse,
- * Ne forme pas d'émulsions stables lors du mélange avec la phase aqueuse,
- * Présente une grande stabilité surtout lors d'un recyclage en continu,
- * Dispose d'une grande capacité de chargement du métal,
- * Sa purification est facile après l'extraction,
- * Se caractérise par une grande solubilité dans les diluants aliphatiques et aromatiques.

III.3 Diluant

Il s'agit d'un composé qui ne possède aucune affinité pour le soluté à extraire et qui a

le grand avantage de former une phase organique continue non miscible avec une solution aqueuse.

On l'emploie généralement pour solubiliser les extractants, diluer les solvants et surtout pour stabiliser les propriétés physico-chimiques de la phase organique (viscosité, densité) [72,73,74].

Bien évidemment, des critères d'ordre économique (disponibilité et coût) et technique (bonne solubilité, faible volatilité, faible tension superficielle,...) entrent en jeu dans le choix du diluant.

Il représente le constituant principal d'un solvant industriel (60 à 95%), il a été pour très longtemps considéré que le rôle d'additif inerte était l'amélioration des propriétés physico-chimiques de l'extractant (masse volumique, viscosité, emulsivité, tendance aux entraînements mécanique ou par solubilité après contact, stabilité chimique ou radiolytique).

Les études récentes ont montré que les diluants jouaient un rôle fondamental dans la thermodynamique et la cinétique de l'échange liquide-liquide.

Le diluant peut aussi changer la nature chimique de l'extractant et donc bouleverser les mécanismes d'extraction; les acides organophosphorés sont des dimères dans les hydrocarbures saturés et sont des monomères dans les solvants polaires ce qui leur confère des propriétés extractives différentes suivant le diluant utilisé.

Les diluants les plus utilisés sont les hydrocarbures aliphatiques (kérosène, hexane, heptane,...), aromatiques (benzène, toluène, chloroforme,...), et leurs dérivés halogénés (tétrachlorure du carbone, chlorobenzène, nitrobenzène,...)

IV. Paramètres d'extraction

Pour évaluer le degré d'extraction d'une espèce pour un système d'extraction donné, on fait appel au coefficient de partition " P " ou de distribution " E ". Sur le plan pratique, la notion la plus utilisée est celle du rendement d'extraction " R ".

IV.1. Coefficient de partition

Le coefficient de partition " P " est donné par la relation suivante :

$$P = \frac{a_{i\text{aq}}}{a_{i\text{org}}} = e^{(\Delta\mu_i / RT)} \quad (17)$$

où :

$\Delta\mu_i$: représente l'énergie de transfert du soluté " i " d'une phase à l'autre .

a_i : l'activité de l'espèce i.

La relation entre l'activité et la concentration est donnée par l'équation suivante :

$$a_i = \gamma \times C_i \quad (18)$$

avec :

γ : coefficient d'activité.

C_i : concentration de l'espèce i.

L'équation (7) devient :

$$P = \frac{a_{i\text{aq}}}{a_{i\text{org}}} = \frac{(\gamma_i C_i)_{\text{aq}}}{(\gamma_i C_i)_{\text{org}}} \quad (19)$$

En solution très diluée, le coefficient d'activité est proche de l'unité et le coefficient de partition peut être confondu avec le rapport des concentrations :

$$P = \frac{C_{i\text{aq}}}{C_{i\text{org}}} \quad (20)$$

Remarque: si l'élément métallique n'a pas la même forme chimique dans les deux phases, la loi de partition ne s'applique qu'à l'espèce chimique commune aux deux phases.

IV.2. Coefficient de distribution "E"

La mise en contact par brassage d'une phase organique (extractant + diluant) et d'une phase aqueuse contenant un soluté, permet à ce dernier de se distribuer entre les deux phases jusqu'à ce que les potentiels chimiques s'égalisent entre eux [75].

Cette distribution est mesurée par un coefficient de distribution qui est donné par la relation suivante:

$$E = \frac{C_{M\text{aq}}}{C_{M\text{org}}} = \frac{m_i - m_f}{m_f} \times \frac{V_{\text{aq}}}{V_{\text{org}}} \quad (21)$$

Avec : $C_M = \sum n_j C_j \quad (22)$

Où :

$C_{M\text{aq}}$, $C_{M\text{org}}$: la concentration globale de l'élément métallique " M " dans les deux phases aqueuse et organique.

"j" représente une des formes chimiques de M, C_j sa concentration, n_j coefficient stoechiométrique, m_i et m_f étant les masses initiale et finale du métal.

Le coefficient de distribution " E " dépend de plusieurs facteurs: la température, le rapport des volumes V_{aq} / V_{org} , la concentration de l'extractant, le pH, la concentration initiale du métal dans la phase aqueuse et la forme de complexation du métal dans les deux phases.

IV.3 Rendement

Le rendement d'une extraction " R " est la fraction de la quantité totale d'un élément, initialement dans un volume (V_{aq}) de solution aqueuse, qui est passée dans un volume (V_{org}) de solution organique.

$$R = \frac{m_i - m_f}{m_i} \times 100 \quad (23)$$

soit:

$$R = \frac{C_{M_{org}} \times V_{org}}{C_{M_{aq}} \times V_{aq} + C_{M_{org}} \times V_{org}} \quad (24)$$

La relation entre E et R est donnée comme suit:

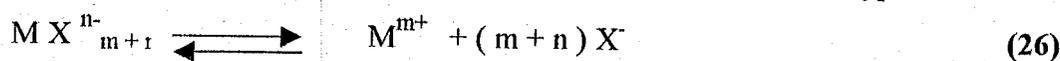
$$E = \frac{R}{100} \times \left(\frac{m_i}{m_f} \right) \left(\frac{V_{aq}}{V_{org}} \right) \quad (25)$$

V. Classification des mécanismes d'extraction liquide-liquide

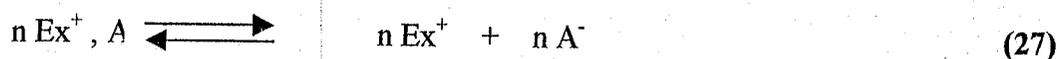
Suivant la nature chimique de l'extractant et la composition de la phase aqueuse, les phénomènes d'extraction peuvent être classés en quatre catégories essentielles: l'échange d'anions, l'échange de cations, la solvataion et la chélation [73,76]. Toutefois, une cinquième catégorie existe mais elle est peu utilisée, appelée extraction par substitution [78].

V.1. Extraction par échange d'anions

L'extraction d'un métal par un sel d'ammonium nécessite : d'une part que le métal soit susceptible de former des espèces anioniques avec l'anion minéral X^- du type :



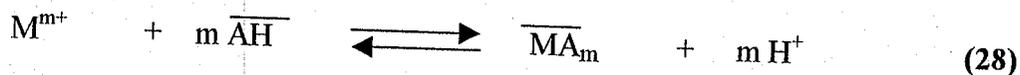
Et d'autre part que le solvant ou l'extractant soit susceptible d'échanger des anions selon :



Les principaux extractants qui relèvent de ce mécanisme sont des cations ammoniums, arsoniums et phosphoniums substitués. Les plus utilisés restent les sels d'ammonium quaternaires et les amines tertiaires à longues chaînes carbonées[77].

V.2. Extraction par échange de cations

L'extractant est un acide organique AH, doté d'une acidité suffisante. Il peut ainsi échanger les cations métalliques avec ses propres protons selon la réaction :



Avec

$$\text{Log } E = \text{Log } (K) + m \text{Log } (\overline{AH}) + m \text{pH} \quad (29)$$

Le métal sera d'autant mieux extrait que le pH sera élevé et la concentration en extractant grande.

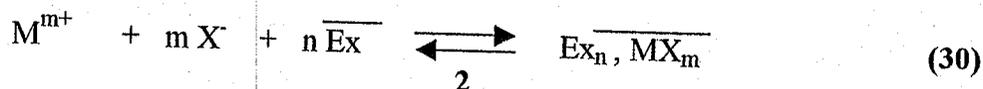
Les extractants les plus couramment utilisés sont les acides organophosphoriques, carboxyliques et sulfoniques[77,78].

V.3. Extraction par solvation

Un composé organique est dit solvant s'il possède un atome d'oxygène, de soufre, d'azote ou de phosphore, susceptible d'engager un doublet électronique dans la liaison de coordination avec certains atomes métalliques [75].

Un tel composé possède en général des propriétés extractives vis à vis des sels métalliques neutres et est utilisé pur ou dilué dans un solvant organique inerte.

Si l'on note \overline{Ex} le composé organique extractant, M^{m+} l'ion métallique à extraire et X^- l'anion qui lui est associé en phase aqueuse, l'équilibre d'extraction s'écrit de la façon suivante :



L'équilibre (1) montre que l'extraction sera d'autant plus forte que la concentration en extractant \overline{Ex} sera élevée. De même en chargeant la phase aqueuse en ion X^- sous forme d'acide ou de sel non extractible, on favorise l'extraction. Ce phénomène est appelé relargage.

V.4 Extraction par chélation

Dans ce cas, la molécule d'extractant fonctionne comme échangeur de cations et comme solvant. Il s'agit d'un composé comportant un groupement fonctionnel acide d'une part et un atome donneur de doublets électronique d'autre part.

Un tel composé à l'avantage de pouvoir saturer à la fois les électrovalences et les sites de coordination du métal [78]. Si le nombre de coordination du métal à extraire est le double de sa charge, ce dernier forme avec l'extractant un complexe très stable anhydre et organo-soluble donc très extractible.

Comme pour l'extraction par échange de cations, l'extraction par chélation sera favorisée en milieu très acide, ce qui permettra une ré extraction facile du métal.

V.5 Extraction par substitution

Développée par **Gindin** et **Coll**, elle consiste à substituer un métal N se trouvant dans la phase organique par un autre métal M présent initialement en phase aqueuse.

**PARTIE
EXPERIMENTALE**

PARTIE EXPERIMENTALE

Introduction

Ce présent chapitre est consacré à la description de l'ensemble des expériences effectuées. Celles-ci concernent :

En premier lieu :

- la synthèse d'acides phosphoniques et aminophosphoniques,

En deuxième lieu :

- à tester les deux extractants : l'acide dodécylhydroxydiphosphonique (D.H.D.P) et l'acide diaminododécyltétraméthyltétraphosphonique (D.A.D.T.M.T.P) dans l'extraction des acétates hydratés du Zn(II), Cu(II) et Mn(II).

Les méthodes d'analyses utilisées dans ce travail seront également décrites.

A. Synthèse et caractérisation

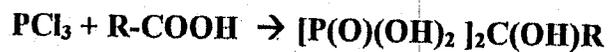
A.I- Acide dodécylhydroxydiphosphonique "DHDP"

A.I.1. Synthèse

A.I.1.1. Réactifs utilisés

Les réactifs utilisés dans cette synthèse sont l'acide laurique (BDH. Laboratory reagents, Chemicals Ltd poole England), PCl_3 (99,99%, Aldrich) et l'éthanol absolu (MerckVbFB).

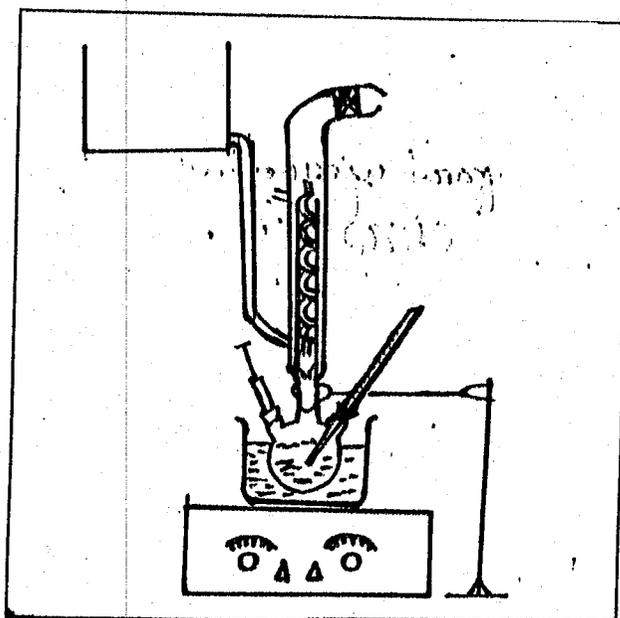
A.I.1.2 Réaction de synthèse



(31)

A.I.1.3 Montage expérimental

(Schéma 3)



A.I.1.4 Mode opératoire

Dans un ballon tricol de 250ml et sous hotte, on met 36,06g d'acide laurique (0,18 mole) de formule $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{10}-\text{COOH}$. On chauffe pendant 15 mn jusqu'à 50°C sous agitation puis on ajoute 3ml d'eau. A cette solution, on ajoute lentement à l'aide d'une seringue 11ml de PCl_3 en maintenant la température entre 50-65°C pendant 15 mn.

Après l'addition de PCl_3 , on augmente la température du mélange réactionnel jusqu'à 150°C durant 5 heures.

On abaisse la température à 65°C en laissant le mélange sous agitation. Enfin, on ajoute 11,6 ml d'éthanol absolu lentement pendant 30 mn .

Le mélange réactionnel ainsi obtenu est laissé sous agitation toute la nuit à la température de 30°C.

Le PCl_3 restant s'évapore à température ambiante.

La solution obtenue est jaunâtre, passée a l'évaporateur rotatif pour éliminer le solvant (éthanol + eau), elle est séchée et conservée dans un dessiccateur.

Remarque: Au-delà de la température de réaction de 150°C, il y a la formation du mélange d'acides di et triphosphoniques[79].

Tableau 9 : Conditions opératoires des différentes synthèses

Réactifs utilisés et quantités	Ordre d'addition	Température et temps d'addition de PCl_3	Couleur du produit	Etat	Point de fusion (°C)
1- Acide laurique (36,091g) 2- H_2O (2ml). 3- PCl_3 (11ml). 4- EtOH.abs(11,6ml)	1+2 +3+4	55°C 30mn	jaune	solide	< 44°C
1- Acide laurique (36,09g) 2- PCl_3 (11ml) 3- EtOH.abs(11,6ml)	1+2 +3	110°C 60mn	produit marron	solide	< 44°C

A.I.1.5 Purification.

Après des essais de solubilité sur l'acide laurique et l'acide phosphonique pris séparément, on a remarqué que l'acide laurique solubilise beaucoup moins bien que l'acide D.H.D.P en milieu sodé. Ce résultat nous a permis de purifier le D.H.D.P en mettant le mélange brut dans de petites quantités successives d'une solution de soude 0.01M . L'acide laurique demeure insoluble. Après filtration, sur le filtrat on ajoute de l'acide chlorhydrique

0.01M en faible quantité. Le précipité solide de couleur jaunâtre est récupéré après filtration. Il est séché puis conservé dans un dessiccateur contenant P_4O_{10} .

On a vérifié le produit blanc obtenu lors de la première filtration, on a trouvé que son point de fusion ($44^\circ C$) est identique à celui de l'acide laurique.

La seconde méthode de purification consiste à ajouter une quantité importante de méthanol. L'acide laurique étant insoluble à froid dans le méthanol, on effectue une filtration.

Le produit solide présente la même couleur et le même point de fusion que l'acide laurique. Au rota-vapor on élimine le méthanol, un produit jaunâtre apparaît. Son point de fusion est inférieur à celui de l'acide laurique.

Les tests de solubilité du produit dans quelques solvants sont résumés dans le tableau-10.

Tableau 10 : Test de solubilité de l'acide D.H.D.P.

Solvant	Eau	CCl_4	$CHCl_3$	CH_3NO_2	C_6H_6	C_7H_{16}
Solubilité	Insoluble	Soluble	Soluble	insoluble	Insoluble	Soluble

A.II acides aminophosphoniques

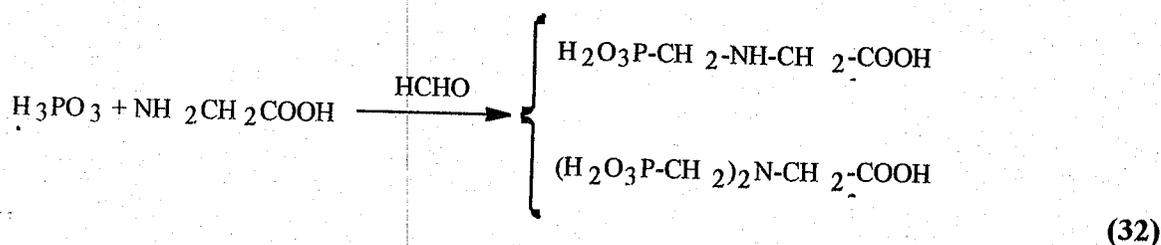
A.II.1 Synthèse des acides phosphoniques d'acides α -amino-carboxyliques

* Réactifs utilisés

L'acide phosphoreux, l'hydroxy L proline, formaldéhyde, HCl (37%), éthanol, méthanol et l'acétonitrile (ALDRICH)

• Réaction de synthèse

Les acides aminophosphoniques chiraux peuvent être obtenus à partir d'acides aminés qui sont facilement disponibles. Ceux-ci comportent soit des fonctions amines primaires ou secondaires. Dans le cas de la glycine, un mélange de produits est obtenu¹, comme indique le schéma suivant.



a) synthèse de l'acide (L)-(-)-prolineméthylènéphosphonique

Dans un ballon de 100 ml surmonté d'un réfrigérant (schéma 3), 0,9 ml de solution de formaldéhyde (12 mmol) est ajouté au mélange de 1g de L-proline (8,7 mmol), 0,7g d'acide

phosphoreux (8,7 mmol) et 2 ml d'acide chlorhydrique 37%. Le mélange est chauffé à reflux pendant 2 h puis refroidit et évaporé sous pression réduite. L'acide phosphonique obtenu est purifié par recristallisation dans 8 ml d'éthanol ajouté en 2 fractions.

b) Synthèse de l'acide(2S, 4R)-(-)-4-hydroxyprolineméthylèneposphonique

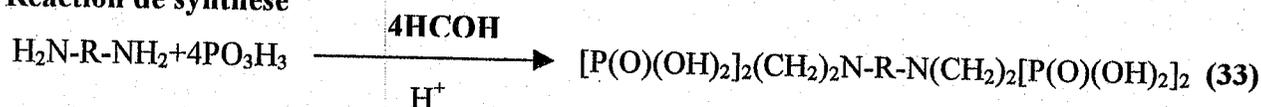
Dans un ballon de 100 ml muni d'un réfrigérant et sous agitation magnétique (schéma 3), 1,64 g d'acide phosphoreux (20 mmol) sont additionnés à 2ml d'acide chlorhydrique 37% et 2 ml d'eau. 1,31 g d'hydroxy L-proline (10mmol) sont ajoutés. Le mélange est chauffé pendant 3 minutes, puis 3 ml de solution de formaldéhyde (40 mmol) sont rapidement ajoutés. Le mélange réactionnel est porté à reflux durant 2 heures. Le mélange refroidit est concentré au rota-vapeur sous pression réduite. L'huile obtenue est dissoute dans le mélange méthanol - acétonitrile (50 /50). L'addition d'acétone donne des cristaux blancs qui sont filtrés à l'air. La purification du produit se fait par recristallisation dans le mélange acétonitrile / méthanol. Le produit final est conservé dans un dessiccateur sous vide.

A.II.2 Synthèse des acides phosphoniques de diamines

* Réactifs utilisés

Formaldéhyde, pipérazine, HCl (37%), éthanol, 1,2-diaminoéthane, 1,3-diaminopropylamine, éther éthylique, 1,4-diaminobutylamine, chloroforme, 1,8-diaminooctylamine et le carbonate de sodium 1,12 diaminododécane, l'acide phosphoreux et le formaldéhyde (Aldrich).

* Réaction de synthèse



R=-(CH₂)_n- , L-proline, hydroxy L-proline

a) Synthèse de l'acide pipérazinebisméthylèneposphonique

3 ml de solution de formaldéhyde (40 mmol) sont ajoutés rapidement à un mélange(1,64 g, 20 mmol) d'acide phosphoreux, 0,86 g de pipérazine (10mmol), 2 ml d'eau et 2 ml d'acide chlorhydrique 37% placé dans ballon de 100 ml surmonté d'un réfrigérant (schéma 3). Le mélange est porté à reflux pendant 30 minutes, puis concentré par évaporation sous pression réduite. Le produit solide est purifié par recristallisation dans l'éthanol, puis séché.

b) Synthèse de l'acide 1,2-diaminoéthyltétraméthylèneposphonique

1,64 g de solution de formaldéhyde (80 mmol) sont ajoutés rapidement à un mélange de 3,28 g acide phosphoreux (40 mmol), 0,7 ml de 1,2-diaminoéthane (10 mmol), 4 ml d'eau et 4 ml d'acide chlorhydrique 37%. Le mélange est chauffé à reflux pendant 2 heures et sous

agitation (schéma 3). Un précipité blanc apparaît après refroidissement. Le produit est récupéré par filtration et séché à l'air.

c) Synthèse de l'acide 1,3-diaminopropyltétraméthylènéphosphonique

8,2 g d'acide phosphoreux (100 mmol) sont mélangés à 1,93 g de 1,3-diaminopropylamine (25 mmol), 10 ml d'eau et 9,2 ml d'acide chlorhydrique 37% (100mmol). Cette solution est placée dans un tube pyrex qui est irradié dans le four micro-onde pendant 7 min à 200 Watts (schéma 4). 15 ml de solution de formaldéhyde (200 mmol) sont ensuite ajoutés rapidement et l'ensemble est irradié pendant 12 min à 200 Watts.

Un trouble apparaît, par traitement avec l'éther diéthylique. Des cristaux précipitent dans la phase aqueuse sont récupérés par filtration et séchés à l'air.

Montage expérimentale

L'expérience a été conduite à l'aide d'un appareil micro-ondes focalisés MES (micro énergie système 2) muni d'une cavité TE.01 à 2450 MHz et équipé d'un générateur universel MES 73-800 (Synthwave 402 PROLABO).

Le schéma simplifié est présenté ci-dessous:

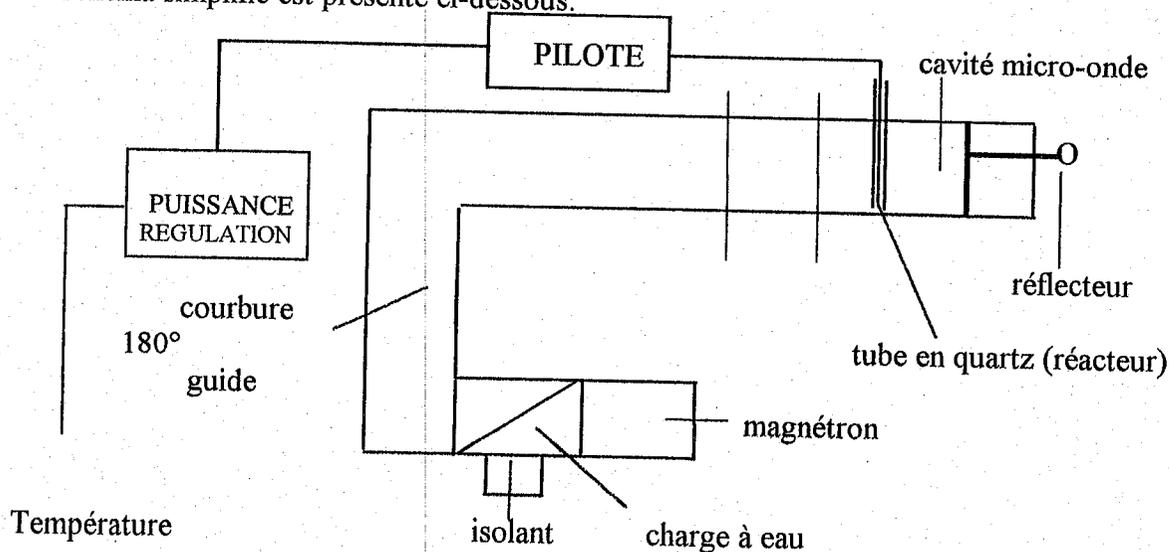


Schéma n° 4: Schéma simplifié d'un appareil à micro-onde

d) Synthèse de l'acide 1,4-diaminobutyltétraméthylènéphosphonique

Un mélange de 8,2 g d'acide phosphoreux (100 mmol), d'eau (10ml) et 9,2 ml d'acide chlorhydrique 37% (100 mmol) est ajoutée à 2,2 g de 1,4-diaminobutylamine(25 mmol) placé dans un tube pyrex. Le mélange est irradié pendant 7 minutes à 200 Watts. 15 ml de solution de formaldéhyde (200 mmol) sont ensuite ajoutés rapidement et l'ensemble est irradié pendant 12 min à 200 Watts (schéma 4). L'huile obtenue est lavé avec de l'eau, deux phase

sont obtenues. La phase organique est dissoute dans une solution de Na_2CO_3 (dilué). la solution homogène obtenue est traité par le chloroforme, deux phase sont obtenues. La phase aqueuse qui contient notre produit est traité par l'acide chlorhydrique dilué jusqu'à pH neutre. Le lendemain un précipité blanc apparaît. Il est ensuite récupéré par filtration et séché.

e) Synthèse de l'acide 1,8-diaminooctyltétraméthylènéphosphonique

Un mélange de 8,2 g d'acide phosphoreux (100 mmol), 10 ml d'eau et 9,21 ml d'acide chlorhydrique (100 mmol) est ajouté à 3,6 g de 1,8-diaminooctylamine (25 mmol) placé dans un tube pyrex. Le mélange est irradié pendant 7 minutes à 200 Watts (schéma 4). 15 ml de solution de formaldéhyde (200 mmol) sont ensuite ajoutés rapidement et l'ensemble est irradié à 200 Watts pendant 12 minutes. L'huile obtenue est lavé par l'eau, deux phase sont obtenues. La phase organique est dissoute dans une solution de Na_2CO_3 (dilué). la solution homogène obtenue est traité par le chloroforme, deux phase sont obtenues. La phase aqueuse qui contient notre produit désiré est traité par l'acide chlorhydrique dilué jusqu'à pH neutre. Le lendemain un précipité blanc apparaît. Il est ensuite récupéré par filtration et séché.

f) Synthèse et caractérisation de l'acide diaminododécyltétraphosphonique « D.A.D.T.M.T.P »

La synthèse de cet extractant a été effectuée en deux étapes:

Etape1:

A 20,037 g du 1,12 diaminododécane, on ajoute 16,4g d'acide phosphoreux et $\text{HCl:H}_2\text{O}(20:20)\text{ml}$

On fixe la température à 200°C durant 10mn de réaction.

Etape2:

On ajoute 30ml de formaldéhyde

La puissance est fixée à 240 watts, le temps de réaction est de 15 minutes.

On obtient un solide blanc, après lavage à l'acétone, chloroforme et l'eau.

Les tests de solubilité du produit dans quelques solvants sont résumés dans le tableau 11-.

Tableau 11 - : Test de solubilité de l'acide D.A.D.T.M.T.P

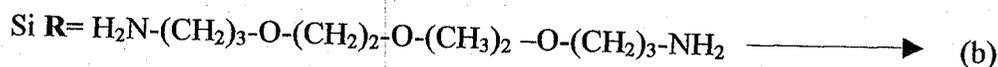
Solvant	Eau	CCl_4	acétone	C_7H_{16}	C_6H_6
Solubilité	Insoluble	Soluble	soluble	Insoluble	Insoluble

A.II.3 Synthèse des acides phosphoniques de polyethers alkyldiamines

* Réactifs utilisés

L'acide phosphoreux, formaldéhyde, HCl(37%), 1,12-diamino-4,9-dioxadodécane, NaOH, acide acétique (10%) et 4,7,10-trioxatridécane-1,13-diamine (ALDRICH)

* Réaction de synthèse



a) Synthèse de l'acide 1,12-diamino-4,9-dioxadodécanyltétraméthylène phosphonique

Un mélange de 3,3 g d'acide phosphoreux (40 mmol), 3,7 ml d'eau et 3,7 ml d'acide chlorhydrique 37% (40 mmol) est ajouté à 2g de 1,12-diamino-4,9-dioxadodécane (10 mmol) et placé dans un tube pyrex. Le mélange est irradié pendant 7 minutes à 200 Watts (schéma 4). 6 ml de solution de formaldéhyde (80 mmol) sont ensuite ajoutés rapidement et l'ensemble est irradié à 200 Watts pendant 15 minutes. Une huile jaune est obtenue. Après concentration par évaporation sous pression réduite, le gel obtenu (3 g) est redissous dans 5 ml d'eau ultra pure. Une colonne $24 \times 3 \text{ cm}^2$ est remplie par une résine de type Amberlite IRA 400, la résine est traitée par l'eau permuté ensuite par 1 L de NaOH 1 N. Le produit dissout dans l'eau est placé sur la colonne, et la colonne est élué avec une solution d'acide acétique à 10%. 13 fractions de 25 à 30 ml sont récupérées. L'analyse RMN ^{31}P montre la présence des mélange de produits dans les 10 dernières fractions contenant le produit ciblé, alors que dans les 3 premières fractions aucun produit phosphoré n'était détecté.

b) Synthèse de l'acide 1,13-diamino-4,7,10trioxatridécanyltétraméthylène phosphonique

Un mélange de 3,3 g d'acide phosphoreux (40 mmol), 3,7 ml d'eau et 3,7 ml d'acide chlorhydrique (40 mmol) est ajouté à 2,2 g de 4,7,10-trioxatridécane-1,13-diamine (10 mmol) placé dans un tube pyrex. Le mélange est irradié pendant 7 min à 200 Watts (schéma 4). 6 ml de solution de formaldéhyde (80 mmol) sont ensuite ajoutés rapidement et l'ensemble est irradié à 200 Watts durant 15 minutes. Une huile jaune est obtenue. Le mélange est concentré par évaporation sous pression réduite.

A.III Caractérisation

A.III.1. Dosage pH-métrique.

Dans un mélange eau acétone(5:15) une masse connue de l'échantillon a été dosée par une solution NaOH ($5 \times 10^{-3} \text{ M}$) et suivie par pH-métrie avec électrode combinée, la solution

de référence étant une solution aqueuse saturée en KCl à laquelle on a ajouté un faible volume d'acétone. L'appareil est de type PHYWE WTM320 de l'Université de SAIDA. Les PH ont aussi été mesuré par un Titrimètre automatique type URECTRON6 muni d'une électrode combiné au calomel.

A.III.2. Analyses spectroscopiques

A.III.2.1. Spectroscopie de résonance magnétique du proton

Le spectre RMN du ^1H de l'acide D.A.D.T.M.T.P a été effectué à 250MHz sur un appareil Bruker A.C.250, de l'Institut des Sciences de la Matière et du Rayonnement et Groupe de laboratoires CNRS-CAEN (FRANCE). La référence interne étant le tétraméthylsilane (TMS), l'échantillon a été préparé dans le chloroforme deutéré (CDCl_3). Les déplacements chimiques sont exprimés en ppm, de 0 à 10 ppm.

A.III.2.2. Spectroscopie de résonance magnétique du carbone 13.

Le spectre ^{13}C RMN de l'acide diphosphonique a été effectué dans le C_6D_6 , le TMS comme référence interne et le domaine de 0 à 200ppm. L'appareil est de marque BRUKER 250 MHz de L'Institut de Topologie et Dynamique des Systèmes de l'Université de Paris 07.

A.III.2.3. Spectroscopie de résonance magnétique du phosphore 31

Le spectre ^{31}P RMN de l'acide D.A.D.T.M.T.P a été effectué dans le CDCl_3 comme solvant et d'un mélange [$\text{H}_3\text{PO}_4(85\%)+\text{D}_2\text{O}$] comme référence (par substitution de tube). Cet instrument fonctionne en mode transformé de Fourier pour les analyses quantitatives. L'appareil est de marque Bruker A.C.250, de l'Institut des Sciences de la Matière et du Rayonnement et Groupe de laboratoires CNRS-CAEN (FRANCE).

Le spectre de RMN du solide ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker Avance 400.

A.III.2.4. Spectroscopie Infrarouge

Le spectre IRTF a été effectué sur des échantillons dilués dans des pastilles de KBr, dans le domaine de fréquence de 4000 cm^{-1} à 500 cm^{-1} . L'appareil est de la marque Perkin Elmer 16 PC FT-IR, de l'Institut des Sciences de la Matière et du Rayonnement et Groupe de laboratoires CNRS-CAEN (FRANCE).

A.III.2.5. Spectroscopie UV-Visible

La courbe a été effectuée sur un appareil UV-Vis 2401PC Shimatzu, à l'Université de Saida. Le spectre d'absorption a été enregistré à la température ambiante en utilisant des cellules en quartz de traversée optique de 1cm.

Les microanalyses élémentaires ont été enregistrés par un appareil d'analyse élémentaire automatique C, H, N, S - Thermoquest.

La diffraction aux Rayons X sur monocristaux a été effectuée sur un diffractomètre NONIUS CAD4. La résolution de la structure et l'affinement ont été effectués par le Dr. Jana Šopkova-De Oliveira Santos (Université de Caen, faculté de pharmacie) avec respectivement les logiciels ShelXS et ShelXL.

LogP représente la répartition de ligand entre deux phases immiscibles (l'eau et l'octanol). Les valeurs de LogP sont calculées en utilisant ChemDraw ultra avec la méthode de Ghoseont [80,81]

B. EXTRACTION

B-I Extraction du Zinc

- **méthode d'expérimentation**

Nous avons réalisé par dosage complexométrique la courbe d'étalonnage qui nous permettra de déterminer la concentration du zinc dans la phase aqueuse après extraction. L'utilisation de cette méthode est fort simple et fiable. Elle consiste à titrer le Zinc par l'E.D.T.A disodique dihydraté.

Pour déceler le virage lors du titrage d'une solution aqueuse contenant du Zinc, le noir d'erichrome (NET) est utilisé comme indicateur. [82,83]

- **préparation des solutions**

1. préparation de l'EDTA 5×10^{-3} M: peser 1.6812g/l de l'EDTA- $2H_2O$
2. préparation d'une solution aqueuse de $Zn(AcO)_2$ 0,1M: peser 2,1939g/100ml de $Zn(AcO)_2 \cdot 2H_2O$
3. préparation d'une solution tampon (pH=10) : ajouter à 142 ml de NH_3 concentré (25%) 17,5g de NH_4CL et compléter à 250ml avec de l'eau distillée.
4. Préparation de l'extractant: une solution mère de 6g/l est préparée (diluée dans l'heptane pour l'acide DHDP ou dans le chloroforme pour l'acide DADTMTP)

- **méthode du titrage**

*Prendre 4ml de la solution aqueuse d'une concentration en zinc inconnue.

*Lui ajouter 2 ml de la solution tampon et quelques gouttes de l'indicateur (NET).

*Titrer avec de l'EDTA 5×10^{-3} M jusqu'à ce que la couleur change du violet au bleu.

*Lire le volume de l'EDTA nécessaire à la complexation du zinc

De la courbe d'étalonnage, on détermine la concentration en zinc correspondante.

- **produits utilisés lors de cette extraction**

-Zn(AcO) ₂ ·2H ₂ O			r.c.b.85.078 (made in belgium)
-Heptane	d=0,68		Riedel De Haen
-Chloroforme	d=1,47-1,48		Riedel De Haen
-EDTA·2H ₂ O			Riedel De Haen
-NET			Riedel De Haen
-CH ₃ COONa sec			ALDRICH
-CH ₃ COOH	99-100%	d=1,05	Riedel De Haen
-HCL	25%	d=1,12	Riedel De Haen
-H ₂ SO ₄	95-97%	d=1,84	Riedel De Haen
-NH ₄ CL			Riedel De Haen
-NH ₃	25%	d=0,91	Panreac

B.I.1. Extraction du Zn(II) par l'acide "D.H.D.P"

L'extraction liquide-liquide du Zn(II) a lieu dans les domaines de concentration de Zn(II) préparé à partir de Zn(CH₃COO)₂·2H₂O : 0.1 x 10⁻² M à 10⁻¹ M . Ces solutions aqueuses sont préparées dans l'eau distillée.

Le domaine de concentration du DHDP est entre 3,17x 10⁻³ M (1,1g/l) à 7,9x10⁻³ M (2,75g/l) dans l'heptane.

Nous avons observé lors des premiers tests d'extraction que pour les rapports de volume V_{aq}/V_{org}=1 et 2 la formation d'une forte émulsion. Afin de la supprimer, nous avons utilisé un rapport de volume égal à 3 pour toutes les expériences d'extraction. La température est de 20°C environ.

Une cinétique d'extraction a été effectuée afin de déterminer le temps optimal d'extraction.

L'extraction a lieu par agitation magnétique suivi d'une séparation des deux phases.

B.I.2. Extraction du Zn(II) par l'acide "D.A.D.T.M.T.P"

L'extraction liquide-liquide du Zn(II) a lieu dans les domaines de concentration de Zn(II) préparé à partir de Zn(CH₃COO)₂·2H₂O : 0.1 x 10⁻² M à 10⁻¹ M . Ces solutions aqueuses sont préparées dans l'eau distillée.

Le domaine de concentration du D.A.D.T.M.T.P est entre 1,9x 10⁻³ M (1,1g/l) à 9,5x10⁻³ M(5,5g/l) dans le chloroforme.

Lors des expériences, nous avons utilisé un rapport de volume égal à 3. La température est de 20°C environ.

Une cinétique d'extraction a été effectuée afin de déterminer le temps optimal d'extraction.

L'extraction a lieu par agitation magnétique suivi d'une séparation des deux phases.

B-II. EXTRACTION DU CUIVRE

• méthode d'expérimentation

Nous avons réalisé par dosage complexométrique la courbe d'étalonnage qui nous permettra de déterminer la concentration du cuivre dans la phase aqueuse après extraction. L'utilisation de cette méthode est fort simple et fiable. Elle consiste à titrer le cuivre par l'E.D.T.A disodique dihydraté.

Pour déceler le virage lors du titrage d'une solution aqueuse contenant du cuivre, deux indicateurs colorés sont utilisés [84].

1. **Pyrazolone azo- β -naphtol(P.A.N)** qu'est un indicateur du cuivre quand le pH est inférieur à 5. La couleur change du rose au jaune pale. Ce changement est lent à température ambiante, mais instantanée à 80°C. Ce colorant est préparé en dissolvant 0,1g de la poudre dans de l'éthanol absolu [85].

2. **Muréxide** qu'est un sel d'ammonium de l'acide purpurique est présenté comme H_4D^- . Il est de couleur violet rouge jusqu'à un pH=9 et violet à un pH entre 9-11.

La solution aqueuse de muréxide est instable et doit être préparée chaque jour. Ce colorant est préparé en ajoutant 0,5g de la poudre à l'eau distillée , agiter et laisser reposer le liquide saturé est utilisé lors du titrage. Chaque jour le liquide saturé est jeter, le résidu est traité avec de l'eau distillée [86].

• préparation des solutions

1. préparation de l'EDTA $5 \times 10^{-3}M$: peser 1.6812g/l de l'EDTA- $2H_2O$

2. préparation d'une solution aqueuse de $Cu(ACO)_2$ 0,1M : peser 1,996g/100ml de $Cu(ACO)_2 - H_2O$

3. Préparation de l'extractant : peser 6g de l'extractant et dilué à un litre avec le chloroforme, ou l'heptane pour le DADTMTP ou le DHDP respectivement; une solution organique mère est ainsi préparée.

- **méthode du titrage est la suivante**

Titrer avec de l'EDTA ($5 \times 10^{-3} \text{M}$) jusqu'à ce que la couleur change du violet à l'orange si le pH est supérieur à 5 avec le murexide, ou jusqu'à ce que la couleur change du rose au jaune pâle si le pH est inférieur à 5 avec le P.A.N

- **produits utilisés**

-Cu(AcO) ₂ .H ₂ O		Aldrich
-Heptane	d=0,68	Riedel De Haen
-Chloroforme	d=1,47-1,48	Riedel De Haen
-EDTA.2H ₂ O		Riedel De Haen
-PAN		Riedel De Haen
-Murexide		Riedel De Haen
-CH ₃ COONa sec		Aldrich
-CH ₃ COOH	99-100% d=1,05	Riedel De Haen
-HCL	25% d=1,12	Riedel De Haen
-H ₂ SO ₄	95-97% d=1,84	Riedel De Haen

B.II.1 Extraction de Cu(II) par le "D.H.D.P"

L'extraction liquide-liquide du Cu(II) a lieu dans les domaines de concentration de Cu(II) préparé à partir de Cu(CH₃COO)₂. H₂O : $0,1 \times 10^{-2} \text{M}$ à $10 \times 10^{-2} \text{M}$.

Le domaine de concentration du PHDP est entre $3,14 \times 10^{-3} \text{M}$ (1,09g/l) à $7,85 \times 10^{-3} \text{M}$ (2,72g/l) dans l'heptane.

Le rapport de volume choisi est $V_{\text{aq}}/V_{\text{org}} = 3$ (formation de forte émulsion aux rapports de volume 1 et 2) et la température est de l'ordre de 20°C.

Une cinétique d'extraction a été effectuée afin de déterminer le temps optimal d'extraction.

L'extraction a lieu par agitation magnétique suivie d'une séparation des deux phases.

B.II-2 Extraction du cuivre par le DADTMTP

L'extraction liquide-liquide du Cu(II) a lieu dans les domaines de concentration de Cu(II) préparé à partir de Cu(CH₃COO)₂. H₂O : $0,1 \times 10^{-2} \text{M}$ à $10 \times 10^{-2} \text{M}$.

Le domaine de concentration du DADTMTP est entre $1,89 \times 10^{-3} \text{M}$ (1,09g/l) à $9,45 \times 10^{-3} \text{M}$ (5,45g/l) dans le chloroforme.

Le rapport de volume choisi est $V_{aq}/V_{org} = 3$ (formation de forte émulsion aux rapports de volume 1 et 2) et la température est de l'ordre de 20°C.

Une cinétique d'extraction a été effectuée afin de déterminer le temps optimal d'extraction.

L'extraction a lieu par agitation magnétique suivie d'une séparation des deux phases par une ampoule à décanter.

B. III. Extraction du Manganèse(II)

- méthode d'expérimentation

[87]

- préparation des solutions

1. préparation d'une solution aqueuse de $Mn(ACO)_2$ 0,1M : peser 2,45g du $Mn(ACO)_2 \cdot 4H_2O$ et diluer à 100ml par l'heptane pour le (DHDP) ou par le chloroforme pour le (DADTMTP)

2. préparation de l'extractant

peser 6g de l'extractant et diluer à un litre par l'heptane pour le (DHDP) ou par le chloroforme pour le (DADTMTP)

B.III.1 Extraction du Mn(II) par le "D.H.D.P".

L'extraction liquide-liquide du Mn(II) a lieu dans les domaines de concentration de Mn(II) préparé à partir de $Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$: $0.1 \times 10^{-2} M$ à $10^{-1} M$. Ces solutions aqueuses sont préparées dans l'eau distillée.

Remarque: le rapport de volume $V_{aq}/V_{org}=3$ apparaît être le meilleur, donnant le maximum d'extraction.

La température est de 20°C environ.

Le domaine de concentration du PHDPA est entre $3 \times 10^{-3} M(1,04g/l)$ à $15 \times 10^{-3} M(5,2g/l)$ dans l'heptane.

Une cinétique d'extraction a été effectuée afin de déterminer le temps optimal d'extraction.

L'extraction a lieu par agitation magnétique suivie d'une séparation des deux phases.

B.III.2. Extraction du manganèse par le " DADTMTP"

L'extraction liquide-liquide du Mn(II) a lieu dans les domaines de concentration de Mn(II) préparé à partir de $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$: $0.1 \times 10^{-2} \text{ M}$ à 10^{-1} M . Ces solutions aqueuses sont préparées dans l'eau distillée.

Le rapport de volume $V_{\text{aq}}/V_{\text{org}}=3$. La température est de 20°C environ.

Le domaine de concentration du DADTMTP est entre $1,8 \times 10^{-3} \text{ M}$ (1,04g/l) à $9 \times 10^{-3} \text{ M}$ (5,2g/l) dans l'heptane.

Une cinétique d'extraction a été effectuée afin de déterminer le temps optimal d'extraction.

L'extraction a lieu par agitation magnétique suivie d'une séparation des deux phases.

RESULTATS
&
DISCUSSION

RESULTATS ET DISCUSSION

A. SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION

A.1. Synthèse et analyse de l'acide phosphonique.

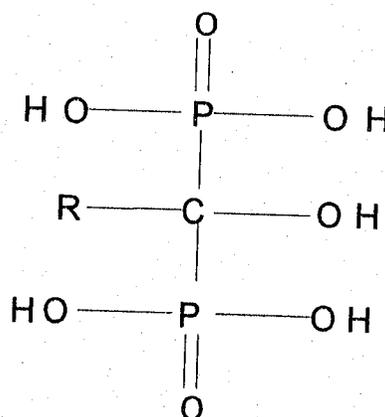
Introduction

Plusieurs études étaient élaborées dans le domaine des produits phosphorés, y compris les extractants phosphoniques. Cette partie est subdivisée en deux sous parties; la première est consacrée aux résultats de la synthèse, du dosage pH-métrique et de la caractérisation du produit.

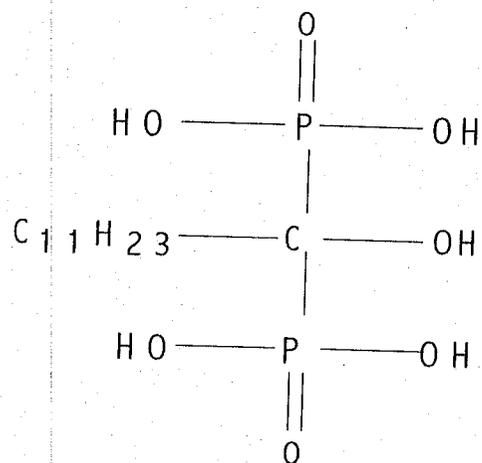
La seconde partie est consacrée à l'exploitation des résultats de l'extraction.

A.1.1. Présentation de l'acide dodécylhydroxydiphosphonique "D.H.D.P"

On s'est proposé de synthétiser un extractant organophosphoré appartenant à la famille des acides hydroxydiphosphoniques et qui sont des composés de type:



R est une chaîne carbonée de type $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$. Dans notre étude où ce composé est utilisé en solution organique, il faut qu'il soit insoluble dans l'eau. Pour cela "n" doit être grand. On a choisi $n=12$ correspondant à l'acide laurique. Sa formule est:



Acide dodécyl-hydroxy-diphosphonique(P.H.D.P)

A.I.2 Analyses du produit de synthèse

Les analyses successives que nous allons développer vont nous permettre de confirmer la structure de cet extractant.

A.I.2.1 Analyse pH-métrique

Les dosages par pH-métrie de l'acide laurique ainsi que du produit purifié ont été effectués à l'aide d'un pH-mètre de modèle PHYWE WTM310 , d'une électrode combinée en verre au calomel. Les résultats sont représentés dans les figures (1et2)

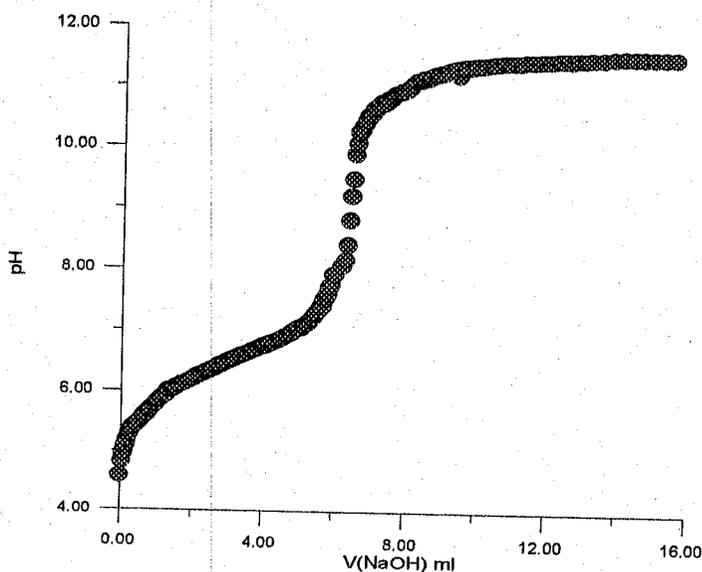


Fig -1 - : Courbe pH-métrique de l'acide laurique

$$[\text{NaOH}] = 5 \times 10^{-3} \text{ M}$$

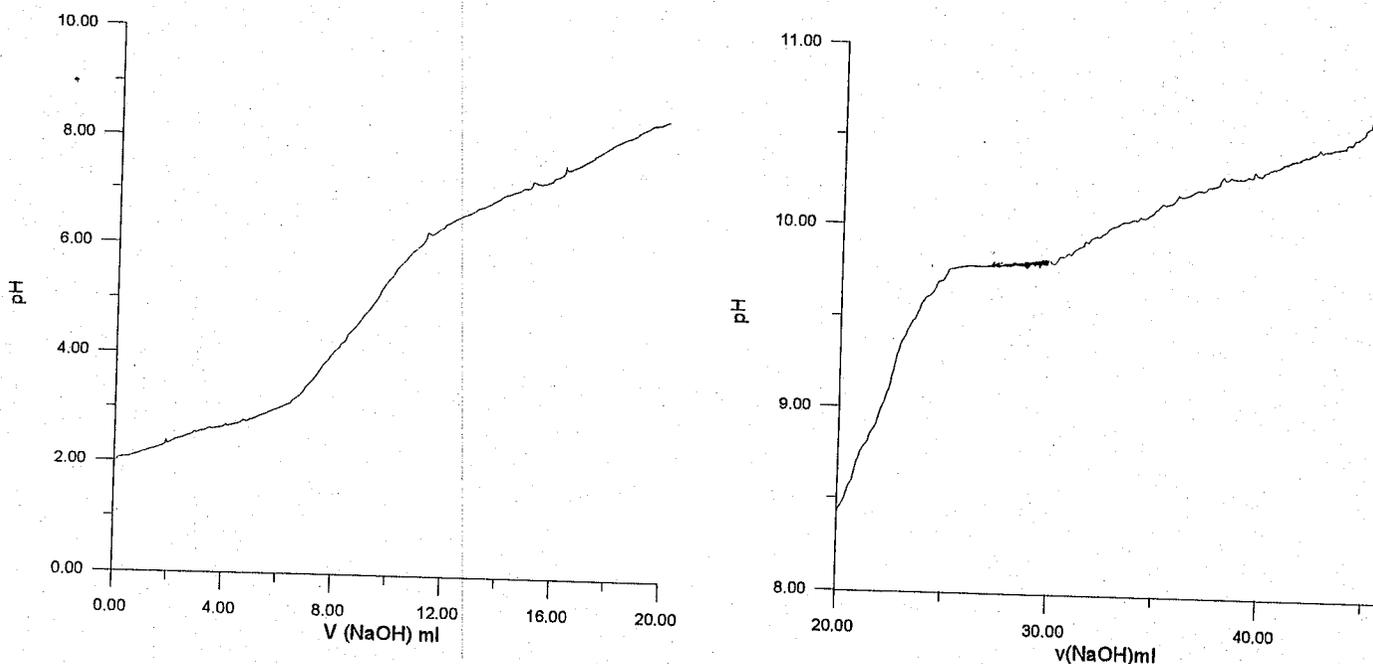


Fig -2 - Courbe pH-métrique du produit purifié

$$[\text{NaOH}] = 5 \times 10^{-3} \text{ M}$$

On remarque que la courbe du réactif de départ (fig -1-) est différente de celle du produit de synthèse.

La courbe pH-métrique de l'acide laurique (fig -1-) présente un seul palier, son pK_a est de 6,59.

Au vu de la figure -2 -, on observe deux paliers dont les pK_a (2,69 et 6.60) indiquent que la première acidité est forte tandis que la seconde est faible. Le troisième palier commence à peine à apparaître.

Sur un acide homologue ($\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{C}(\text{OH})(\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2)(\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2)$ [88], il n'a été observé de même que deux paliers confirmant que les troisième et quatrième acidités sont extrêmement faibles figure -1- (annexe).

On peut donc à priori penser que l'acide synthétisé ne peut échanger au maximum que deux protons par molécule.

A.I.2.2 Spectroscopie infrarouge

La spectrophotométrie infrarouge confirme bien la présence des liaisons caractéristiques du produit synthétisé, à savoir la vibration d'élongation de la liaison P-O-C ($\approx 1000\text{cm}^{-1}$), la vibration d'élongation de la liaison P=O ($1200\text{-}1210\text{ cm}^{-1}$) et les vibrations de déformation et d'allongement de P-OH ($2200\text{-}2350$ et $2600\text{-}2700\text{ cm}^{-1}$). Les autres

Résultats et discussion

bandes observées sont attribuées aux diverses vibrations de liaisons C-C et C-H dans les chaînes aliphatiques(exemple: à 2927 cm^{-1} pour une vibration asymétrique de C-H et à 2855 cm^{-1} pour la vibration symétrique de C-H); et H_2O où la vibration se situe vers 3450cm^{-1} (large bande) et de déformation vers 1700 cm^{-1} (large bande). Voir fig 2 ,3 (annexe)

Tableau -12- : Bandes caractéristiques IR du D.H.D.P.

Nombre d'onde (cm^{-1})	Remarques
3500-3000	Vibration de OH et H_2O
2927	Vibration de C-H antisymétrique
2855	Vibration de C-H symétrique
2700-2600 et 2350-2200	Vibration de P-OH
1465-1413	Déformation de C-H
1200 - 1210	Vibration de P=O
1095	Vibration de P-OH antisymétrique
718	Vibration de P-OH symétrique

La présence d'une large bande P=O indique l'existence de liaisons hydrogènes intramoléculaires $\text{P}=\text{O}\dots\text{H}-\text{OP}$ et $\text{C}-\text{OH}\dots\text{O}=\text{P}$.

Une forme d'équilibre existe entre les deux formes:

$\text{C}-\text{O}-\text{H}\dots\text{O}=\text{P}- \leftrightarrow \text{C}=\text{O}\dots\text{H}-\text{O}-\text{P}-$, ce qui explique la présence d'une bande à 1700 cm^{-1} avec la bande de déformation de H_2O .

Sur les figures (3) sont représentés des exemples de la molécule en présence de liaisons hydrogène intramoléculaire[89].

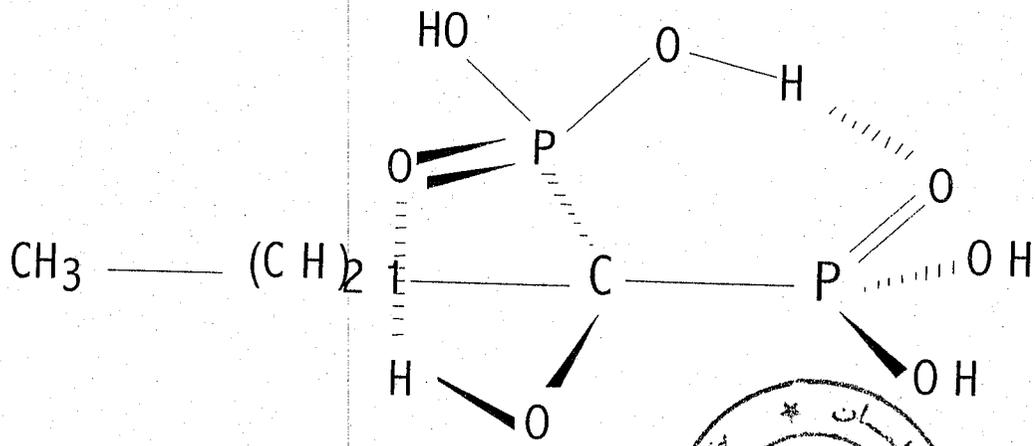


Fig -3' -

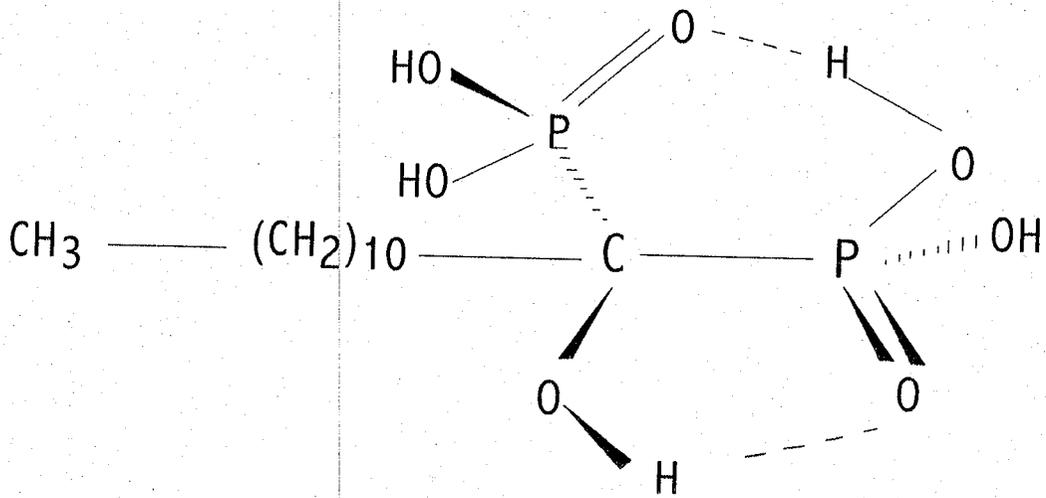


Fig -3'' -

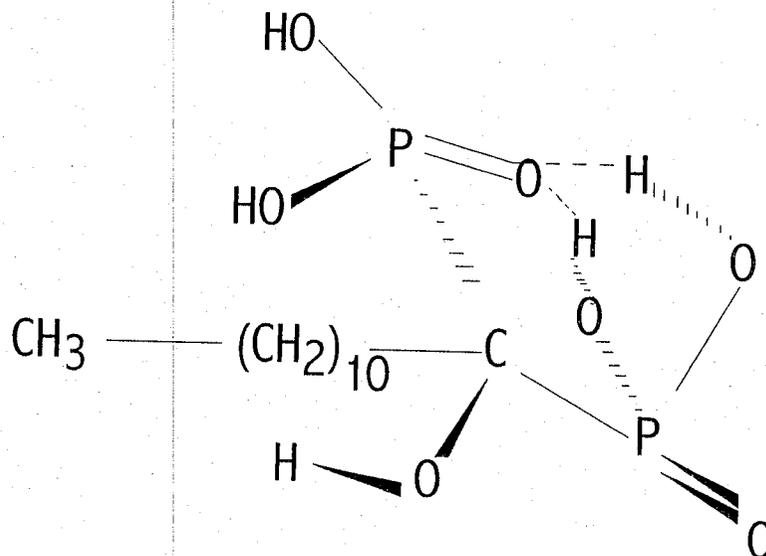


Fig -3''' -

Fig-3 - Liaisons hydrogènes dans le D.H.D.P

En plus des liaisons hydrogènes intramoléculaires, le DHDP étant soluble dans la plupart des solvants organiques, ces molécules se lient entre elles par des liaisons hydrogènes intermoléculaires et forment des polymères dont le degré dépend de la polarité du liquide environnant(fig 4) [90].

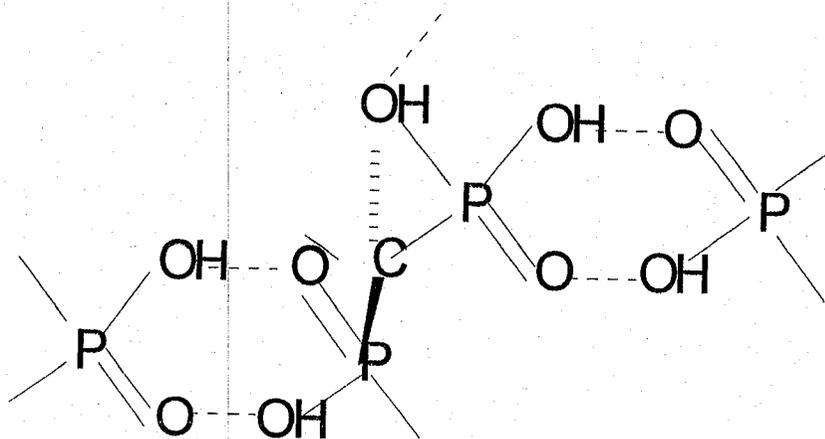


Figure -4 -: Structure polymérique du D.H.D.P

A.I.2.3 Résonance magnétique nucléaire du proton "¹H RMN"

Le spectre ¹H RMN du D.H.D.P dans l'intervalle 0-10 ppm, dans un solvant tel CDCl₃, avec Si(CH₃)₄ comme référence est représenté sur la figure 4.(annexe)

Les déplacements ¹H RMN caractéristiques sont donnés dans le tableau (15).

Tableau-13- : Différentes déplacements ^1H RMN du D.H.D.P

Composé	D.H.D.P
H- CH_3 terminal	t; 0,85
H- $(\text{CH}_2)_8$ -(chaîne linéaire)	s ;1,26
H - (CH_2) en β	m; 1,6
H - (CH_2) en α	t; 2,35
OH	9 (large)

s:singulet, d: doublet, m: multiplet.

A.1.2.4 Résonance magnétique nucléaire du phosphore ^{31}P

Le spectre ^{31}P RMN a été réalisé avec découplage large bande du proton fig 5 (annexe). La référence externe est le H_3PO_4 85% dilué à 10% dans D_2O . L'échantillon est dilué dans le solvant deutéré CDCl_3 , puis on effectue une filtration sur coton. La concentration de l'échantillon est de 0.1M et le volume dans le tube est de 1.6ml. Le champ est de -6727, 01:19000Hz et on recherche le signal avec une gamme de 210 ppm.

La valeur du pic correspondant à 20,00 ppm est celui des deux phosphores de notre acide le D.H.D.P voir fig 5 (annexe)

A .1.2.5.: RMN ^{13}C (CDCl_3) : 14.1 ppm (s, $\underline{\text{C}}\text{H}_3$) ; 22.68-24.67-29.05-29.23-29.66-31.9-34.05-76.36-77.0-77.63($\underline{\text{C}}\text{H}_2$) ppm- 128 et 130 ppm ($\underline{\text{C}}(\text{OH})(\text{P} \dots)$) fig 6(annexe)

A.1.2.6 Spectroscopie UV-Visible

Le DHDP ne présente aucune absorbance dans le visible, mais par contre le spectre UV du produit dans l'heptane montre deux fortes absorbances à 232nm et 272 nm Fig 7 (annexe).

L'ensemble de ces résultats confirme l'identité du produit préalablement analysé par les différentes méthodes spectroscopies et physico-chimiques.

Le partage peut être décrit par l'équilibre suivant, le produit étant symbolisé par H_4A , en phase aqueuse, on a les équilibres acide base successifs suivants:



$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{H}_3\text{A}^-]}{[\text{H}_4\text{A}]}$$



$$K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{H}_2\text{A}^{2-}]}{[\text{H}_3\text{A}^-]}$$



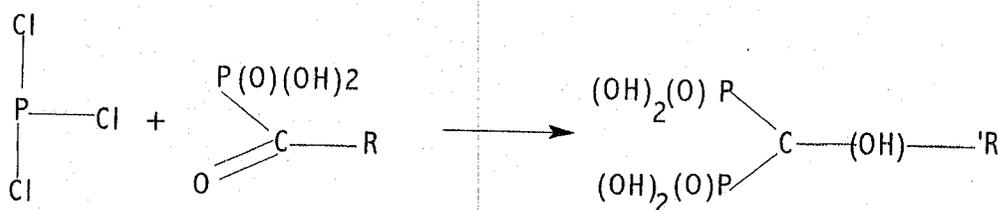
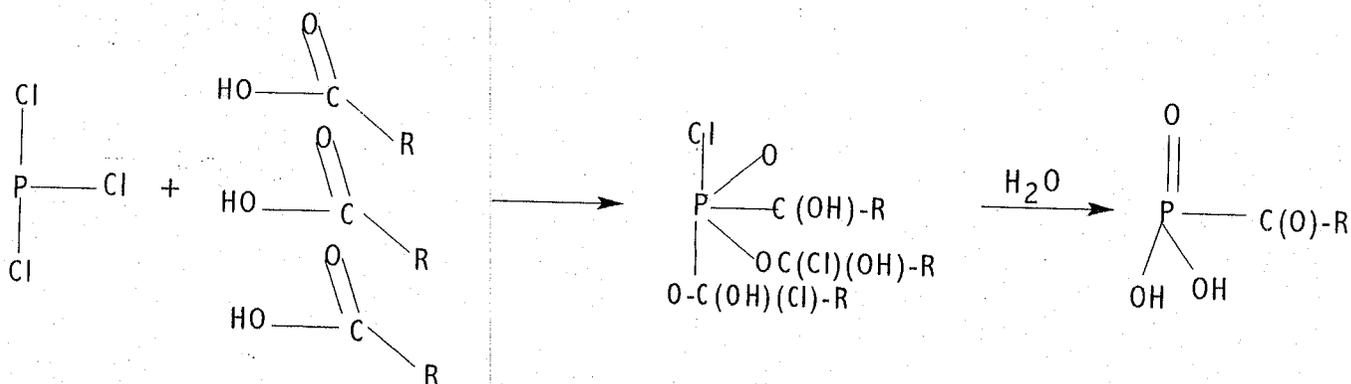
$$K_3 = \frac{[H^+][HA^{3-}]}{[H_2A^{2-}]}$$



$$K_4 = \frac{[H^+][A^{4-}]}{[HA^{3-}]}$$

A.I.3 Mécanisme réactionnel

Le mécanisme réactionnel à partir de l'acide carboxylique peut être résumé ainsi:



L'étape d'hydrolyse est suivie par le mécanisme de réarrangement de MICHAELIS-ARBUZOV que l'on résume comme suit:

Le réarrangement porte un caractère général et peut être considéré comme une transformation du phosphore trivalent en dérivées du phosphore pentavalent, qui résulte de l'action des réactifs électrophiles et conduit à la formation d'une nouvelle liaison P-E (E = C, N, O, S, Si, etc.).

La réaction s'emploie largement pour la préparation d'insecticides, de produits pharmaceutiques et d'autres composés organophosphorés physiologiquement actifs[90].

Remarque : Ce présent acide fait l'objet de tests d'extraction des acétates de Zn(II), Cu(II) et Mn(II).

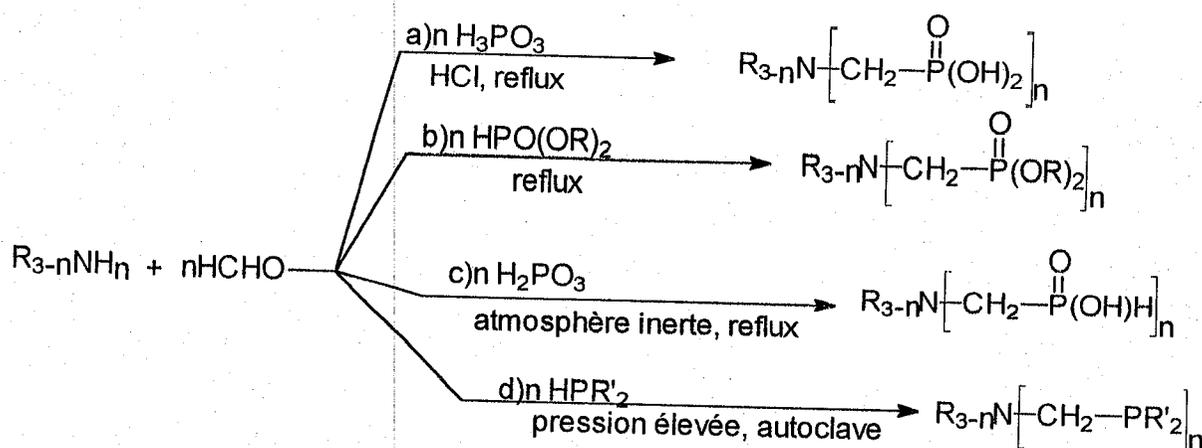
A.II. Caractérisation des acides aminophosphoniques

Introduction

Il existe de nombreuses méthodes pour introduire les fonctions énumérées précédemment dans des molécules organique. La réaction de type Mannich qui est présentée ci-dessous est une des meilleurs méthodes et présente de nombreux avantages :

* Elle permet d'accéder à différents types de fonctions (acides phosphoniques, phosphiniques, phosphines) suivant le type de précurseurs utilisés.

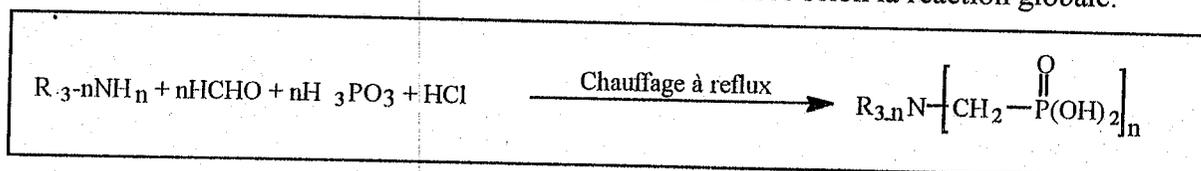
* Cette réaction utilise comme substrat une amine primaire ou secondaire. La fonction azotée peut intervenir au niveau de la complexation.



Si ces réactions se ressemblent beaucoup au niveau du mécanisme, elle portent chacune un nom :

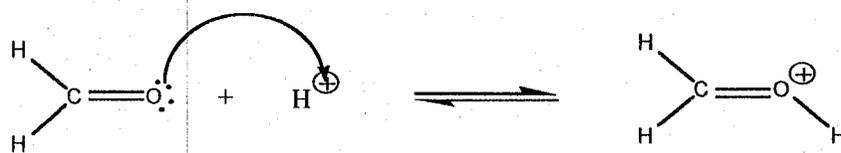
- La réaction de Moedritzer-Irani pour la synthèse des acides aminophosphoniques,
- La réaction de Kabachnick-Fields pour la synthèse d'esters aminophosphonates, lesquels par hydrolyse acide conduisent aux acides aminophosphoniques.

La synthèse des acides aminophosphoniques est une variation de la réaction de Mannich[91], développée par Moedritzer et Irani [92], dans laquelle une amine réagit en présence de formaldéhyde avec l'acide phosphoreux. La réaction nécessite un milieu fortement acideⁱⁱ et un chauffage à reflux. Elle est schématisée selon la réaction globale:

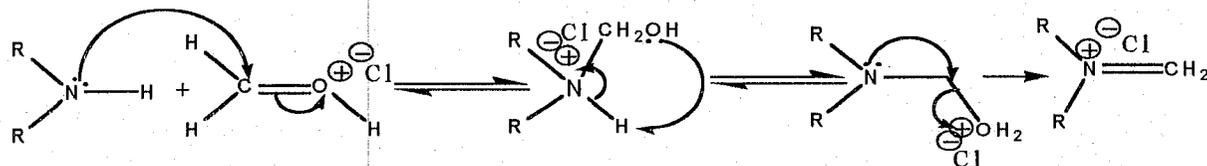


Elle suit le mécanisme suivant :

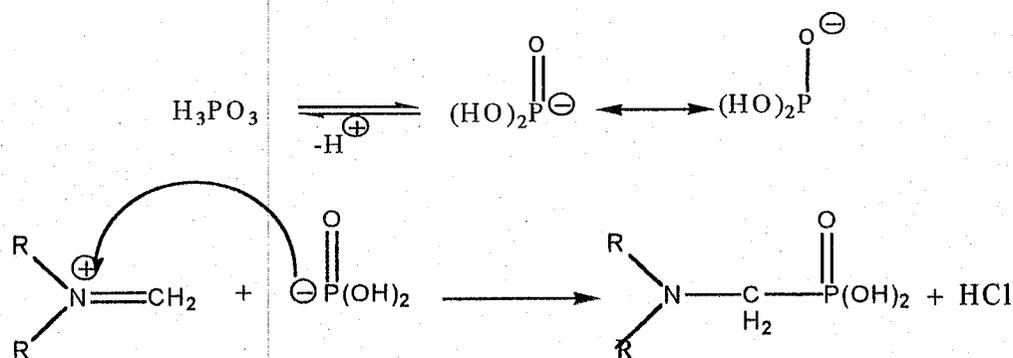
*Protonation du formaldéhyde :



*Attaque nucléophile de l'amine sur le carbocation formé :



*Attaque nucléophile de l'acide phosphoreux sur l'iminium :



A.II.1 Les acides phosphoniques d'acides α -amino-carboxyliques

a) l'acide (L)-(-)-prolineméthylènéphosphonique

Rendement : 60% ($m_{\text{exp}} = 1,1 \text{ g}$)

T_f : se décompose à partir de 250°C (lit. 209°C)ⁱⁱⁱ

Aspect : cristaux blancs

Masse molaire : 209g ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO}_5\text{P}$)

LogP = -0,48

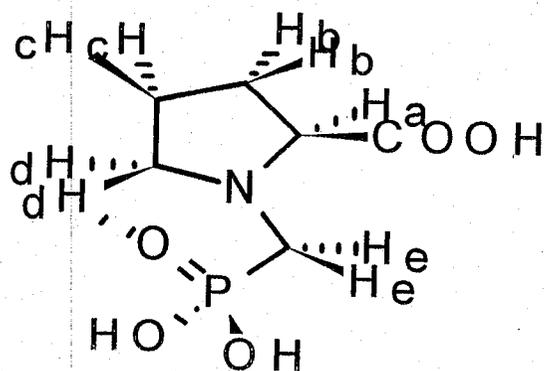
RMN ^1H (D_2O , Na_2CO_3) : 1,91 à 2,42 ppm (m, 4H, H_b et H_c), 3,26 ppm (m, $^2J_{\text{PH}} = 11,49$, 2H, H_e), 3,49 ppm (m, 1H, H_d), 3,85 ppm (m, 1H, H_d), 4,07 ppm (dd, 1H, $^3J_{\text{HHb}} = ^3J_{\text{HHc}} = 6,58$, H_a)

RMN ^{13}C (D_2O , Na_2CO_3) : 23,42 ppm (CH_{2c}), 28,68 ppm (CH_{2b}), 51,95 (d, $^1J_{\text{CP}} = 136,2$, N- $\text{CH}_2\text{-P}$), 56,55 (s, CH_{2d}), 71,73 (s, CH_a), 173,85 (s, COOH).

RMN ^{31}P (D_2O , Na_2CO_3) : 8,02 ppm.

$\text{pKa}_1 = 3,4$ [-COOH], $\text{pKa}_2 = 9$ [-P(O)(OH)] (0,6 g de produit dissout dans (1ml d'acétone et 5ml d'eau) dosé par NaOH 0,05 N).

IR (KBr) : (3600-3000) bande large (OH al.) ; 2992 (CH antisymétrique al.) ; 2828 (CH symétrique al.) ; région de 2500 (P-OH al.) ; 1244 (P=O libre al.) ; (1200-1100) (P=O---H al.) ; 1070 (P-OH antisymétrique d.) ; 922 (P-OH symétrique d.).



b) Synthèse de l'acide(2S, 4R)-(-)-4-hydroxyprolineméthylène phosphonique

Rendement : 68% ($m_{\text{exp}} = 1,5 \text{ g}$)

Aspect : poudre blanche

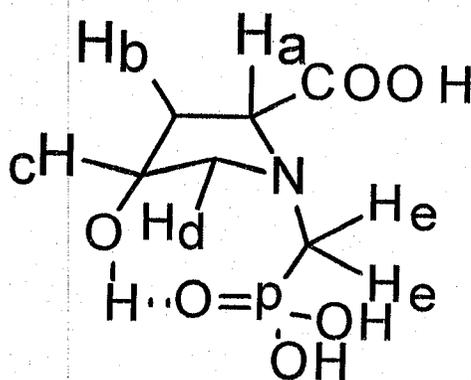
T_f : se décompose au delà de $260 \text{ }^\circ\text{C}$

Masse molaire : 225g ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO}_6\text{P}$)

LogP = -0,64

RMN ^1H (D_2O , Na_2CO_3) : 2,11 à 2,37 ppm (m, 2H, H_b) ; 3,28 à 3,33 ppm (m, 2H, H_e) ; 3,49 à 3,56 ppm (m, 1H, H_d) ; 3,87 à 3,91 ppm (dd, $J_{\text{HdHd}'} = 4,80 \text{ Hz}$ et $J_{\text{HdHc}} = 13,05 \text{ Hz}$, 1H, H_d) ; 4,47 ppm (m, 1H, H_a) ; 4,51 à 4,62 ppm (m, 1H, H_c).

RMN ^{31}P (D_2O , Na_2CO_3) : 7,58 ppm et 7,80 ppm. (Les deux valeurs proches des deux déplacements chimiques du phosphore indiquent l'existence de deux formes libre et cyclique due essentiellement à la liaison hydrogène intramoléculaire $\text{OH}\dots\text{O}=\text{P}$).



A.II.2 Les acides phosphoniques de diamines

a) l'acide pipérazinebisméthylène phosphonique

Rendement : 90% ($m_{\text{exp}} = 2,5 \text{ g}$)

Aspect : Solide blanc

T_f : 308,53 °C (analyse par DSC)

Masse molaire : 274 g ($\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_6\text{P}_2$).

LogP = -1,01

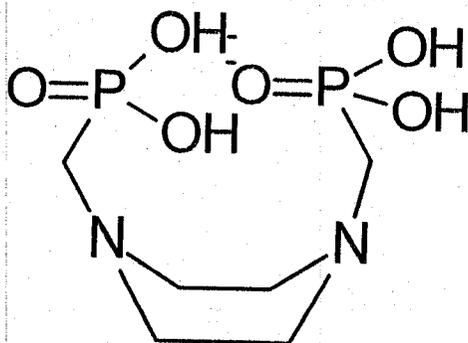
RMN ^1H (D_2O , Na_2CO_3) : 2,82 (d, $^2J_{\text{HP}} = 11,79$, 4H, N- CH_2 -P) ; 3,17 (m, 8H, -N- CH_2 - CH_2 -N)

RMN ^{13}C (D_2O , Na_2CO_3) : 50,32 (s, 4H, N- CH_2 - CH_2 -N) ; 53,16 (d, $^1J_{\text{CP}} = 135,07$, N- CH_2 -P)

RMN ^{31}P (D_2O , Na_2CO_3) : 10,46

Analyses élémentaires : $(3)(\text{H}_2\text{O})_{1/2}$: Mes. C(25,553%), N(10,077%), H(5,998%)

Cal. C(25,44%), N(9,89%), H(6,01%)



Nous avons alors enregistré le spectre RMN de ^{31}P du solide de ce composé et nous avons observé la présence de trois signaux respectivement à : 8,8, 4,6 et 0,2 ppm (figure). La proportion relative de chacun des signaux est la suivante : 50 %, 20 % et 30 %. S'il est commun d'observer à l'état solide plusieurs signaux en RMN ^{31}P pour des composés qui en solution n'en possèdent qu'un, en revanche l'intégration de chaque signal est généralement égale. Le fait d'observer pour ce composé des intégrations inégales mais aussi des formes de pics différentes, nous permet de penser que ce composé à l'état solide existe sous plusieurs phases. La formation de fortes liaisons hydrogènes et d'interactions dipolaires fortes pourrait permettre d'expliquer la grande stabilité de ce composé qui le rend insoluble en phase aqueuse à pH neutre.

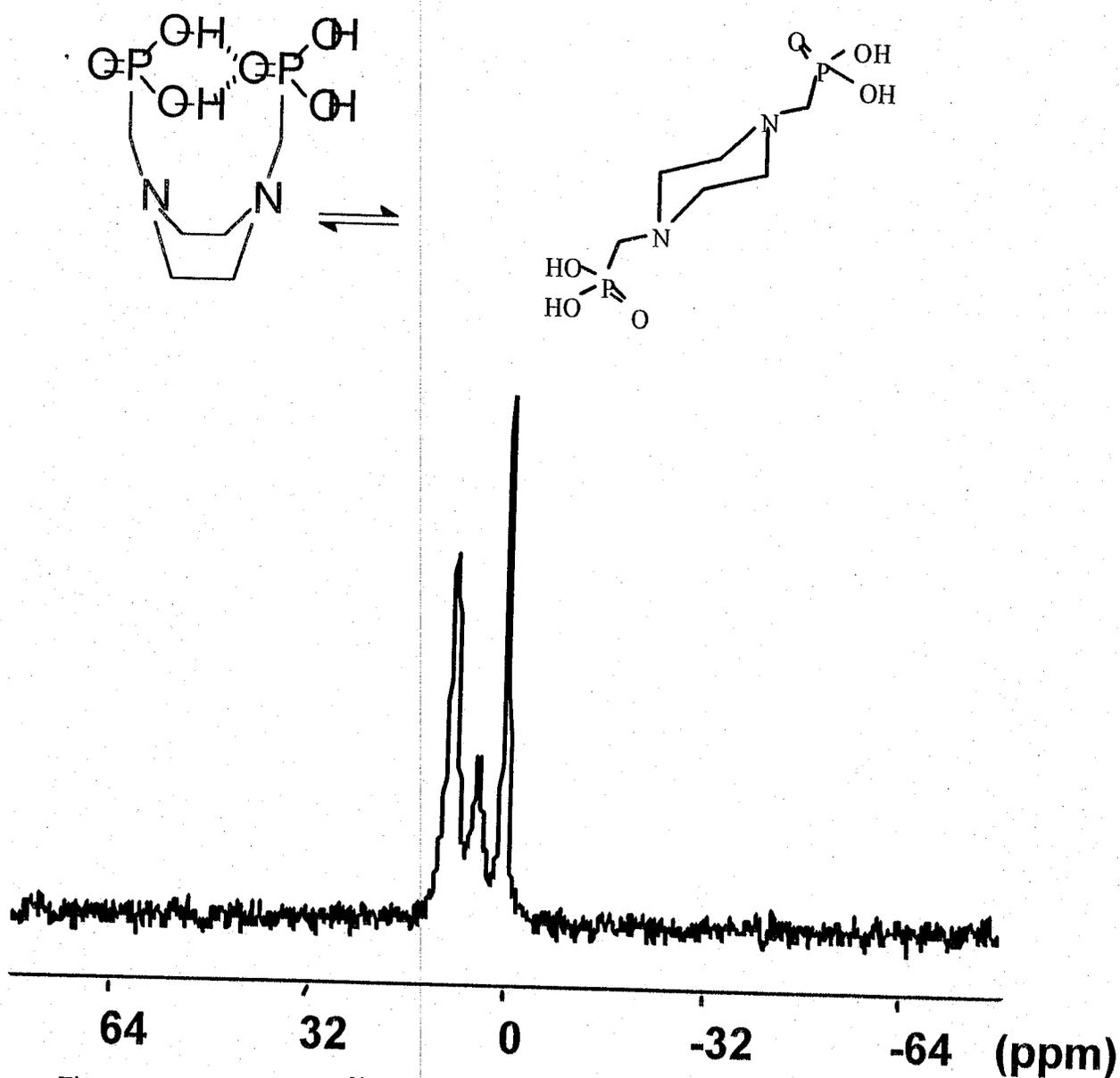


Figure-5- : spectre RMN ^{31}P du solide de l'acide pipérazinebisméthylènéphosphonique

b) l'acide 1,2-diaminoéthyltétraméthylènéphosphonique 4

Rendement : 63% ($m_{\text{exp}} = 2,7 \text{ g}$)

Aspect : solide blanc

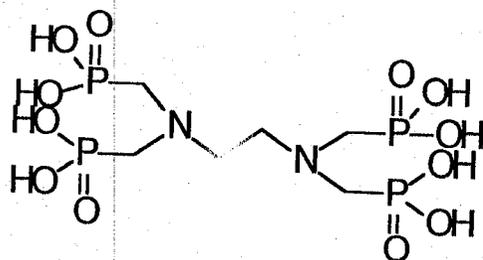
T_f : 247 °C

Masse molaire : 438 g ($\text{C}_6\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_{12}\text{P}_4$)

LogP = -0,32

RMN ^1H (D_2O) : 2,94 ppm (d, $J_{\text{PH}} = 11,2 \text{ Hz}$, 8H, N- CH_2 -P), 3,37 ppm (s, 4H, N- CH_2 - CH_2 -N)

RMN ^{31}P (D_2O) : 7,46 ppm



c) l'acide 1,3-diaminopropyltétraméthylèneglycolphosphonique

Rendement : 60% ($m_{\text{exp}} = 6,8 \text{ g}$)

Aspect : solide blanc

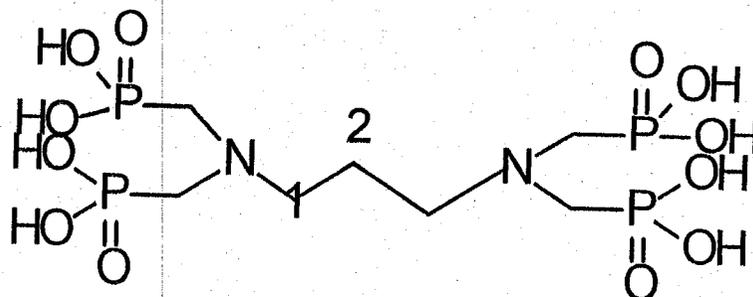
T_f : 220°C

Masse molaire : 452,13 g ($\text{C}_7\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_{12}\text{P}_4$)

LogP = -0,35

RMN ^1H (D_2O) : 1,95 ppm (m, 2H, H(2)) ; 3,2 ppm (d, $^2J_{\text{HP}} = 11,3 \text{ Hz}$, 8H, N-CH₂-P); 3,35 ppm (m, 4H, H(1))

RMN ^{31}P (D_2O) : 8,45 ppm



d) Synthèse de l'acide 1,4-diaminobutyltétraméthylèneglycolphosphonique

Rendement : 75% ($m_{\text{exp}} = 8,7 \text{ g}$)

Aspect : solide jaune

T_f : 240°C

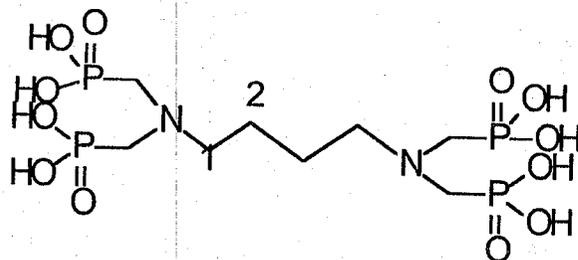
Masse molaire : 466,13 g ($\text{C}_8\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_{12}\text{P}_4$).

LogP = -0,31

RMN ^1H (D_2O , Na_2CO_3) : 1,75 ppm (m, 4H, H(2)) ; 3,12 ppm (d, $^2J_{\text{HP}} = 11,42 \text{ Hz}$, 8H, N-CH₂-P) ; 3,45 ppm (m, 4H, H(1))

RMN ^{31}P (D_2O , Na_2CO_3) : 5,12 ppm

RMN ^{13}C (D_2O , Na_2CO_3) : 21,84 ppm (s, C(2)) ; 56,96 ppm (s, C(1)) ; 55 ppm (d, $J_{\text{C-P}}=125,8$ Hz, N- $\text{CH}_2\text{-P}$).



e) l'acide 1,8-diaminooctyltétraméthylènephosphonique

Rendement : 80% ($m_{\text{exp}}= 10,4$ g)

Aspect : solide blanc

T_f : 248 °C

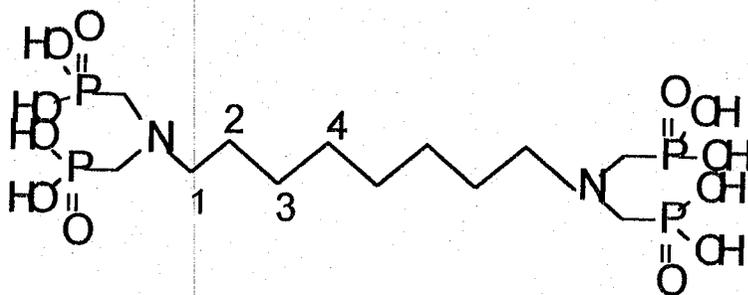
Masse molaire : 522,13 g ($\text{C}_{12}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_{12}\text{P}_4$).

LogP = -1,15

RMN ^1H (D_2O , Na_2CO_3) : 1,40 ppm (m, 8H, H(3,4)) ; 1,8 ppm (m, 4H, H(2)) ; 3,26 ppm (d, 8H, $^2J=11,4$ Hz, N- $\text{CH}_2\text{-P}$) ; (3,5 ppm (m, 4H, H(1)))

RMN ^{31}P (D_2O , Na_2CO_3) : 7,91 ppm

RMN ^{13}C (D_2O , Na_2CO_3) : 23,99 ppm (s, C4) ; 26,24 ppm (s, C3) ; 28,88 ppm (s, C2) ; 53,37 ppm (s, C1) ; 56 ppm (d, $J_{\text{CP}}=125$ Hz, $\text{CH}_2\text{-P}$)



f) l'acide diaminododécyltétraméthylènephosphonique

Rendement : 98% ($m_{\text{exp}}= 10,4$ g)

Aspect : solide blanc

T_f : 190 °C

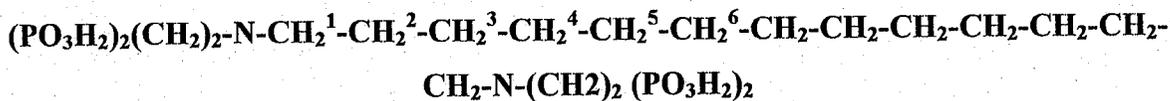
Masse molaire : 576,372g ($\text{C}_{16}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_{12}\text{P}_4$).

LogP = -1,84

RMN ^1H (CDCl_3) : 1,50 ppm (m, 16H, H(3,4,5,6)) ; 2,1 ppm (m, 4H, H(2)) ; 3,0 ppm (d, 8H, $^2\text{J}=11,4$ Hz, N- CH_2 -P) ; (3,15 ppm (m, 4H, H(1)) (spectre figure 7 en annexe

RMN ^{31}P (CDCl_3) : 5.74 ppm (spectre figure 8 en annexe)

RMN ^{13}C (CDCl_3) : 23.86 ppm (s, C6), 27.10 ppm (s, C5), 28.80 ppm (s, C4) ; 28.90 ppm (s, C3) ; 39.87 ppm (s, C2) ; 52.48 ppm (s, C1) ; 56 ppm (d, $\text{J}_{\text{CP}}=192$ Hz, N- CH_2 -P) (spectre figure 9 en annexe)



IRTF ($\nu(\text{cm}^{-1})$) : 3590-3100 (Vibration de H_2O et $-\text{OH}$), 3590-3100 (Vibration de H_2O et $-\text{OH}$), 2750-2550 et 2380-2100 (Vibration de P-OH), 1610 (Vibration de H_2O), 1466 (Vibration C-N), 1385-1360 (Déformation de $(\text{CH}_2)_n$: $n>4$), 1180 (Vibration de P=O), 950 (Déformation de P-OH) (spectre figure 10 en annexe)

Le déplacement de $\nu_{\text{P=O}}$ de 1280cm^{-1} à 1180cm^{-1} indique l'existence de liaisons hydrogènes intramoléculaires. Sur les figures -6-, sont représentés des exemples de la molécule en présence de liaisons hydrogènes intramoléculaires de type P=O...H-OP. et N|...>H-O-P

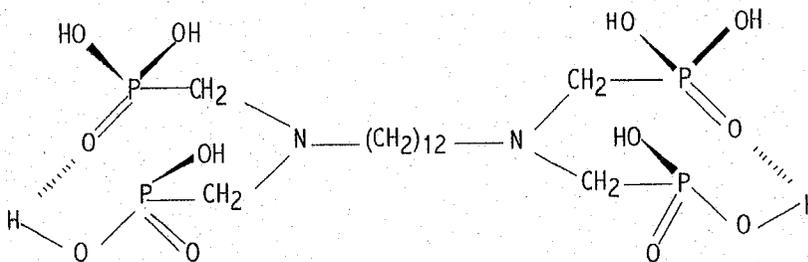


Figure -6'-

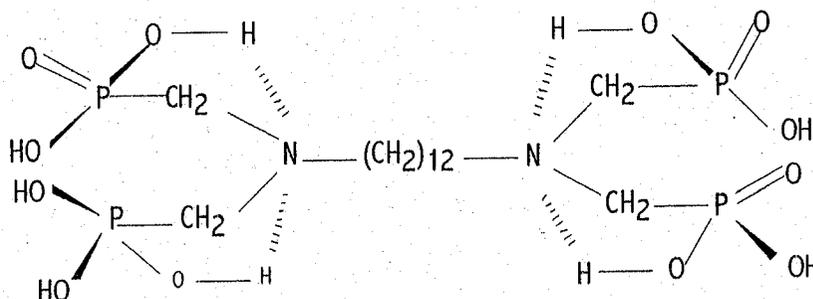


Fig -6''-

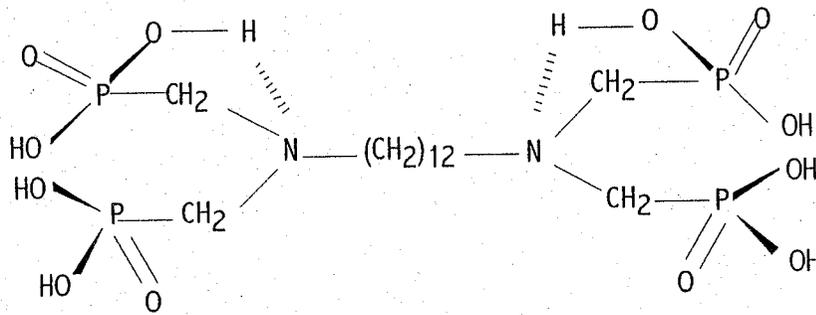
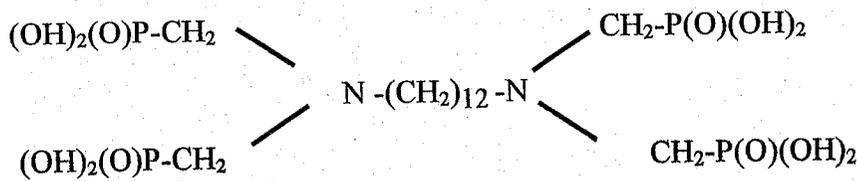


Fig -6'''-

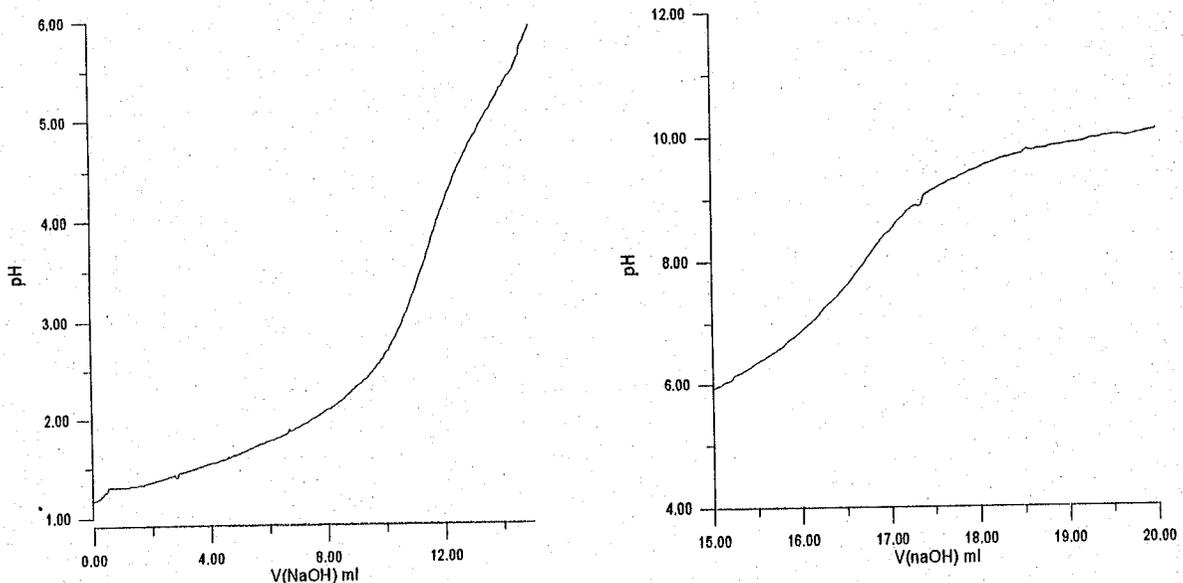
Figure -6 -: Liaisons hydrogène du DADTMTP



. **UV-visible(nm)** : dans le chloroforme indique trois pics de fortes absorbances à 239-284-358 fig -12- (annexe). Dans le visible on a deux pics à 521 -559 nm fig -13- (annexe).

. **Analyse pH-métrique**

Le dosage pH-métrique permet de déterminer les pKa de notre produit et de vérifier sa force d'acidité. Les résultats sont présentés dans la figure n° 11.



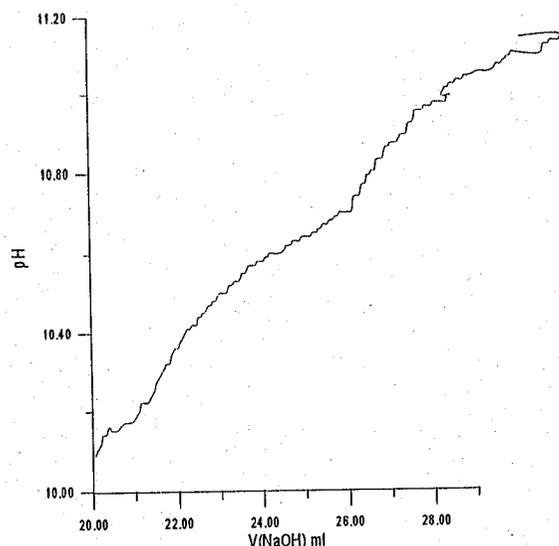


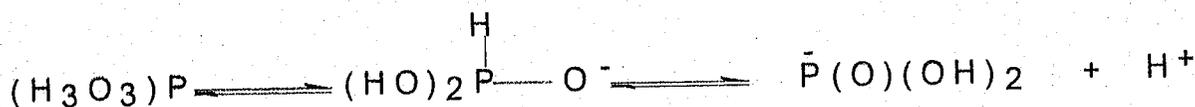
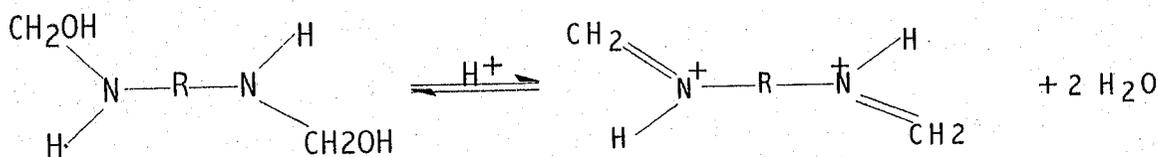
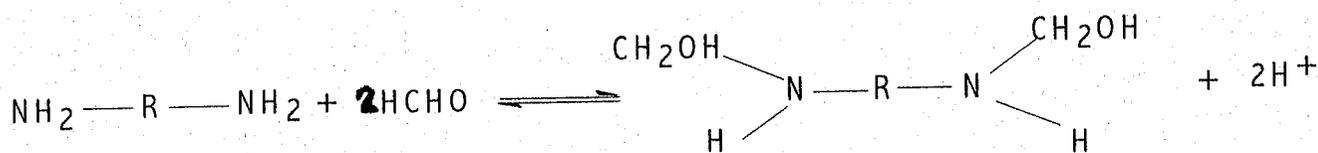
Fig -7-: Courbe pH-métrique du DADTMTP

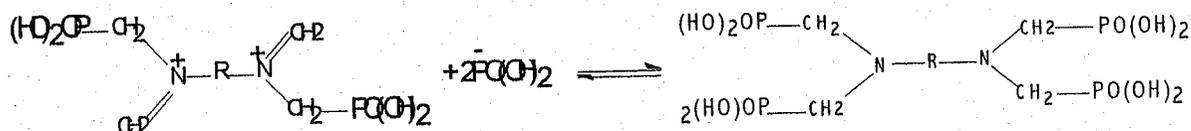
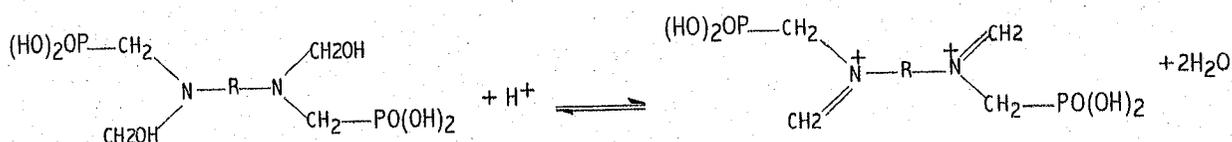
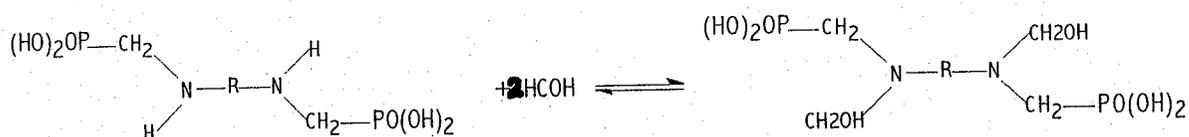
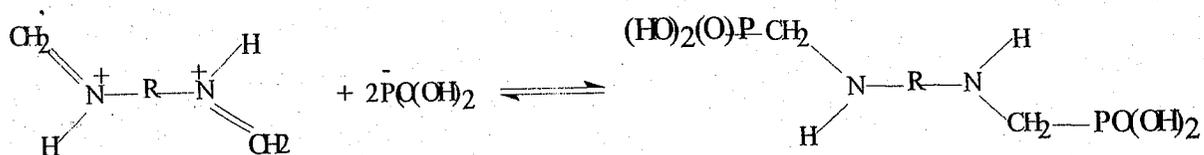
$pK_{a1}=1.79$, $pK_{a2}= 2.3$, $pK_{a3}=3$ et $pK_{a4}=5$ (0,5 g de produit dissout dans (15ml d'acétone et 5ml d'eau) dosé par NaOH 0,005 N).

Les quatre derniers paliers ne sont pas atteints, ils correspondent à des acidités très faibles. Les trois premières acidités sont importantes.

A.II.3. Mécanisme réactionnel

Le mécanisme réactionnel d'Irani [93] à partir d'une diamine peut être résumé





Le radical R est pris $\text{R} = -(\text{CH}_2)_{12}$

Remarque : L'acide diaminododécyltétraméthylènetétraphosphonique sera l'extractant à tester pour l'extraction des acétates de Zn(II), Cu(II) et Mn(II).

A.II.3 acides phosphoniques de polyethers alkyl diamines

a) l'acide 1,12-diamino-4,9-dioxadodécanyltétraméthylèneposphonique

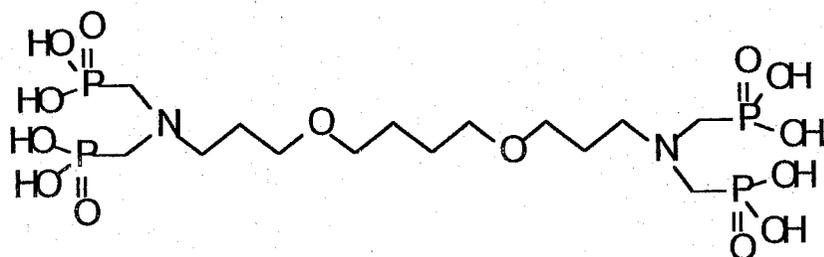
Rendement : 85 % (brut) ($m_{\text{exp}} = 4,9\text{g}$)

Aspect : huile jaune

Masse molaire : 580 g ($\text{C}_{14}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_{14}\text{P}_4$)

LogP = -0,43

RMN $^{31}\text{P}(\text{D}_2\text{O})$: 9,9 ppm (produit) ; 6,9 ppm (impureté)



b) l'acide 1,13-diamino-4,7,10trioxatridécanyltétraméthylènephosphonique

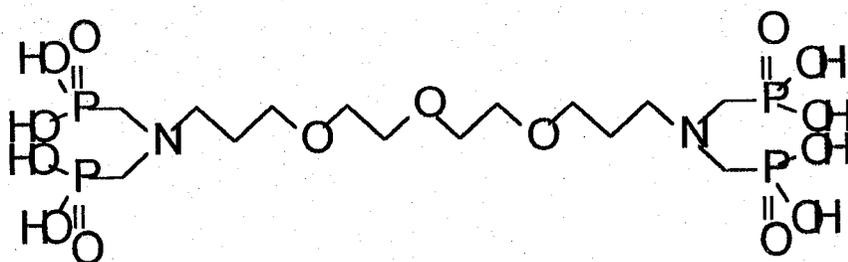
Rendement : 81 % (brut) (mexp = 4,8 g)

Aspect : huile jaune

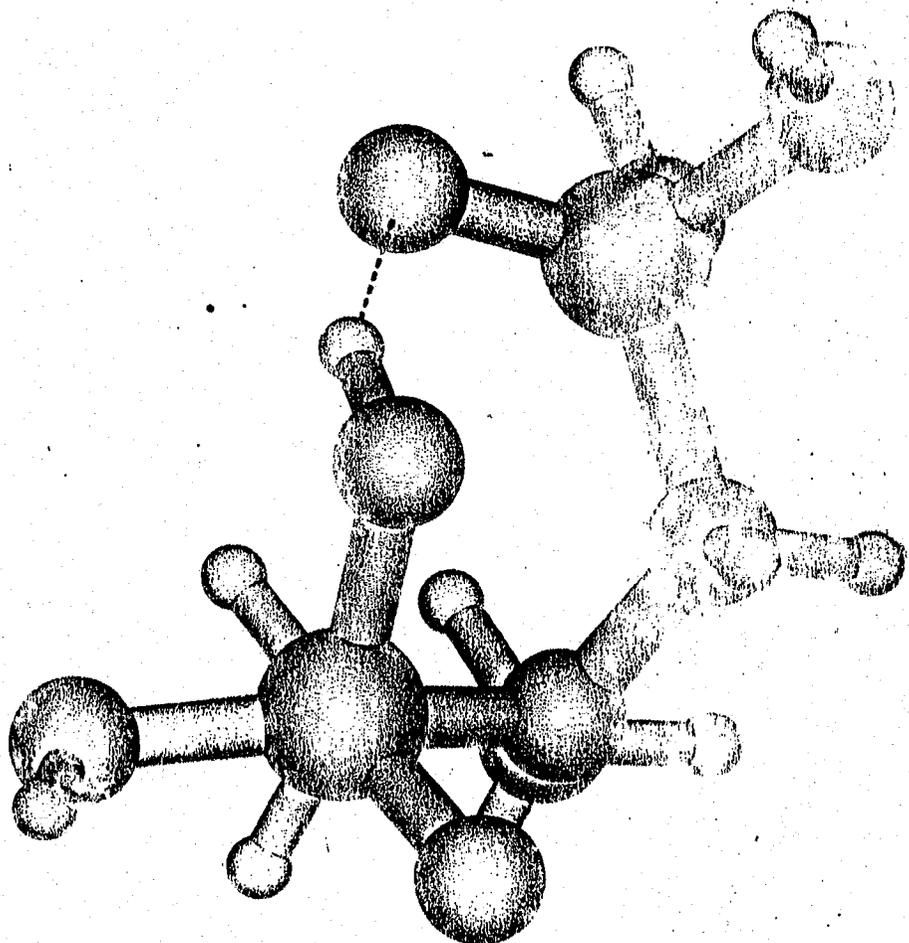
Masse molaire : 596 g (C₁₄H₃₆N₂O₁₅P₄)

LogP = -0,43

RMN ³¹P(D₂O) : 7.6 ppm (produit) ; 4 ppm (impureté)



L'ensemble des molécules synthétisées présentent des liaisons hydrogènes intramoléculaires et intermoléculaires. L'existence de ces liaisons hydrogènes ont été confirmés par calcul quantique, la distance O...H étant de 1.81 Å° (voir figures 10,11) et par diffraction aux rayons X (figures 12,13)



OXO ORIENTE HP2

Eq. HP2 = -1307, 0730028622 au

SCFE(RHF) = -1305, 20474734

d_{O-H} = 1,81038 Å

Figure 8 : liaison intramoléculaire CH₃N(CH₂P(O)(OH)₂)₂

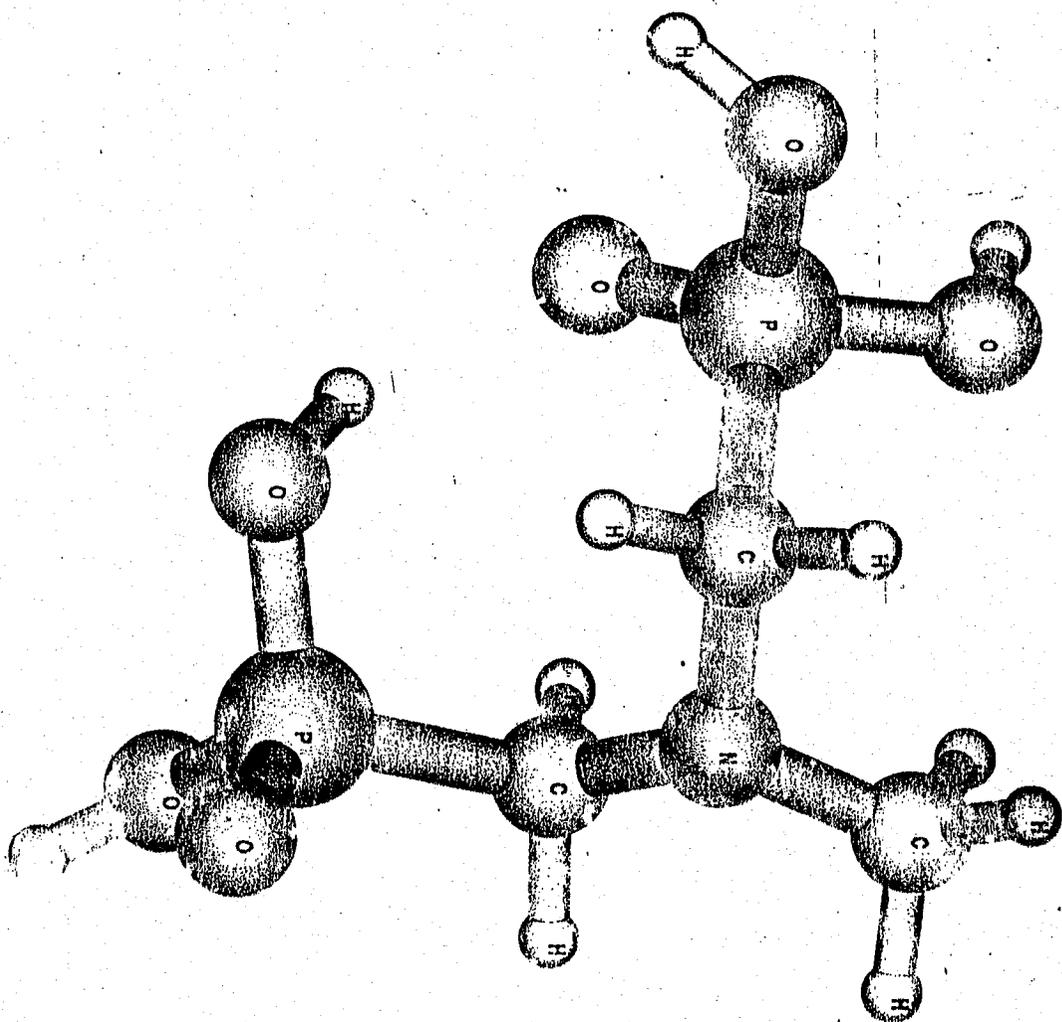


Figure 9 : liaison intramoléculaire $\text{CH}_3\text{N}(\text{CH}_2\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2)_2$

OXO ORIENTE SCF (2)

SCFE (RHF) = -1305,25553377

$d_{\text{O-H}} = 1,88851 \text{ \AA}$

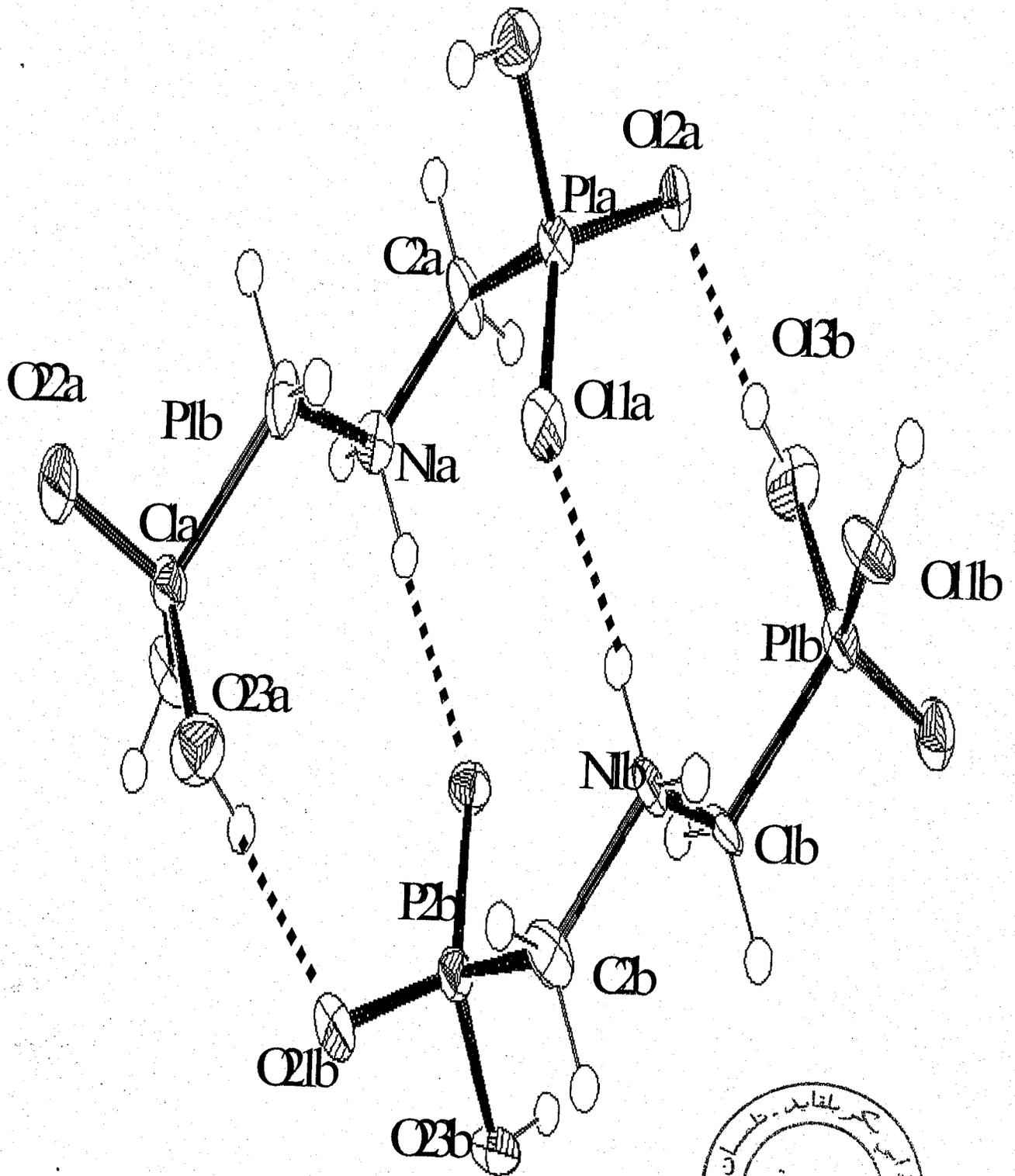


Figure10 : Unité asymétrique du composé

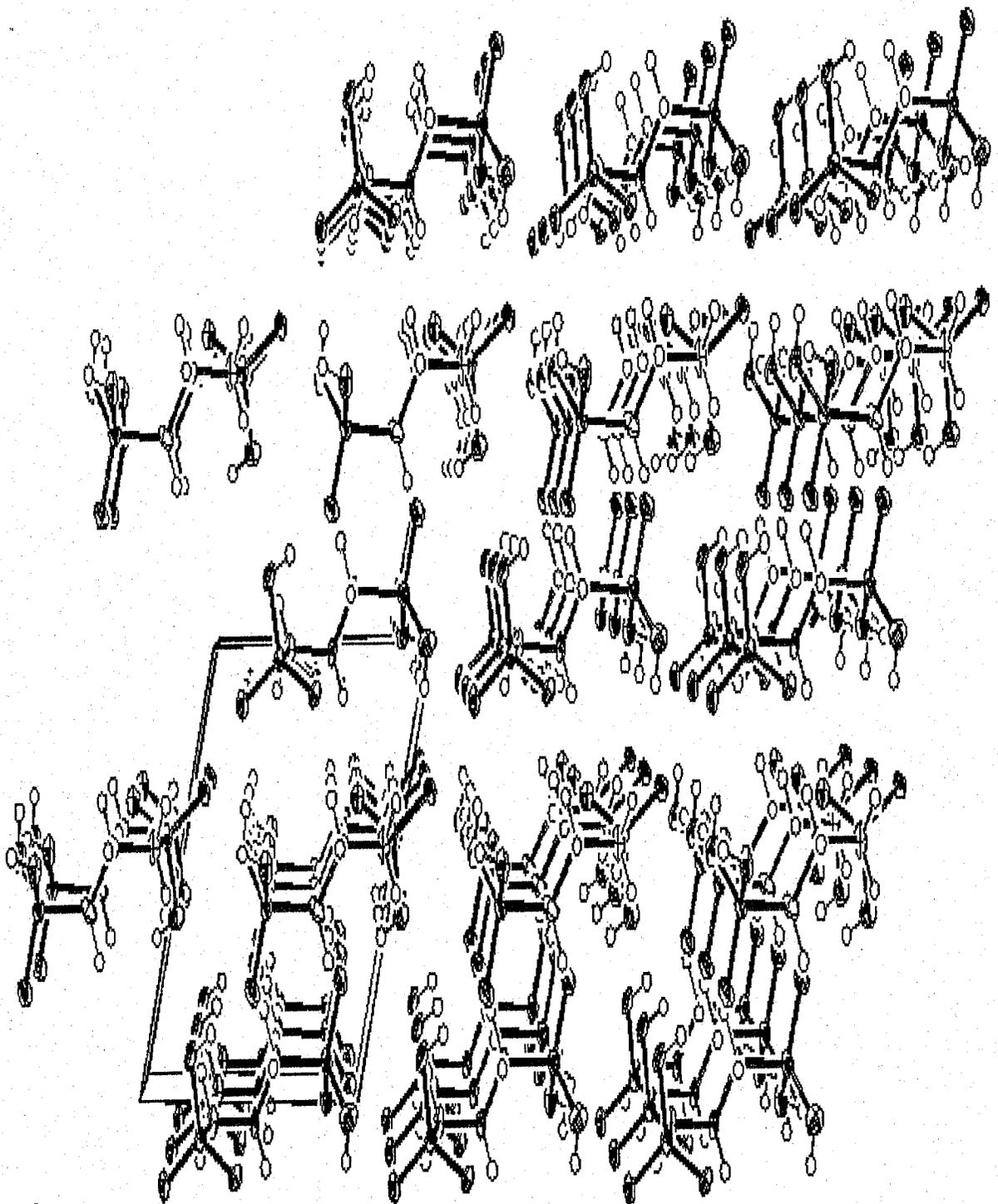


Figure 11 : Packing normal au plan (001) du composé $\text{HN}(\text{CH}_2\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2)_2$

Tableau 14: données cristallographique du composé $C_2H_9NO_6P_2$

	Composé
Formula	$C_2H_9NO_6P_2$
<i>Molecular weight (g·mol⁻¹)</i>	205,04
T (K)	293(2)
Crystal size (mm)	0.5 × 0.3 × 0.2
System	Triclinic
Space group	P1
<i>a</i> (Å)	5.5755(4)
<i>b</i> (Å)	8.0015(5)
<i>c</i> (Å)	8.6414(5)
α (°)	69.932(5)
β (°)	88.713(8)
γ (°)	79.886(7)
Cell volume (Å ³)	356.18(4)
D_x (mg m ⁻³)	1,921
θ range (°)	2 to 30
No of reflections used for cell refinement	25
μ (mm ⁻¹)	0.467
Measured reflections	2203
Unique reflections	2203
Unique reflections with $I > 2\sigma(I)$	1928
R_{int}^a	0.0195
R (all data) ^b	0.0321
$wR2$ (on F^2 , all data) ^b	0.0679
	($A=0.0391, B=0.1001$)
Goodness of fit on F^2 ^c	1,075
Number of refined parameters	217

Tableau 15 : Liaisons hydrogènes observées pour le composé $\text{HN}(\text{CH}_2\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2)_2$
(distance en Å et angles en degrés)

D-H...A	d(D-H)	d(H..A)	Angle(DH..A)	d(D..A)
O13A-H13A... O12B ⁱ	0.820	1.754	172.19	2.569
O21A-H21A... O12A ⁱⁱ	0.820	1.712	169.21	2.522
O23A-H23A... O21B	0.820	1.763	163.35	2.559
N1A-H1A... O22B	0.900	1.837	164.71	2.716
N1A-H1A... O11A ⁱⁱⁱ	0.900	2.101	150.28	2.917
O11B-H11B... O21B ^{iv}	0.820	1.770	167.76	2.577
O13B-H13B... O12A	0.820	1.768	160.71	2.557
O23B-H23B... O22A ^v	0.820	1.720	171.43	2.534
N1B-H1B... O11A	0.900	1.816	166.05	2.698
N1B-H1B... O22B ^{vi}	0.900	2.048	147.55	2.848

i [x, y, z -1] ; *ii* [x+1, y-1, z] ; *iii* [x+1, y, z] ; *iv* [x-1, y+1, z] ;
v [x, y, z+1] ; *vi* [x-1, y, z]

B. EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE

Introduction

Le coefficient de distribution E et le rendement d'extraction R, définis par les relations :

$$E = (m_i - m_f) / m_f \cdot V_{aq} / V_{org}$$

et

$$R = (m_i - m_f) / m_i \cdot 100$$

sont ceux utilisés tout au long de notre étude.

Pour plus de commodité on utilise le rapport des concentrations initiales de métal et d'extractant : $Q = n_{\text{extractant}} / n_{\text{métal}}$

B.I. Extraction du zinc

B.I.1. Extraction de Zn(II) par le D.H.D.P

B.I.1.1. Effet de solvant.

L'heptane dans le cas des esters phosphoniques a été le plus souvent utilisé dans l'extraction liquide-liquide [94]. Aussi, les différents tests de solubilité effectués, nous ont permis de constater que l'heptane solubilise notre acide sans présenter de trouble ou d'émulsion. Les effets de ce solvant sur l'acidité de la phase aqueuse après extraction ($V_{aq}/V_{org}=3$; $C_{aq}=0,2 \times 10^{-2}$ M) montrent une variation faible de pH avant et après extraction (tableau 12).

Tableau-16- : Effet de solvant

Solvant	Heptane	CHCl ₃
Moment dipolaire(D)	0	1,01
Δ PH	0,78	0,99

Notre choix a été porté sur l'heptane de moment dipolaire=0 et Δ PH=0,78 inférieurs à ceux du chloroforme.

B.I.1.2. Dosage volumétrique.

B.I.1.2.1. Courbe d'étalonnage.

La courbe d'étalonnage obtenue (figure n°12) effectuée sous les conditions citées dans la partie expérimentale est une droite dans le domaine des concentrations en zinc qui sera utilisé dans nos extractions.

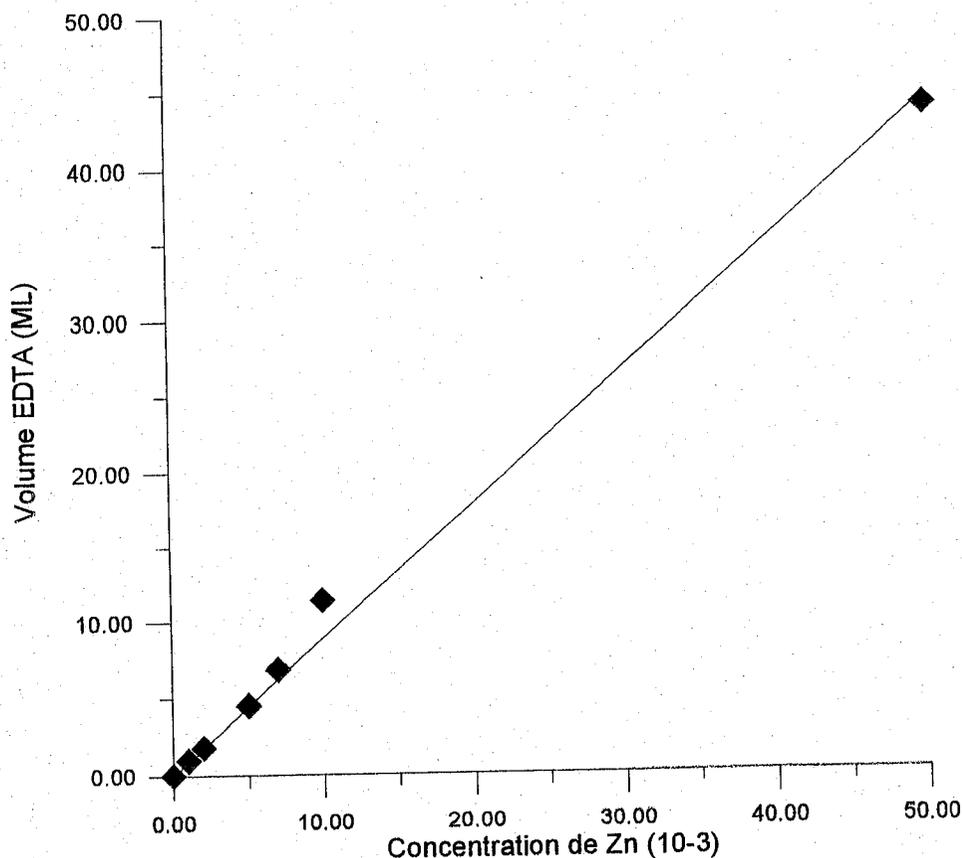


Fig -12- : Courbe d'étalonnage

La pente de cette droite qui est de 0,889 (ml/M), nous permettra de calculer les concentrations après extraction en Zn^{2+} .

B.I.1.2.2. Cinétique d'extraction.

Les concentrations de Zn(II) et de D.H.D.P sont prises égales à 2×10^{-3} M puis $3,17 \times 10^{-3}$ M respectivement. Les solutions aqueuses d'acétate de zinc ont été préparées dans l'eau distillée. Les résultats obtenus figurent dans le graphe (Fig-13 -).

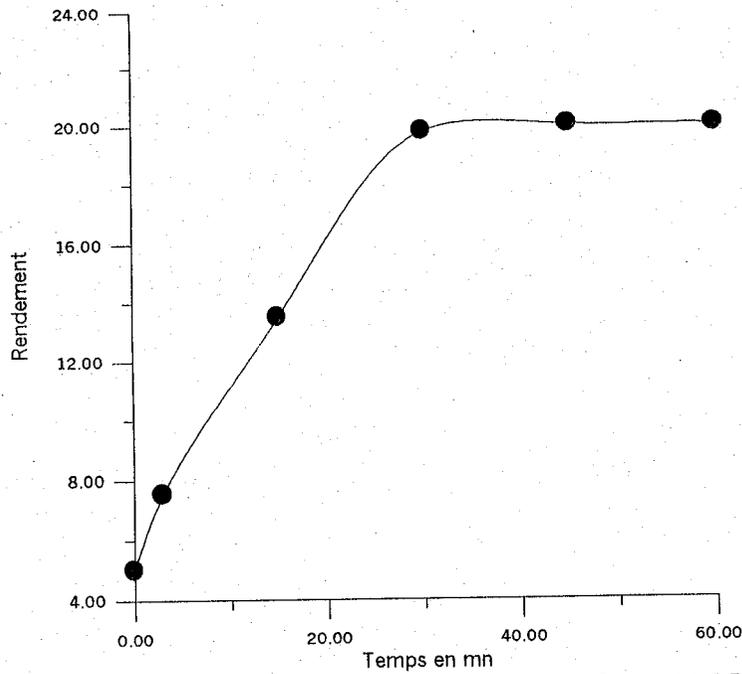


Fig -13 - : Cinétique d'extraction, $V_{aq} / V_{org} = 3$, $T=20-25^{\circ}C$.
 Phase organique: [D.H.D.P]: $3,17 \times 10^{-3} M$.
 Phase aqueuse: [Zn^{2+}]: $2 \times 10^{-3} M$.
 Rapport molaire Q est pris égal à 1

Afin de déterminer la variation de la concentration finale en Zn(II) en fonction du temps d'extraction, on porte $\ln(R\%)$ en fonction de $\ln t$. Ceci nous amène au graphe (Fig. N°14):

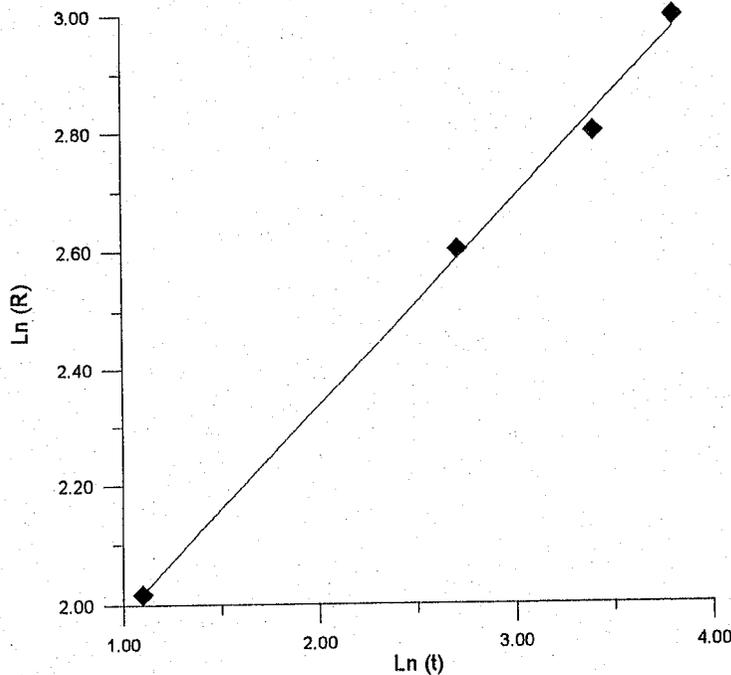


Fig -14 - Evolution de $\ln(R)$ en fonction de $\ln t$

L'équation cinétique est de la forme:

$$\ln R = 0.354 \ln t + 1.63$$

dans l'intervalle de t compris entre 0 et 45mn, $V_{aq}/V_{org}=2$ et $T=20^{\circ}\text{C}$. L'obtention d'une droite dans cet intervalle montre que la cinétique ordre simple. L'extraction suit un processus continu sans phénomène d'inflexion.

Le temps d'équilibre de l'extraction est pris égal à 40 minutes.

B.I.1.3.. Résultats d'extraction.

B.I.1.3.1. Effet de la concentration en extractant.

Les concentrations en extractant sont prises de $1,44 \times 10^{-5}$ M jusqu'à $3,17 \times 10^{-3}$ M, avec $[\text{Zn}^{2+}] = 2 \times 10^{-3}$ M, $V_{aq}/V_{org}=3$ et $T \approx 20^{\circ}\text{C}$.

Au vu des résultats obtenus représentés sur la figure (15), on remarque que le rendement pour une extraction à un cycle est important (40%), valeur à laquelle l'augmentation de la concentration en extractant au-delà de 16.10^{-3} g/l n'influe plus. Il est à rappeler que dans ce cas on travaille à des concentrations en extractant très faible ($Q < 0,8$)

Par contre, en travaillant à des concentrations en extractant élevées ($Q = 1$ jusqu'à 5) le rendement avoisine les 56% (Fig.16). Une augmentation très importante en extractant améliore le rendement d'extraction (16 %)

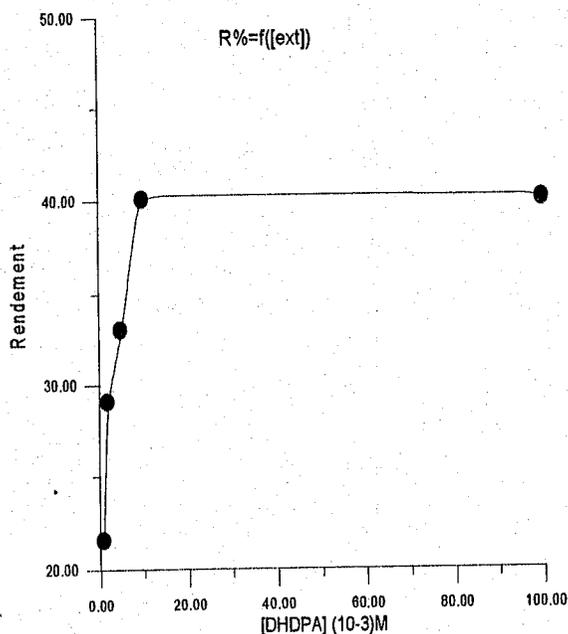


Fig -15-: Rendement d'extraction en fonction de la concentration en DHDP
 $[\text{Zn}^{2+}] = 2 \times 10^{-3}$ M, $V_{aq} / V_{org} = 3$,
 $T=20^{\circ}\text{C}$.

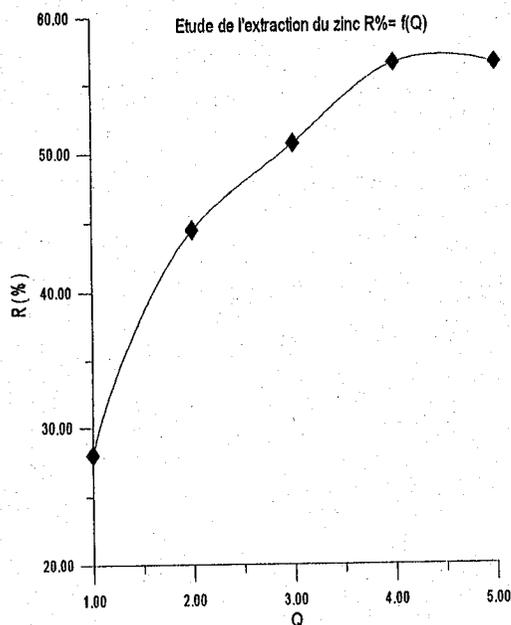


Fig -16 - : Evolution des rendements d'extraction en fonction de Q
 $[\text{Zn}^{2+}] = 2 \times 10^{-3}$ M, $V_{aq} / V_{org} = 3$,
 $T=20^{\circ}\text{C}$.

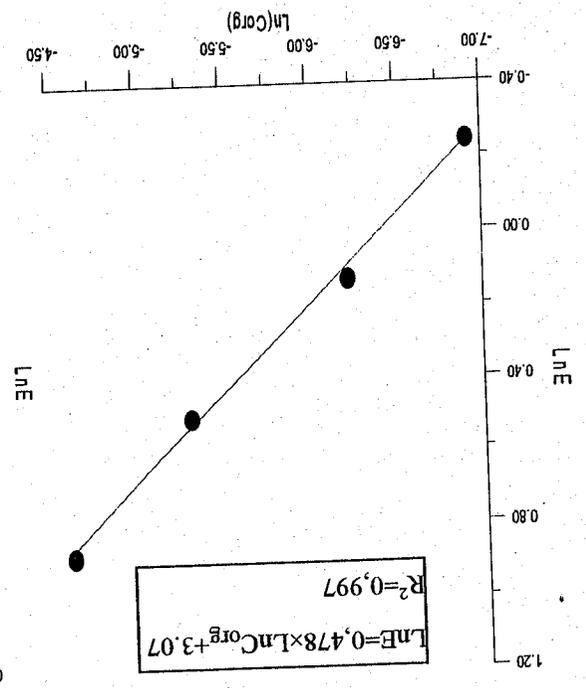


Fig-17 : Evolution de ln E en fonction

de ln [DHDP]₂
Phase aqueuse: [Zn²⁺] = 2 × 10⁻³ M,
Vaq / Vorg = 3, T = 20 °C

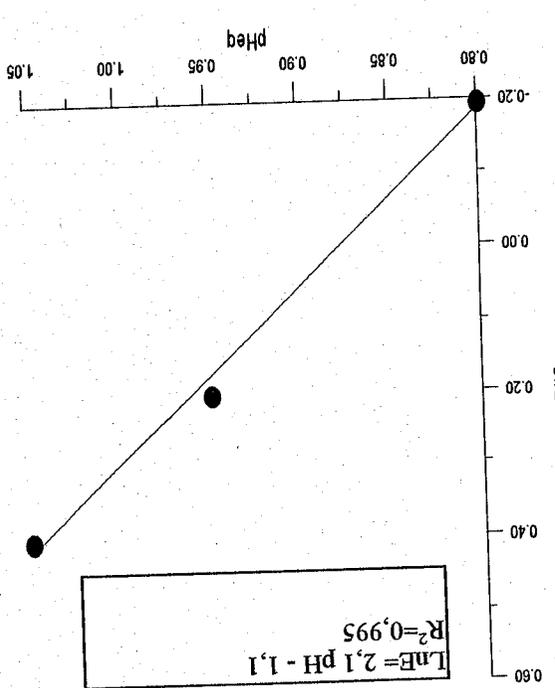
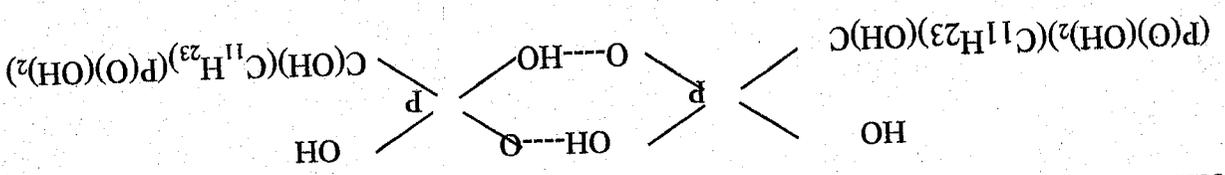


Fig-18: Influence du pH sur l'extraction

du Zinc.
Phase aqueuse: [Zn²⁺] = 2 × 10⁻³ M
Vaq / Vorg = 3, T = 20 °C

Le DHDP est une substance soluble dans la plupart des solvants organiques. Ses molécules se lient souvent entre elles par des liaisons hydrogènes et forment des polymères dont le degré dépend de la polarité du liquide environnant [94,95]. Ainsi, dans les solvants non polaires tels l'heptane que nous utilisons dans notre étude, le DHDP est généralement présent sous forme d'un dimère ayant la structure suivante (Schéma n°5).



Schema (5) : Structure dimérique du DHDP
---- : liaisons hydrogène.

Le zinc à l'état divalent possède une structure octaédrique en milieu aqueux. Son extraction donne des complexes de structure tétraédrique, dans les solvants organiques.

Les coefficients stoechiométriques de l'équation d'équilibre de l'extraction du zinc(II) par le DHDP en milieu neutre sont déduites des pentes de droites (figures 17 et 18)

L'équilibre s'écrit :



Ce sont les deux acidités qui interviennent dans notre extraction correspondant aux pK_a de l'acide DHDP 2,69 et 6,60.

En conclusion on peut affirmer que le D.H.D.P extrait en mode d'échange cationique avec des rendements qui sont appréciables du fait que les extractions effectuées sont à un seul

cycle.

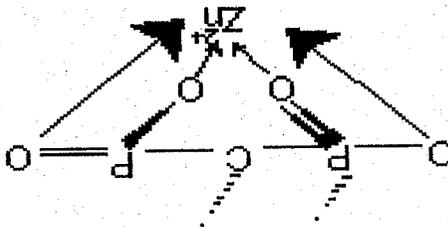


Fig -19- : Structure du complexe $\text{Zn} (\text{H}_2\text{A})_2$.

B.1.1.3.2. Influence de l'effet de la force ionique

Pour vérifier l'influence de la force ionique sur le rendement d'extraction, nous avons fait modifier dans la phase aqueuse par l'addition de l'acétate de sodium. La force ionique est déterminée suivant la formule de **D. Huckel** :

$$\mu = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2 \quad (36)$$

avec :

- μ : la force ionique de la phase aqueuse.
- C_i : la concentration de l'ion "i".
- Z_i : sa charge.

Les concentrations en acétate de sodium sont prises égales à 0.014 M (0,01g), 0.11(0,08) M, 1 M(0,738g) et 2 M(1,47g). Les conditions opératoires sont fixées comme précédemment.

Pour chacune des concentrations en acétate de sodium, la courbe d'étalonnage a été effectuée. On a observé que les courbes se confondaient, ce qui laisse supposer que dans le domaine de pH basique l'EDTA ne forme pas de complexe avec le sodium.

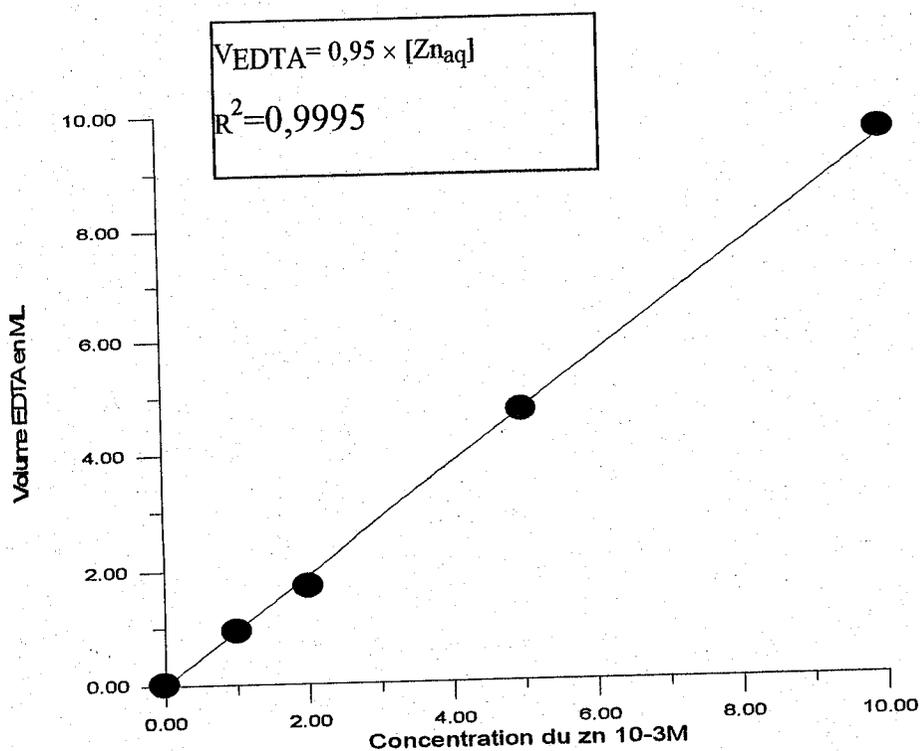
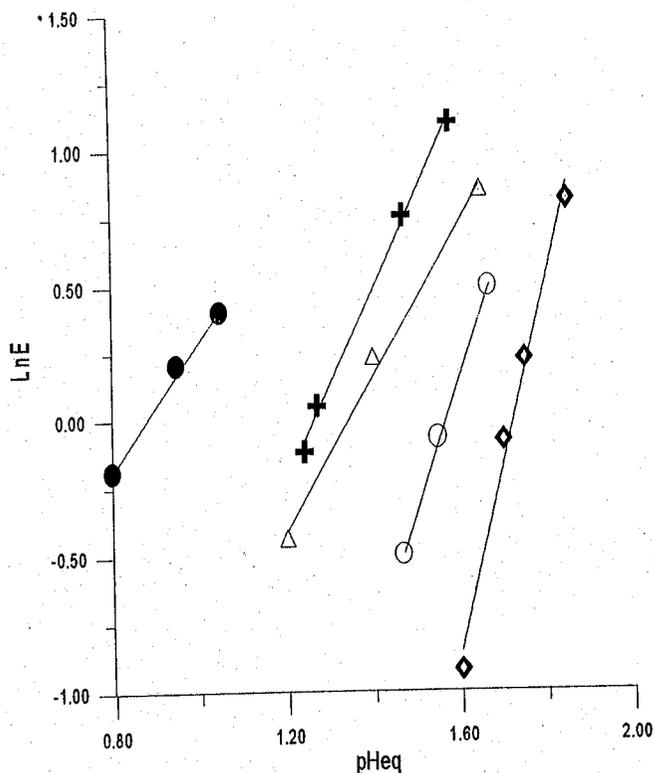


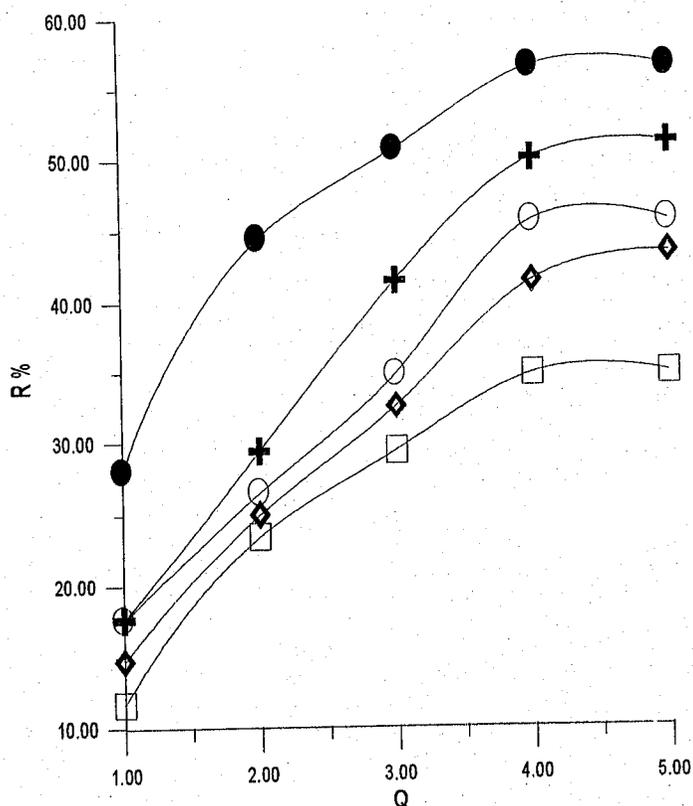
Fig -20-: courbe d'étalonnage, $[CH_3COONa] = 0.7 M$



Courbe mixte LnE=f(pHeq) pour l'extraction de Zn/ADP

- Sans ajout LnE=2,1pHeq-2,1
- ◆ ajout de 1,47g LnE=7pHeq-12
- Ajout de 0,738g Ln=5,8pHeq-8,8
- △ Ajout de 0,08g LnE=4,7pHeq-8
- + Ajout de 0,01g LnE=3,5pHeq-4,5

Fig -21-: Evolution du coefficient d'extraction en fonction du pHeq



Extraction du zinc par DHDPA

- extraction du zinc sans ajout de CH3COONa
- extraction du zinc avec ajout de 1,47g de CH3COONa
- extraction du zinc avec ajout de 0,738g de CH3COONa
- extraction du zinc avec ajout de 0,08g de CH3COONa
- extraction du zinc avec ajout de 0,01g de CH3COONa

Fig -22- : Evolution du rendement d'extraction en fonction de l'ajout d'acétate de sodium

L'analyse de la courbe (Fig 21), montre que l'extraction du zinc (II) dépend de la force ionique du milieu aqueux.

La figure (22) représente l'évolution du coefficient de distribution en fonction de pHeq. Ce dernier est calculé par différence entre le pHf mesuré après extraction et le pH initial mesuré avant extraction.

Bien que la quantité en Zn^{2+} libre diminue avec l'augmentation de la quantité en acétate de sodium ajoutée, entraînant une diminution du rendement, l'extractant extrait mieux car il échange plus de proton; ce qui se traduit par l'augmentation des valeurs de pentes.

Afin de quantifier l'influence de la force ionique sur le coefficient de distribution, nous avons tracé la courbe E en fonction de μ_f / μ_i avec :

μ_f : la force ionique sans CH_3COONa .

μ_i : la force ionique avec CH_3COONa .

L'extraction du métal diminue nettement lorsque la force ionique passe de 3,34 à 334,34 (rapport 1 à 100).

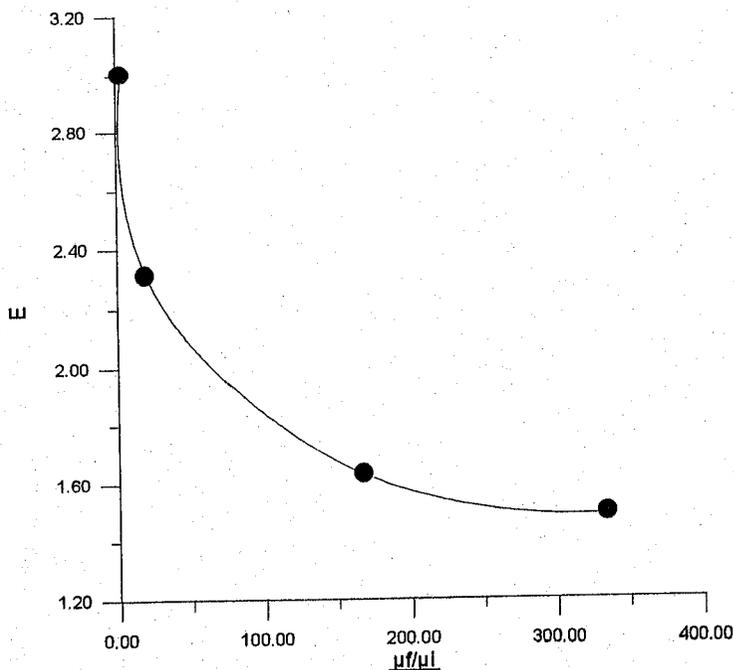


Fig -23- : Influence de la force ionique sur le coefficient d'extraction

D'après la figure (23) qui représente l'influence de la concentration du CH_3COONa sur le coefficient de distribution (E), on remarque que la courbe tend vers une valeur asymptotique de 1.50 pour μ_f / μ_i au delà de 300.

Toute augmentation de la concentration en ion acétate entraîne le déplacement de l'équilibre de dissociation du zinc vers le sens de la formation de $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ non dissocié (sens 2).



Ceci est confirmé par le principe de LE CHATELIER. Ceci a pour effet de diminuer la quantité de Zn^{2+} libre, d'où la diminution en extraction dans notre système d'échange cationique.

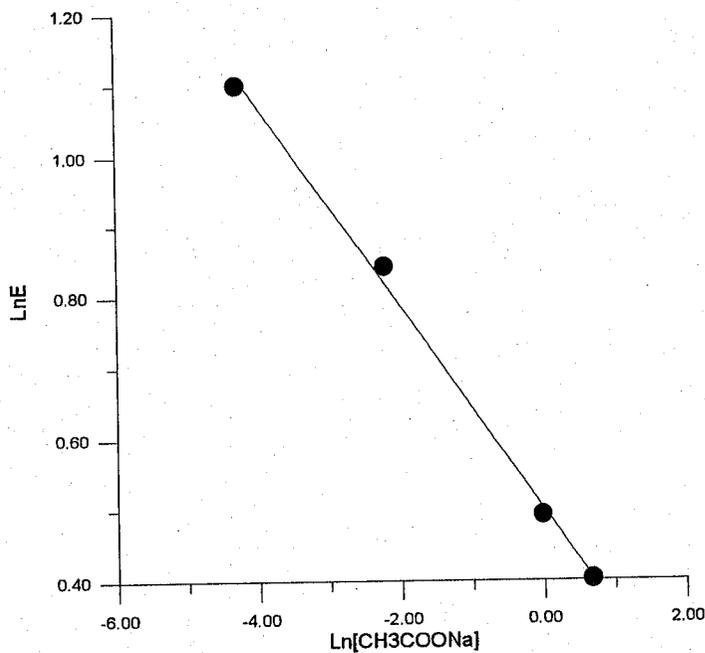


Fig -24-: Influence de la concentration de CH3COONa sur le coefficient d'extraction
La pente de la droite est de - 0.14.

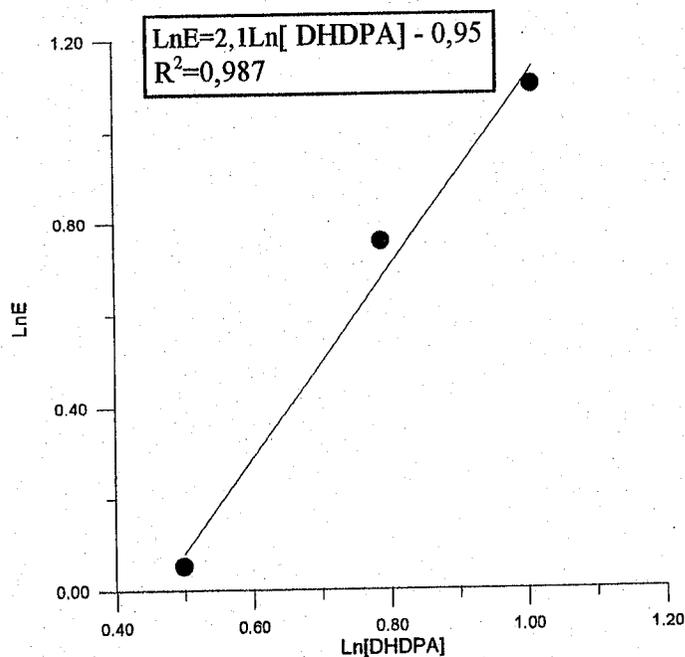
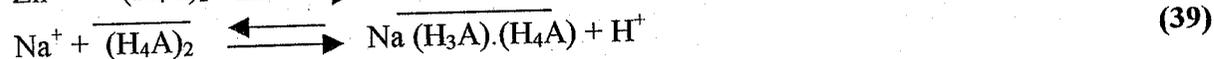
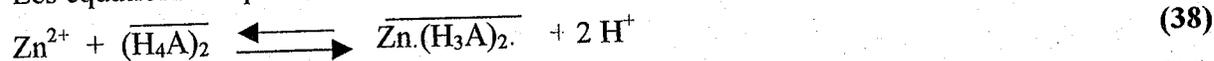


Fig -25- : Evolution de l'extraction en fonction la concentration de l'extractant avec l'ajout de 0,01g d'acétate de sodium

Les pentes de 2.1 et 3.1 respectivement comme coefficients stœchiométriques de l'extractant et de H^+ , nous mène à proposer l'équation suivante:

Les equations d'équilibre sont :



La réaction globale est:

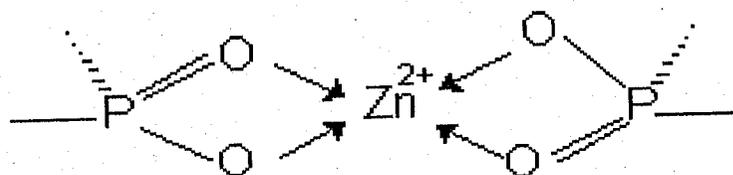
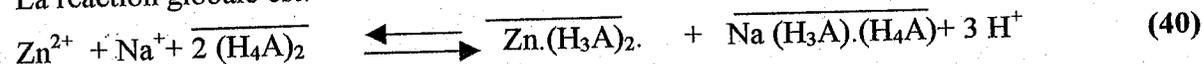


Fig -26- : Structure du complexe $\overline{Zn.(H_3A)_2}$.

B.I.1.3.3. Influence de l'ajout en acide acétique

Pour vérifier l'influence de l'ajout d'un acide ayant un ion commun avec la phase aqueuse sur le rendement d'extraction, nous avons modifié la phase aqueuse par l'addition de l'acide acétique.

L'acidité libre s'avère être un paramètre fondamental pour l'augmentation des rendements d'extraction. Toutefois si elle est très élevée, l'acide lui même est extrait diminuant ainsi l'extraction du métal [96].

Au préalable, une courbe d'étalonnage a été effectuée, permettant de déterminer la concentration en zinc après extraction (figure n°27).

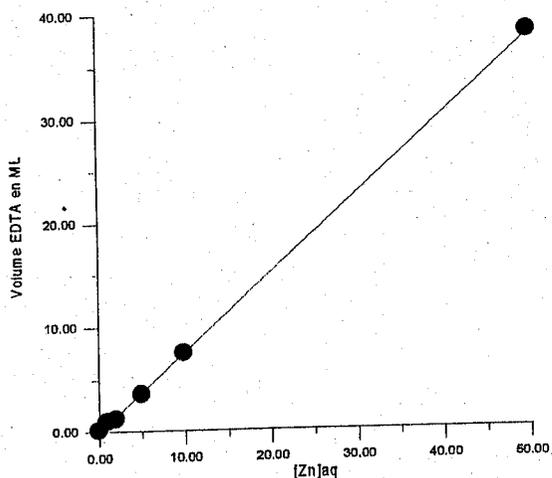


Fig -27-: courbe d'étalonnage de l'ajout de 0,2ml l'acide acétique concentré

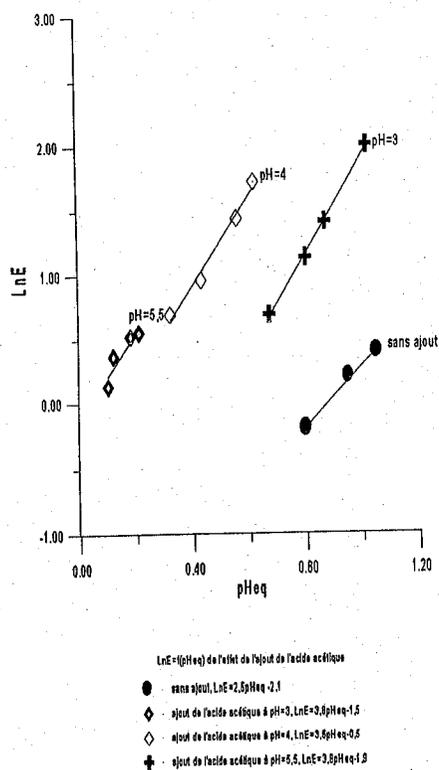
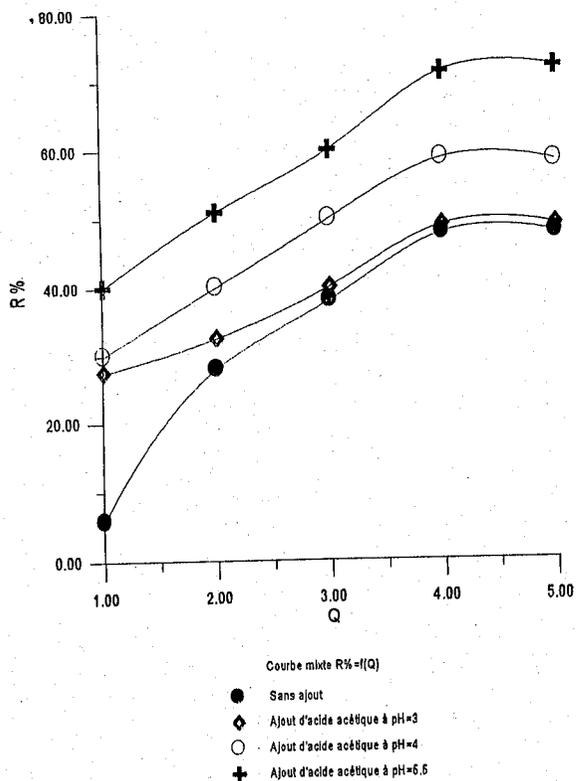


Fig -28-: Evolution du rendement d'extraction en fonction de l'ajout de l'acide acétique à différent pH

Fig -29- : Evolution du coefficient d'extraction en fonction du pH

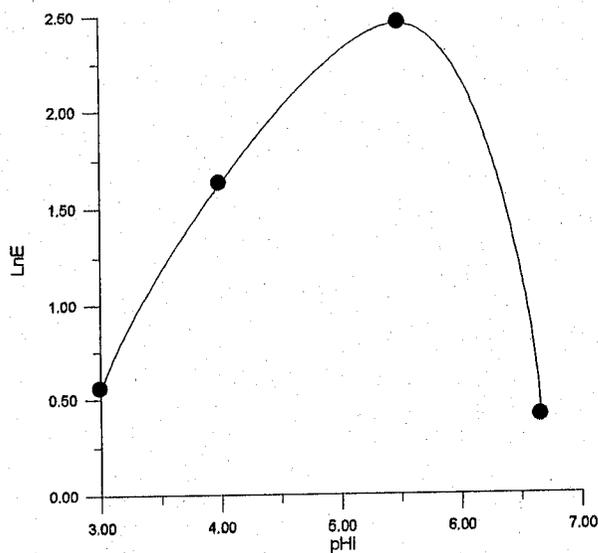


Fig -30-: Evolution du coefficient d'extraction avec l'ajout de l'acide acétique à différent pH initial

Nous remarquons dans la figure (30) qu'à un pH = 5,5, l'extraction est de loin meilleure qu'à des pH plus bas.

La figure (28) montre que l'addition d'acide acétique améliore l'extraction du zinc quelque soit sa concentration. En effet, l'addition d'un acide dans un système d'extraction par échange cationique favorise la formation de zinc libre et améliore aussi le transfert de masse [97].

Toutefois, l'addition d'un ion commun en l'occurrence l'ion acétate a pour effet de déplacer l'équilibre dans le sens inverse de la dissociation d'acétate de zinc. Au vu de la figure n° 30, l'obtention d'un maximum d'extraction confirme que les deux phénomènes antagonistes entrent en compétition. Pour des pH < 5.5 c'est l'effet de H⁺ qui l'emporte; tandis que pour des pH > 5.5 c'est l'effet de l'ion commun acétate qui l'emporte.

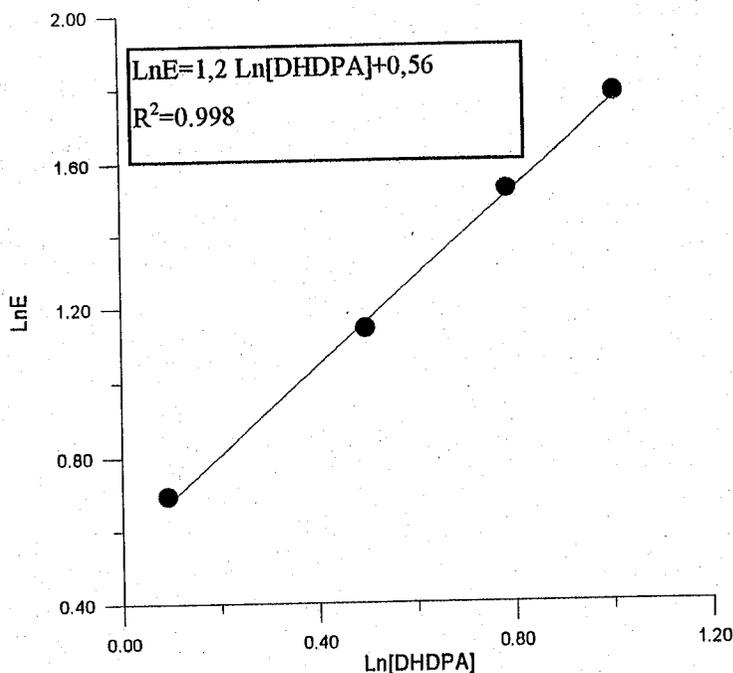
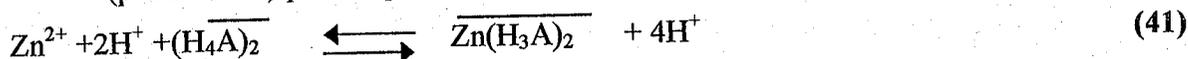


Fig -31-: Evolution de l'extraction en fonction la concentration de l'extractant avec ajout de l'acide acétique à pH=5,5

Les pentes sont respectivement égales à 1.2 (proche de 1) pour l'extractant et 3.8 (proche de 4) pour le pH.



Les protons de l'acide acétique concourent avec le zinc à l'interface au cours de l'extraction.

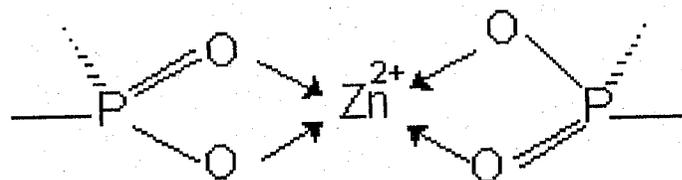


Fig -32- : Structure du complexe $Zn(H_3A)_2$

B.I.1.3. 4. Influence de l'ajout de l'acide chlorhydrique

Une courbe d'étalonnage a été effectuée, permettant de déterminer la concentration en zinc après extraction (figure n° 33).

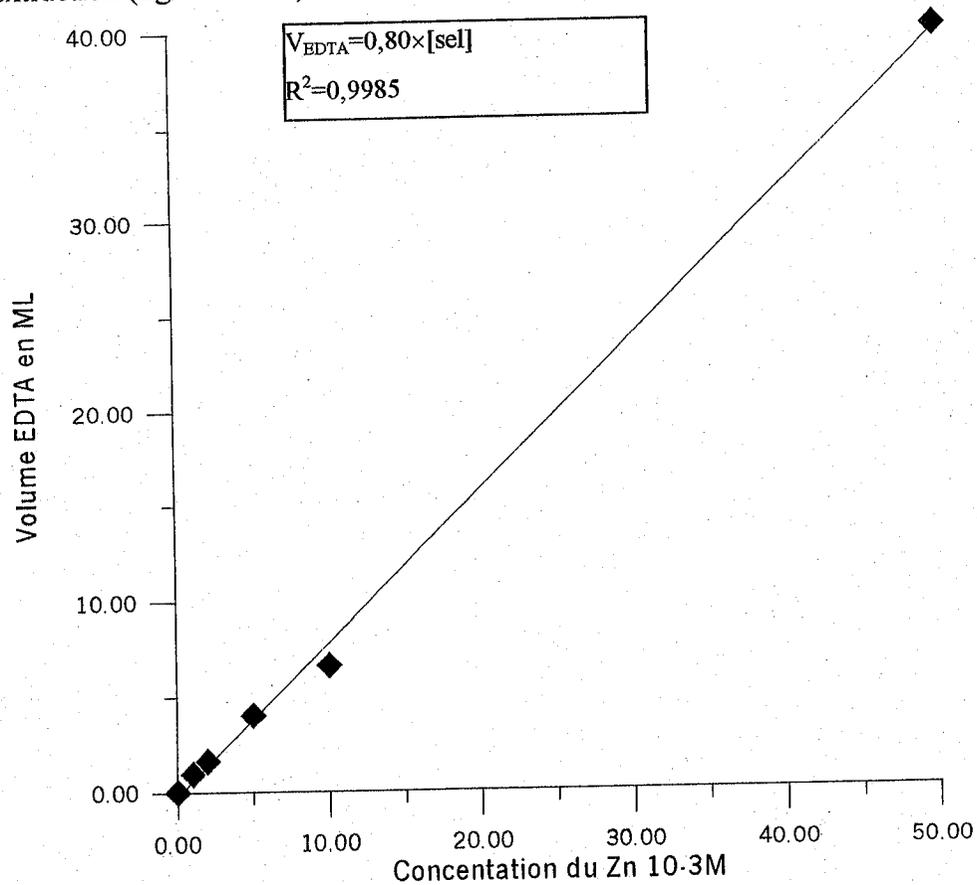


Fig -33-: Courbe d'étalonnage

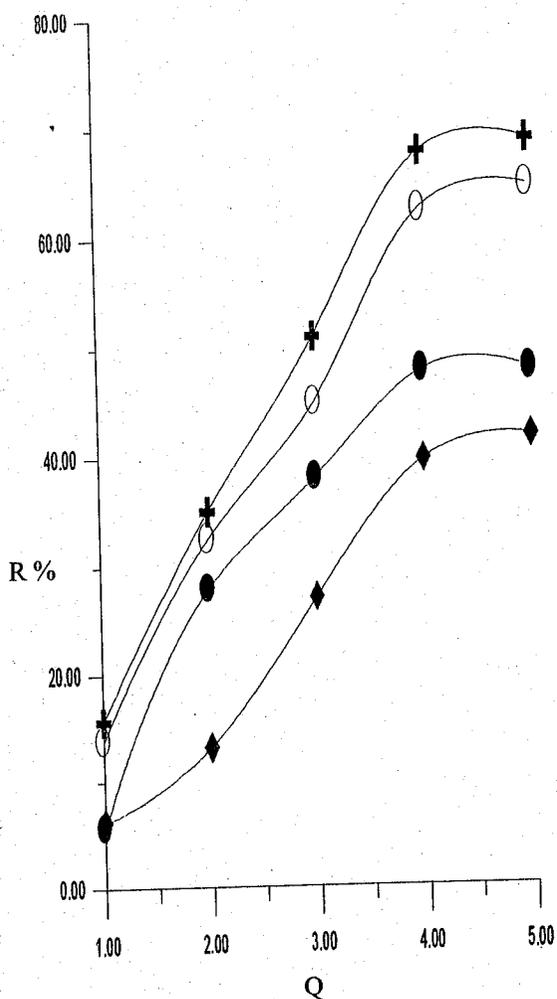


Fig -34-: Evolution du rendement d'extraction avec l'ajout de l'acide chlorhydrique à différent pH

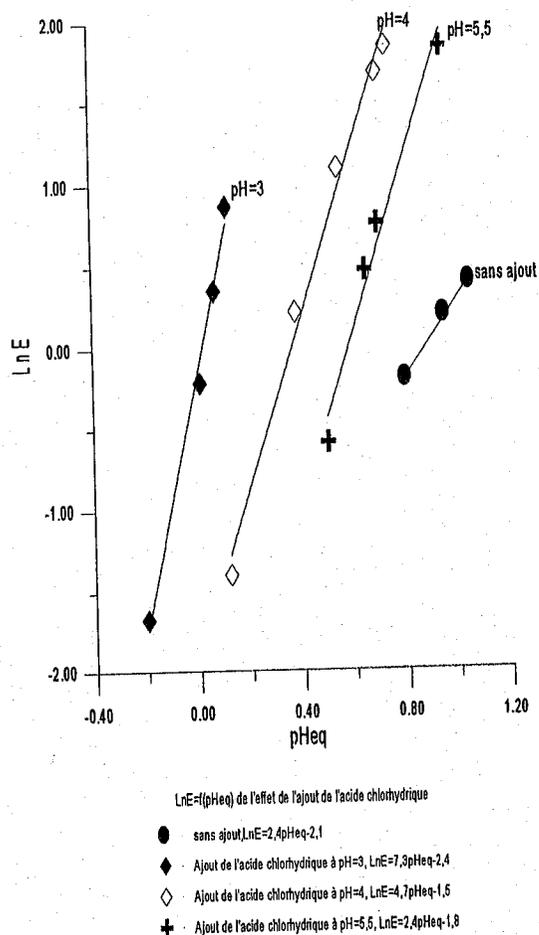


Fig -35-: Influence du pHd'équilibre sur le rendement del'extraction

L'ajout de HCl, au vu de la figure (34), permet d'affirmer que:

- pour $pH \geq 4$, on améliore l'extraction du zinc,
- pour $pH \leq 3$, l'extraction est diminuée.

Dans le premier cas, l'effet d'addition de HCl, favorise la dissociation de l'acétate de zinc, tandis que dans le deuxième cas on obtient une compétition entre l'extraction de Zn^{2+} et $ZnCl^+$. En effet, l'addition de HCl conduit à la formation des espèces $ZnCl^+$, $ZnCl_2$, $ZnCl_3^-$ et $ZnCl_4^{2-}$ [97], selon l'équation d'équilibre:



Les espèces $ZnCl_2$, $ZnCl_3^-$ et $ZnCl_4^{2-}$ ne peuvent être extraites car le mode d'extraction est de type cationique.

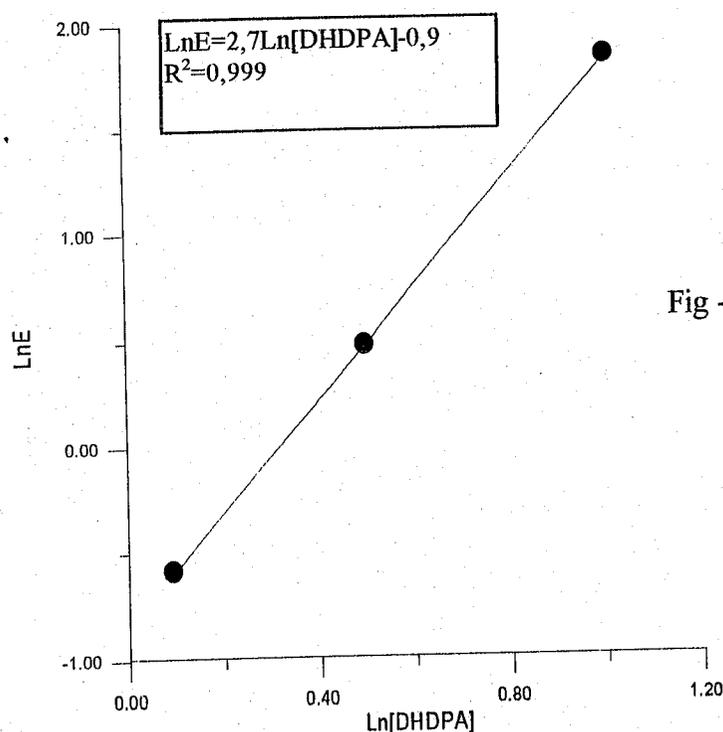
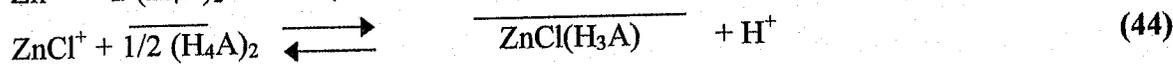
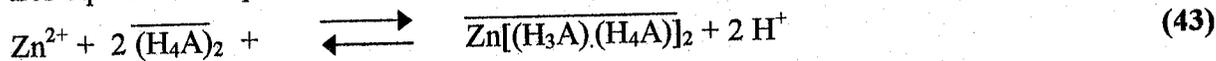


Fig -36- : Evolution de l'extraction en fonction de la concentration de l'extractant avec ajout de l'acide chlorhydrique à pH=5,5

Les pentes sont proches des valeurs de 3 pour le coefficient stœchiométrique de l'extractant et de 2.5 (proche 3) pour le pH (correspondant au meilleur rendement d'extraction).

Les équations d'équilibre sont :



La réaction globale est:

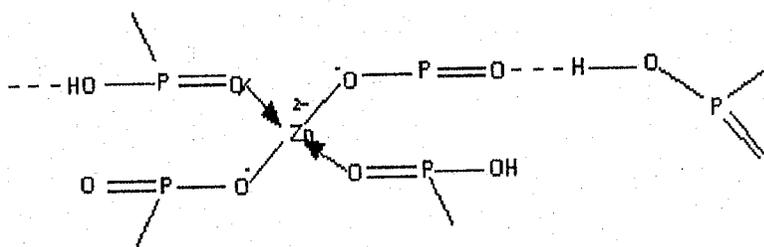
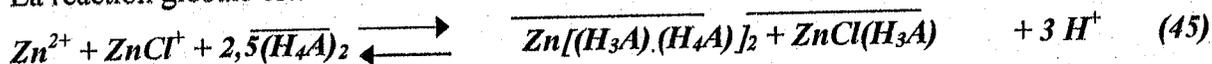


Fig -37-: Structure du complexe $\overline{\text{Zn}[(\text{H}_3\text{A})_2(\text{H}_4\text{A})_2]}$

B.I.1.3.5 Influence de l'ajout de l'acide sulfurique

Afin de nous situer dans nos conditions expérimentales, une courbe d'étalonnage a été effectuée, permettant de déterminer la concentration en zinc après extraction (fig n°38).

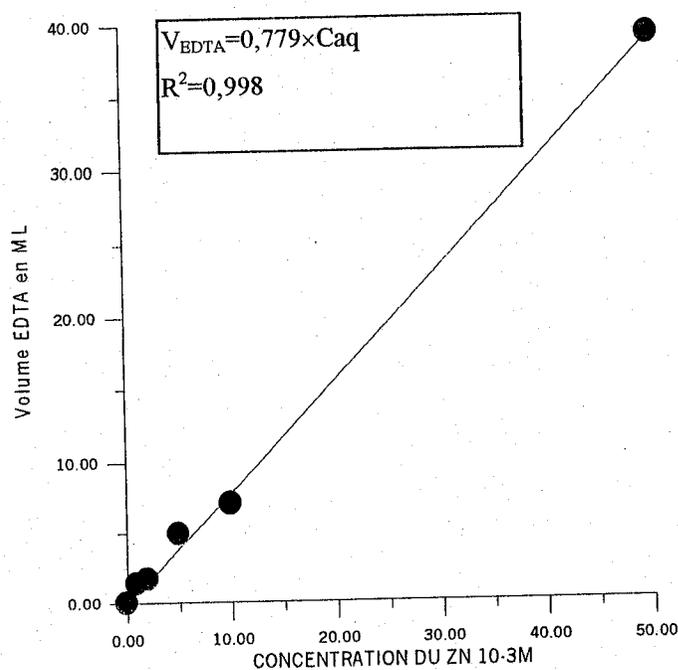


Fig -38- : courbe d'étalonnage

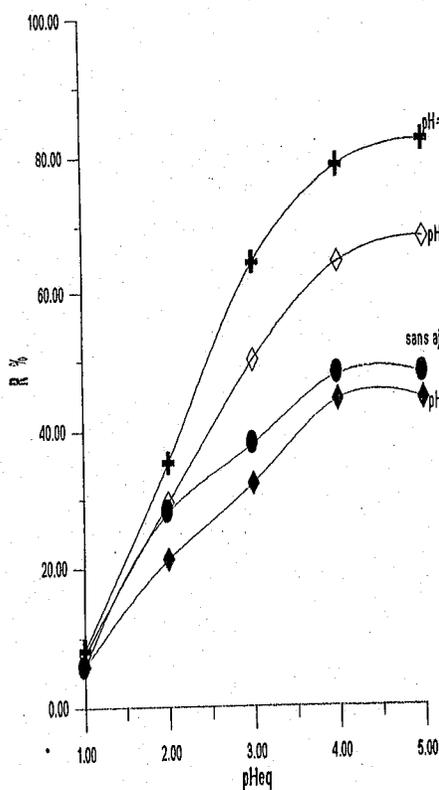


Fig -39-: Evolution du rendement d'extraction avec l'ajout de l'acide sulfurique à différent pH

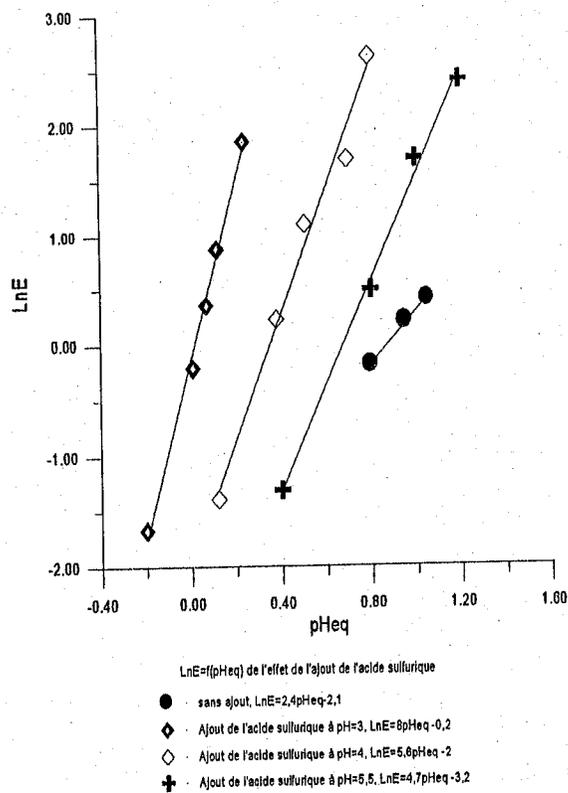
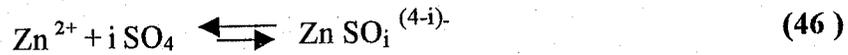


Fig -40- : Influence du pH sur le coefficient d'extraction

L'ajout de H₂SO₄, au vu de la figure (39), permet d'affirmer que:

- pour pH ≥ 4, on améliore l'extraction du zinc,
- pour pH ≤ 3, l'extraction est diminuée.

Dans le premier cas, l'effet d'addition de H₂SO₄ favorise la dissociation de l'acétate de zinc, tandis que dans le deuxième cas on obtient une compétition entre l'extraction de Zn²⁺ et ZnHSO₄⁺. En effet, l'addition de H₂SO₄ conduit à la formation des espèces Zn²⁺, ZnSO₄, ZnHSO₄⁺, Zn(SO₄)₂²⁻ [98], selon l'équation d'équilibre:



Les espèces ZnSO₄, Zn(SO₄)₂²⁻ ne peuvent être extraites car le mode d'extraction est de type cationique.

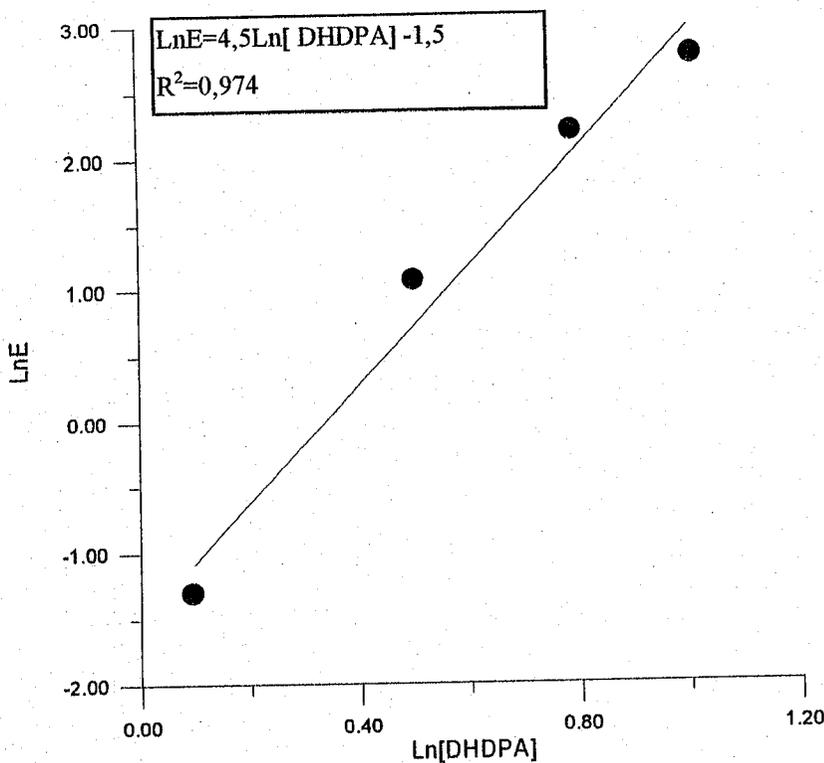
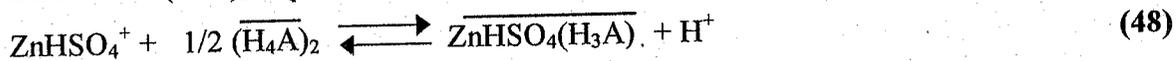
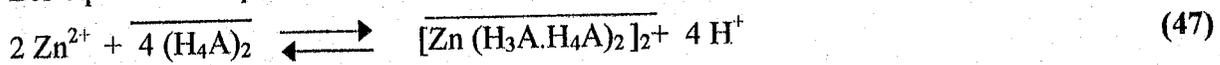


Fig -41- : Evolution de l'extraction en fonction de la concentration de l'extractant et de l'ajout d'acide sulfurique à pH=5,5

Les pentes sont proches des valeurs de 4,5 pour le coefficient stœchiométrique de l'extractant et de 5 pour le pH (correspondant au meilleur rendement d'extraction).

Les équations d'équilibre sont :



La réaction globale est:

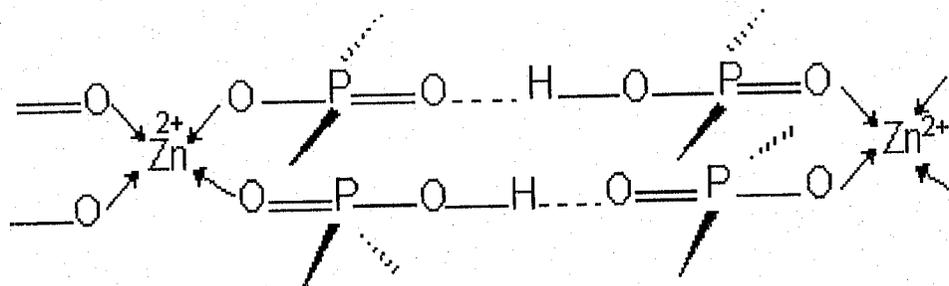
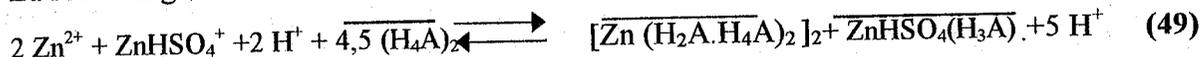


Fig -42- : Structure du complexe $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{A}.\text{H}_4\text{A})_2]_2$

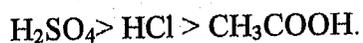
L'étude effectuée sur l'extraction du zinc par l'ajout des trois acides montre que :

- l'effet d'addition de l'acide acétique ne fait augmenter que légèrement le rendement d'extraction à cause de l'effet antagoniste de l'ion acétate,
- l'ajout de l'acide chlorhydrique augmente sensiblement le rendement à cause de l'extraction du zinc libre et de l'espèce ZnCl^+
- et l'ajout de l'acide sulfurique augmente sensiblement le rendement à cause de l'extraction du zinc libre et de l'espèce cationique du zinc telle que ZnHSO_4^+ .

Le meilleur rendement d'extraction est obtenu après ajout de l'acide sulfurique à $\text{pH}=5,5$.

A $\text{pH} < 3$, les rendements sont diminués quelque soit l'acide ajouté.

Le meilleur rendement obtenu par l'ajout de l'un des trois acides, dans les mêmes conditions d'extraction, est dans l'ordre :



B.I.2. Extraction du zinc par DADTMTP

B.I.2.1. Effet de solvant.

Le chloroforme dans le cas des acides aminophosphoniques est très utilisé, car il les solubilise le mieux grâce à ses propriétés physico-chimiques (densité, viscosité, etc.).

La mise en contact des deux phases non miscibles dans un rapport de volume $V_{aq}/V_{org}=3$ (phase aqueuse contenant le zinc: $C_{aq}=0,2 \times 10^{-2}$ M) /chloroforme sans extractant) montre une variation de pH de la phase aqueuse avant et après contact des phases de $\Delta PH=0,99$.

B.I.2.2 Etude Cinétique .

Les concentrations de Zn(II) et de D.A.D.T.M.T.P sont prises égales à 2×10^{-3} M puis $2,43 \times 10^{-3}$ M respectivement. Les résultats obtenus figurent dans le graphe (Fig-43 -).

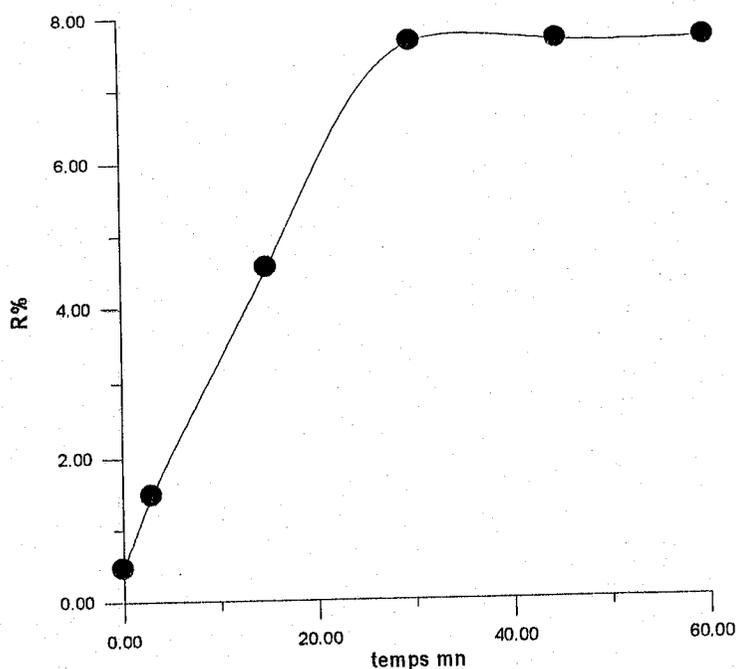


Fig -43 - : Cinétique d'extraction, $V_{aq} / V_{org} = 3$, $T=20^{\circ}\text{C}$.
Phase organique: [DADTMTP]: $2,43 \times 10^{-3}$ M .
Phase aqueuse: [Zn^{2+}]: 2×10^{-3} M.
Rapport molaire Q est pris égal à 1

Le temps d'équilibre d'extraction est pris égal à 40 minutes.

Afin de déterminer la variation de la concentration finale en Zn(II) en fonction du temps d'extraction, on porte $\ln(R\%)$ en fonction de $\ln t$. Ceci nous amène au graphe (Fig -44-):

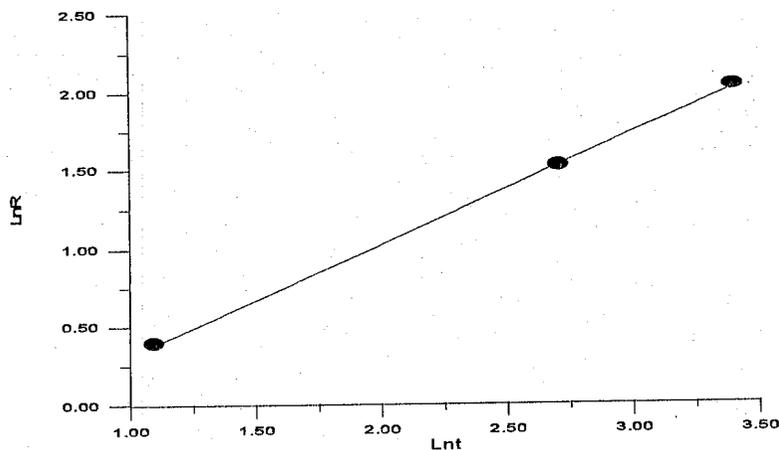


Fig -44 - Evolution de $\ln(R)$ en fonction de $\ln t$

L'équation cinétique est de la forme:

$$\ln R = 0,7 \ln t - 0,4$$

soit, $R = (t/1.77)^{0.7}$ dans l'intervalle de temps compris entre 0 et 45mn, $V_{aq}/V_{org}=3$ et $T=20^\circ\text{C}$.

Remarque: L'extraction suit un processus continu sans phénomène d'inflexion.

B.1.2.3. Résultats d'extraction

B.1.2.3.1. Effet de la concentration en extractant.

Les concentrations en extractant sont prises de $0,22 \times 10^{-5}$ M jusqu'à $2,43 \times 10^{-3}$ M, avec $[\text{Zn}^{2+}] = 2 \times 10^{-3}$ M, $V_{aq}/V_{org}=3$ et $T=20^\circ\text{C}$.

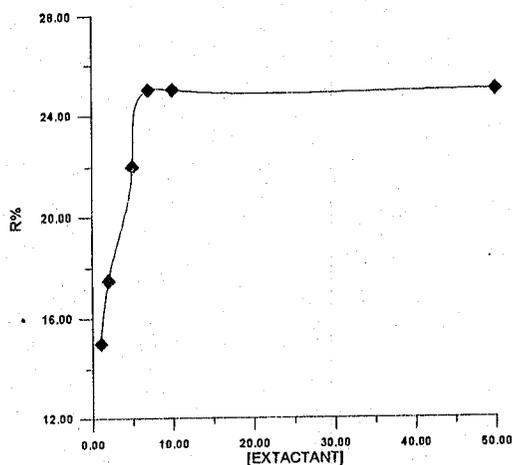


Fig -45- : Evolution des rendements d'extraction en fonction de la concentration en DADTMTP $[\text{Zn}^{2+}] = 2 \times 10^{-3}$ M $V_{aq} / V_{org} = 3$, $T=20^\circ\text{C}$.

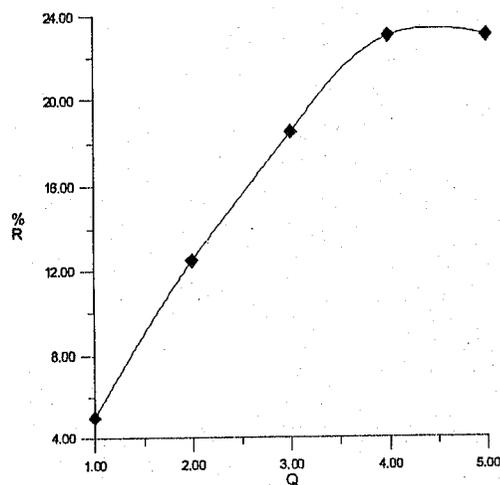


Fig -46-: Evolution des rendements d'extraction en fonction de Q, $[\text{Zn}^{2+}] = 2 \times 10^{-3}$ M $V_{aq} / V_{org} = 3$, $T=20^\circ\text{C}$.

Au vu des résultats obtenus représentés sur la figure (45), on remarque que le rendement pour une extraction à un cycle est important (23%), valeur à laquelle l'augmentation de la concentration en extractant au-delà de $1,110^{-5}$ g/l n'influe plus. Il est à rappeler que dans ce cas on travaille à des concentrations en extractant très faible ($Q < 0,4$) En travaillant à des concentrations en extractant élevées ($Q = 1$ jusqu'à 5), le rendement avoisine les 23% (Fig. 46). Une augmentation très importante en extractant n'affecte pas le rendement d'extraction.

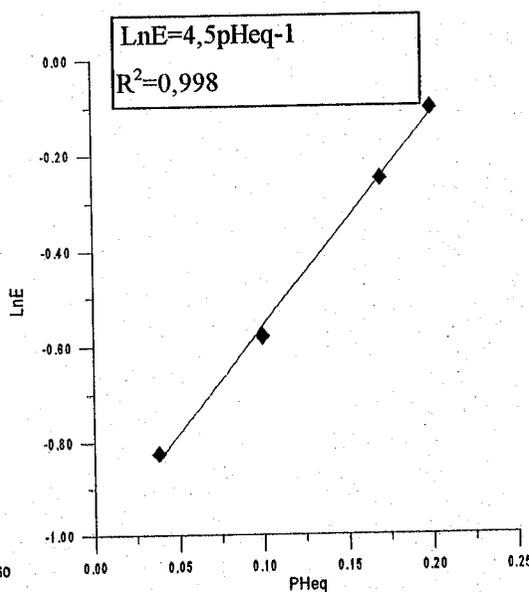
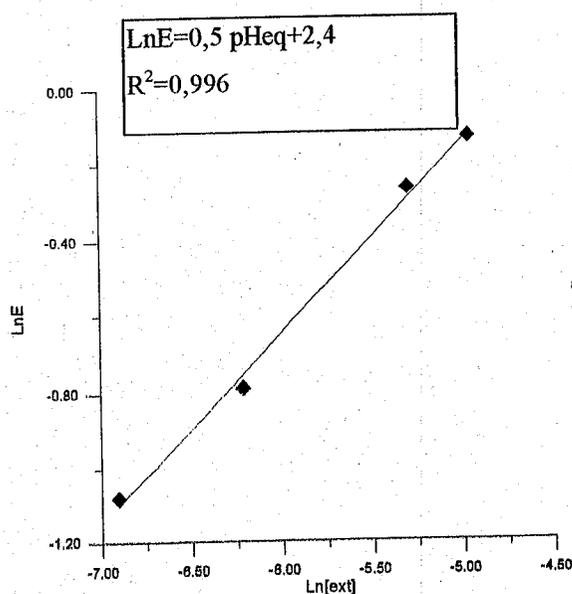


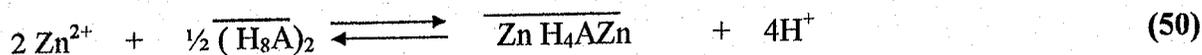
Fig -47 - : Influence de la concentration en DADTMTP sur l'extraction du Zinc.
 $[Zn^{2+}] = 2 \times 10^{-3}$ M Vaq / Vorg = 3, T= 20°C

Fig -48 - : Influence du pH d'équilibre sur l'extraction du Zinc.
 $[Zn^{2+}] = 2 \times 10^{-3}$ M, Vaq / Vorg = 3, T= 20°C

D'après la figure (45) correspondante, on remarque que le rendement d'extraction augmente avec l'augmentation de Q (augmentation de la quantité d'extractant dans la phase organique), mais reste constant pour $Q \geq 4$

Le maximum est atteint pour $Q=4$. A cet optimum, la concentration restante en Zinc est minimale.

La figure (47) représentant Log E en fonction de Log [DADTMTP] est une droite de pente proche de 0,5 la forme de l'équation d'équilibre est:



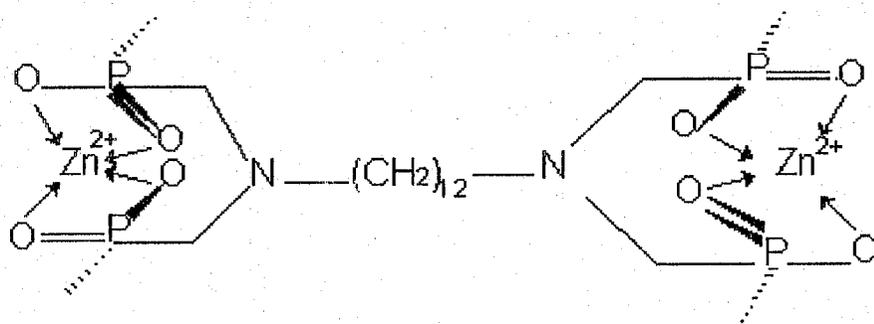


Fig -49- : Structure du complexe Zn H₄AZn

Deux atomes de Zn²⁺ sont ainsi associés à une molécule de DADTMTP. C'est les quatre premières acidités qui interviennent dans notre extraction correspondantes aux pKa de l'acide DADTMTP égaux à 1.79, 2.3, 3 et 5.1

En conclusion on peut affirmer que le DADTMTP extrait en mode d'échange cationique avec des rendements qui sont appréciables du fait que les extractions effectuées sont à un cycle.

B.I.2.3.2. Effet de la force ionique

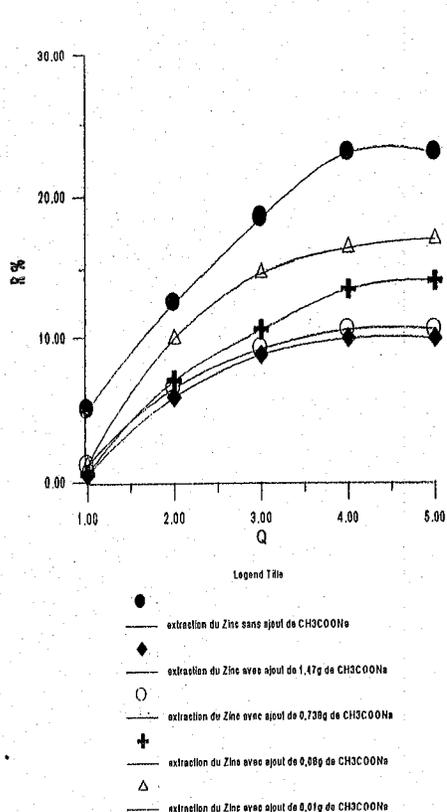


Fig -50- : Evolution du rendement avec l'ajout de l'acétate de sodium

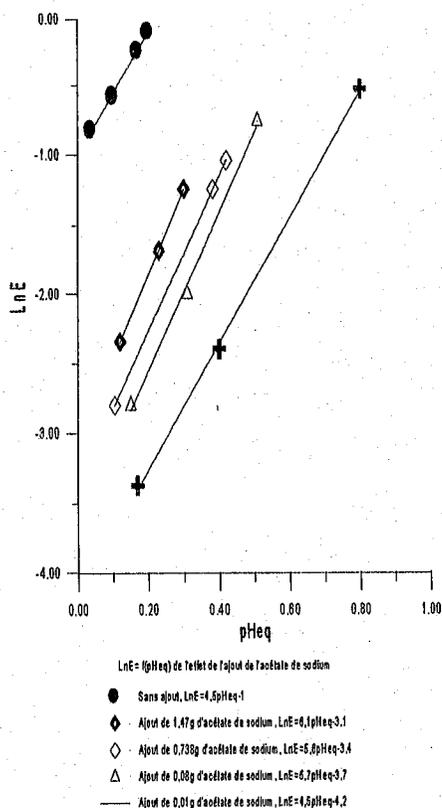


Fig -51 - : Evolution du coefficient d'extraction en fonction du pH d'équilibre

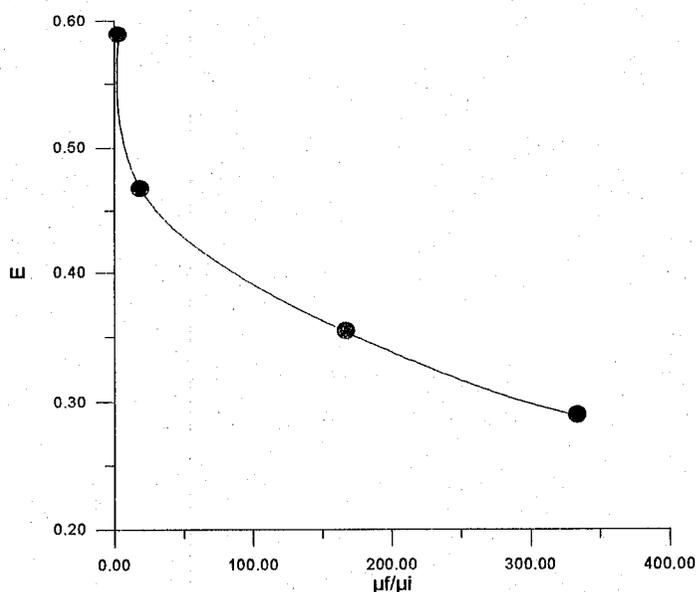


Fig -52-: Evolution du coefficient d'extraction en fonction de la force ionique

D'après la figure (52) qui représente l'influence de la concentration du CH_3COONa sur le coefficient de distribution (E), on remarque que la courbe tend vers une valeur asymptotique de 0,30 pour un rapport μ_f/μ_I au delà de 300.

Ceci a pour effet de diminuer la quantité de Zn^{2+} libre et donc du rendement d'extraction.

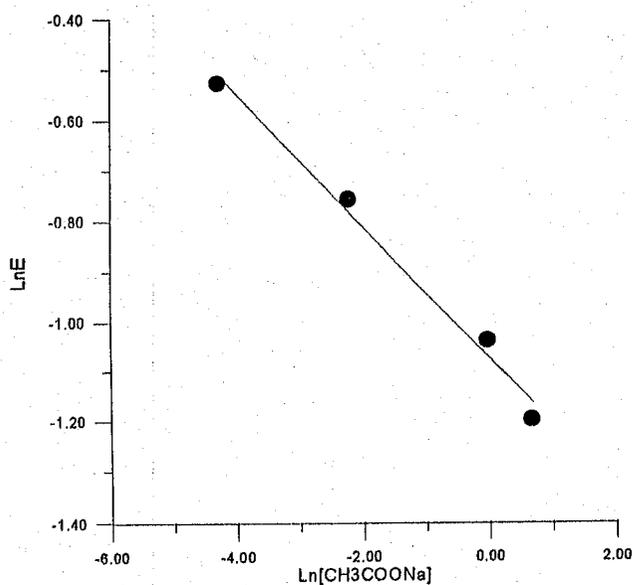


Fig -53-: influence de la concentration de CH_3COONa sur le coefficient d'extraction

La pente de la droite est de - 0.13.

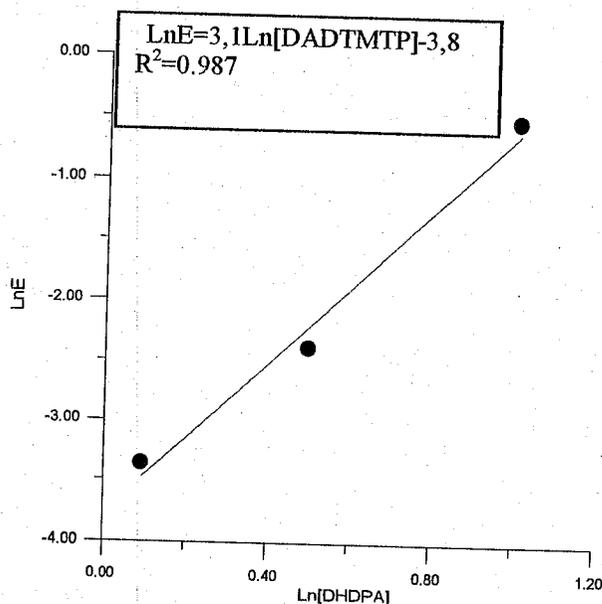
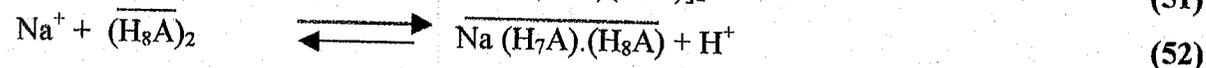
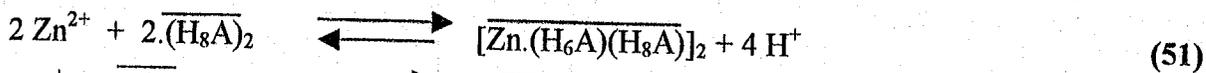


Fig -54-: Evolution de l'extraction en fonction de la concentration de l'extractant avec ajout de 0,01g d'acétate de sodium

Les pentes de 3.1 et 4,5 respectivement comme coefficients stœchiométriques de l'extractant et de H⁺, nous mène à proposer l'équation suivante:

Les équations d'équilibre sont :



La réaction globale est:

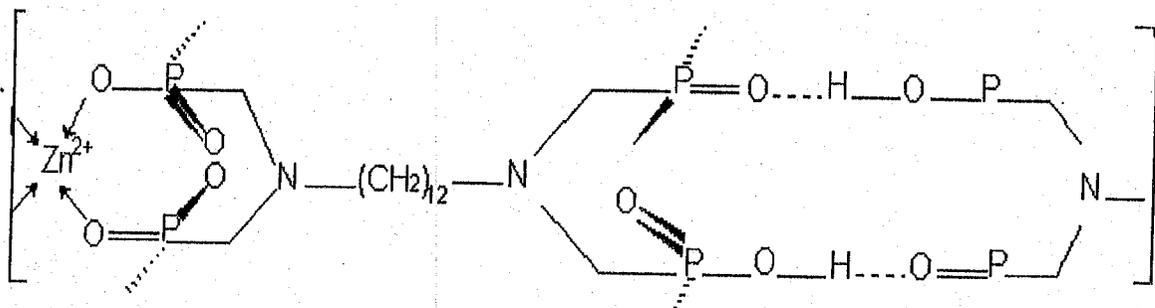
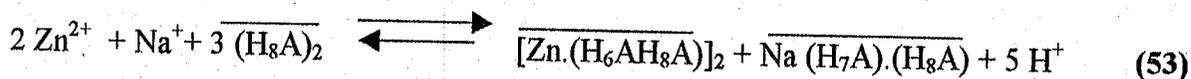
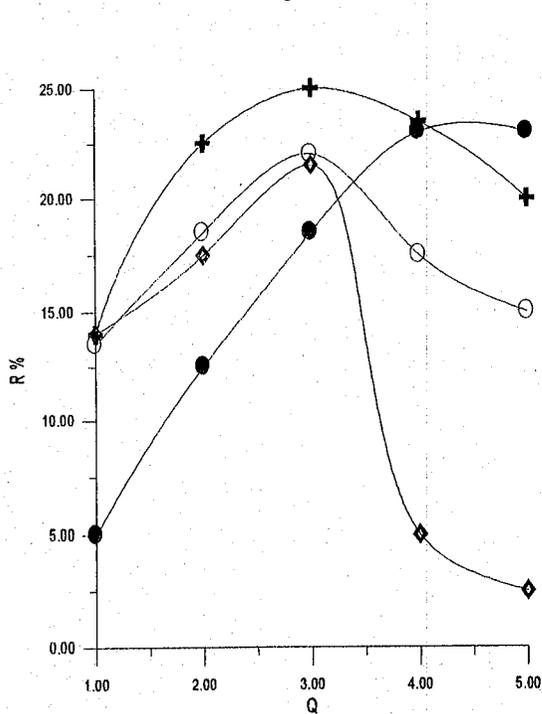


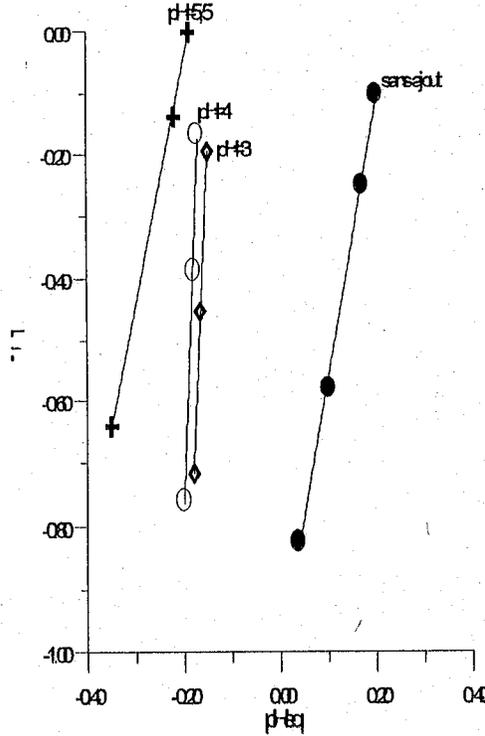
Fig - 55-: Structure du complexe $\overline{[\text{Zn} \cdot (\text{H}_6\text{AH}_8\text{A})]_2}$

B.I.2.3.3. Effet de l'ajout de l'acide acétique



Courbe mixte R%=(Q) de l'effet de l'ajout de l'acide acétique

- Sans ajout
- ◆ Ajout de l'acide acétique à pH=3
- Ajout de l'acide acétique à pH=4
- + Ajout de l'acide acétique à pH=5,5



ln(Li) de l'effet de l'ajout de l'acide acétique

- sans ajout ln(Li)=ln(Li)
- ◆ Ajout de l'acide acétique à pH=3 ln(Li)=ln(Li)
- Ajout de l'acide acétique à pH=4 ln(Li)=ln(Li)
- + Ajout de l'acide acétique à pH=5,5 ln(Li)=ln(Li)

Fig-56- : Evolution du rendement en fonction du rapport molaire Q

Fig -57 - : Evolution du coefficient d'extraction en fonction du pH d'équilibre

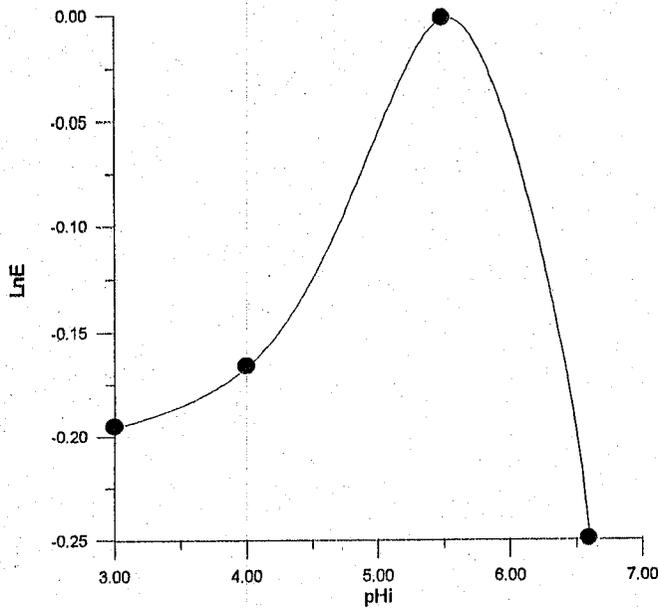


Fig -58- : Evolution de l'extraction en fonction du pH initial

Nous remarquons dans la figure (58) qu'à un pH=5.5, l'extraction est nettement meilleure qu'à des pH plus bas.

La figure (56) montre que l'addition d'acide acétique améliore l'extraction du zinc à $Q \leq 3$, quelque soit le pH de la solution : c'est l'effet de H^+ qui prédomine; tandis que pour $Q > 4$: c'est l'effet de l'ion commun acétate qui l'emporte. Entre $3 < Q < 4$, les deux effets cohabitent.

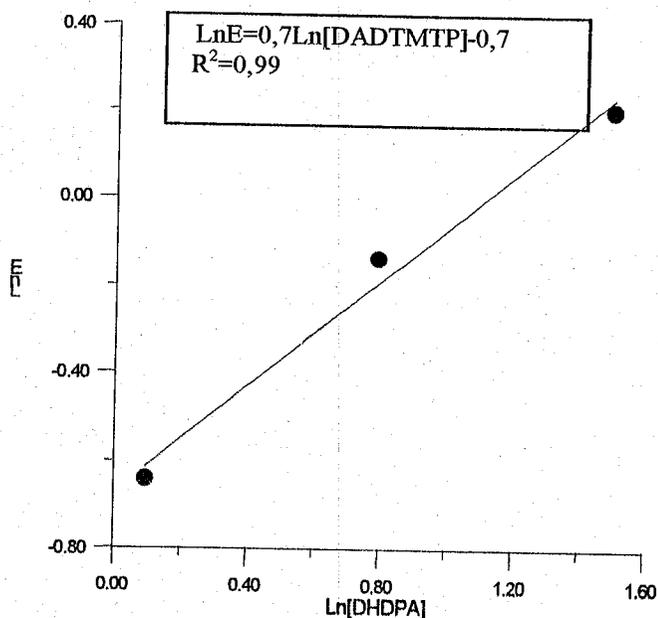
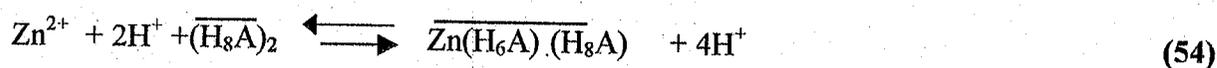


Fig -59-: Evolution de l'extraction en fonction de la concentration de l'extractant avec ajout d'acide acétique à pH=5,5

Les pentes sont respectivement égales à 0,7 (proche de 1) pour l'extractant et 4 pour le pH. L'équilibre est comme suit



Les protons de l'acide acétique concourent avec le zinc à l'interface au cours de l'extraction.

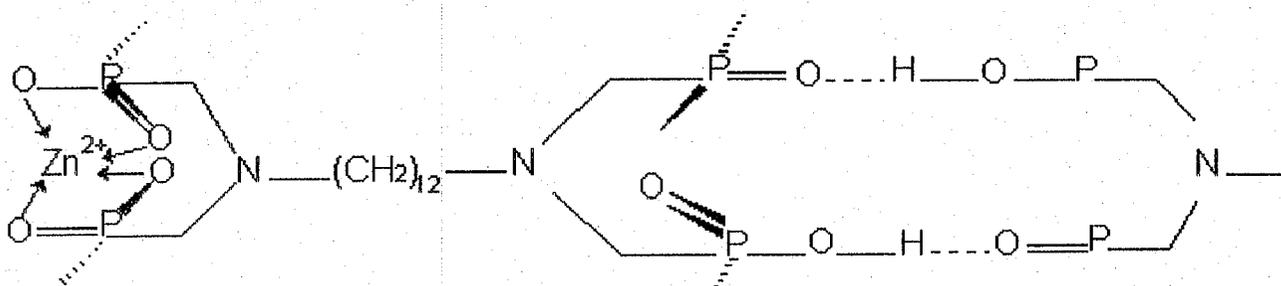
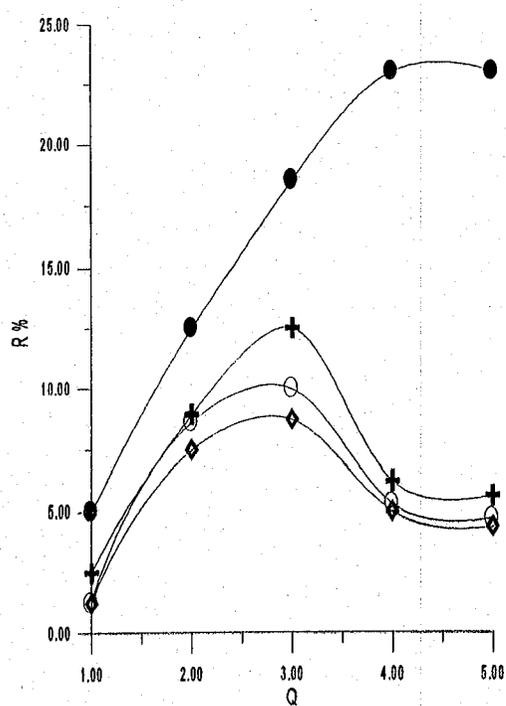


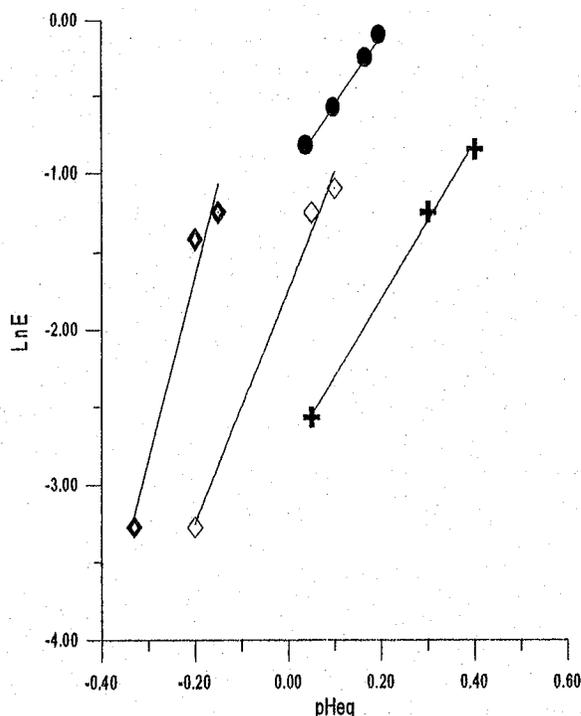
Fig -60- : Structure du complexe $Zn(H_6A)$ (H_8A)

B.I.2.3.4. Effet de l'ajout de l'acide chlorhydrique



Courbe mixte R%=(Q) de l'effet de l'ajout de l'acide chlorhydrique

- Sans ajout
- ◆ Ajout de l'acide chlorhydrique à pH=3
- Ajout de l'acide chlorhydrique à pH=4
- ⊕ Ajout de l'acide chlorhydrique à pH=5.5



$LnE=f(pHeq)$ de l'effet de l'ajout de l'acide chlorhydrique

- Sans ajout $LnE=4,5pHeq-1$
- ◆ Ajout de l'acide chlorhydrique à pH=3 $LnE=12 pHeq+0,7$
- ◇ Ajout de l'acide chlorhydrique à pH=4 $LnE=7,5 pHeq-1,7$
- ⊕ Ajout de l'acide chlorhydrique à pH=5,5 $LnE=5 pHeq2,8$

Fig -61- : Evolution du rendement en fonction du rapport molaire Q

Fig -62- : Evolution du coefficient d'extraction en fonction du pH d'équilibre

L'ajout de HCl, au vu de la figure (61), permet d'affirmer que quelque soit le pH du milieu, l'extraction diminue. Cela est dû à la concurrence entre l'extraction de Zn²⁺ et ZnCl⁺.

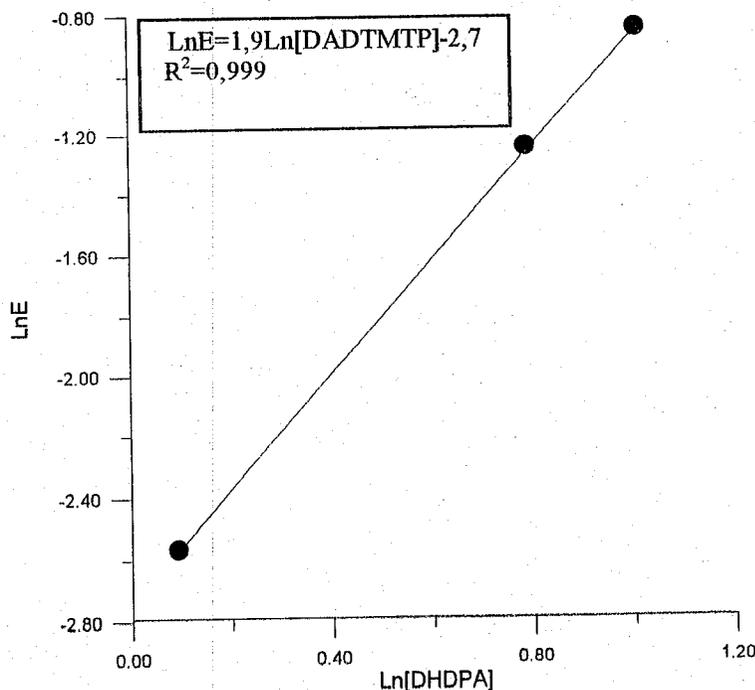
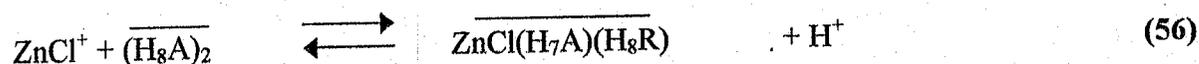
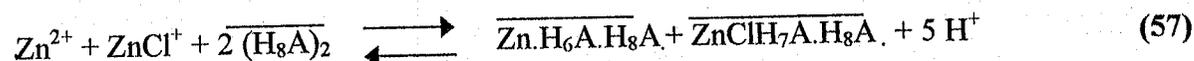


Fig -63-: Evolution de l'extraction en fonction de la concentration de l'extractant avec ajout de l'acide chlorhydrique à pH=5,5

Les pentes sont proches des valeurs de 1,9 (proche de 2) pour le coefficient stœchiométrique de l'extractant et de 5 pour le pH(correspondant au meilleur rendement d'extraction).



La réaction globale est:



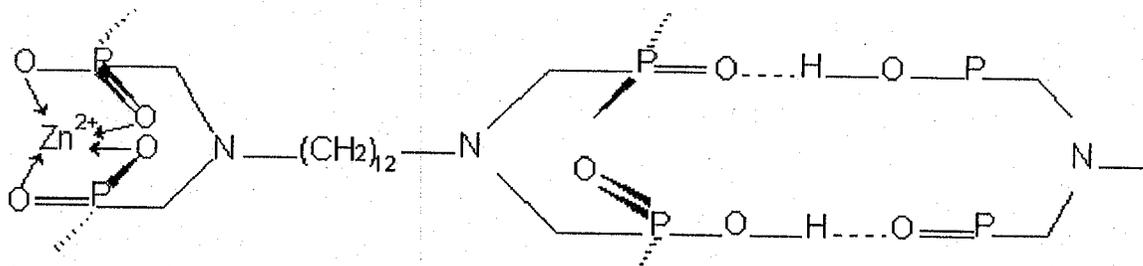
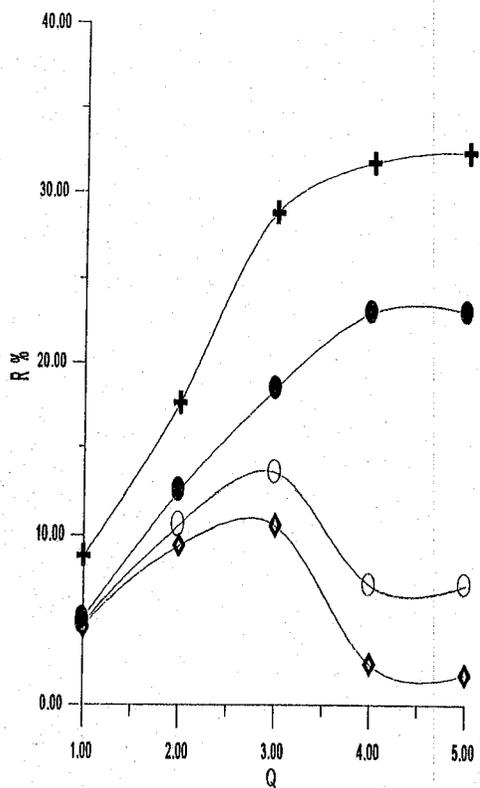


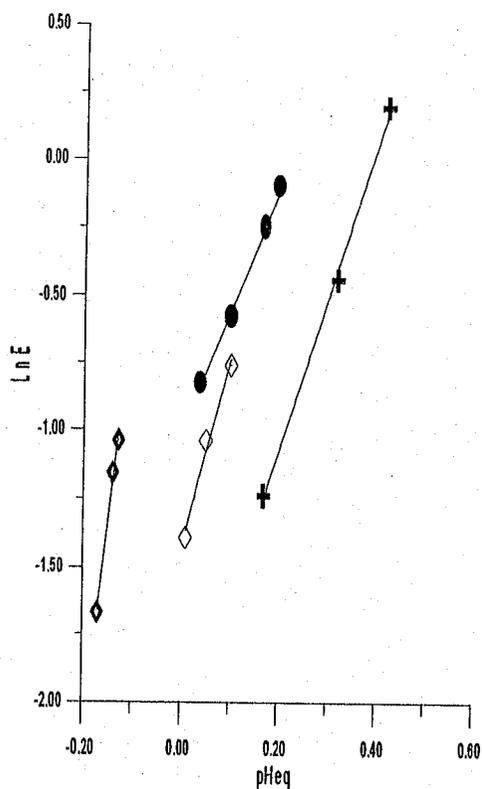
Fig -64- : Structure du complexe $Zn.H_6A.H_8A$.

B.I.2.3.5. Effet de l'ajout de l'acide sulfurique



Courbe mixte R%=f(Q) de l'effet de l'ajout de l'acide sulfurique

- Sans ajout
- ◇ Ajout de l'acide sulfurique à pH=3
- Ajout de l'acide sulfurique à pH=4
- ✚ Ajout de l'acide sulfurique à pH=5.5



LnE=f(pHeq) de l'effet de l'ajout de l'acide sulfurique

- sans ajout LnE=4,5pHeq-1
- ◇ Ajout de l'acide sulfurique à pH=3 LnE=16 pHeq-1
- ◇ Ajout de l'acide sulfurique à pH=4 LnE=6,9 pHeq-1,4
- ✚ Ajout de l'acide sulfurique à pH=5,5 LnE=5,7pHeq-2,2

Fig -65-: Evolution du rendement d'extraction en fonction de l'ajout de l'acide sulfurique à différent pH

Fig -66- : Evolution du coefficient d'extraction en fonction de l'ajout de l'acide sulfurique à différent pH

L'ajout de H₂SO₄, au vu de la figure (65), permet d'affirmer que:

- pour pH = 5,5 , on améliore l'extraction du zinc,
- pour pH ≤ 4, l'extraction est diminuée.

Dans le premier cas, l'effet d'addition de H₂SO₄ favorise la diminution des espèces hydroxylées du zinc (Zn(OH)⁺, Zn(OH)₂, etc...)[100]. Dans le deuxième cas on obtient une compétition entre l'extraction de Zn²⁺ et H⁺

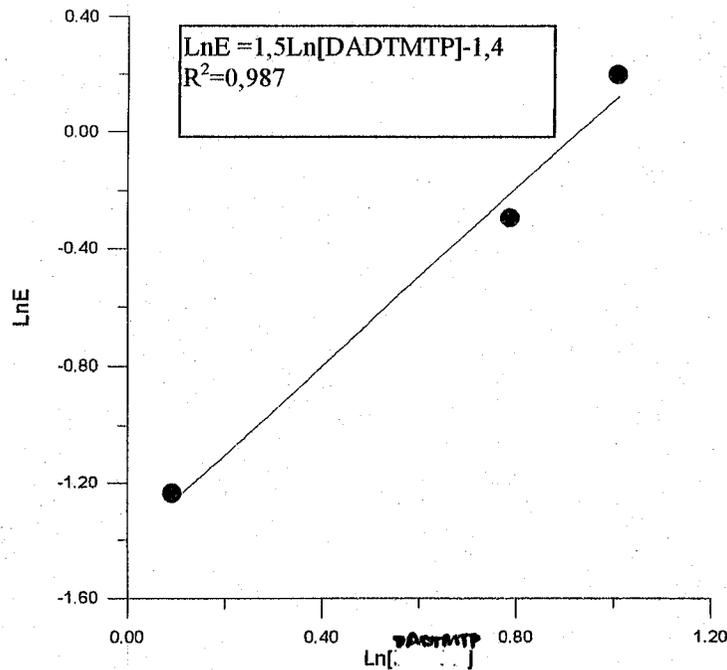
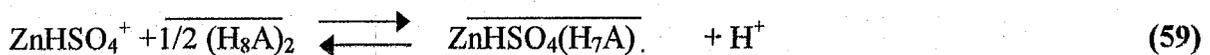
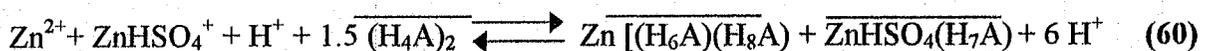


Fig -67-: Evolution de l'extraction en fonction de la concentration de l'extractant avec ajout de l'acide sulfurique à pH=5,5

Les pentes sont proches des valeurs de 1,5 pour le coefficient stœchiométrique de l'extractant et de 5,7 (proche de 6) pour le pH (correspondant au meilleur rendement d'extraction).



La réaction globale est:



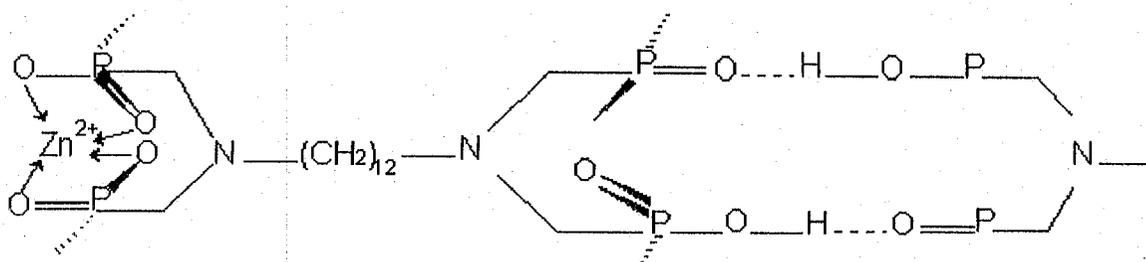


Fig -68- : Structure du complexe Zn.H₆A.H₈A.

Conclusion

L'influence des différents ajouts sur le rendement d'extraction du zinc, dans les conditions $[Zn^{2+}] = 210^{-3} M$, $V_{aq}/V_{org} = 3$, est présentée dans le tableau suivant :

Tableau n°17: Tableau récapitulatif des rendements d'extraction du zinc par les deux extractants.

Type de milieu	DHDP	DADTMTP
Sans ajout	56% (pH=6,66)	27%(pH=6,66)
CH ₃ COONa	50% (0,01g)	18% (0,01g)
CH ₃ COOH	76%(pH=5,5)	29%(pH=5,5)
HCl	70%(pH=5,5)	12%(pH=5,5)
H ₂ SO ₄	80%(pH=5,5)	30%(pH=5,5)

De l'influence des trois acides ajoutés à différents pH, on peut conclure que l'acide acétique est seul à favoriser l'augmentation du rendement d'extraction quelque soit le pH à $Q < 3$. Le meilleur rendement est obtenu avec H₂SO₄, mais seulement pour un pH fixe et égale à 5.5. Dans l'ordre du meilleur rendement pour pH = 5.5 :



Le DHDP est de loin meilleur extractant du zinc que le DADTMTP.

B.II. Extraction du cuivre

B.II.1 Extraction du cuivre par le D.H.D.P

B.II.1.1. Effet de solvant.

L'heptane dans le cas des esters phosphoniques est le plus souvent utilisé ; car les effets de solvant sur l'acidité de la phase aqueuse après extraction ($V_{aq}/V_{org}=3$; $C_{aq}=0,2 \times 10^{-2}$ M) montrent une variation de pH avant et après extraction très faible. Tandis que le chloroforme par exemple est plus polaire et présente une variation de pH plus élevée (tableau n°18).

Tableau-18: Effet de solvant -

Solvant	Heptane	CHCl ₃
Moment dipolaire(D)	0	1,01
Δ PH	0,06	0,36

B.II.1.2. Dosage volumétrique.

B.II.1.2.1. Courbe d'étalonnage.

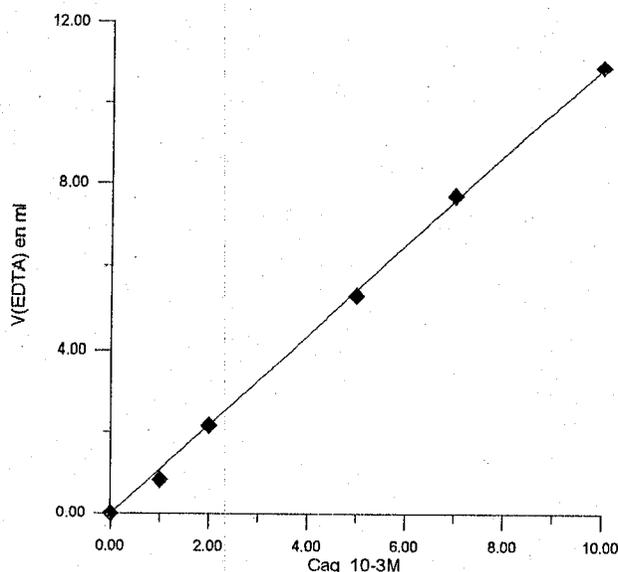


Fig -76 - : Courbe d'étalonnage

La pente de cette droite qui est de 1,086 (ml/M), nous permettra de calculer les concentrations après extraction en Cu²⁺.

B.II.1.2.2. Cinétique d'extraction.

Les concentrations de Cu(II) et de D.H.D.P. sont prises égales à 2×10^{-3} M puis $3,15 \times 10^{-3}$ M respectivement. Les solutions aqueuses d'acétate de cuivre ont été préparées dans l'eau distillée. Les résultats obtenus figurent dans le graphe (Fig-77 -).

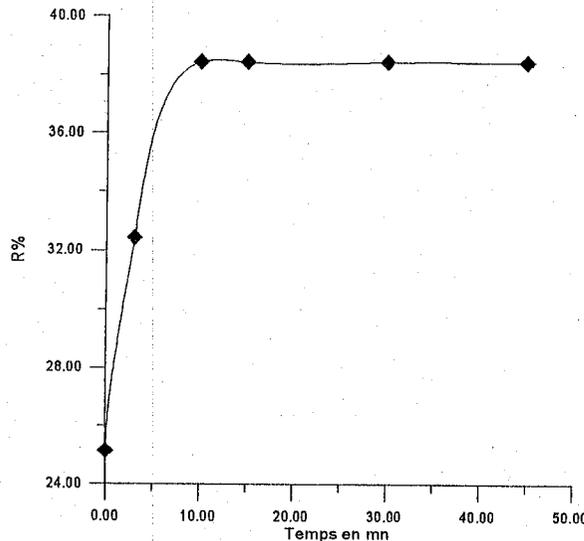
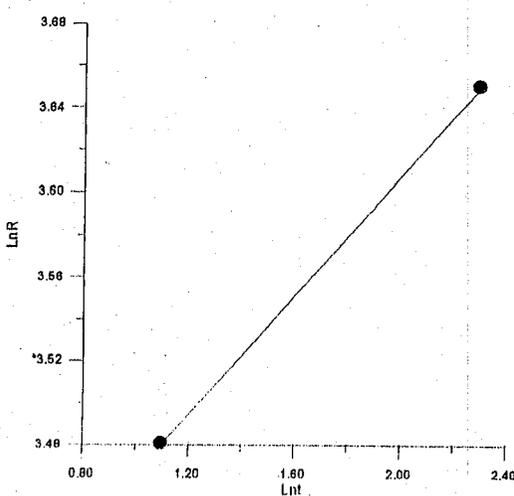


Fig -77- : Cinétique d'extraction, $V_{aq} / V_{org} = 3$, $T=20^{\circ}\text{C}$.
 Phase organique: [D.H.D.P]: $3,17 \times 10^{-3}$ M.
 Phase aqueuse: [Cu^{2+}]: 2×10^{-3} M.
 Rapport molaire Q est pris égal à 1

Le temps d'équilibre d'extraction est pris égal à 20 minutes.

Afin de déterminer la variation de la concentration finale en Cu(II) en fonction du temps d'extraction, on porte $\ln(R)$ en fonction de $\ln t$. Ceci nous amène au graphe (Fig- 78):



L'équation cinétique est de la forme:

$$\ln R = 0,14 \ln t + 3,32$$
 dans l'intervalle de t compris entre 0 et 50mn, $V_{aq}/V_{org}=3$ et $T=20^{\circ}\text{C}$.

Fig -78 - Evolution de $\ln(R)$ en fonction de $\ln t$

Le temps d'équilibre pour le cuivre étant de moitié égal à celui du zinc, le cuivre présente donc moins de résistance au transfert de masse par rapport au zinc.

B.II.1.3.. Résultats d'extraction.

Afin de pouvoir comparer l'extraction du zinc et du cuivre par le DHDP , on se place dans les même conditions expérimentales.

B.II.1.3.1. Effet de la concentration en extractant.

Les concentrations en extractant sont prises de $0,29 \times 10^{-5}$ M jusqu'à $2,9 \times 10^{-5}$ M, avec

$$[Cu^{2+}] = 2 \times 10^{-3} \text{ M}, V_{aq}/V_{org}=3 \text{ et } T=20 \text{ }^\circ\text{C}.$$

On observe une évolution importante du rendement d'extraction en fonction de la concentration en extractant (fig49); donc plus la concentration en extractant est importante plus l'extraction est meilleure. Il est à rappeler que nous avons effectué une extraction simple dans une ampoule à décanter.

D'après la figure (50) correspondante, on remarque que le rendement d'extraction augmente avec l'augmentation de Q (augmentation de la quantité d'extractant dans la phase organique), mais reste pour $Q \geq 4$. Le maximum est atteint pour $Q=4$. A cet optimum, la concentration restante en cuivre est minimale.

Au vu des résultats figurant sur la courbe (fig:79), on remarque que le rendement pour l'extraction à un cycle est important (34%), valeur à laquelle l'augmentation de la concentration en extractant au-delà de 10×10^{-3} g/l n'influe pas. Il est à rappeler que dans ce cas on travaille à des concentrations en extractant très faibles($Q < 1$).

En travaillant à des concentrations élevées ($Q=1$ à 5), le rendement avoisine 38% (fig 80) . Une augmentation très forte en extractant n'influe que très peu sur le rendement d'extraction (4%).

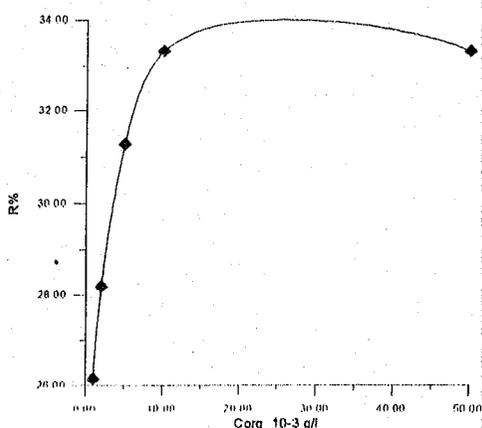


Fig -79 - : Evolution des rendements d'extraction en fonction de la concentration en DHDP.

$$[Cu^{2+}] = 2 \times 10^{-3} \text{ M}, V_{aq} / V_{org} = 3, T= 20 \text{ }^\circ\text{C}$$

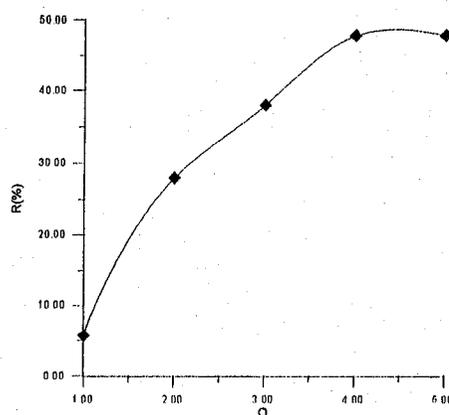


Fig -80 - : Rendement d'extraction en fonction de Q

$$[Cu^{2+}] = 2 \times 10^{-3} \text{ M}, V_{aq} / V_{org} = 3, T=20 \text{ }^\circ\text{C}.$$

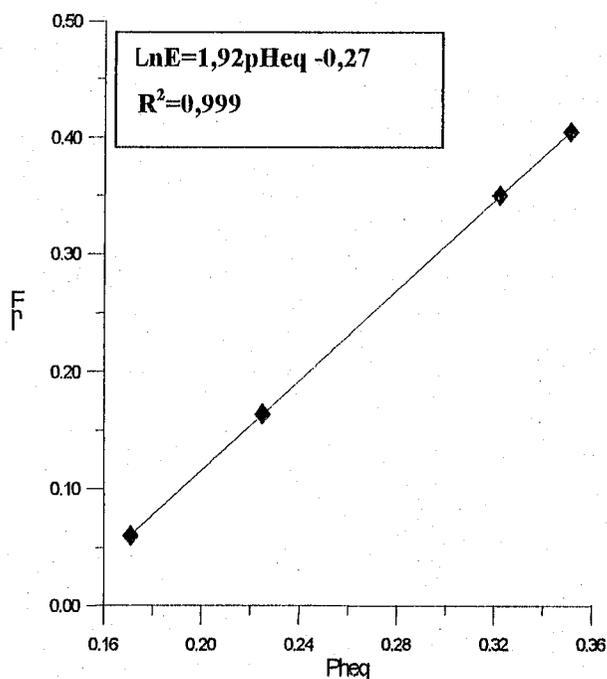
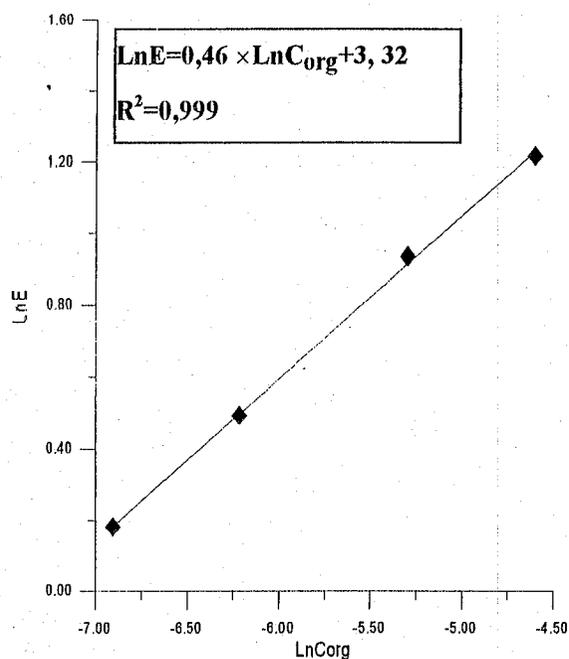


Fig -81- : Influence de la concentration en DHDP sur l'extraction du cuivre.

$[Cu^{2+}] = 2 \times 10^{-3} M$ V_{aq} / V_{org} = 3, T= 20°C

Fig -82- : Influence du pHeq sur l'extraction du cuivre.

$[Cu^{2+}] = 2 \times 10^{-3} M$ V_{aq} / V_{org} = 3, T= 20°C

Le cuivre à l'état divalent possède une structure octaédrique en milieu aqueux. Son extraction donne des complexes de structure tétraédrique [101] en phase non aqueuse.

Les coefficients stœchiométriques de l'équation d'équilibre de l'extraction du cuivre(II) par le DHDP en milieu neutre sont déduites des pentes de droites soit 0,46 (proche de 0,5) pour l'extractant et 1,92 (proche de 2) pour le pH (Fig 81 et 82).

L'équilibre s'écrit :



Ce sont les deux acidités qui interviennent dans notre extraction correspondant aux pKa de l'acide DHDP 2,69 et 6,60.

En conclusion, on peut affirmer que le D.H.D.P extrait en mode d'échange cationique avec des rendements qui sont appréciables du fait que les extractions effectuées sont à un seul cycle.

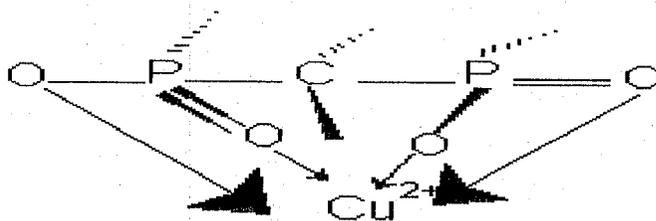
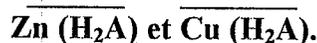


Fig -83- : structure du complexe $\overline{\text{CuH}_2\text{A}}$

En comparant dans les mêmes conditions d'extraction, le cuivre et le zinc, on conclue que l'extraction du zinc est nettement meilleure (un rendement de 56%) à celle du cuivre (38%). Les deux complexes formés avec le DHDP pour les deux ions métalliques sont identiques :



B.II.1.3.2. Influence de la force ionique

Les concentrations en acétate de cuivre sont prise égales à 0.014M (0,01g), 0.11M (0.08g), 1M(0.738g) et 2M (1.47g).

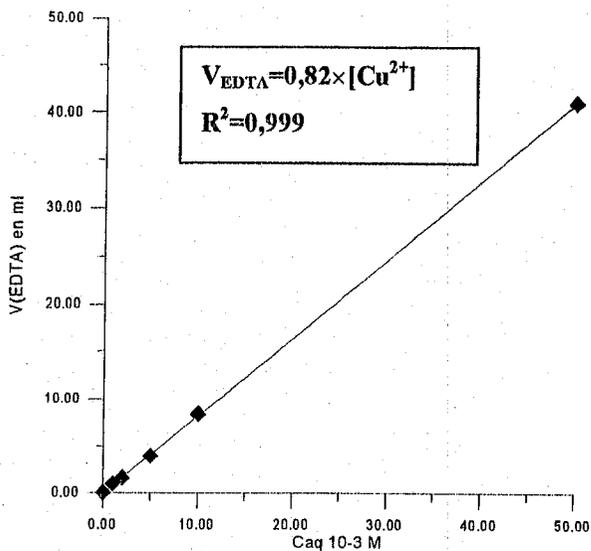


Fig -84- : courbe d'étalonnage après ajout de

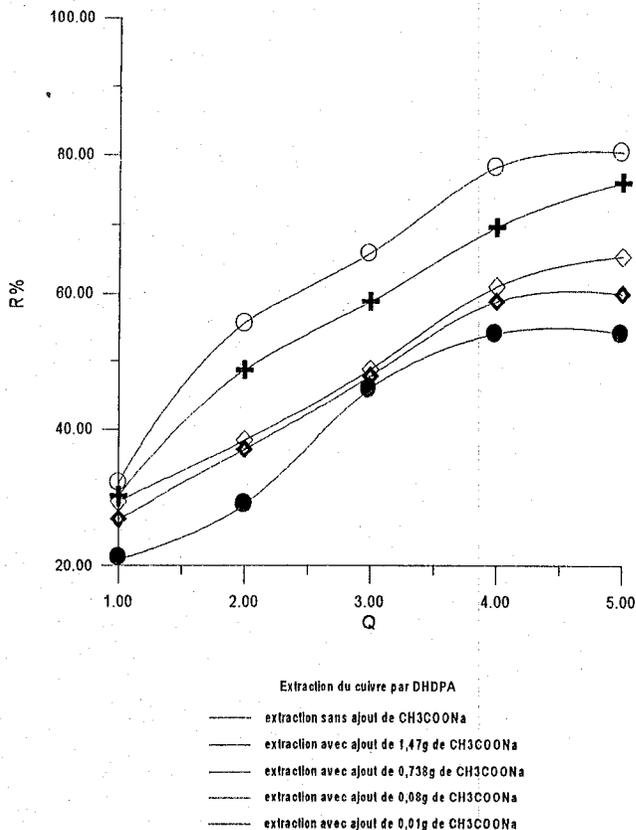


Fig -85- : Evolution du rendement d'extraction en fonction de Q à différents ajouts d'acétate de sodium

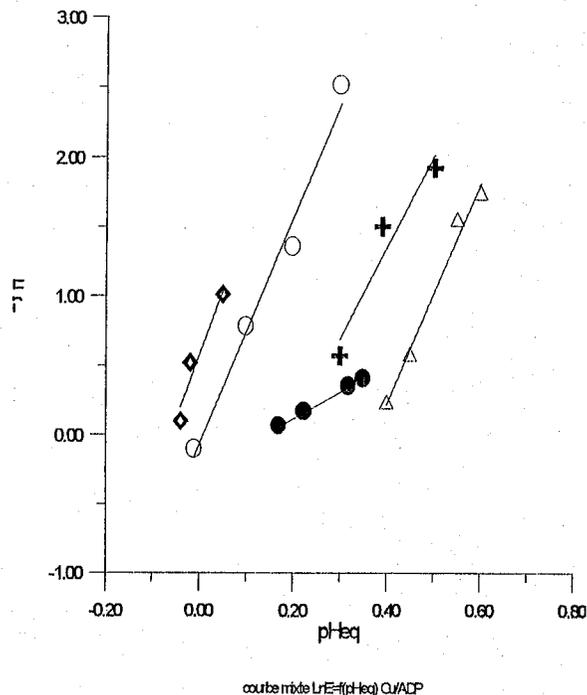


Fig -86- : Evolution du coefficient d'extraction en fonction du pH d'équilibre à différents ajout d'acétate de sodium

L'analyse de la courbe (fig 85), montre que l'extraction du cuivre dépend de la force ionique du milieu aqueux.

L'extraction est améliorée quelle que soit la quantité d'acétate de sodium ajoutée. Toutefois la meilleure extraction est obtenue avec l'ajout de 0,01g d'acétate de sodium soit la plus faible force ionique.

L'extraction du métal diminue nettement lorsque la force ionique passe de 3,34 à 334,34 (rapport de 1 à 100). Toutefois, même au rapport 100, le rendement reste supérieur à celui obtenu sans ajout.

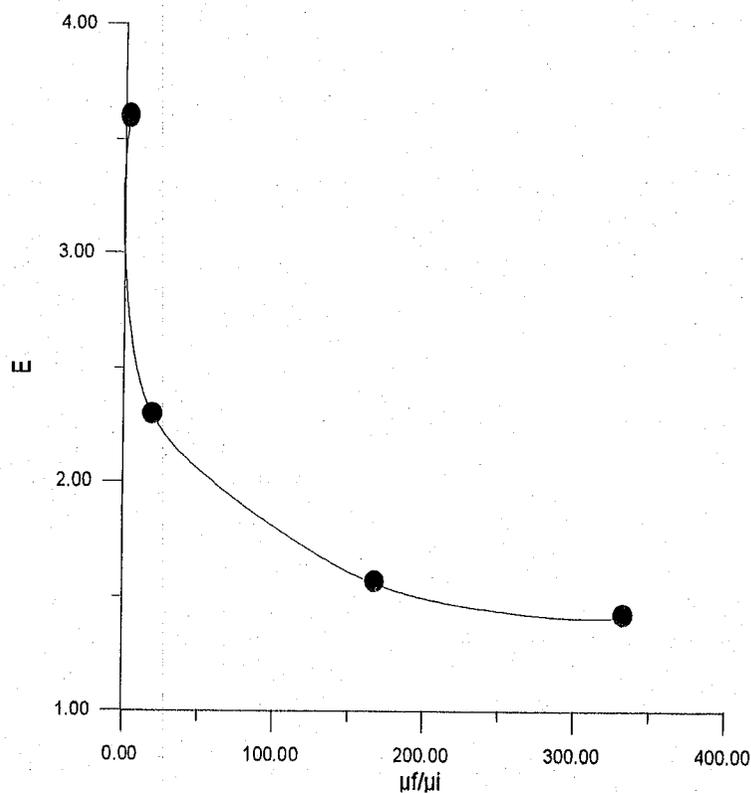


Fig -87- : Influence de la force ionique sur le coefficient d'extraction

D'après la figure (87) qui représente l'influence de la concentration d'acétate de sodium sur le coefficient d'extraction, on remarque que la courbe tend vers une valeur asymptotique de $E = 1,5$ pour $\mu f/\mu i$ au delà de 300.

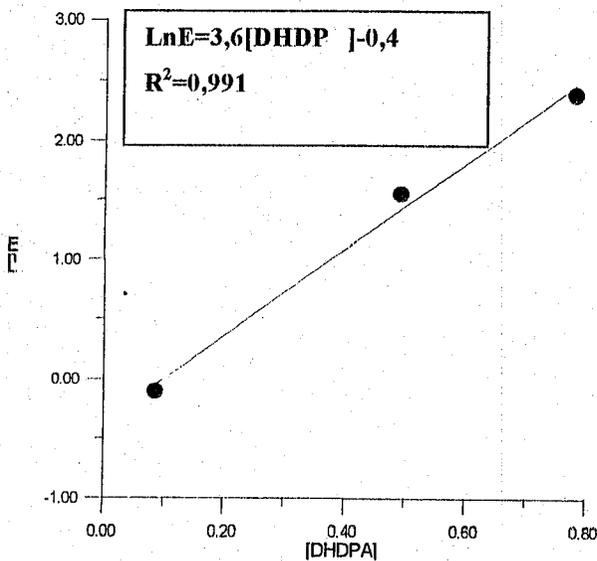
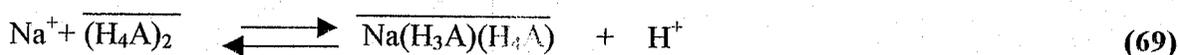
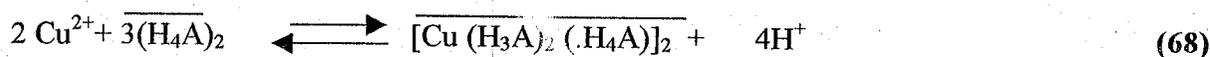


Fig -88-: Evolution du coefficient d'extraction en fonction de la [DHDP]

Les pentes de 3,6 (proche de 4) et 5 respectivement comme coefficients stœchiométriques de l'extractant et de H^+ , nous mène aux équations suivantes:

Les équations d'équilibre sont :



La réaction globale est

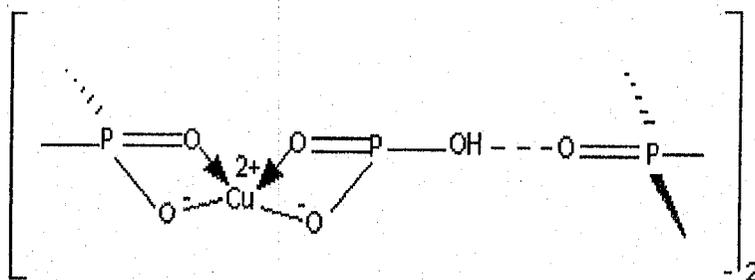
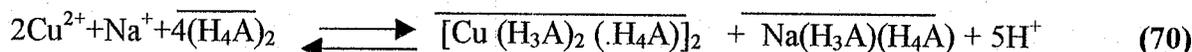


Fig -89- : Structure du complexe $\overline{[Cu(H_3A)_2(H_4A)]_2}$

L'addition de l'acétate de sodium, quelque soit la quantité ajoutée, améliore le rendement d'extraction du cuivre par le DHDP. Il passe de 38% (sans ajout) à 80% (avec ajout de 0.01g d'acétate de sodium).

Tandis que dans le cas du zinc, le rendement d'extraction par le DHDP diminue en passant de 56%(sans ajout) à 27% (avec ajout de 0.01g d'acétate de sodium). Voir densité de charge-

La structure du complexe du zinc avec le DHDP est de la forme $Zn (H_2A)$, alors que celle du cuivre est $[Cu(H_3A)_2(H_4A)]_2$ [102]

B.II.3.3. Influence de l'ajout de l'acide acétique

Au préalable une courbe d'étalonnage a été effectuée, permettent de déterminer la concentration du cuivre après extraction figure (90).

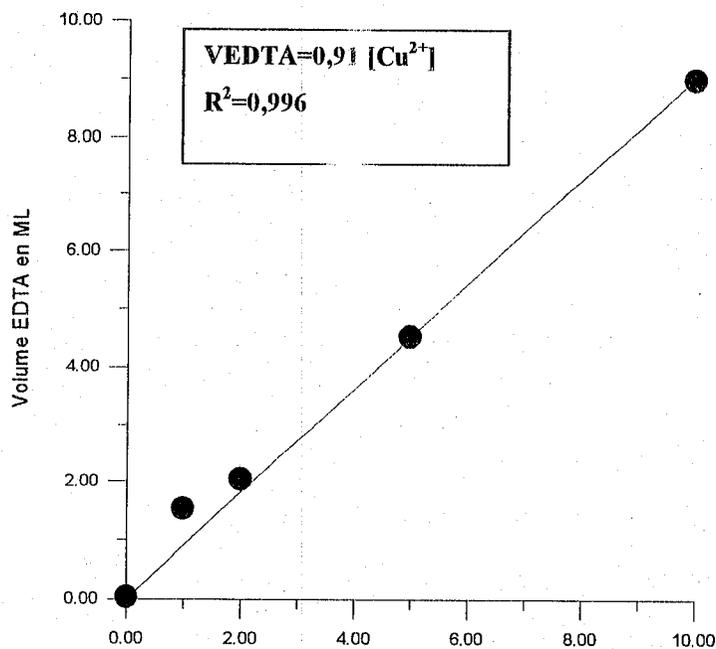


Fig -90-: courbe d'étalonnage de l'effet de l'ajout de l'acide acétique

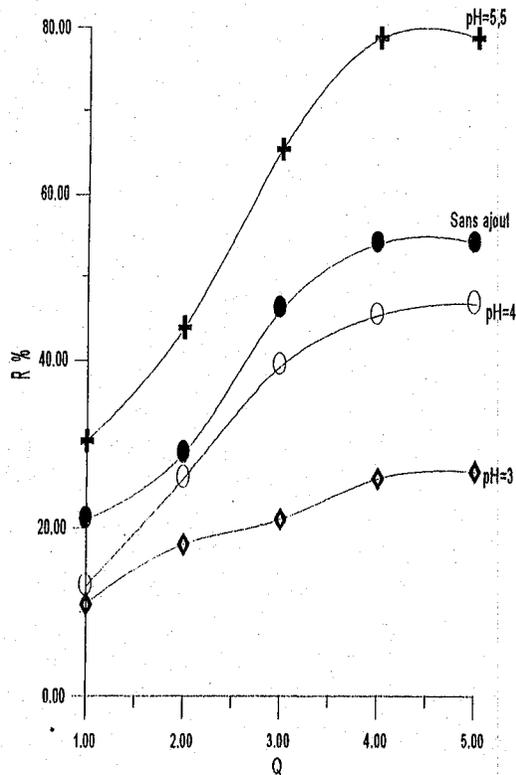


Fig -91-: Evolution du rendement d'extraction en fonction de Q

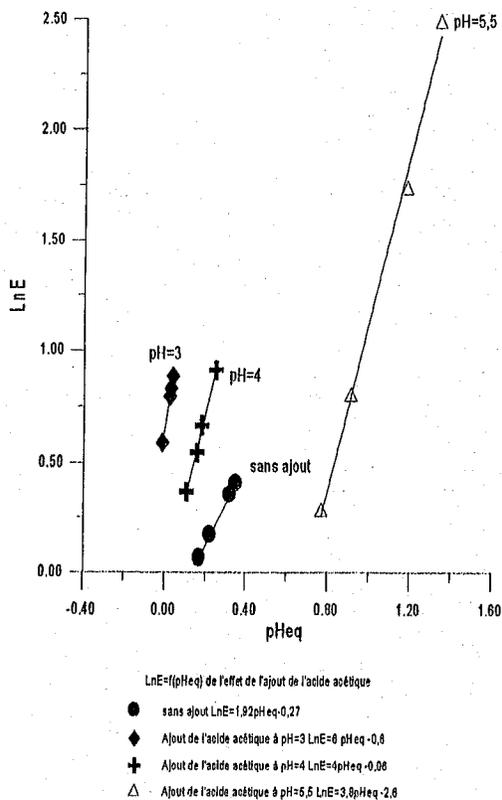


Fig -92- : Evolution du coefficient d'extraction en fonction du pH

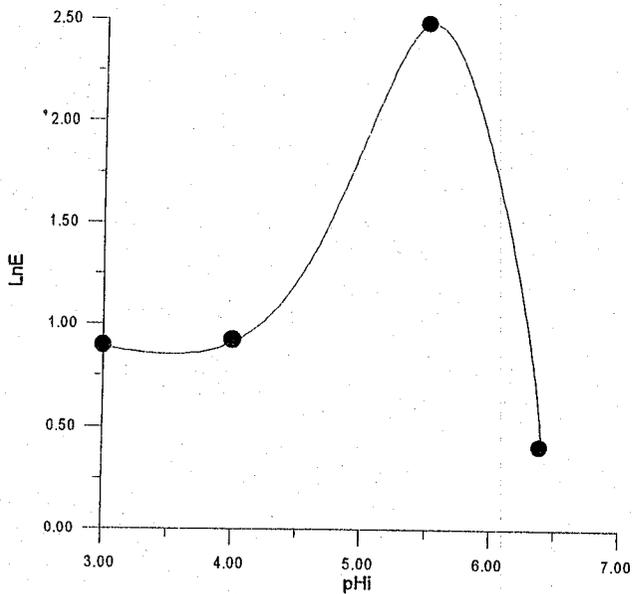


Fig -93- : Evolution du coefficient d'extraction avec l'ajout de l'acide acétique à différent pH initial

Nous remarquons dans la figure (93) qu'à pH=5.5, l'extraction est de loin meilleure qu'à des pH plus bas .

La figure (91) montre que l'addition d'acide acétique à pH=5,5 améliore l'extraction du cuivre, par contre à des pH plus bas l'extraction est diminuée. En effet, l'addition d'un acide dans un système d'extraction par échange cationique favorise la formation du cuivre libre et aussi améliore le transfert de masse.

Toutefois, l'addition d'un ion commun en l'occurrence l'ion acétate a pour effet de diminuer l'extraction. Ces deux phénomènes antagonistes entrent en compétition.

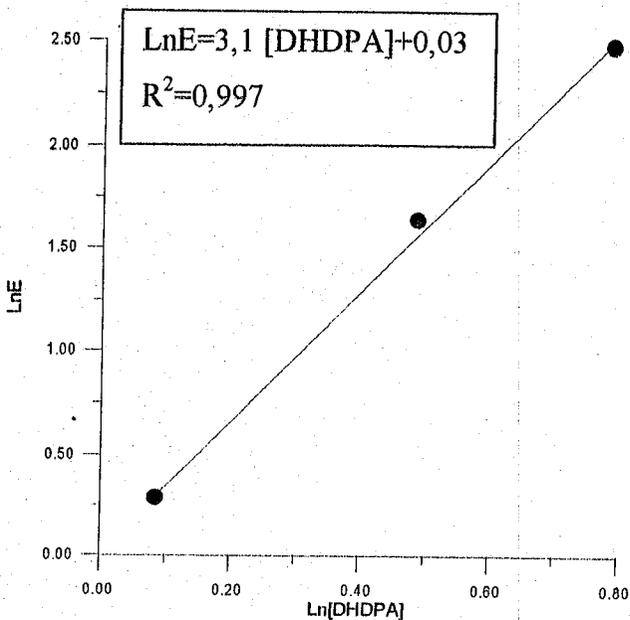
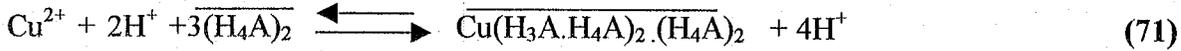


Fig -94-: Evolution de l'extraction en fonction de la concentration de l'extractant avec ajout de l'acide acétique à pH=5,5

Les pentes sont respectivement égales à 3,1 (proche de 3) pour l'extractant et 3,8 (proche de 4) pour le pH.

L'équation d'équilibre est :



Les protons de l'acide acétique concourent avec le cuivre au cours de l'extraction.

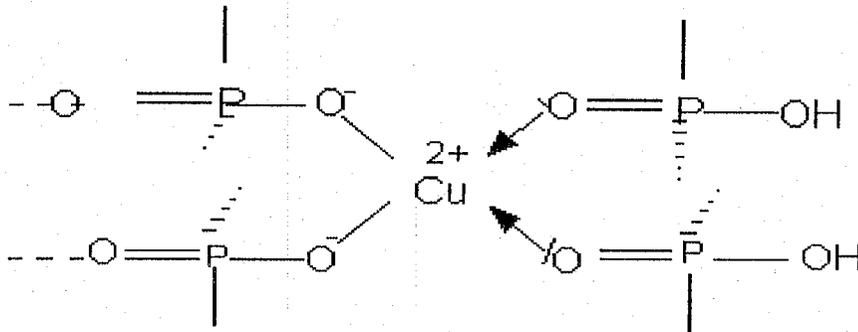


Fig -95- : Structure du complexe $\overline{\text{Cu}(\text{H}_3\text{A}.\text{H}_4\text{A})_2.(\text{H}_4\text{A})_2}$

L'effet de l'ajout de l'acide acétique améliore les rendements d'extraction du cuivre et du zinc du même ordre de grandeur seulement à pH=5,5. Tandis que pour les pH≤4 l'effet est négatif

La structure du complexe du zinc avec le DHDP est $\overline{\text{Zn}(\text{H}_3\text{A})_2}$, différente de celle du cuivre $\overline{\text{Cu}(\text{H}_3\text{A}.\text{H}_4\text{A})_2.(\text{H}_4\text{A})_2}$

B.II.3.4.Effet de l'ajout de l'acide chlorhydrique

Au préalable une courbe d'étalonnage a été tracée pour nous permettre de calculer les concentrations des phases aqueuse après extraction

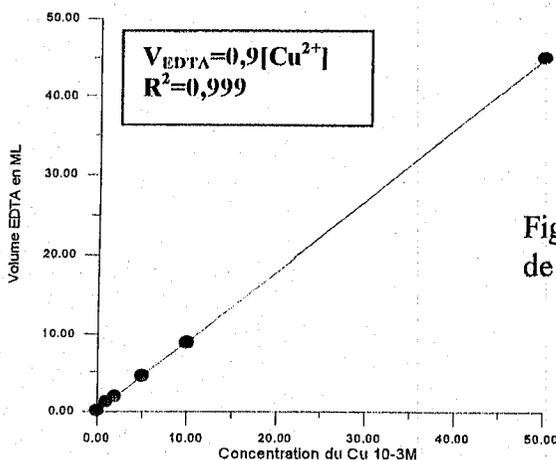
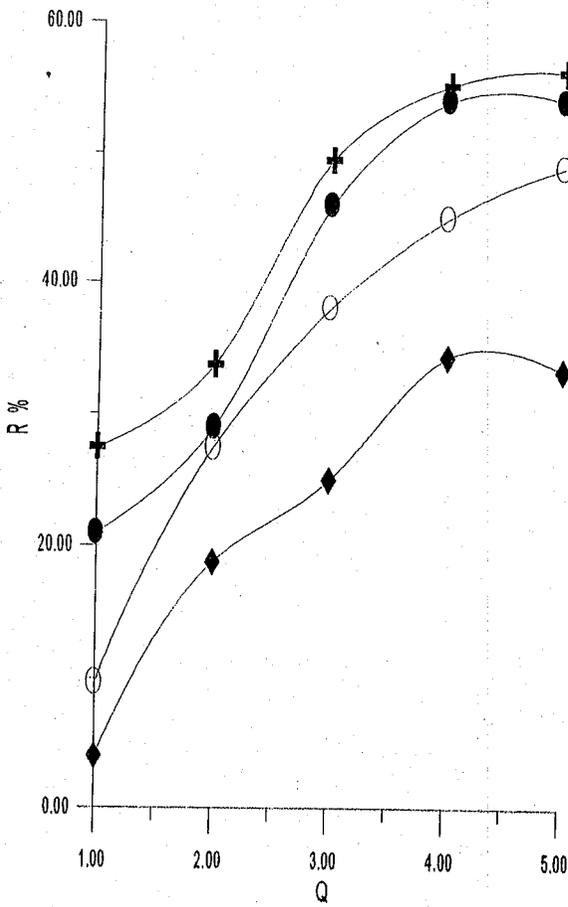


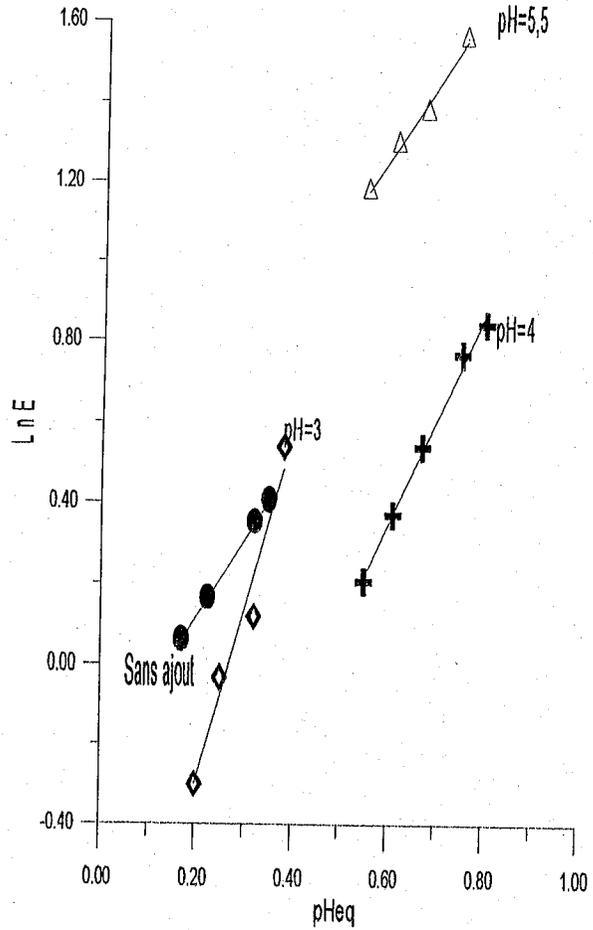
Fig -96-: courbe d'étalonnage de l'effet de l'ajout de l'acide chlorhydrique



Courbe mixte $R\%=f(Q)$ de l'effet de l'ajout de l'acide chlorhydrique

- Sans ajout
- ◆ Ajout de l'acide chlorhydrique à pH=3
- Ajout de l'acide chlorhydrique à pH=4
- + Ajout de l'acide chlorhydrique à pH=5,5

Fig -97-: Evolution du rendement d'extraction en fonction de Q



$\text{Ln}E=f(\text{pHeq})$ de l'effet de l'ajout de l'acide chlorhydrique

- Sans ajout $\text{Ln}E=1,45 \text{ pHeq}-0,14$
- ◆ Ajout de l'acide chlorhydrique à pH=3 $\text{Ln}E=4,4 \text{ pHeq}-1,2$
- + Ajout de l'acide chlorhydrique à pH=4 $\text{Ln}E=2,6 \text{ pHeq}-1,2$
- △ Ajout de l'acide chlorhydrique à pH=5,5 $\text{Ln}E=1,9 \text{ pHeq}-0,2$

Fig -98- : Evolution du coefficient d'extraction en fonction du pH d'équilibre

La courbe (97) permet d'affirmer:

- à $\text{pH} \leq 4$, l'extraction est diminuée
- à $\text{pH}=5,5$ on obtient une amélioration de l'extraction

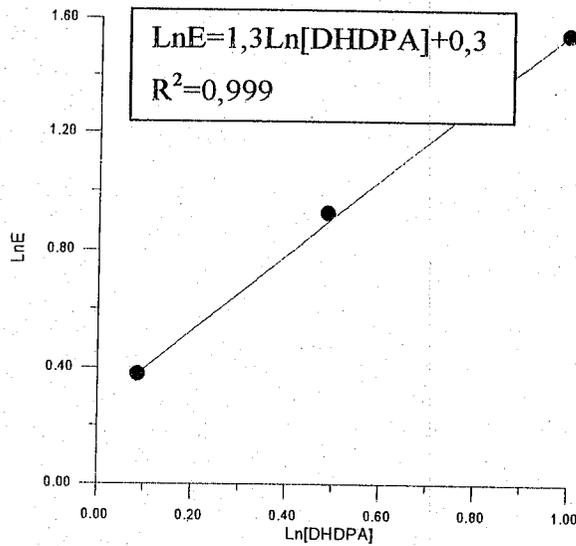


Fig -99-: Evolution de l'extraction en fonction de la concentration de l'extractant avec ajout de l'acide chlorhydrique à pH=5,5

Les pentes sont de 1,3 (proche de 1) pour le coefficient stoechiométrique de l'extractant et de 1,9 (proche de 2) pour le pH.

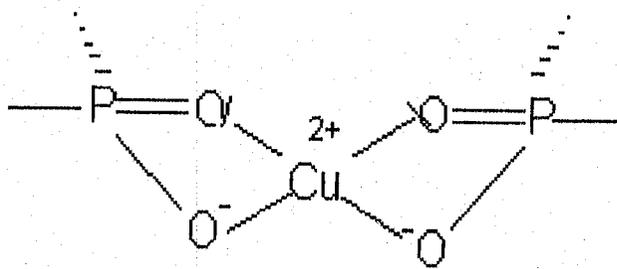
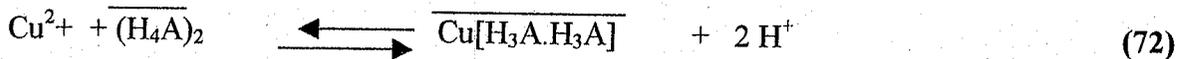


Fig -100-: Structure du complexe $\overline{\text{Cu}[\text{H}_3\text{A}.\text{H}_3\text{A}]}$

L'addition de l'acide chlorhydrique améliore les rendements d'extraction mieux pour le zinc (il passe de 56 % à 70 %) que pour le cuivre (le rendement passe de 38% à 62%) à pH=5,5.

La structure du complexe du zinc est $\overline{\text{Zn}[(\text{H}_3\text{A})(\text{H}_4\text{A})]_2}$ tandis que celle du cuivre est $\overline{\text{Cu}[\text{H}_3\text{A}.\text{H}_3\text{A}]}$

B.II.1.3.5. Influence de l'ajout de l'acide sulfurique

Au préalable une courbe d'étalonnage a été tracée afin de déterminer les concentrations des solutions aqueuses après extraction.

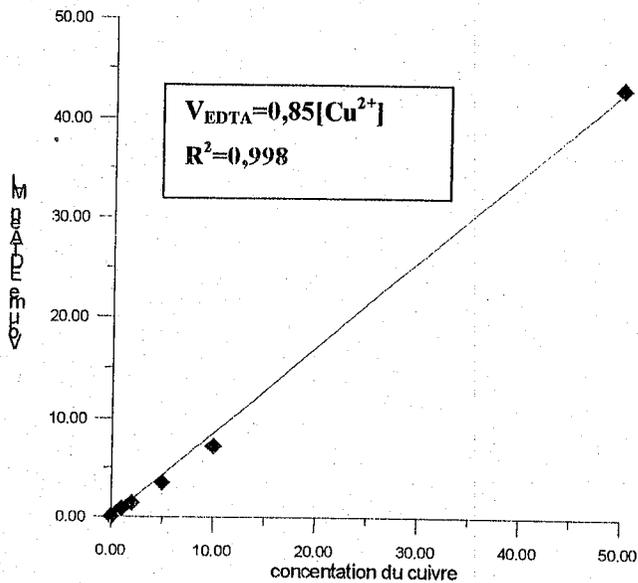
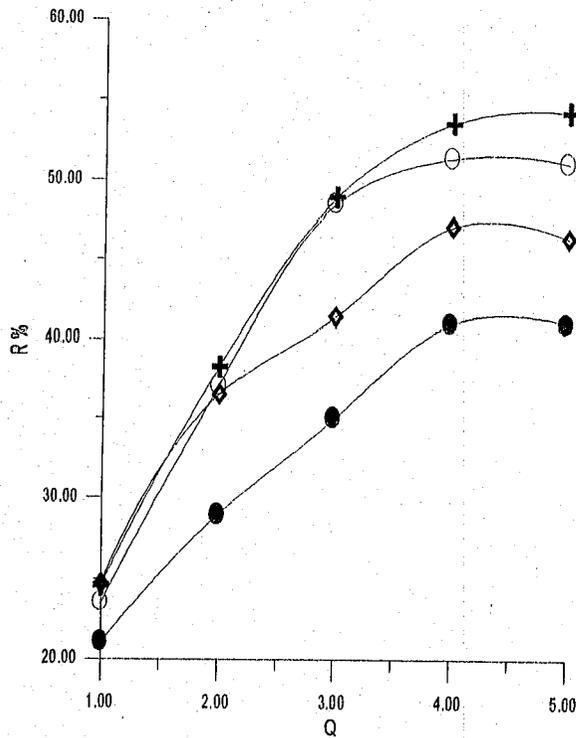


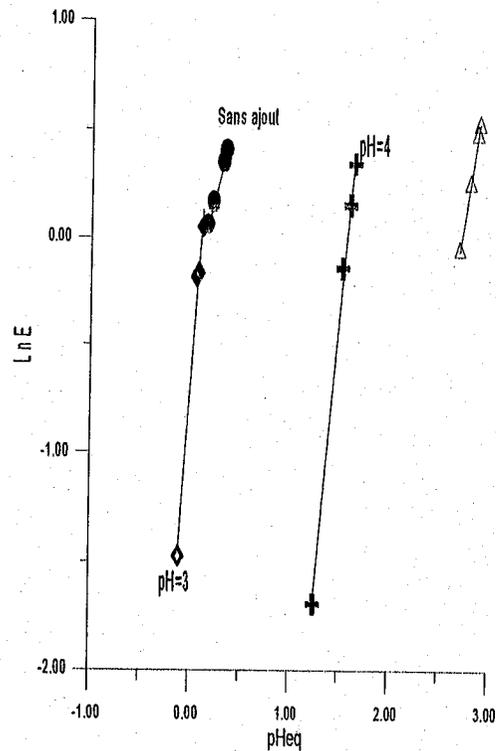
Fig -101-: courbe d'étalonnage de l'effet de l'ajout de l'acide sulfurique



Courbe mixte $R\% = f(Q)$ de l'effet de l'ajout de l'acide sulfurique

- Curve 1
- ◇ Ajout de l'acide sulfurique à pH=3
- Ajout de l'acide sulfurique à pH=4
- + Ajout de l'acide sulfurique à pH=5,5

Fig -103- : Evolution du coefficient d'extraction en fonction de l'ajout de l'acide sulfurique à différent pH



$LnE = f(pH)$ de l'effet de l'ajout de l'acide sulfurique

- sans ajout $LnE = 1,92 \text{ pH} - 0,27$
- ◇ Ajout de l'acide sulfurique à pH=3 $LnE = 7,2 \text{ pH} - 0,7$
- + Ajout de l'acide sulfurique à pH=4 $LnE = 5,4 \text{ pH} - 8,5$
- △ Ajout de l'acide sulfurique à pH=5,5 $LnE = 3,1 \text{ pH} - 8,5$

Fig -102- : Evolution du rendement de l'extraction en fonction de l'ajout de l'acide sulfurique à différent pH

L'ajout de H₂SO₄, au vu de la figure (103), permet d'affirmer:

- quelque soit le pH, l'extraction est améliorée
- à pH=5,5 on obtient la meilleure amélioration de l'extraction

Dans le deuxième cas, nous sommes en présence d'une compétition entre l'extraction du Cu²⁺ et CuHSO₄⁺. En effet, l'addition de H₂SO₄ conduit à la formation des espèces CuHSO₄⁺, CuSO₄, et Cu(SO₄)₂²⁻ [103].

Les espèces CuSO₄, CuSO₄ et Cu(SO₄)₂²⁻ ne peuvent être extraits car le model d'extraction est de type cationique.

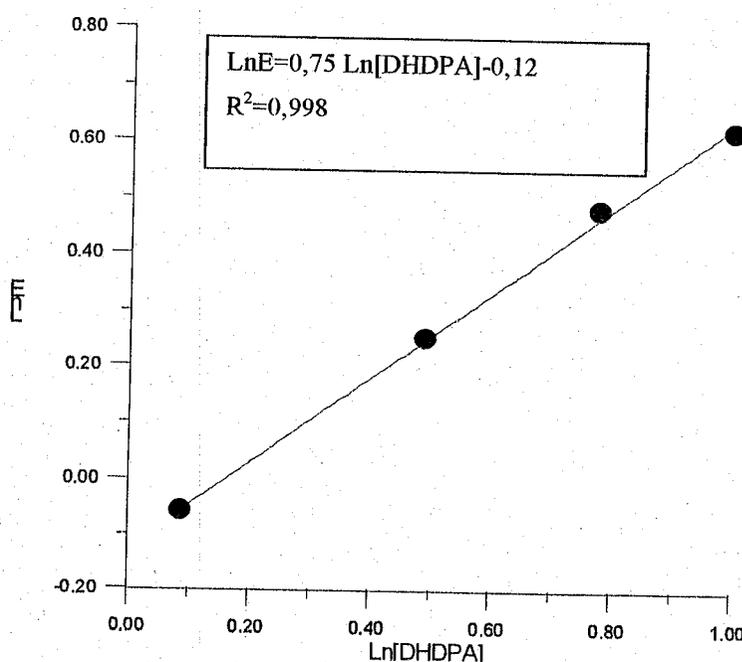
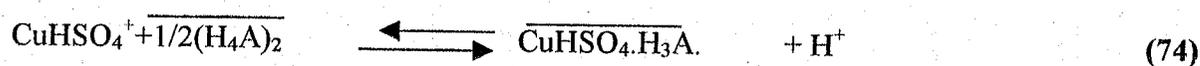
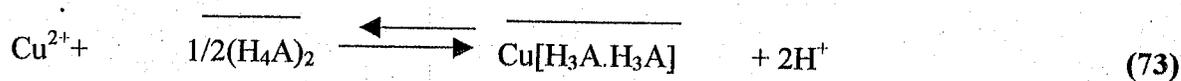


Fig -104- : Evolution de l'extraction en fonction de concentration de l'extractant avec ajout de l'acide sulfurique à pH=5,5

Les pentes sont de 0,75 (proche de 1) pour le coefficient stœchiométrique de l'extractant et de 3,1 (proche de 3) pour le pH.

Les équations d'équilibre sont :



La réaction globale est:

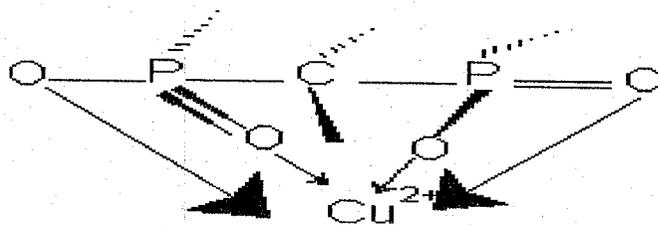
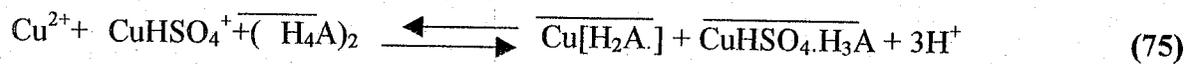


Fig -105- : Structure du complexe $\text{Cu}[\text{H}_3\text{A} \cdot \text{H}_3\text{A}]$

L'addition de l'acide sulfurique à $\text{pH}=5,5$ améliore le rendement d'extraction du zinc passant de 56% à 80% par rapport à celui du cuivre qui passe de 38% à 56%.

La structure du complexe du zinc est de la forme $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{A} \cdot \text{H}_4\text{A})_2 \text{Zn}]_2$ différente de celui du cuivre qui est $\text{Cu}[\text{H}_3\text{A} \cdot \text{H}_3\text{A}]$

B.II.2. Extraction du cuivre par DADTMTP

B.II.2.1. Effet de solvant.

Le choix a été porté sur le chloroforme car il solubilise les acides aminophosphoniques mieux grâce à ses propriétés physico-chimiques (densité, viscosité, etc....).

L'effet de ce solvant sur l'acidité de la phase aqueuse après extraction ($V_{aq}/V_{org}=3$; $C_{aq}=0,2 \times 10^{-2} M$) montre une variation de pH de 0,36 avant et après extraction.

B.II.2.2. Dosage volumétrique.

B.II.2.2.1. Cinétique d'extraction.

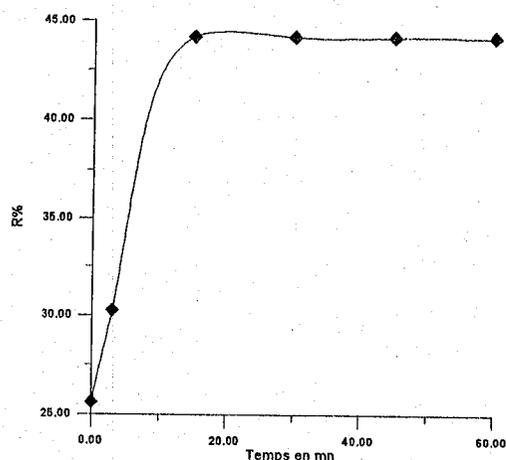


Fig -99 - : Cinétique d'extraction, $V_{aq} / V_{org} = 3$, $T=20^{\circ}C$.
 Phase organique: [DADTMTP]: $3,17 \times 10^{-3} M$.
 Phase aqueuse: [Cu^{2+}]: $2 \times 10^{-3} M$.
 Rapport molaire Q est pris égal à 1

Le temps d'équilibre d'extraction est pris égal à 20 minutes.

Afin de déterminer la variation de la concentration finale en Cu(II) en fonction du temps d'extraction, on porte $\ln(R)$ en fonction de $\ln t$. Ceci nous amène au graphe (Fig-100-):

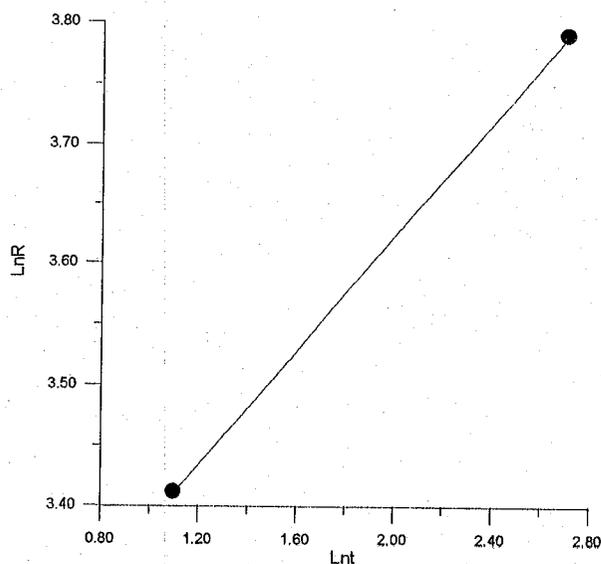


Fig -100 - Evolution de ln(R) en fonction de Ln t

L'équation cinétique est de la forme:

$$\ln R = 0,24 \ln t + 3,2$$

dans l'intervalle de t compris entre 0 et 50mn, $V_{aq}/V_{org}=3$ et $T=20^{\circ}\text{C}$.

B.II.2.3. Résultats d'extraction

Pour pouvoir comparer l'extraction du zinc et du cuivre par le DADTMTP, on se place dans les mêmes conditions expérimentales.

B.II.2.3.1. Effet de la concentration en extractant.

Les concentrations en extractant sont prises de $0,29 \times 10^{-5}$ M jusqu'à $2,9 \times 10^{-5}$ M, avec $[\text{Cu}^{2+}] = 2 \times 10^{-3}$ M, $V_{aq}/V_{org}=3$ et $T=20^{\circ}\text{C}$.

D'après la figure (99) correspondante, on remarque que le rendement d'extraction augmente avec l'augmentation de Q (augmentation de la quantité d'extractant dans la phase organique), mais reste pour $Q \geq 4$. Le maximum est atteint pour $Q=4$. A cet optimum, la concentration restante en cuivre est minimale.

Au vu des résultats figurant sur la courbe (fig:101), on remarque que le rendement pour l'extraction à un cycle est important (45%), valeur à laquelle l'augmentation de la

concentration en extractant au delà de 7×10^{-3} g/l n'influe pas. Il est à rappeler que dans ce cas on travaille à des concentrations en extractant très faibles ($Q < 1$).

En travaillant à des concentrations élevées ($Q=1$ à 5), le rendement avoisine 38% (fig102). Une augmentation très forte en extractant n'influe que très peu sur le rendement d'extraction (8%).

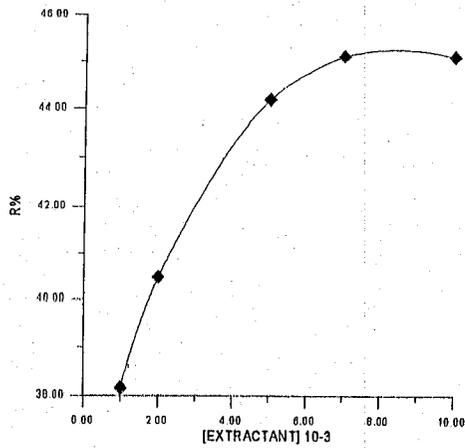


Fig -101 - : Evolution des rendements d'extraction en fonction de la concentration en DADTMTP $[Cu^{2+}] = 2 \times 10^{-3}$ M $V_{aq} / V_{org} = 3$, $T = 20^{\circ}C$

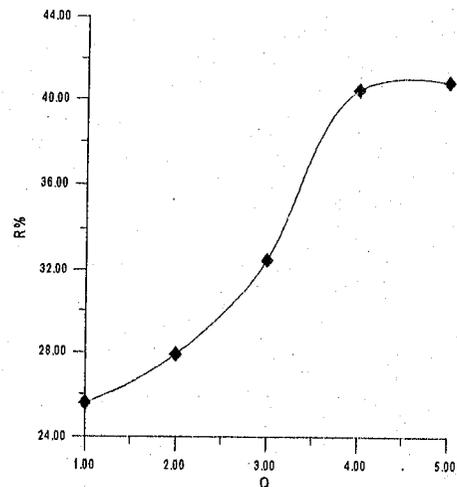


Fig -102 - : Rendement d'extraction en fonction de Q $V_{aq} / V_{org} = 3$, $T = 20^{\circ}C$.

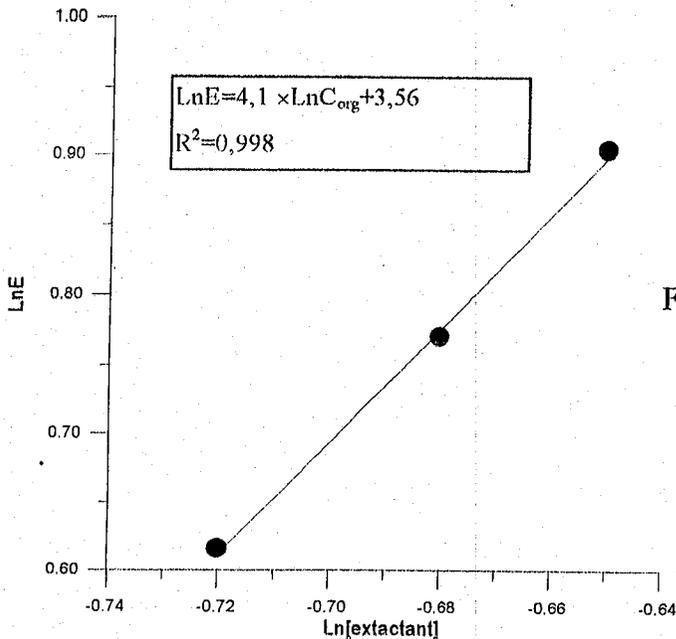


Fig -103- : Influence de la concentration en DADTMTPA sur l'extraction du cuivre. $[Cu^{2+}] = 2 \times 10^{-3}$ M, $V_{aq} / V_{org} = 3$, $T = 20^{\circ}C$

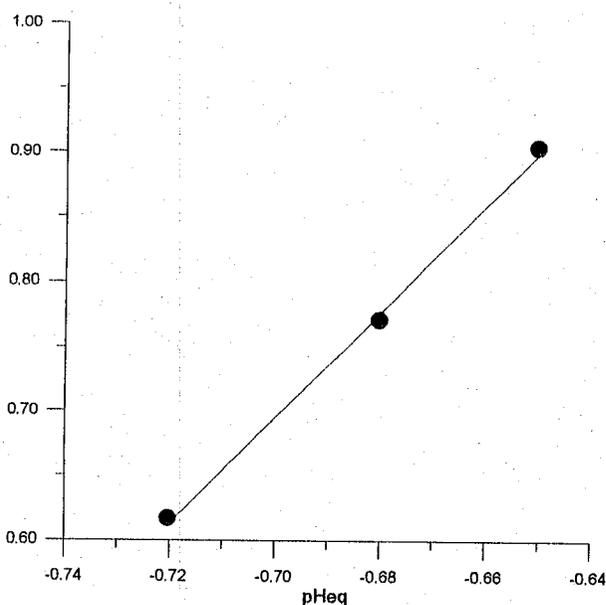


Fig -104 - : Influence du pH d'équilibre sur l'extraction du Cuivre. $[Cu^{2+}] = 2 \times 10^{-3} M$
 $V_{aq} / V_{org} = 3, T = 20^{\circ}C$

La figure (104) représentant Log E en fonction de Log [DADTMTP.] est une droite de pente proche de 4,1. La pente pour le pH est de 4,1 (Fig104)

La forme de l'équation d'équilibre est:

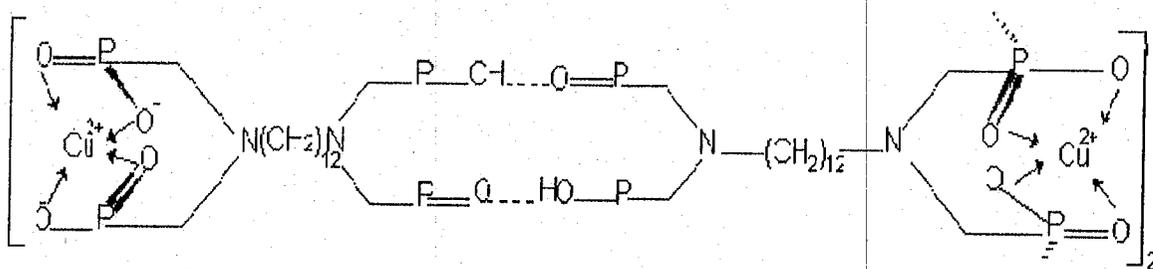
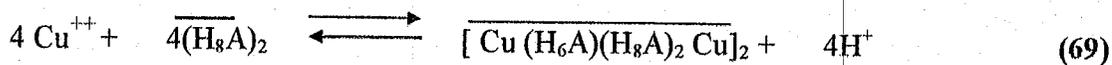


Fig -105- : Structure du complexe $[Cu(H_6A)(H_8A)_2 Cu]_2$

En conclusion on peut affirmer que le D.A.D..T.M.T.P extrait en mode d'échange cationique avec des rendements qui sont appréciables du fait que les extractions effectuées sont simples.

Dans les mêmes conditions d'extraction, l'extraction du cuivre est meilleure (un rendement de 34%) à celle du zinc (27%).

La structure du complexe du zinc avec le DADTMTP est de la forme ZnH_4AZn différente de celle du cuivre qui est $[Cu(H_6A)(H_8A)_2Cu]_2$

B.II.2.3.2. Effet de la force ionique

Les concentrations en acétate de sodium sont prises égales à 0,014M (0,01g), 0,11M(0,08g), 1M(0,738g), 2M(1,47g)

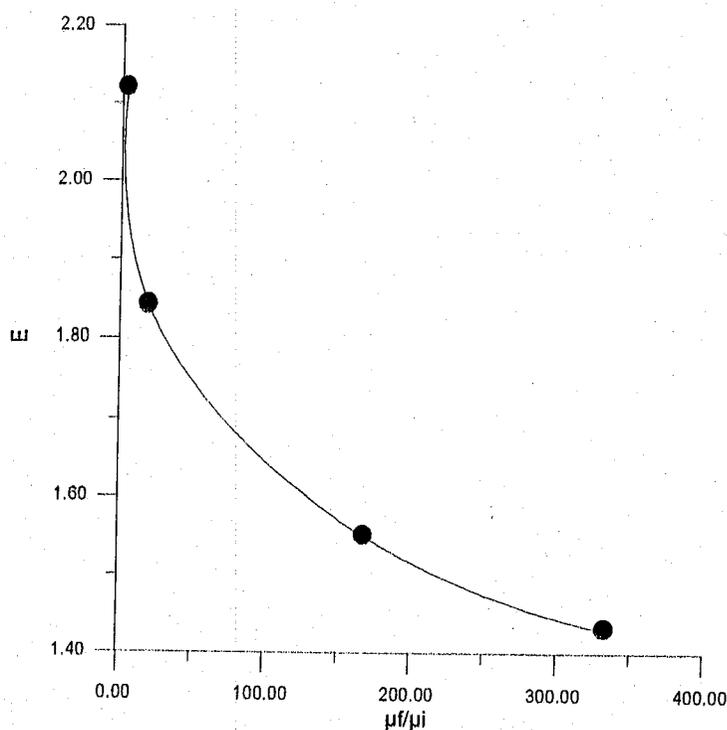
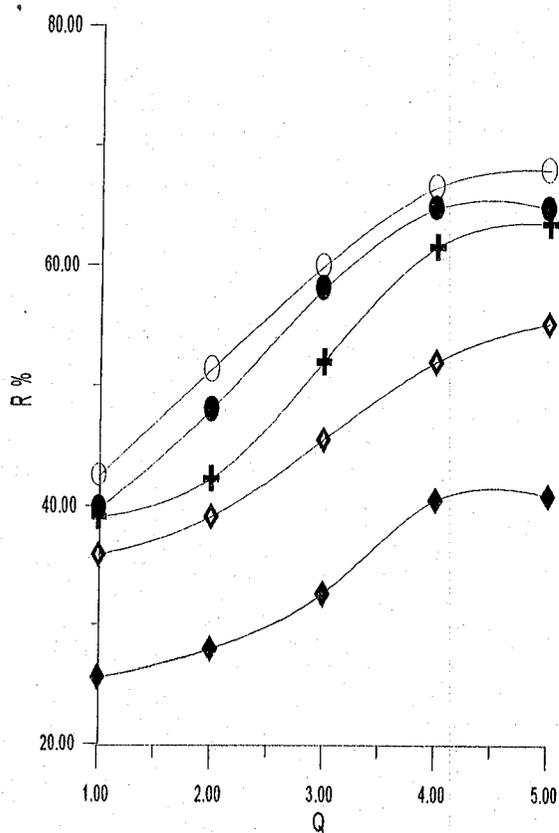


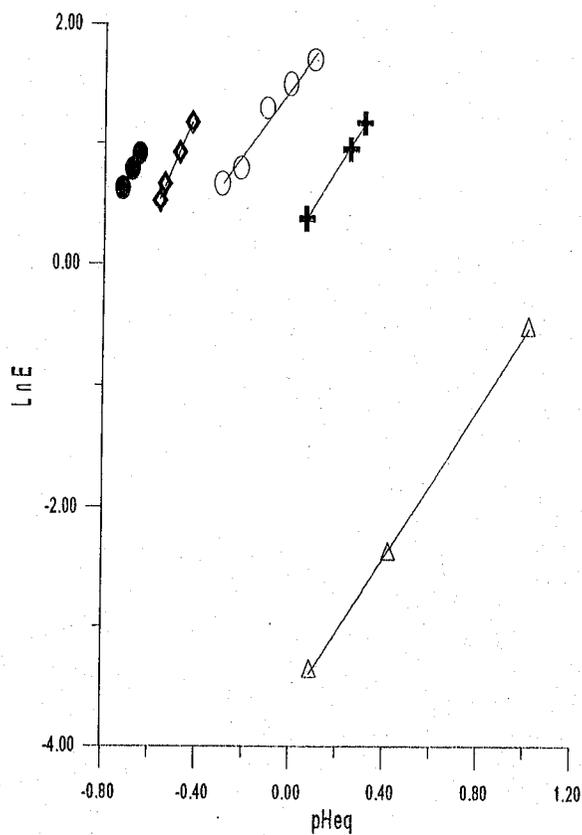
Fig -106-: Evolution du coefficient d'extraction en fonction de la force ionique



courbe mixte de l'extraction du cuivre/AADP

- ◆ Sans ajout de CH₃COONa
- ◇ Ajout de 1.47g de CH₃COONa
- ⊕ Ajout de 0.738g de CH₃COONa
- Ajout de 0.08g de CH₃COONa
- Ajout de 0.01g de CH₃COONa

Fig -107- : Evolution du rendement d'extraction avec l'ajout d'acétate de sodium



LnE=f(pHeq) de l'effet de l'ajout d'acétate de sodium

- Sans ajout LnE=4,1pHeq+3,6
- ◇ Ajout de 1,47g LnE =4,8pHeq +3,2
- Ajout de 0,738g LnE =2,8pHeq -1,5
- ⊕ Ajout de 0,08g LnE =3,25pHeq +0,2
- △ Ajout de 0,01g LnE =3,1pHeq -3,6

Fig -108-: Evolution du coefficient d'extraction avec l'ajout d'acétate de sodium

L'analyse de la figure (107), montre que l'extraction du cuivre est améliorée quelle que soit la quantité d'acétate de sodium ajoutée. La meilleure extraction est obtenue au faible ajout.

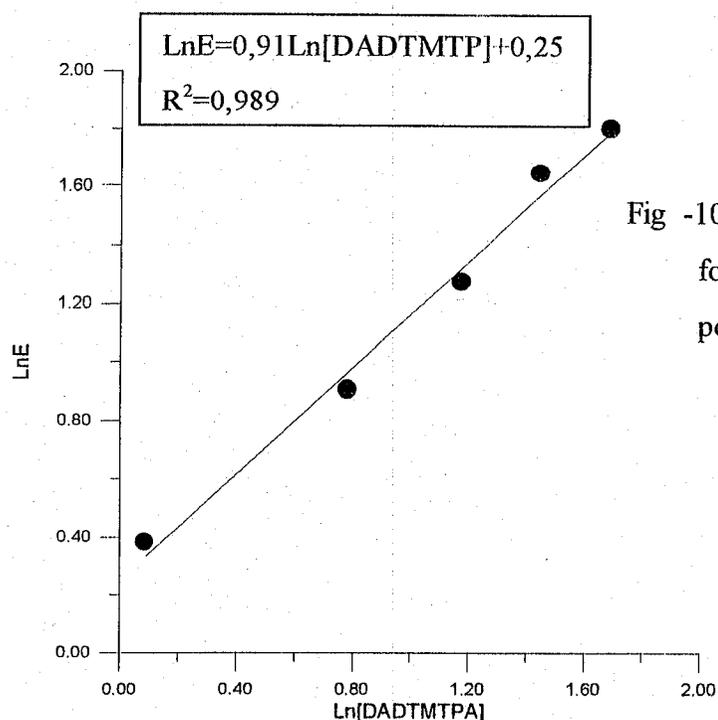
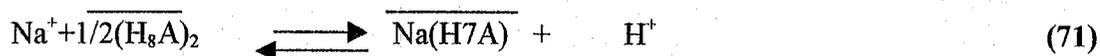


Fig -109- : Evolution du coefficient d'extraction en fonction de la concentration de l'extractant pour l'ajout de 0,01g d'acétate de sodium

Les pentes sont respectivement 0,91(proche de 1) et 3,1 pour l'extractant et le pH.

Ce qui nous conduit aux équations suivantes :



La réaction globale est

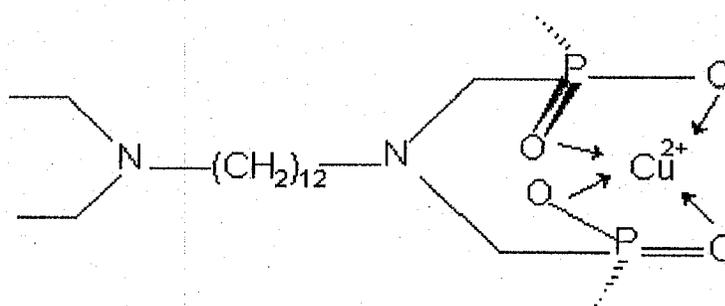
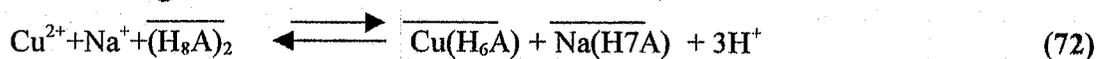


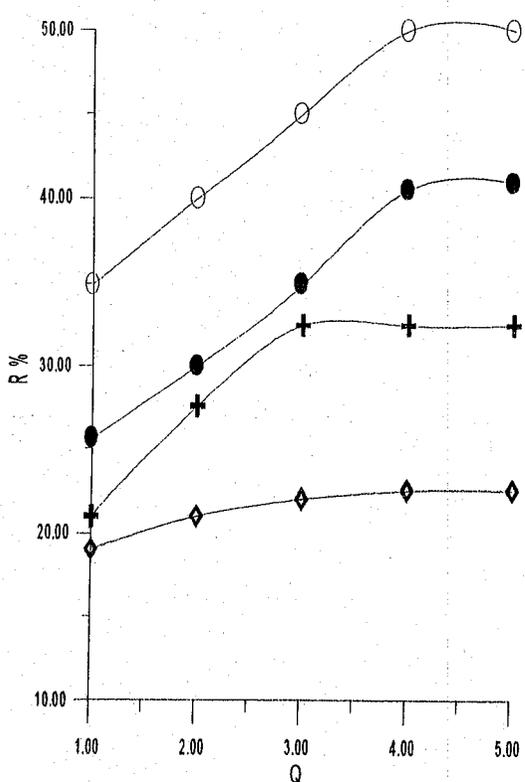
Fig -110- : Structure du complexe $\overline{\text{Cu}(\text{H}_6\text{A})}$

L'addition de l'acétate de sodium améliore les rendements d'extraction pour le cuivre quelle que soit la quantité ajoutée. Le rendement passe de 34% (sans ajout) à 70% (ajout de

, 0,01g). Par contre, les différents ajouts du sel diminue le rendement passant de 27% (sans ajout) à 18%(ajout de 0,01g).

La structure du complexe du zinc par le DADTMTPA est de la forme $Zn.(H_6AH_8A)]_2$ différente de celle du cuivre qui est $Cu(H_6A)$.

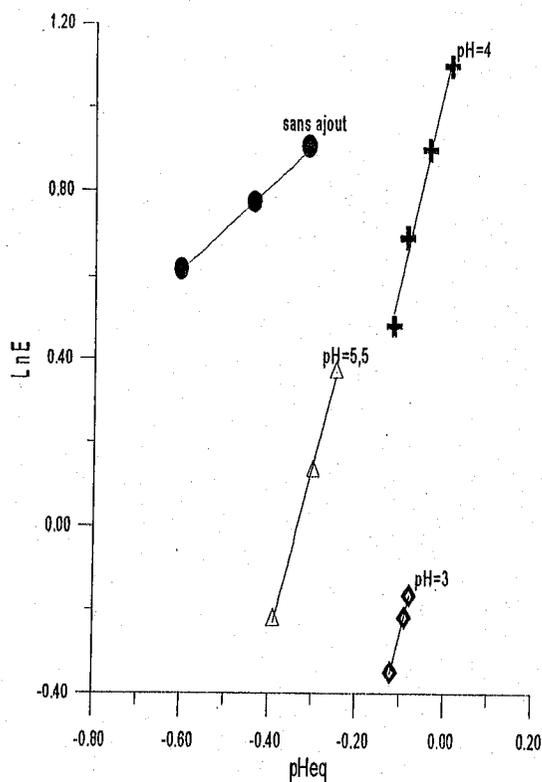
B.II.2.3.3.Effet de l'ajout d'acide acétique



Courbe mixte R%=f(Q) de l'effet de l'ajout de l'acide acétique

- Sans ajout
- ◆ Ajout de l'acide acétique à pH=3
- Ajout de l'acide acétique à pH=4
- ⊕ Ajout de l'acide acétique à pH=5,5

Fig.-111-: Evolution du rendement d'extraction en fonction de l'ajout de l'acide acétique



LnE=f(pHeq) de l'effet de l'ajout de l'acide acétique

- sans ajout $LnE=0,87pHeq + 1,2$
- ◆ Ajout de l'acide acétique à pH=3 $LnE=4,5pHeq + 0,2$
- ⊕ Ajout de l'acide acétique à pH=4 $LnE=4,8pHeq + 1$
- △ Ajout de l'acide acétique à pH=5,5 $LnE=4,2pHeq + 1,4$

Fig -112-: Evolution du coefficient d'extraction en fonction de l'ajout de l'acide acétique

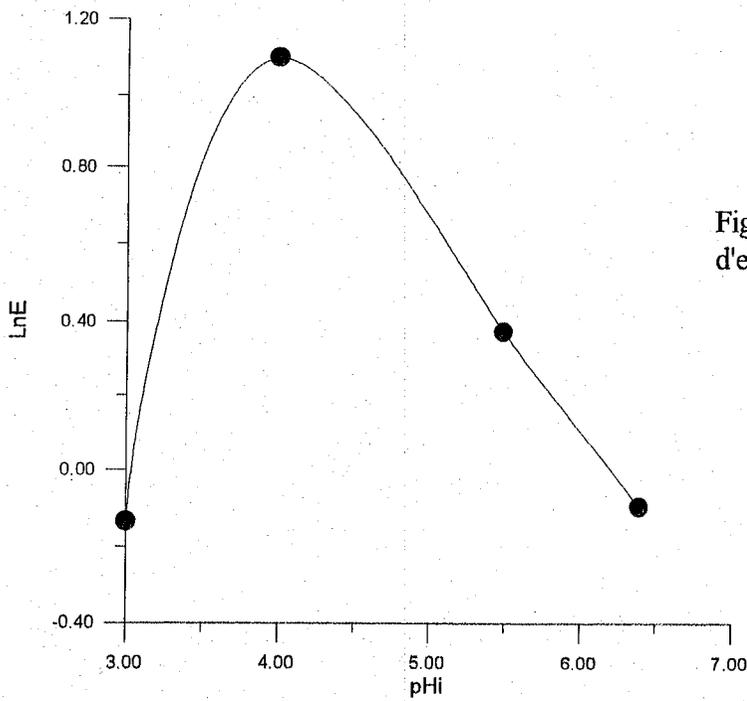


Fig -113- : Evolution du coefficient d'extraction en fonction du pH initial

Nous remarquons dans la figure (113) qu'à pH=4, l'extraction est de loin meilleure. La figure (83) montre que l'addition d'acide acétique à pH=4 améliore l'extraction du cuivre, par contre à des pH 3 et 5,5 l'extraction est diminuée.

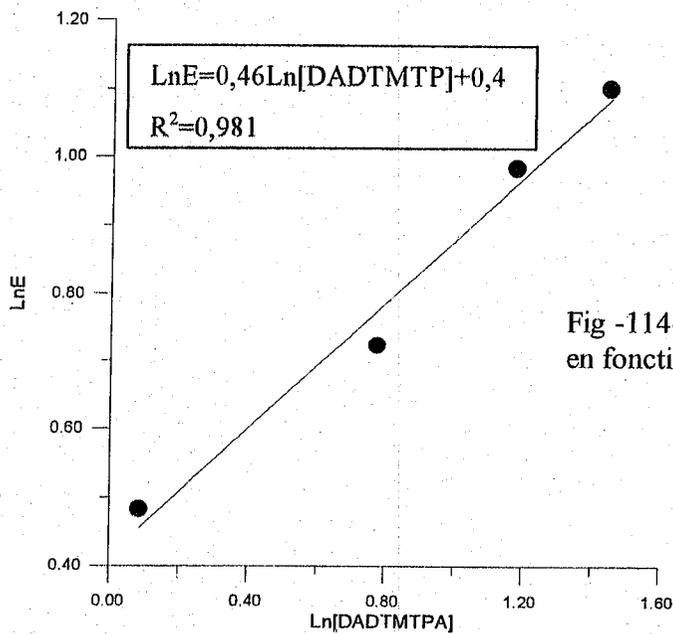


Fig -114-: Evolution du coefficient d'extraction en fonction de la concentration de l'extractant

Les pentes sont respectivement égales à 0,46 (proche de 0,5) pour l'extractant et 4,6 (proche de 5) pour le pH. L'équation est comme suit

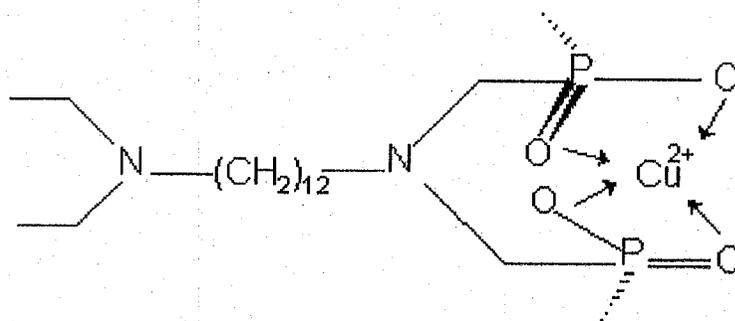
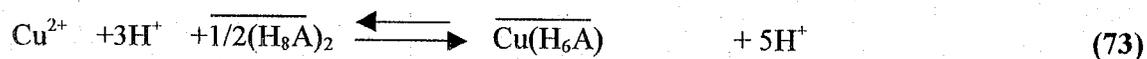
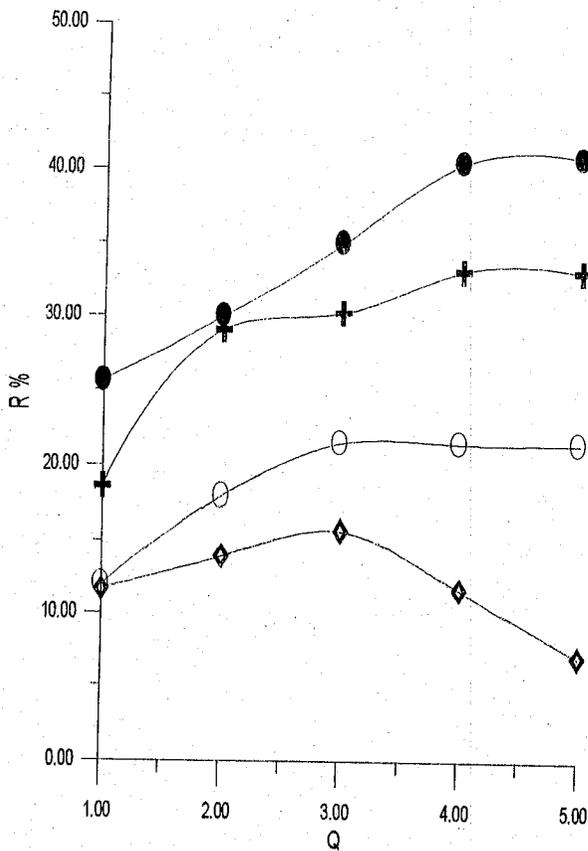


Fig -115- : structure du complexe $\overline{\text{Cu}(\text{H}_6\text{A})}$

Les protons de l'acide acétique concourent avec le cuivre au cours de l'extraction

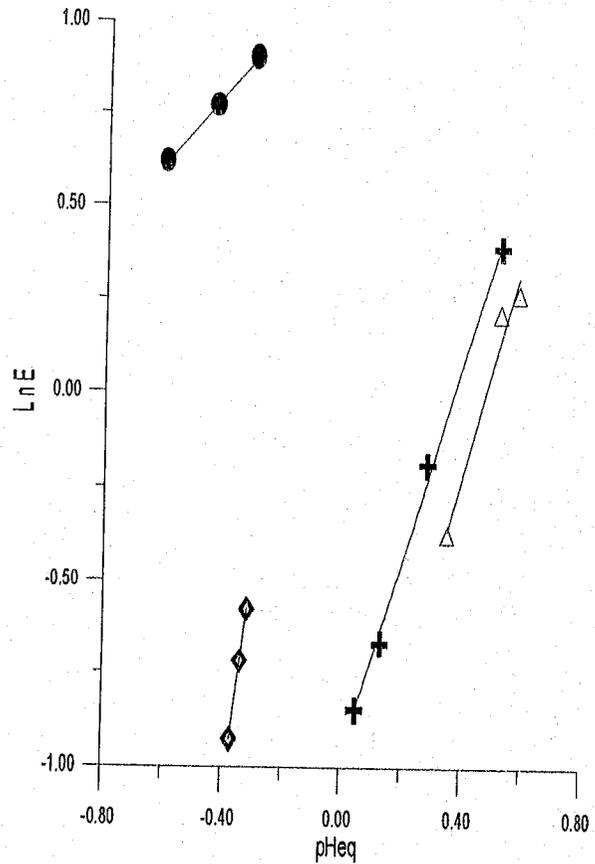
L'effet de l'ajout de l'acide acétique est positif pour le zinc et le cuivre. Le rendement d'extraction pour le zinc passe de 27% (sans ajout) à 29% (ajout à pH=5,5)

B.II.2.3.4. Effet de l'acide chlorhydrique



Courbe R%=f(Q) de l'effet de l'ajout de l'acide chlorhydrique

- Sans ajout
- ◆ Ajout de l'acide chlorhydrique à pH=3
- Ajout de l'acide chlorhydrique à pH=4
- + Ajout de l'acide chlorhydrique à pH=5,5



LnE=f(pHeq) de l'effet de l'ajout de l'acide chlorhydrique

- Sans ajout LnE= 0,97pHeq+1,2
- ◆ Ajout de l'acide chlorhydrique à pH=4 LnE=7 pHeq+1,7
- + Ajout de l'acide chlorhydrique à pH=5 LnE=2,7 pHeq-1
- △ Ajout de l'acide chlorhydrique à pH=5,5 LnE=2,9 pHeq1,4

Fig -116- : Evolution du rendement en fonction de l'ajout de l'acide chlorhydrique

Fig -117- : Evolution du coefficient d'extraction en fonction de l'ajout de l'acide chlorhydrique

L'ajout de HCl, au vu de la figure (116), permet d'affirmer:

- Quel que soit le pH, l'extraction est diminuée

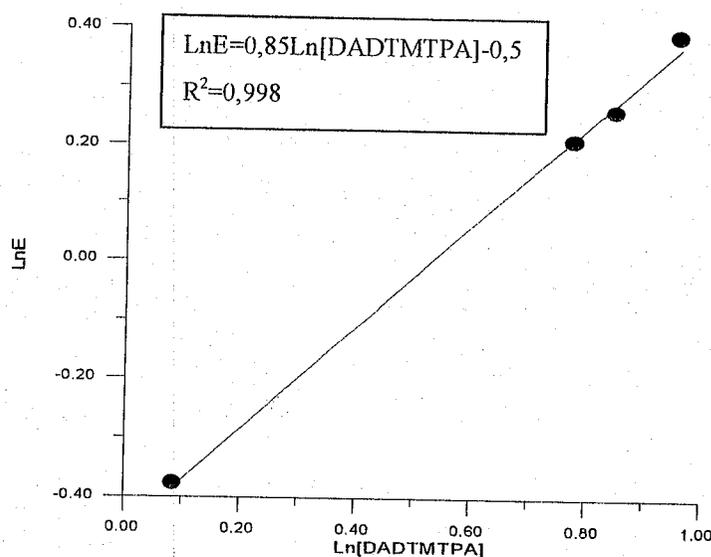
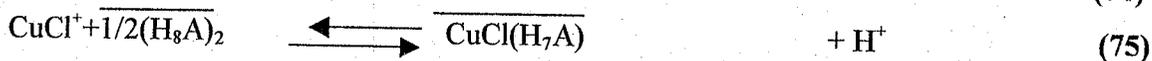
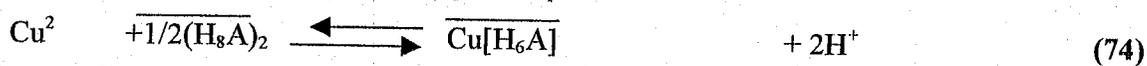


Fig -118- : Evolution du coefficient d'extraction en fonction de la concentration de l'extractant à pH=5,5

Les pentes sont de 0,85 (proche de 1) pour le coefficient stœchiométrique de l'extractant et de 2,9 (proche de 3) pour le pH.



La réaction globale est:

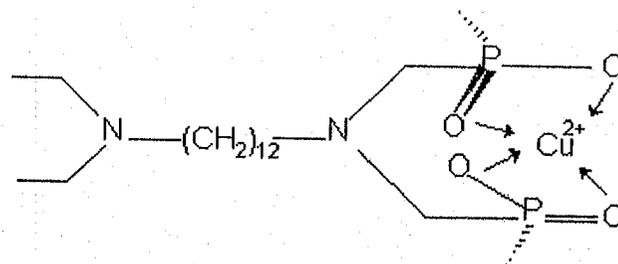
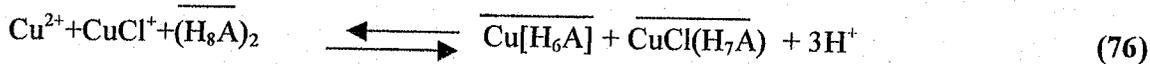
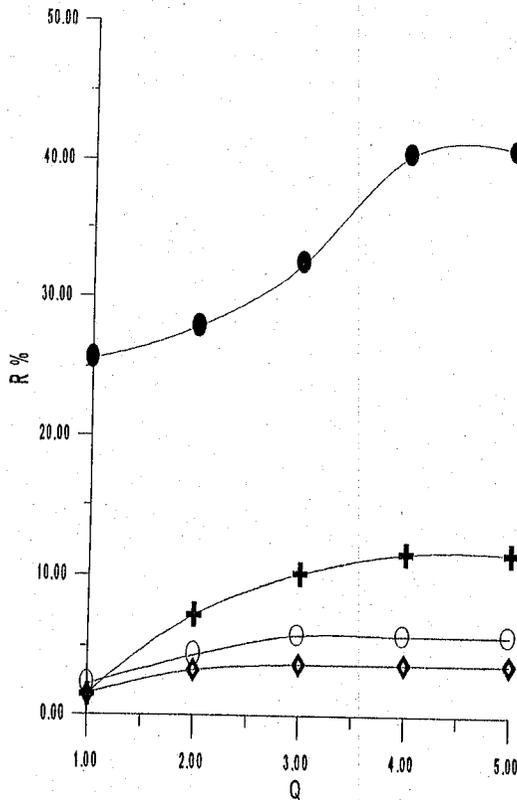


Fig -119- : structure du complexe $\overline{\text{Cu}[\text{H}_6\text{A}]}$

L'ajout de HCl à pH=5,5 défavorise l'extraction du zinc en faisant passer le rendement de 27% (sans ajout) tandis que pour le cuivre, il est sans influence.

La structure du complexe du zinc avec le DADTMTPA est $Zn [(H_6A)(H_8A)]$ différente de celle du cuivre qui est de la forme $Cu[H_6A]$

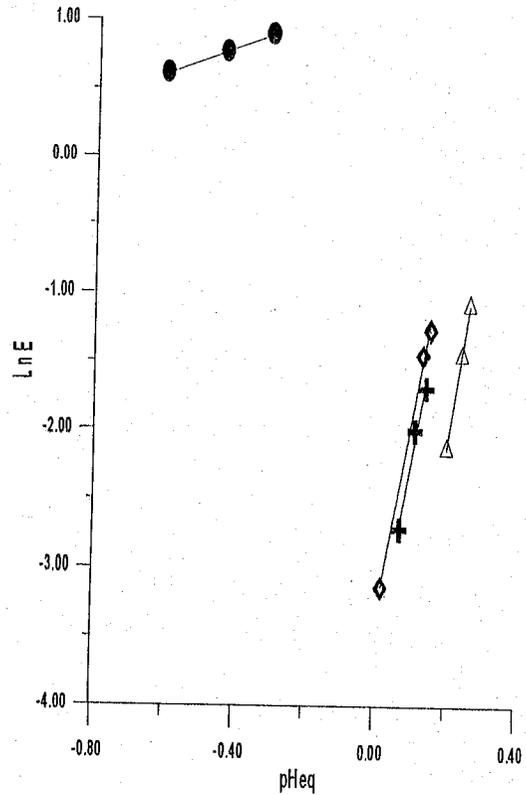
B.II.2.3.5. Influence de l'ajout de l'acide sulfurique:



Courbe mixte $R\%=f(Q)$ de l'effet de l'ajout de l'acide sulfurique

- Sans ajout
- ◇ Ajout de l'acide sulfurique à pH=3
- Ajout de l'acide sulfurique à pH=4
- ⊕ Ajout de l'acide sulfurique à pH=5,5

Fig -120-: Evolution du rendement de l'extraction en fonction de l'ajout de l'acide sulfurique à différents pH



$LnE=f(pHeq)$ de l'effet de l'ajout de l'acide sulfurique

- sans ajout $LnE = pHeq$
- ◇ Ajout de l'acide sulfurique à pH=3 $LnE = pHeq$
- ⊕ Ajout de l'acide sulfurique à pH=4 $LnE = pHeq$
- △ Ajout de l'acide sulfurique à pH=5,5 $LnE = pHeq$

Fig -121- : Evolution du coefficient d'extraction en fonction de l'ajout de l'acide sulfurique à différent pH

L'ajout de H_2SO_4 , au vu de la figure (120), permet d'affirmer:

- quelque soit le pH, l'extraction est diminuée

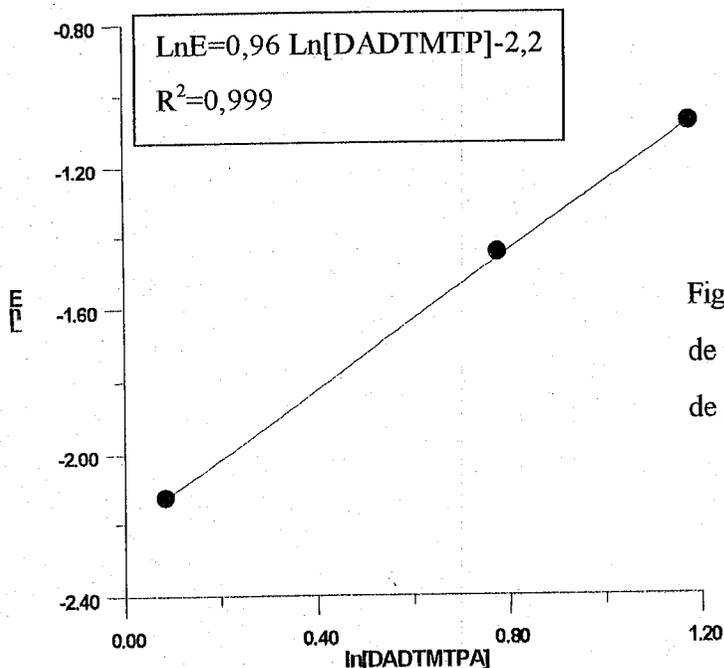
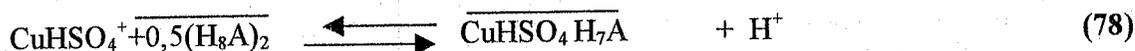


Fig -122-: Evolution de l'extraction en fonction de la concentration de l'extractant avec ajout de l'acide sulfurique à pH=5,5

Les pentes sont de 0,96 (proche de 1) pour le coefficient stoechiométrique de l'extractant et de 3,1 (proche de 3) pour le pH.



La réaction globale est:

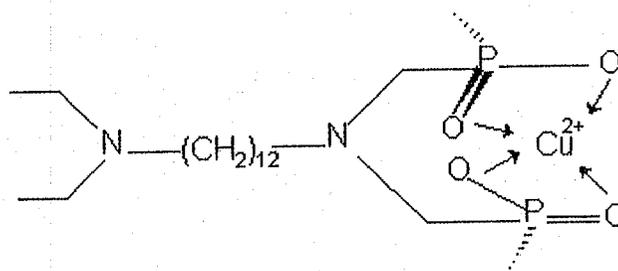
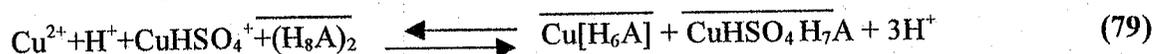


Fig -123- : Structure du complexe $\overline{\text{Cu}[\text{H}_6\text{A}]}$

L'addition de l'acide sulfurique à pH=5,5 augmente légèrement le rendement d'extraction du zinc passant de 27%(sans ajout) à 30% (ajout de H₂SO₄) par contre le diminue sensiblement en le faisant passer de 34% (sans ajout) à 12% (avec ajout)

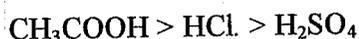
L'influence des différents ajouts sur le rendement d'extraction du cuivre par les deux extractants, dans les conditions $[Cu^{2+}] = 2 \times 10^{-3} \text{ M}$, $V_{aq}/V_{org} = 3$, est dressée dans le tableau suivant :

Tableau n°19 : Tableau récapitulatif des rendements d'extraction en fonction des différents ajouts pour les deux extractants

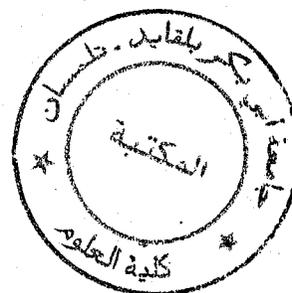
Type de milieu	DHDP	DADTMTP
Sans ajout	38% (pH=6,33)	34%(pH=6,33)
CH ₃ COONa	80% (0,01g)	70% (0,01g)
CH ₃ COOH	78% (pH=5,5)	50% (pH=5,5)
HCl	62% (pH=5,5)	33% (pH=4)
H ₂ SO ₄	56% (pH=5,5)	12% (pH=5,5)

De l'influence des quatre ajouts, on peut conclure que l'acétate de sodium est seul à favoriser l'augmentation du rendement d'extraction quelle que soit la quantité. Le meilleur rendement est obtenu avec CH₃COONa, mais seulement pour l'ajout de 0,01g.

Dans l'ordre du meilleur rendement pour les acides et à pH =5.5 :



En vu des résultats présentés au-dessus, le DHDP apparaît être meilleur extractant que le DADTMTP.



B.III. Extraction du manganèse

B.III.1. Extraction de Mn(II) par le D.H.D.P

B.III.1.1. Effet de solvant

L'heptane dans le cas des esters phosphoniques a été le plus souvent utilisé dans l'extraction liquide-liquide. Aussi, les différents tests de solubilité effectués, nous ont permis de constater que l'heptane solubilise notre acide sans présenter de trouble ou d'émulsion. Les effets de ce solvant sur l'acidité de la phase aqueuse après extraction ($V_{aq}/V_{org}=3$; $C_{aq} = 0,2 \times 10^{-2}$ M) montrent une variation faible de pH avant et après extraction (tableau 20).

Tableau-20 : Effet de solvant

Solvant	Heptane	CHCl ₃
Moment dipolaire(D)	0	1,01
Δ PH	0,39	0,74

Notre choix a été porté sur l'heptane de moment dipolaire=0 et Δ PH=0,39 inférieurs à ceux du chloroforme.

B.III.1.2 : Doage volumétrique.

B.III.1.2.1 : Courbe d'étalonnage

La courbe d'étalonnage obtenue (figure 124) effectuée sous les conditions citées dans la partie expérimentale est une droite dans le domaine des concentrations en manganèse qui sera utilisé dans nos extractions.

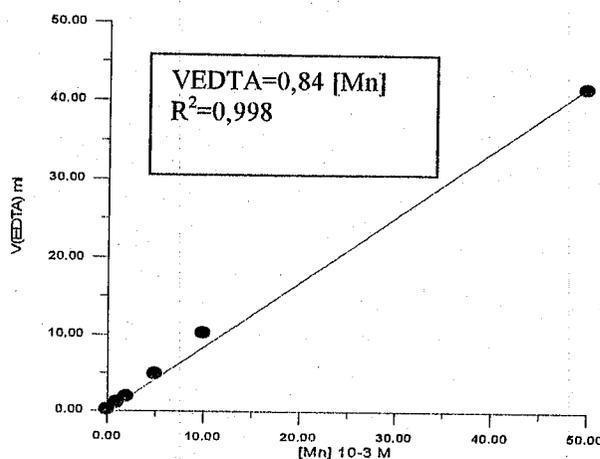


Figure 124 : courbe d'étalonnage

B.III.1.2 : Etude cinétique.

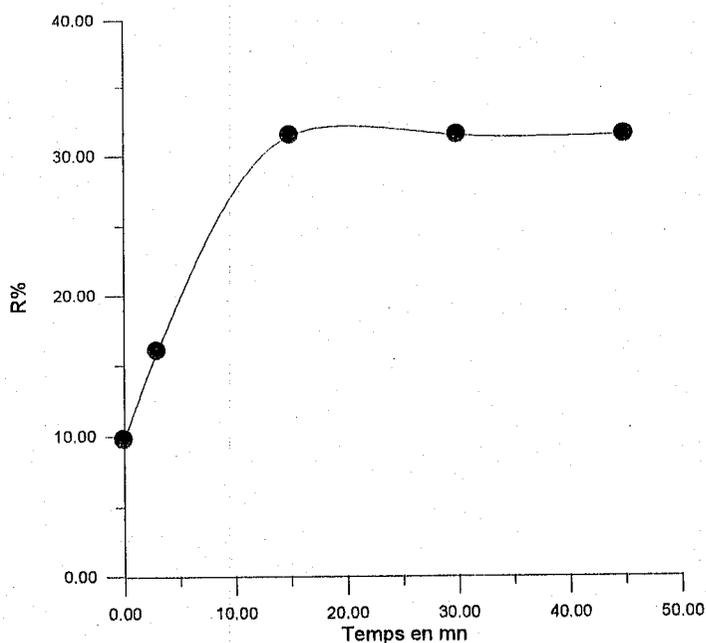


Fig -125 - : Cinétique d'extraction, $V_{aq} / V_{org} = 3$, $T=20-25^{\circ}C$.
 Phase organique: [D.H.D.P]: $3,17 \times 10^{-3}$ M.
 Phase aqueuse: [Mn^{2+}]: 2×10^{-3} M.
 Rapport molaire Q est pris égal à 1

Le temps d'agitation est pris égal à 20 minutes

B.III.1.3 : Etude de l'extraction en fonction de la concentration de l'extractant

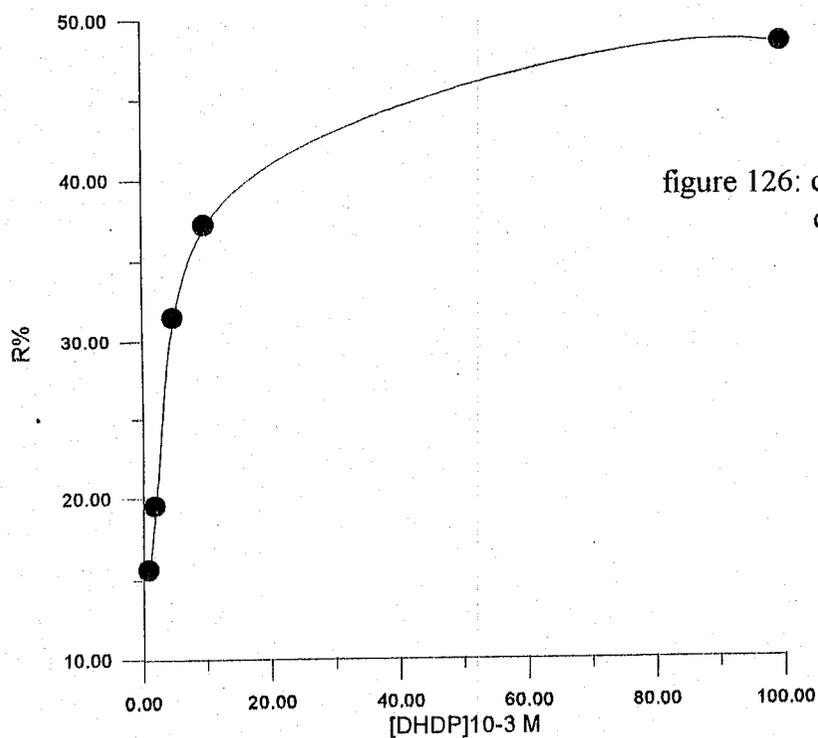


figure 126: courbe de l'effet de la concentration de l'extractant

Les concentrations en extractant sont prises de 1×10^{-5} M jusqu'à 10×10^{-3} M, avec $[Mn^{2+}] = 2 \times 10^{-3}$ M, $V_{aq}/V_{org}=3$ et $T \approx 20^\circ C$.

Au vu des résultats obtenus représentés sur la figure (126), on remarque que le rendement pour une extraction à un cycle est important (45%), valeur à laquelle l'augmentation de la concentration en extractant au-delà de $10 \cdot 10^{-3}$ g/l n'influe plus

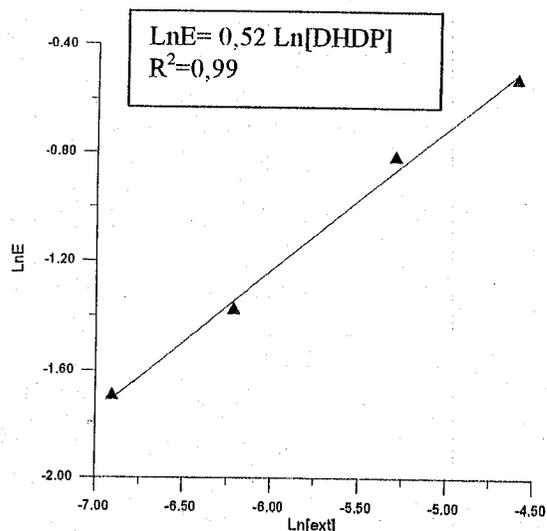


Fig -127-: Evolution de ln E en fonction de ln[(DHDP)₂]
Phase aqueuse: $[Mn^{2+}] = 2 \times 10^{-3}$ M,
 $V_{aq} / V_{org} = 3$, $T = 20^\circ C$

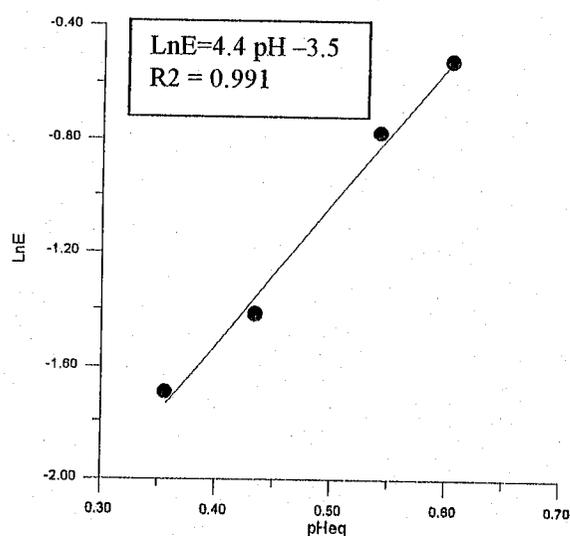
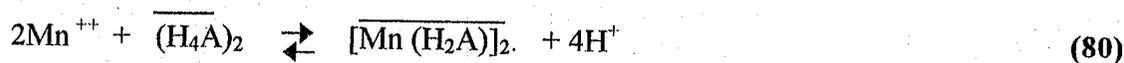


Fig-128-:Influence du pH sur l'extraction du Manganèse.
Phase aqueuse: $[Mn^{2+}] = 2 \times 10^{-3}$ M
 $V_{aq} / V_{org} = 3$, $T = 20^\circ C$

Les coefficients stœchiométriques de l'équation d'équilibre de l'extraction du Mn(II) par le DHDP en milieu neutre sont déduites des pentes de droites (figures 127 et 128)

L'équilibre s'écrit :



Il s'est avéré que l'étude de l'extraction lors des différents ajouts est incorrect, vu la nécessité d'une méthode plus adéquate (spectroscopie par absorption atomique.

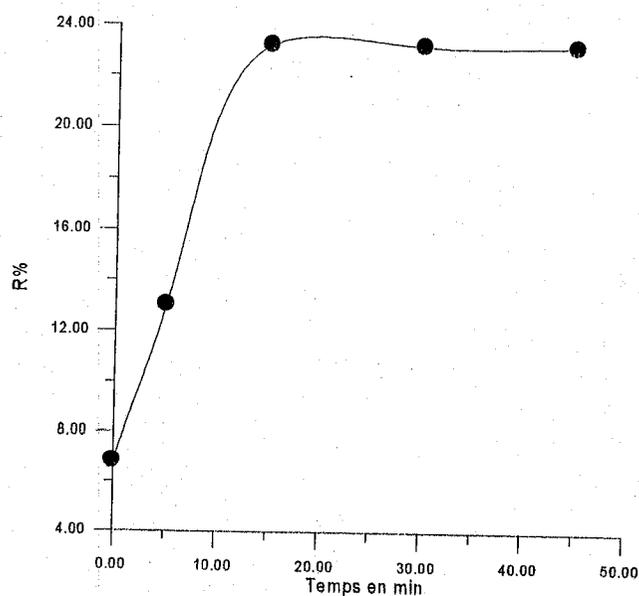
B.III.2 Extraction de Mn(II) par le D.D.T.M.T.P**B.III.2.1 Dosage volumétrique.****B.III.2.2 étude cinétique.**

Fig -129- : Cinétique d'extraction, $V_{aq} / V_{org} = 3$, $T=20-25^{\circ}C$.
Phase organique: [DADTMTP]: $1,89 \times 10^{-3}$ M.
Phase aqueuse: [Mn^{2+}]: 2×10^{-3} M.
Rapport molaire Q est pris égal à 1

Le temps d'agitation est pris égal à 20 minutes

B.III.2.3. Résultats d'extraction

B.III.2.3.1 étude de l'extraction en fonction de la concentration de l'extractant

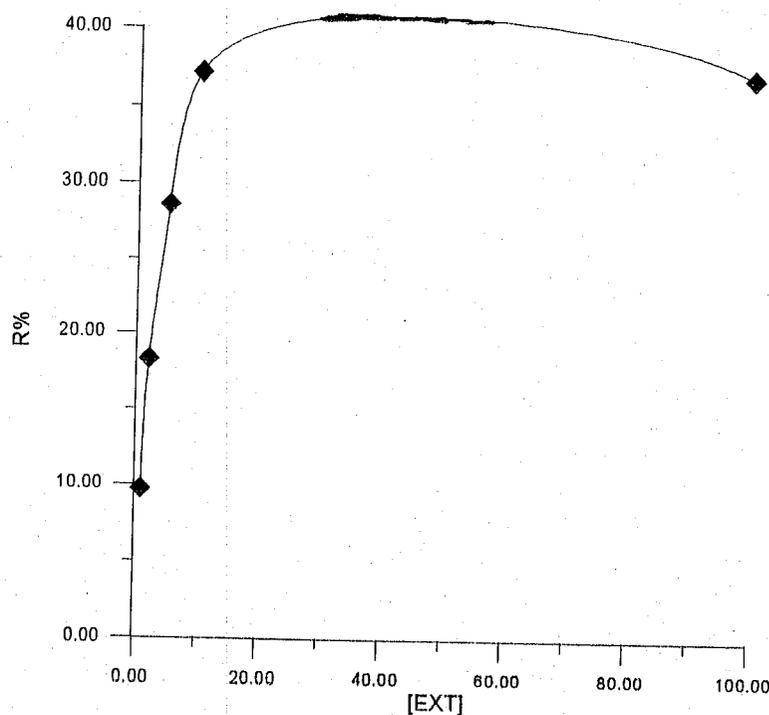


Figure 130 : Courbe de l'effet de la concentration de l'extractant

Les concentrations en extractant sont prises de 1×10^{-5} M jusqu'à 10×10^{-3} M, avec $[\text{Mn}^{2+}] = 2 \times 10^{-3}$ M, $V_{\text{aq}}/V_{\text{org}}=3$ et $T \approx 20^\circ\text{C}$.

Au vu des résultats obtenus représentés sur la figure (130), on remarque que le rendement pour une extraction à un cycle est important (40%), valeur à laquelle l'augmentation de la concentration en extractant au-delà de $10 \cdot 10^{-3}$ g/l n'influe plus

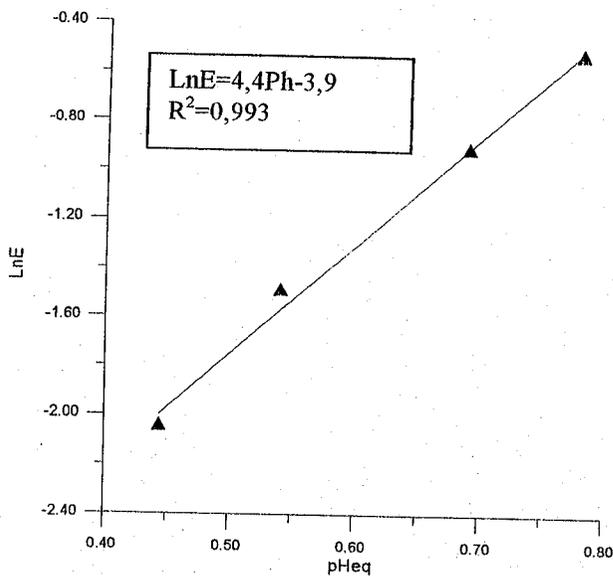
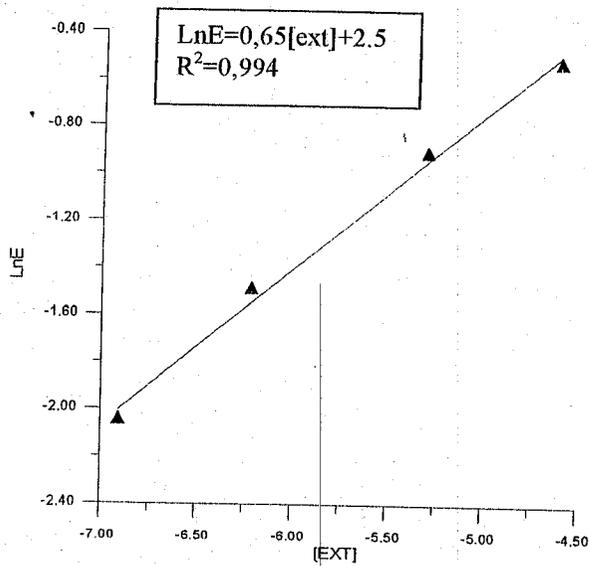
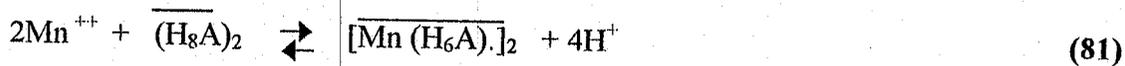


Fig-131 Evolution de $\ln E$ en fonction de $\ln[(\text{DHDP})_2]$
Phase aqueuse: $[\text{Mn}^{2+}] = 2 \times 10^{-3} \text{ M}$,
 $V_{\text{aq}} / V_{\text{org}} = 3$, $T = 20^\circ \text{C}$

Fig-132 Influence du pH sur l'extraction du Manganèse.
Phase aqueuse: $[\text{Mn}^{2+}] = 2 \times 10^{-3} \text{ M}$
 $V_{\text{aq}} / V_{\text{org}} = 3$, $T = 20^\circ \text{C}$

Les coefficients stœchiométriques de l'équation d'équilibre de l'extraction du Mn(II) par le DADTMTP en milieu neutre sont déduites des pentes de droites (figures 131 et 132).

L'équilibre s'écrit :



Il s'est avéré que l'étude de l'extraction lors des différents ajouts est incorrect, vu la nécessité d'une méthode plus adéquate (spectroscopie par absorption atomique).

CONCLUSION

CONCLUSIONS

Nous avons consacré ce présent travail à la synthèse d'extractants et à l'application de deux d'entre eux à l'extraction liquide-liquide des acétates de zinc(II), de cuivre(II) et de manganèse(II). Les principales conclusions sont :

Première étape: synthèses et caractérisations

I. Acide diphosphonique « DHDP »

- 1- la réaction de synthèse des acides phosphoniques procède par substitution au moyen de PCl_3 selon le mécanisme d'Arbuzov décrit dans la partie théorique.
- 2- l'acide diphosphonique " DHDP" se présente sous forme solide de couleur jaunâtre.
- 3- la courbe pH-métrique du DHDP présente deux paliers de pK_a 2,6 et 6.
- 4- la ^{31}P RMN indique la valeur du pic correspondant 20.0 ppm qui est celle du phosphore du DHDP.
- 5- la ^1H RMN montre dans un domaine de 0-10 ppm différents déplacements de CH_2 et CH_3
- 6- FTIR confirme la présence de la bande caractéristique : $\text{P}=\text{O}$ ($1200\text{-}1210\text{ cm}^{-1}$)
- 7- L'UV du DHDP montre un pic dans l'ultraviolet d'une forte absorbance : à 232 et 272 nm
- 8- Les déplacements de $\nu_{\text{P}=\text{O}}$ de 1700 cm^{-1} indique la présence de liaison hydrogène intramoléculaire $\text{P}=\text{O} \cdots \text{H}$

II- Acides aminophosphoniques

Nous avons effectué la synthèse d'acides aminophosphoniques chiraux dérivés d'acides aminés susceptibles d'être utilisés pour la préparation de catalyseurs énantiosélectifs.

- 1- Par la même synthèse nous avons synthétisé à partir d'alkyldiamines des acides aminophosphoniques.
- 2- Dans le but d'augmenter l'hydrophilie de nos acides aminoalkylphosphoniques à longue chaîne carbonée, les polyétheralkyldiamines ont fait l'objet d'une étude similaire à la précédente.
- 3- Nous avons effectués nos synthèses par deux méthodes, à savoir le chauffage classique et l'activation par irradiation aux micro-ondes, afin de diminuer le temps de réaction.

La synthèse du DTMTMP une variation de la réaction de Mannich, développée par Moedritzer et Irani, dans laquelle une amine réagit en présence de formaldéhyde avec l'acide phosphoreux en milieu fortement acide.

Le DADTMP a fait l'objet d'un test d'extraction sur le cuivre, le zinc et le manganèse. Il est sous la forme d'un solide blanc, sa température de fusion se situe entre 180-190 °C.

- Sa courbe pH-métrique montre quatre paliers correspondants aux pKa égaux à 1.79, 2.3, 3 et 5.1.
- La ^{31}P RMN indique que le pic correspondant à 5.74 ppm est celui du phosphore.
- La ^1H RMN montre dans un domaine de 0-10 ppm les différents déplacements de CH_2
- FTIR confirme la présence des bandes caractéristiques du $\text{P}=\text{O}$ (1180), N-C (1446cm^{-1}) et P-OH ($2380-2100\text{cm}^{-1}$)
- L'UV du DADTMTP montre un pic dans l'ultraviolet (239-284-358) et deux pics dans le visible (521 -559 nm)
- Les déplacements de $\nu_{\text{P}=\text{O}}$ de 1280 à 1180 cm^{-1} indique la présence de liaison hydrogène intramoléculaire $\text{P}=\text{O} \cdots \text{H}$ et $\text{H} \cdots \text{N}-\text{P}$

Deuxième étape : Extraction liquide-liquide

I- Extraction du Zn (II)

Le meilleur rendement d'extraction est obtenu après ajout de l'acide sulfurique à $\text{pH}=5,5$

Pour les deux extractants le DHDP s'avère être le meilleur extractant dans les conditions suivantes: $Q=4$, $V_{\text{aq}}/V_{\text{org}} = 3$, $T= 20^\circ\text{C}$

II- Extraction du Cuivre(II)

Le meilleur rendement est obtenu après ajout de 0,01g d'acétate de sodium

Pour les deux ligands utilisés dans ce travail, le DHDP est meilleur extractant que le DADTMTP.

Extraction du Manganèse (II)

L'extraction du manganèse n'est pu être faite qu'en milieu neutre, une méthode plus adéquate est préconisée (spectroscopie d'absorption atomique.

En milieu neutre, le rendement d'extraction avec DHDP est de 45% alors qu'il est de 40%.avec le ligand DADTMTP.

BIBLIOGRAPHIE

Bibliographie

- [1] F.J.Hurst, W.D.Arnold et Allen D.Ryon, Chemical Engineering, pp127-134 Jan. 3, 1977.
- [2] T. Largman et S. Sifniades, U.S Patent, N°4, 402, 917, Sep6, 1983.
- [3] J.C.Judd et D.D.Harbuck, Department of interior, Bureau of Mines, pp1641-1653, 1991.
- [4] W.D. Arnold, D.R.McKamey et C.F.Base, Ind.Ing. Chem. Process Des. Dev., pp.301-308, 21, 1982.
- [5] D.A.Luke, A.Magdis, S.L.Paris, R.E. Worthington, U.S. Patent, 4,325,918, pr.20, 1982.
- [6] J.-M. Lehn, « La chimie supramoléculaire, concepts et perspectives », DeBoeck Université, 1997.
- [7] Pesticide Handbook.
- [8] R. Engel ; Synthesis of Carbon-Phosphorus Bonds, CRC Press, Fla. ; 1987.
- [9] J. Balzarini, Z. Hao, P. Herdewijin, D. G. Johns et E. De Clerq ; *Proc. Nat. Acad. Sci. USA.* ; 1991, 88, 1499.
- [10] L. Rodehuser, P.R. Rubini, K. Bokolo, N. Laakel et J.J. Delpuech, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 1992, 10(4), 559-577.
- [11] A. Azzouz, M.A. DIDI et al. ; " Physico-chimie des extractants organophosphorés", Editions Gamma (Iasy-Roumanie), ISBN 973-979 ; 1998.
- [12] Claro I. Saint-Diaz et al. ; *New J. Chem.*, 1996, 20, 1195-1211.
- [13] L.D.Quin, *Top.Phosphorus Chem.*4,23(1967)
- [14] R.L.Hildebrand et al, *Top.Phosphorus Chem.* 11,297(1983)
- [15] M. Horigushiet al, *Nature(London)*,184,901(1959)
- [16] M. Horigushiet al, *agric.Biol.Chem,Biophys.Acta*,26,721(1962)
- [17] J.D.Smith et al, *Biochim, Biophys.Acta*,528,380(1978)
- [18] S.W. AnnieBrighet al. School of appliedchemistry, universityof North London,N78D8, UK(1996)
- [19] A.M.Cook, C.G.Daughton et al,133,855(1978)
- [20] S.Budavari(Ed), *Merk Index*, 11th.,Merk, Rahway,NJ,1989,p.1514
- [21] A.G.McCay,R.M.Floyd et al, *Aust.J.Exr.Agric.*, 32,127(1992)
- [22] S.Budavari(Ed), *Merk Index*, 11th.,Merk, Rahway,NJ,1989,p.666
- [23] B.Oeberg, *pharmacol. Ther.*, 40,213(1989)
- [24] K.Shiraki, T.Okuna et al, *Antiviral Res.*,12,311(1989)
- [25] K.S.Ehrlich,M.A.Jackson et al, *Ann.Int.Med.*, 110,710(1989)
- [26] M.A.Jackson, J.J.O'Donnell et al. *Antimicrob.Agents chemother.*, 33,736(1989)
- [27] N.V.Thakur. Uranium and rare earths extraction Division. Bhabha atomique research centre. Trombay, Bombay 400085. India Nov8, 1992
- [28] Ignacio Sainz.Diaz. Instituto de estructura de la Materia (CSCI) C/Serano 123,28006 Madrid. Spain. 18 october 1995
- [29] S.Tognella and al, *PCT Int. Appl.*, W09218512, 1992, *Chem.Abstr*, 118, 102246(1993)
- [30] S.Budavari(Ed), *Merk Index*, 11th.,Merk, Rahway,NJ,1989,p.8128

- [31] Didier Villemin et Fredesid Tribaud. ISMRA .6 Boulevard Marechal Juin,
F.14050 Caen. France 17/11/2000
- [32] G.M.Kosolapoff, "organophosphorus compound" John Willey et sons, Inc., NY.,
1150 chap7
- [33] L.D.Freedman and G.O.Doak, Chem. Rew.,57,479(1957)
- [34] D. Abenhaim, A. Sanchez, Heterocycles. 38. 793 . 1994.
- [35] Gasgnir, Jacquault p. J. Alloys and compounds, 198, 73. 1993.
- [36] Gedyer, Smith.F Tetrahedrom lett, 27, 279. 1986.
- [37] Andry Loupy Fondamental 62-66 Université Paris-sud.
- [38] G. Bram, D. Villemin . chem 12; 320-325
- [39] S. Caddick Tetrahedron Vol. 51, N°. 38. pp. 10432-10432. 1995.
- [40] Rapport d'activité. Laboratoire des réactions sélectives de l'institut de chimie
moléculaire d'orsay Université Paris-sud 1985-1988.
- [41] J. Barry, G. Bram et A. Petit, 1985, 23, 875.
- [42] S. Caddick Vol. 51, N°38, pp. 10403-10432, 1995.
- [43] L.T. Biegler, "Chemical process simulation", Chem. Eng. Progr., (Oct/ 1989).
- [44] D. Villemin B. Labiad and Y. Ouhilal, Chem. Ind. London, 1989, 607.
- [45] G. Bram, A. Loupy and A. Petit Chem. Ind. London, in press.
- [46] D. Villemin, J. Chem. Soc., Chem. Comm., 1985, 870.
- [47] Takeko Matsumura-Inoue, Masahiro Tanabe. Chmistry letters, pp. 2443-2446 1994.
- [48] A. Loupy, G. Bram et J. Sansoulet, New J. Chem. 16, 233 (1992).
- [49] L. Bilali, M. Ben chanaa. 1ere Conférence maghrébine de génie des procédés
- [50] Vade-Mecum du technicien, Raymond Pannetier (zinc)
- [51] L.Dommange, J.Flahaud. Précis de chimie générale et minérale. Tome 2. Zn., p 494
- [52] R.B. Heslop et Robinson. Chimie inorganique. Zn.,p789
- [53] L.Dommange et J. Flahaut. Echelle arbitraire de dureté. Chimie générale et
minérale.p.156
- [54] C. Lion and al, SOC.Chim. Belges, 104,515, (1995)
- [55] L.Dommange, J.Flahaud. Précis de chimie générale et minérale. Tome 2. Cu., p 471
- [56] Vade-Mecum du technicien, Raymond Pannetier (cuivre)
- [57] Rénne Prunet, Dominique Bourdin et Danielle PrévotEAU, Structure de la matière
(Chimie inorganique), Sciences et technologies de laboratoire, edition (1996).
- [58] M. BERNARD, Cimie minérale, paris
- [59] C.S.G.Phillips, R.J.P.Williams, V.Hérault, Chimie minérale, Tome II ,métaux, Paris (1971)
- [60] J.D.Lee, Précis de chimie minérale.
- [61] M.H.Depledje, Comp. Biochim. Physiol.Vol.87C,n°1, pp15-19, (1987).
- [62] R.B. Heslop et Robinson. Chimie inorganique. Cu.,p773
- [63]Vade-Mecum du technicien, Raymond Pannetier (manganèse)
- [64] R.B. Heslop et Robinson. Chimie inorganique. Mn.,p713
- [65] L.Dommange, J.Flahaud. Précis de chimie générale et minérale. Tome 2. Mn., p 412
- [66] C.Lion and al,Bull.SOC.Chim.Belges,104,515(1995).

- [67] Walsh CT and al. *Env. Health Perspectives*. Vol.102.suppl.2,5-46
- [68] A.Lebanc et al. *Phosphorus, Sulphur and silicon*, 80,141 (1993)
- [69] A. Hamidi, thèse de Magister "milieu phosphonitrique et extraction de l'uranium", Université Houari boumédiene, Alger (1985)
- [70] A. Hanni, thèse de Magister "milieu phosphochlorhydrique et extraction de l'uranium". Alger, (1984)
- [71] D.S.FLEITT, D.R.Spink, *Solvent extraction of non ferrometals*. Ref. Hydrometallurgy, 1, p.207,1974.
- [72] G.M.Ritcy and A.W. Ashbook, "Solvent Extraction principles and Applications to process Metallurgy", Part I,, (1984).
- [73] J. Starry and E. Hlardky, *Anal. Chem. Acta*, 28, p.227, (1963).
- [74] A. Hanni, thèse de Magister "milieu phosphochlorhydrique et extraction de l'uranium". Alger, (1984).
- [75] Y.Marcus and Kertes, "ion exchange and solvent extraction of metal complexes", Wiley Interscience. New York (1969).
- [76] T.Hirooko and al, *Yakuri to Chiryō*, 20,459(1992).*Chem. Abstr.*,117.869(1992)
- [77] H.Fleish, in *Handbook of experimental pharmacology*, (Eds. G.R.Mundy and T.J.Martin).Vol 107, Springer, Berlin, 1993. P377-418
- [78] P.M.Boonekamp and al. *Bone Miner.*,2,29(1987)
- [79] G.Clanquis, G.Descotes et J.C.Martin, "Identifications Spectrométriques des Composés Organiques", Ed. Masson et Cie., Paris, 1968.
- [80] M. Y. Paspuev, Y. Grigor'ev, N. Uzikov *Russ. J. Gen. Chim.* ; 64, 1171-72, 1994.
- [81] J.F. Saint-Clair, F. Siméon, D. Villemin, M.T. Averbuch-Pouchot ; *Acta Cryst.* , Sect. C, 55, 588-589, 1999.
- [82] Voggel, *Quantitative Inorganique Analysis*. Zinc, page 433
- [83] S.Amer, A. Luis et al. *Rev.Metal.Madrid*, pp 27-38 30(1), 1994
- [84] Voggel, *Quantitative Inorganique Analysis*. Cuivre, page 433
- [85] Voggel, *Quantitative Inorganique Analysis*. PAN, page 429
- [86] Voggel, *Quantitative Inorganique Analysis*. Murexide, page 429
- [87] Voggel, *Quantitative Inorganique Analysis*. Manganèse, page 434
- [88] Kris Tribasuki, thèse de doctorat.,Paris 6, 19910.
- [89] C.I.Saint., Diaz et al ; *New j. Chem* ; 20, pp 1195-1211. (1996)
- [90] A.E.ARBUZOV ; *J.Russ.Phys.Chem. SOC.* 38, 61,293,687. 1906
- [91] Mannich Reaction ; *March*^{3^{ème}} édition. ; 802.
- [92] K. Moedritzer, R. R. Irani ; *J. Org. Chem.* ; 31, 1603-1607. 1966.
- [93] M.Fabrice. Simeon ; thèse de doctorat de l'université de Caen. (1998)
- [94] A.Rajeb.Thèse de doctorat.Paris6. 1985. Page 117
- [95] A. Ellias, thèse de magister de l'université d'alger, 1993.
- [96] S.W.Peterson, E. Gebert and al, *Journal of physical chemistry*, vol.8, N°5, pp 466-470, 1977.
- [97] E. Gebert and al, *journal of physical chemistry*, vol.81, N° 5, pp 470-475, 1977.
- [98] Son-Ki Ihm, *Analytical science*, Vol.10, April (1996).
- [99] S.Amer et al. Centre national des investigations métallurgiques. CSIC.Avda de Gregorio del Amo, 8. 28040. Madrid
- [100] Dyrssen, D. *Acta chem. Scand*,11, p.1771 (1957).

- [101] Johnson, S. E.J., Unpublished work, cited by E.B. Scandell in "Colorimetric Determination of traces of metals", p.801. Wiley (Interscience), New York, (1959)
- [102] S. Amer, A. Luis et al. *Rev. Metal. Madrid*, pp 27-38 30(1), 1994
- [103] I. KOJIMA. Laboratory of Analytical Chemistry, Faculty of Science, Nagoya University, Chikusa-ku, Nagoya, Japon. 1968

ANNEXE

ANNEXE

- Fig1 : courbe potentiométrique de l'octyldécylhydroxydiphosphonique OHDP
- Fig2: spectre infrarouge du DHDP
- Fig3: spectre infrarouge du OHDP
- Fig4: spectre ^1H RMN du DHDP
- Fig5: spectre ^{31}P MN du DHDP
- Fig6: spectre ^{13}C RMN du DHDP
- Fig7: spectre UV du DHDP
- Fig8: spectre ^{31}P MN du DADTMTp
- Fig9: spectre ^{31}P MN du DADTMTP
- Fig10 : spectre ^{31}P MN du DADTMTP
- Fig12: spectre UV du DADTMTP
- Fig13 :spectre ^{31}P MN du H_3PO_4

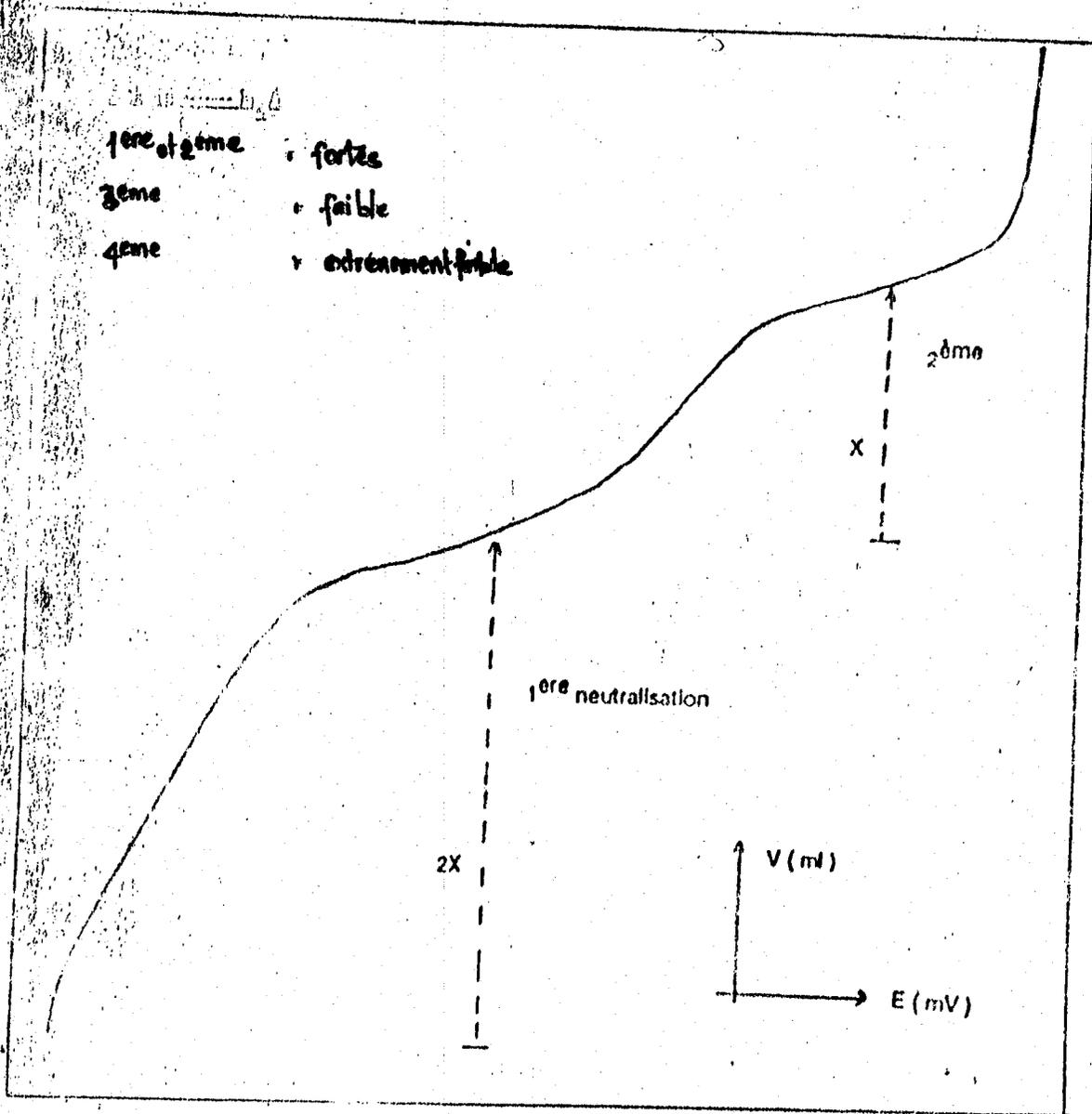


Fig1 : courbe potentiométrique de l'octyldécylhydroxydiphosphonique OHDP

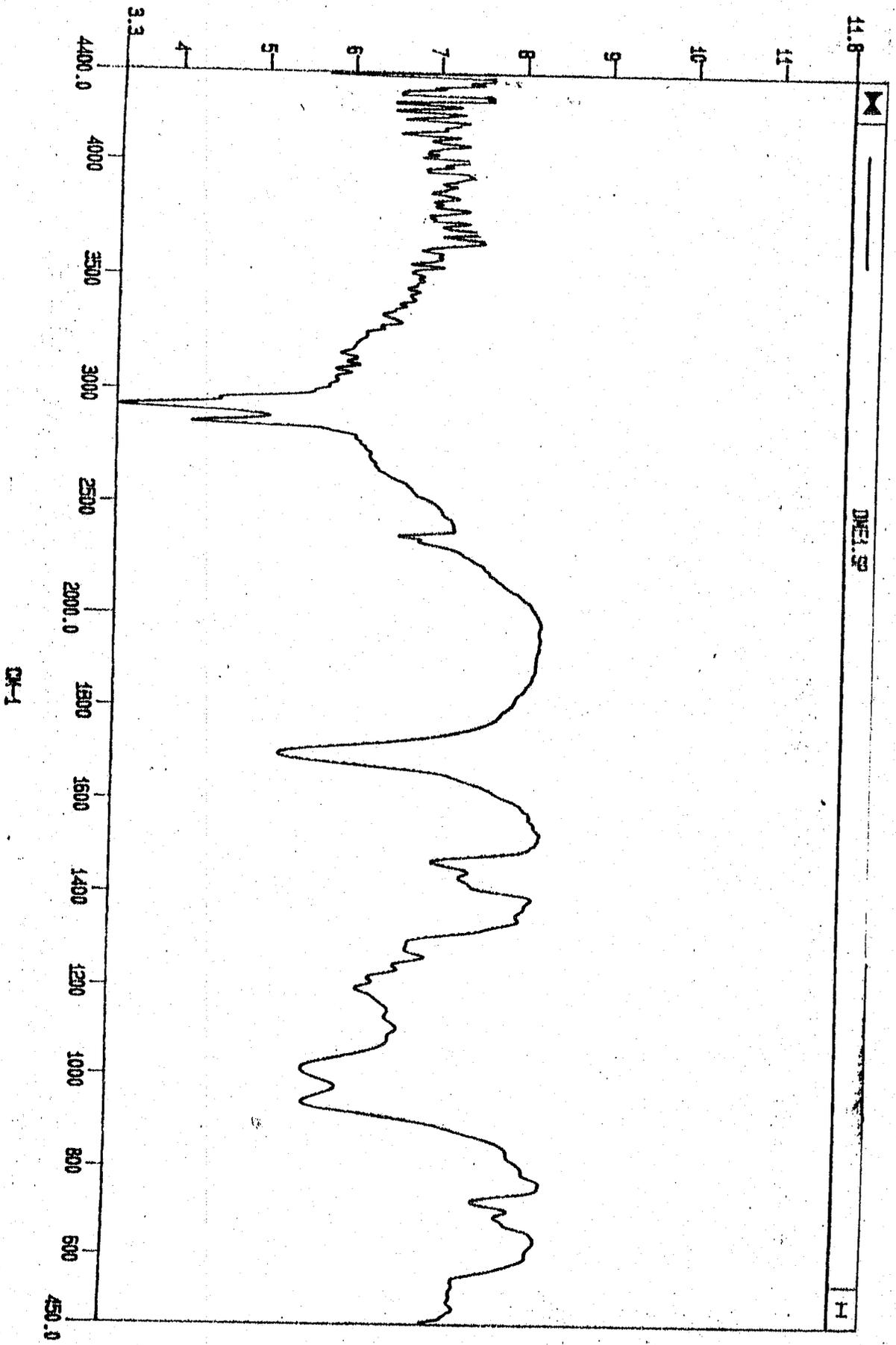


Fig2: spectre infrarouge du DHDP

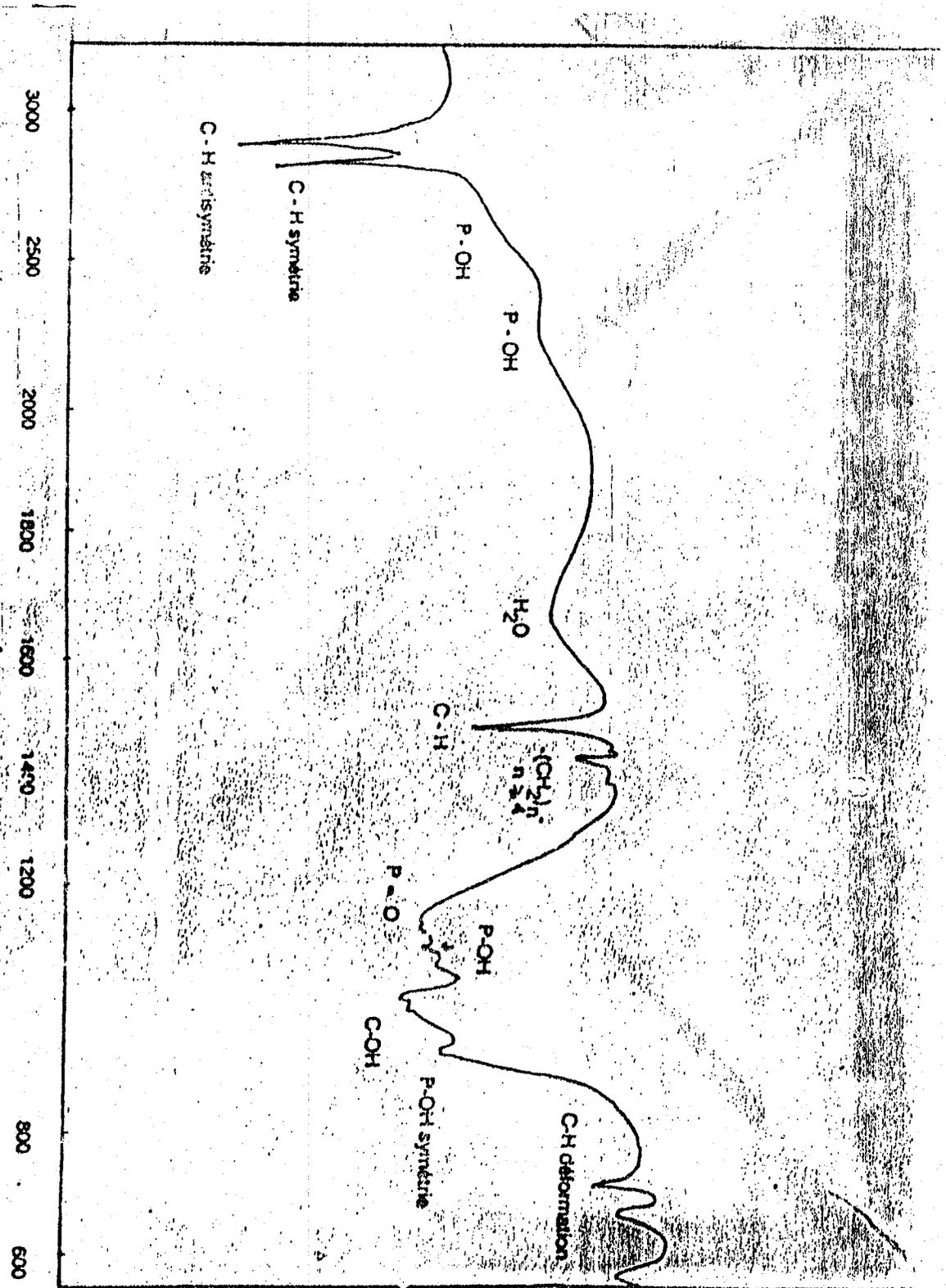
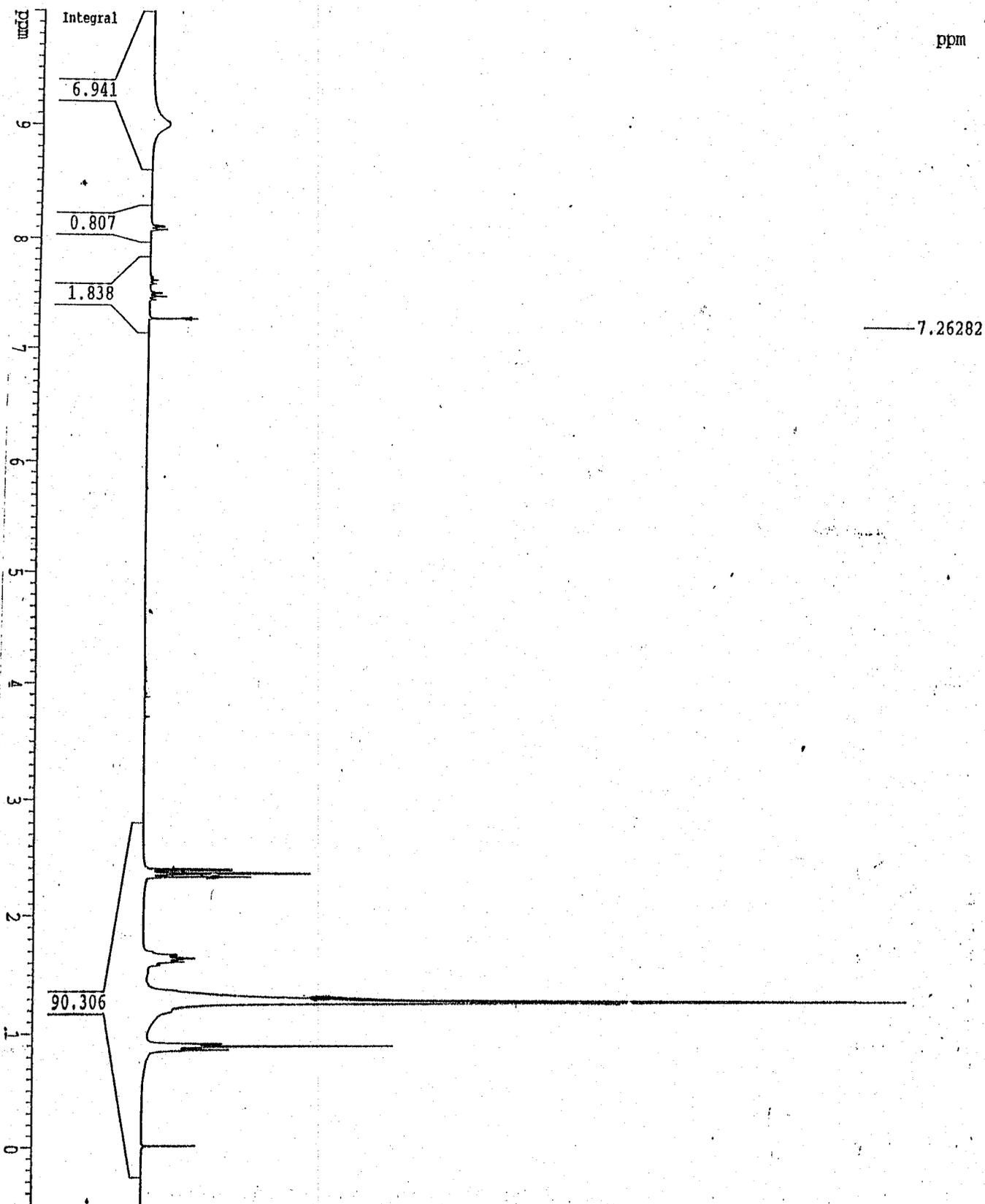


Fig3: spectre infrarouge du OHDP

Fig4: spectre HRMN du DHDP



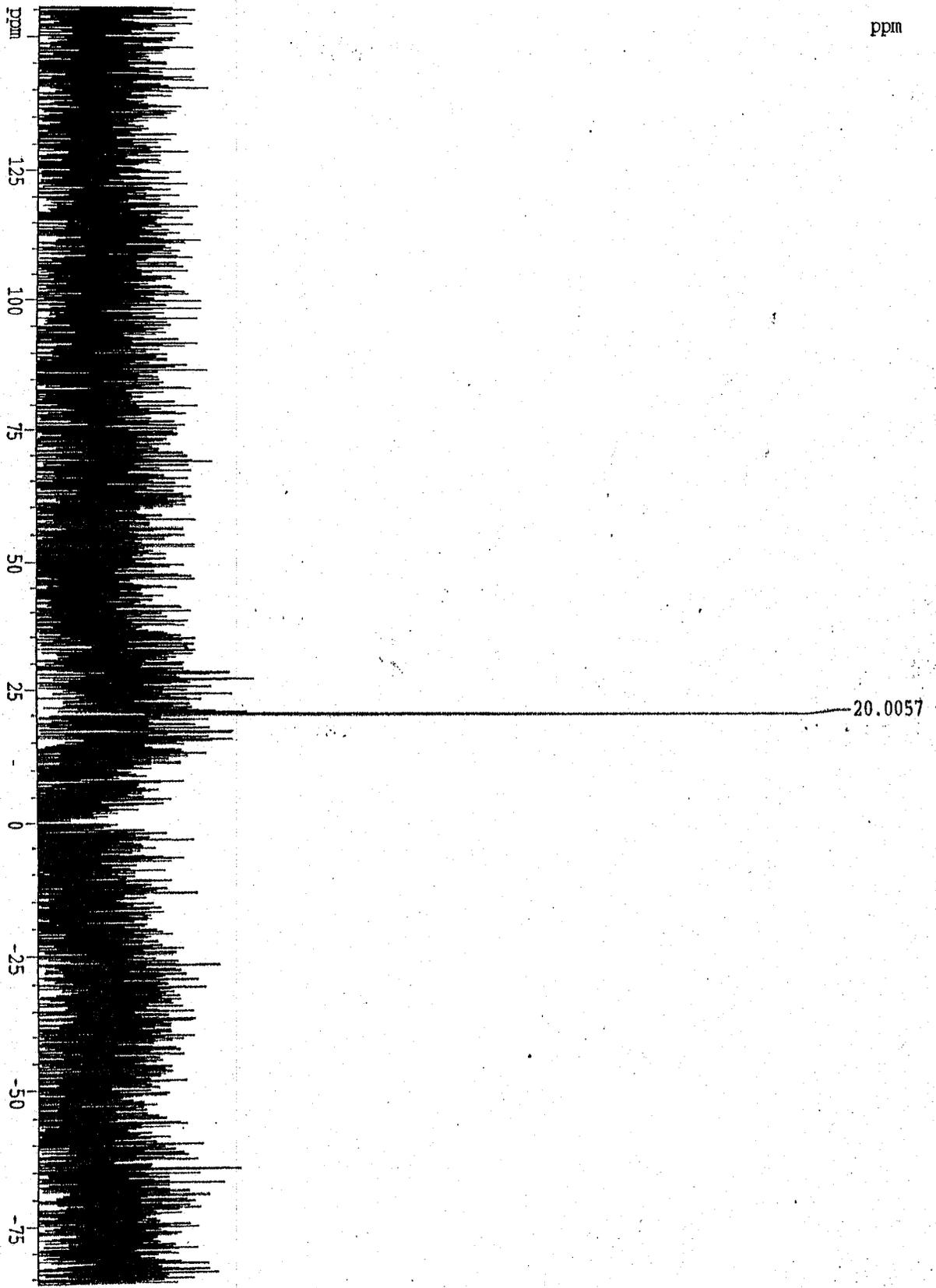


Fig5: spectre ^{31}P MN du DHDp

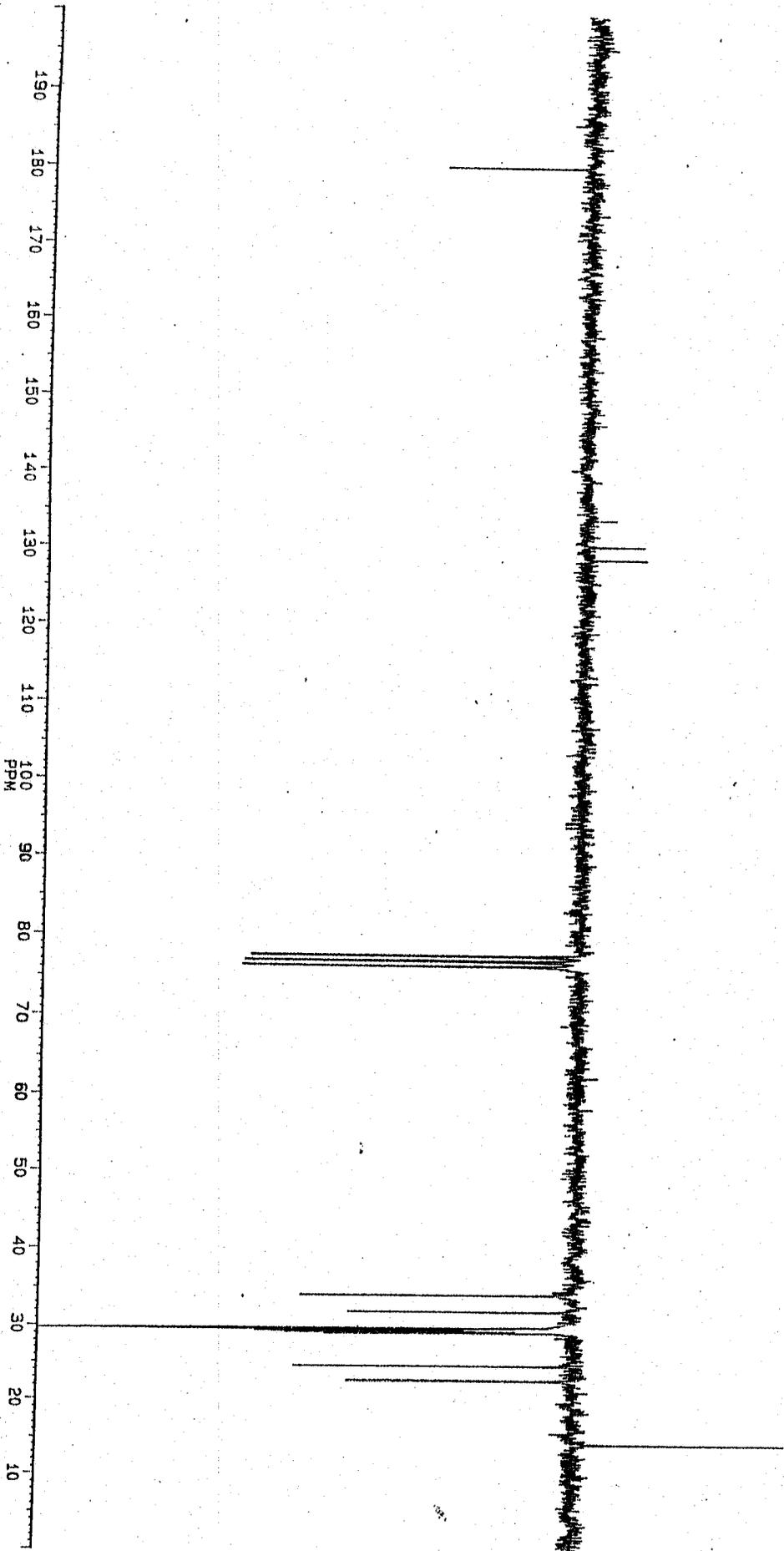


Fig6: spectre ^{13}C RMN du DHDP

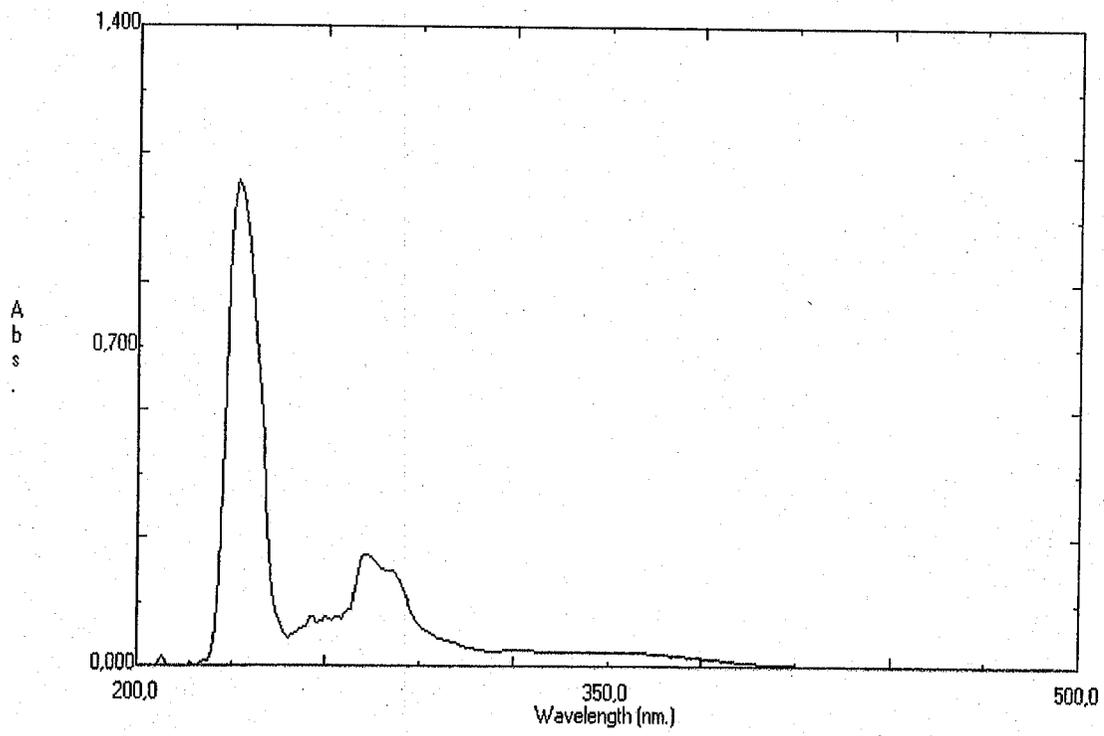
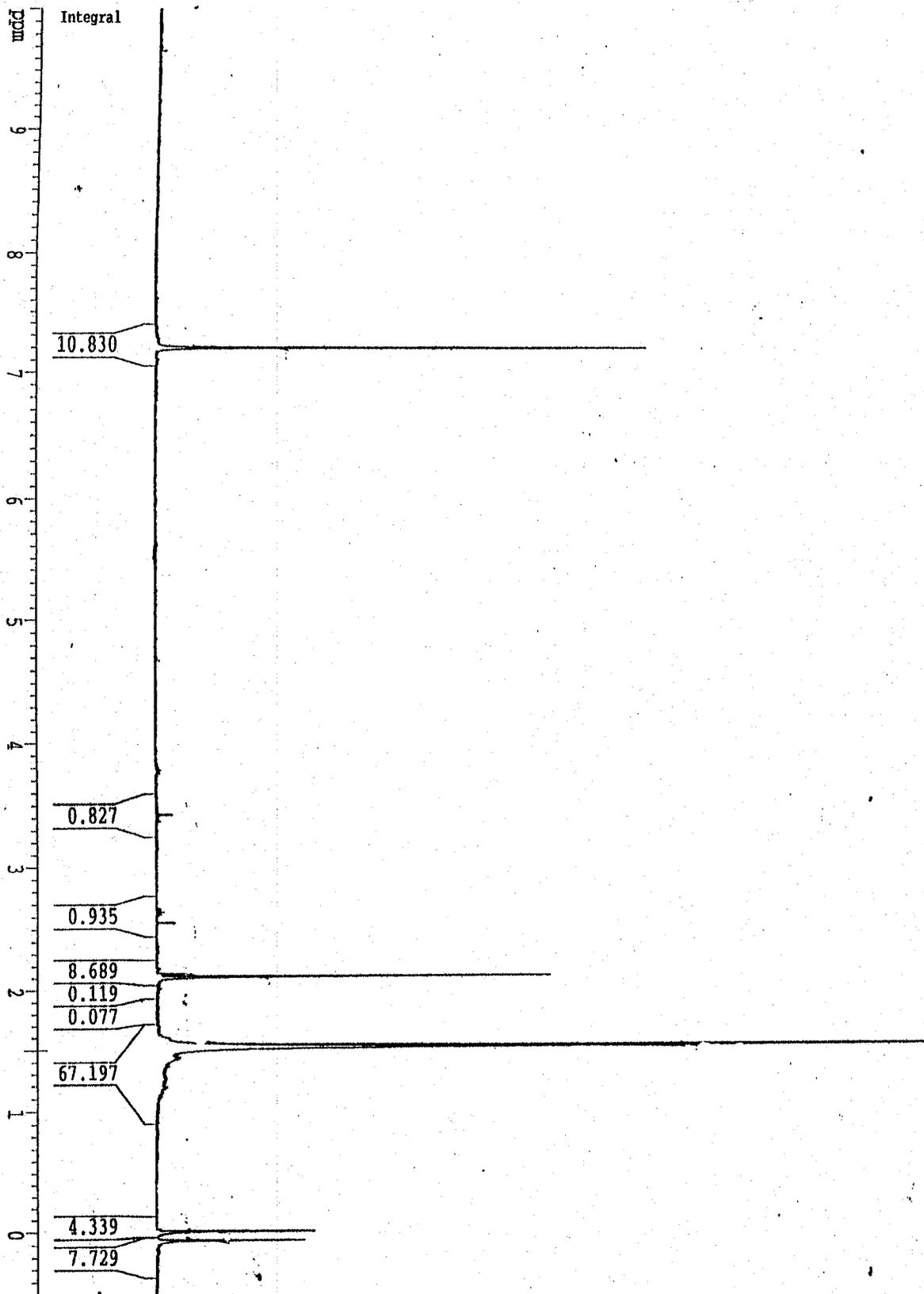


Fig - 7 -: Spectre UV du " D.H.D.P".

Fig8: spectre ^1H MN du DADTMTp



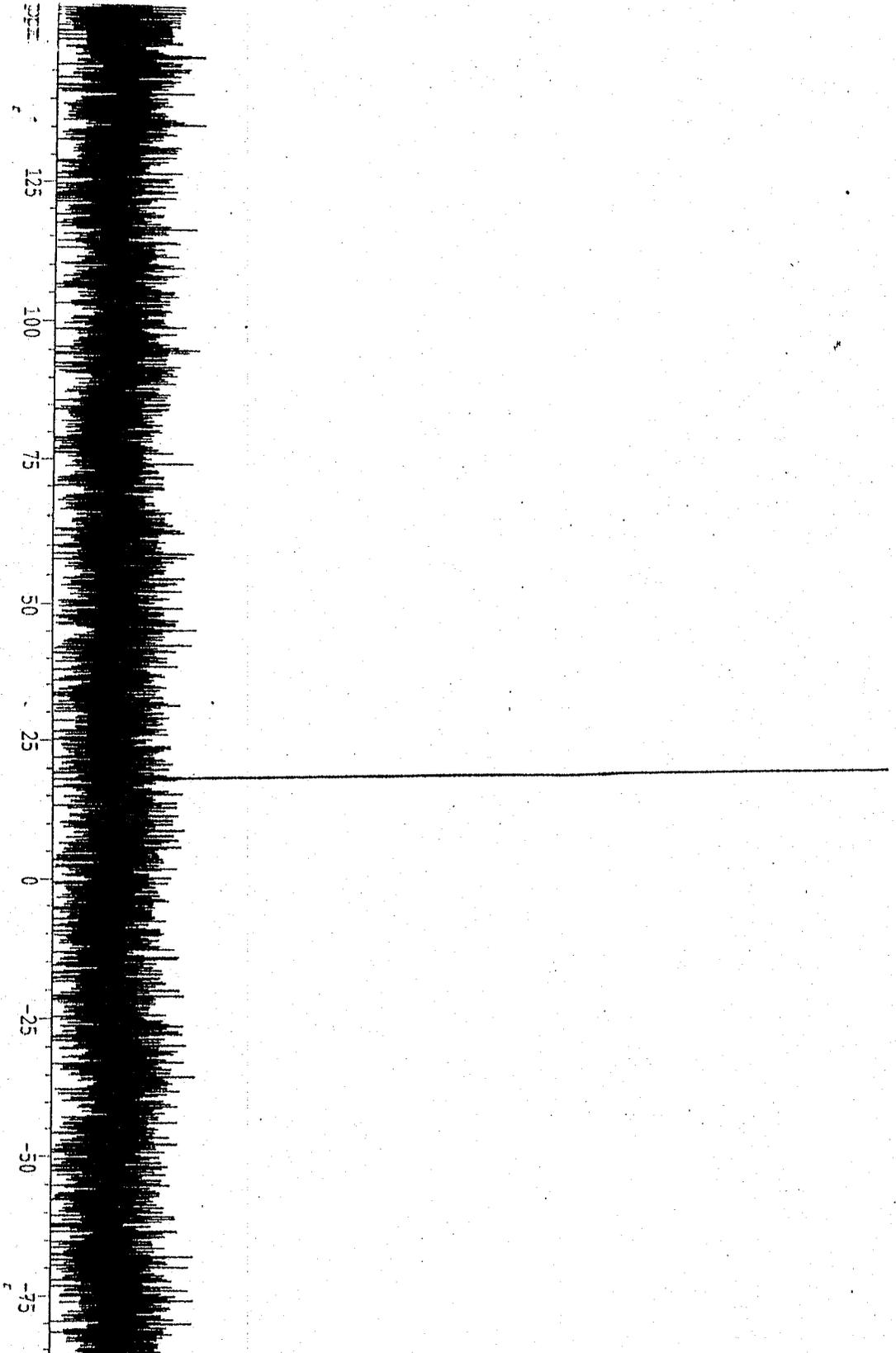


Fig9: spectre ^{31}P MN du DADTMTP

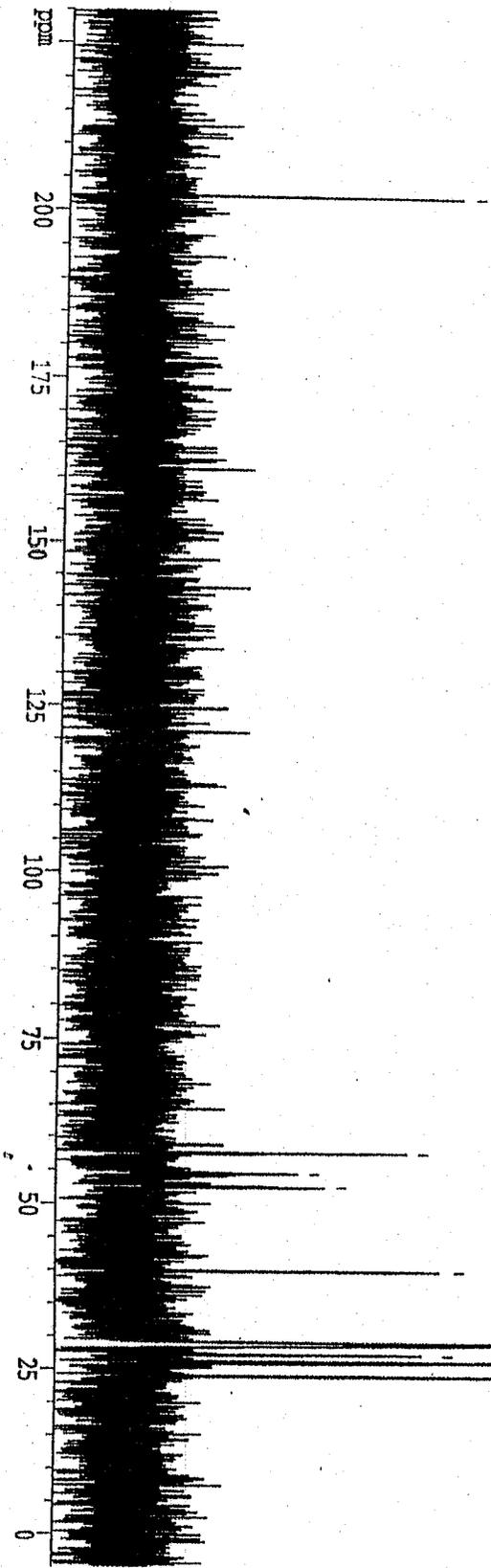
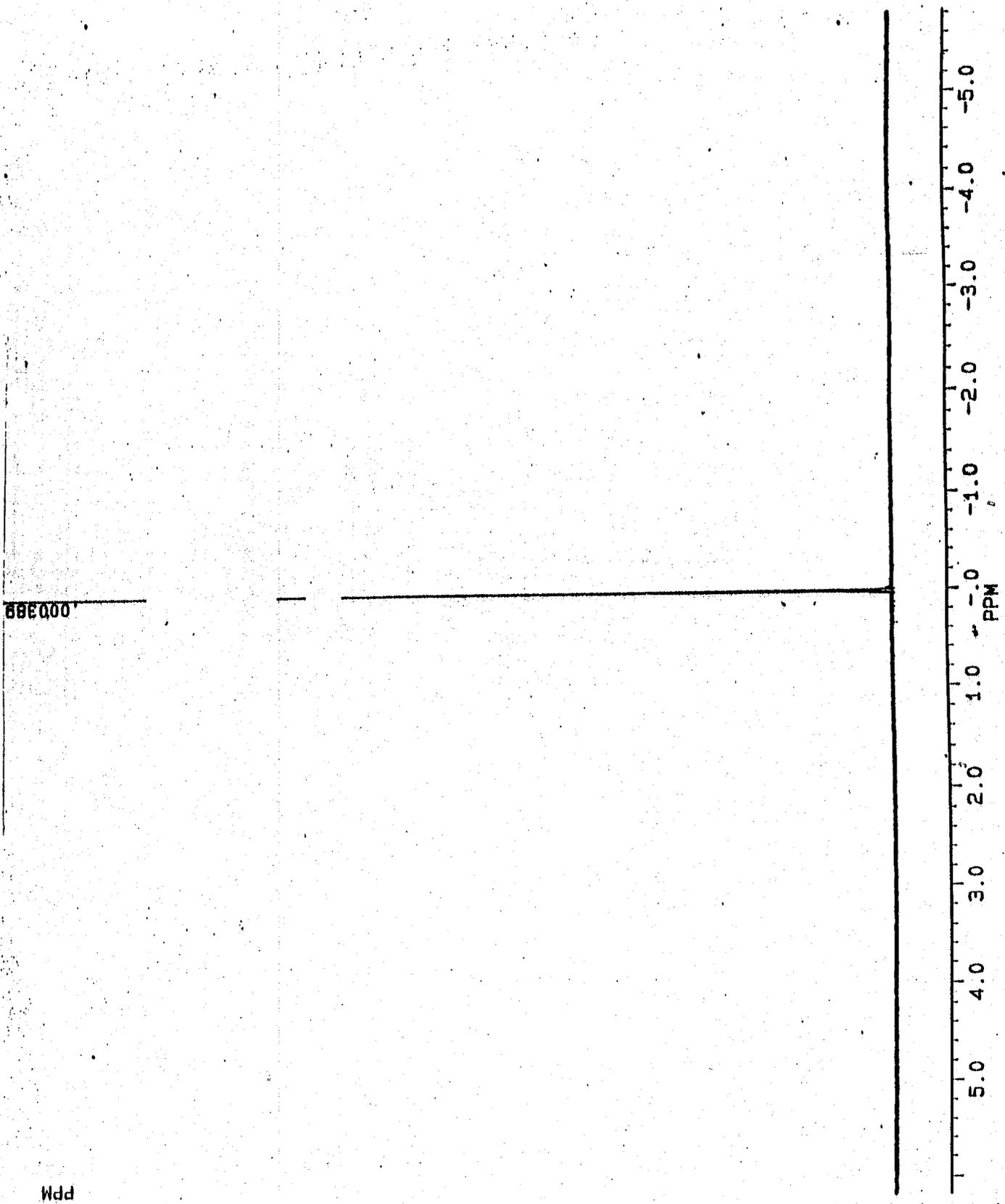


Fig10 : spectre ^{13}C MN du DADTMTP

Fig. 1 : spectre ^{31}P MN du H_3PO_4



PPM

5.0 4.0 3.0 2.0 1.0 0.0 -1.0 -2.0 -3.0 -4.0 -5.0
PPM

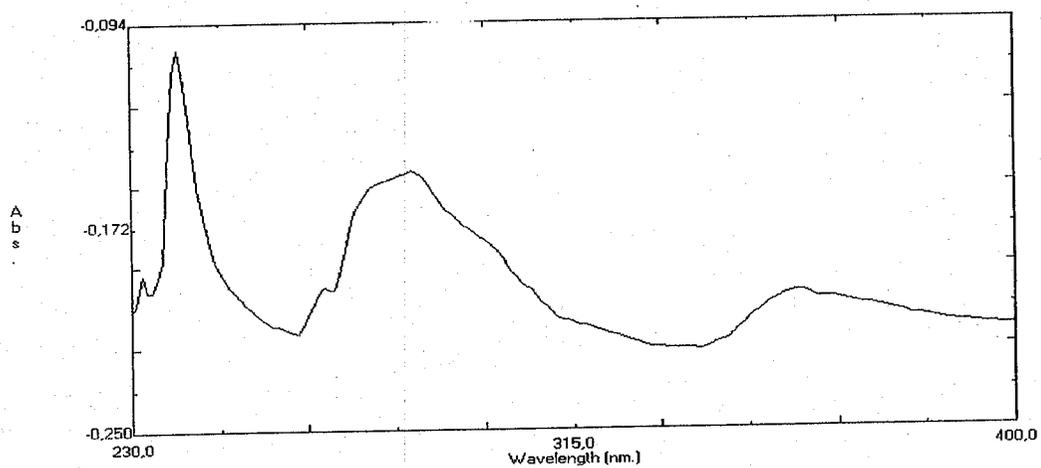


Fig -12 -: Spectre UV du "DADTMTP"

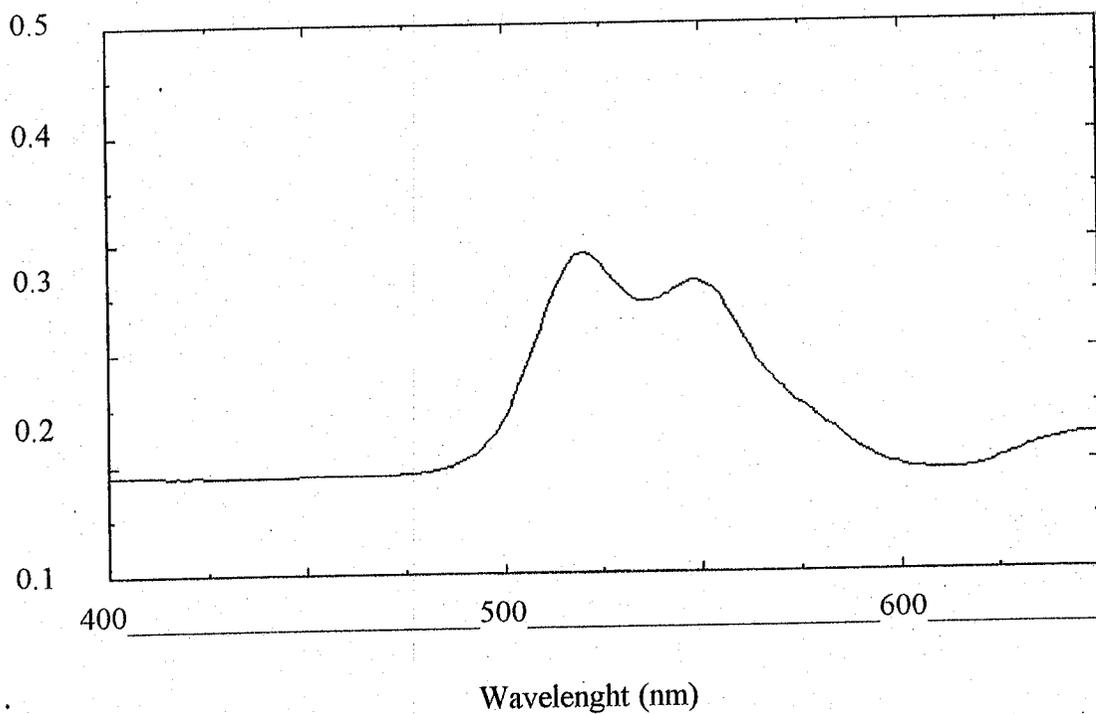


Fig -13 -: Spectre visible du DADTMTP

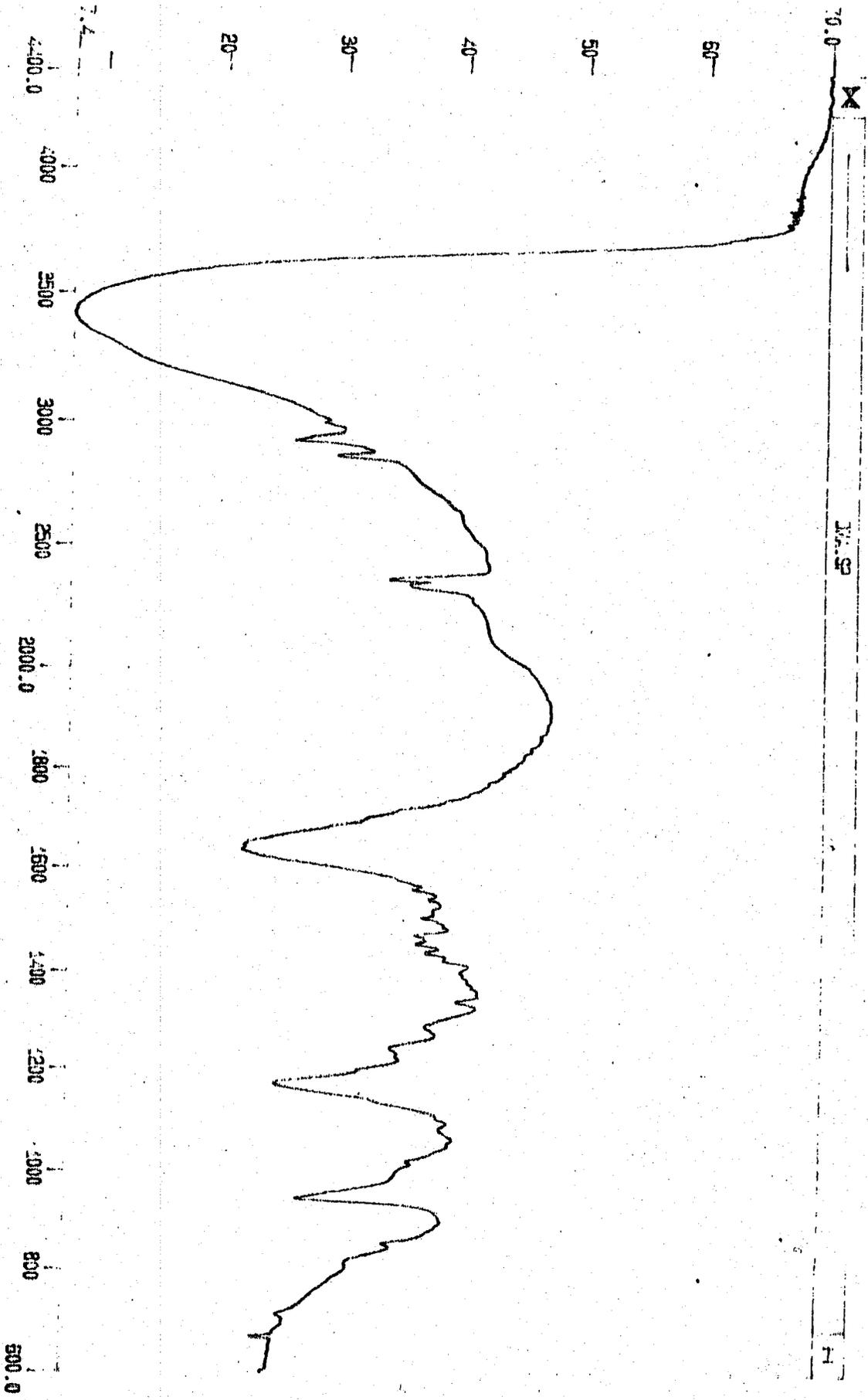


Fig 14: Spectre IR FT du DADMT.P.