

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

UNIVERSITE ABOU BAKR BELKAID-TLEMCEM
FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE

THESE

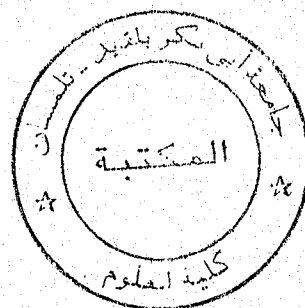
pour l'obtention du diplôme de

MAGISTER

Option: *Catalyse & Environnement*

Présentée par :

Khalil OUKEBDANE



CONTRIBUTION A L'ETUDE DE L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE DU CUIVRE
PAR L'ACIDE DIOCTYLE PHOSPHORIQUE ET LE MELANGE " OXYDE DE
TRIOCTYLE PHOSPHINE ET ACIDE LAURIQUE"

Soutenu à Tlemcen en / / 2000
devant le jury composé de:

Mr S.A. TALEB BENDIAB	Président	Professeur à l'U. Tlemcen
Mr. ADDOU	Examineur	Professeur à l'U. de Mostaganem
Mme L. CHERIF	Examinatrice	Maître de Conférences à l'U. Tlemcen
Mr A.CHOUKCHOU	Examineur	Maître de Conférences à l'U. Tlemcen
Mr M.A.DIDI	Rapporteur	Maître de Conférences à l'U. Tlemcen
Mr B.DAHMANI	Co-rapporteur	Maître de Conférences à l'U. Tlemcen

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE DU CUIVRE
PAR L'ACIDE DIOCTYLE PHOSPHORIQUE ET LE MELANGE " OXYDE DE
TRI OCTYLE PHOSPHINE ET ACIDE LAURIQUE".

RESUME

Ce présent travail a pour objectif dans sa première partie la synthèse, la purification et la caractérisation d'un composé organophosphoré (l'acide dioctyle phosphorique "HDOP"), utilisé comme extractant pour la récupération et la séparation des métaux lourds. Il a été synthétisé par l'action du 2-octanol sur le pentoxyde de phosphore suivi pour sa purification de plusieurs opérations tels l'hydrolyse, l'extraction, la distillation ... etc.

La caractérisation du "HDOP" a été effectuée par différentes méthodes spectroscopiques et physico-chimique comme la spectrométrie de résonance magnétique nucléaire du ^{31}P et du ^1H , la spectrophotométrie infra-rouge, la chromatographie sur couche mince et la pH-métrie.

Des tests d'extraction liquide-liquide du chlorure de cuivre (II) ont été effectués. Des observations intéressantes ont pu être relevées sur les propriétés extractives du "HDOP" lors de la complexation avec le cuivre (II).

Dans la seconde partie, nous avons entrepris la détermination des principaux paramètres opératoires qui définissent l'extraction liquide-liquide du cuivre par deux extractants, l'un carboxylique et l'autre organophosphoré. Notre étude a porté sur l'extraction liquide-liquide du cuivre(II) et du cuivre(I) par des agents complexants comme l'oxyde de trioctyle phosphine "TOPO", l'acide laurique "AL" ainsi que leurs mélanges.

Les meilleures conditions d'extraction ont été déterminées en faisant varier différents paramètres physico-chimiques tels que le pH, la force ionique, [TOPO], [Al] et par addition d'additifs (HCl, HNO₃, HClO₄, KCl, 2-Octanol).

L'étude de la complexation et l'interaction de ces extractants avec le cuivre(I) et le cuivre(II) a été suivie par différentes méthodes d'analyse comme la spectroscopie uv-visible, la conductimétrie, la potentiométrie, la spectrométrie de résonance magnétique nucléaire de ^1H et la spectrophotométrie infra-rouge.

Enfin , la comparaison entre ces deux familles d'extractants a été présentée sur l'extraction liquide-liquide du cuivre (II).

Mots-clés:

Extraction liquide-liquide, P₂O₅, Acide laurique, HDOP, Synthèse, Acide phosphorique, TOPO, D₂EHPA, Cuivre(II) et Cuivre(I).

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au laboratoire de Chimie-Physique du Département de Chimie de la Faculté des Sciences de l'Université de Tlemcen.

Sous la direction de Monsieur :

Mohamed Amine DiDi (*Maître de conférences*).

Je tiens à lui exprimer ma gratitude pour avoir accepté de m'encadrer.

Ses qualités, tant scientifiques qu'humaines, m'auront largement encouragé pendant ces années de recherches, son inlassable activité, son enthousiasme, auront fortement contribué à ma formation scientifique.

Que ce mémoire soit l'occasion de lui exprimer ma profonde gratitude.

Je remercie respectueusement Monsieur Benamar Dahmani, Maître de Conférences à l'Université de Tlemcen, pour son aide dans le cadre de son projet ANDRS, ces précieux conseils et les nombreuses discussions fructueuses qu'il m'a toujours prodigué.

Je suis tout particulièrement reconnaissant envers Monsieur le Professeur et Directeur de Recherche au CNRS H. CHAHINE de L'Institut de Topologie et Dynamique des systèmes de l'Université de PARIS 07, qu'il trouve ici l'expression de mes profonds remerciements pour les analyses spectroscopiques qu'il m'a effectué.

Je tiens à remercier très sincèrement Monsieur le Professeur S.A. TALEB BENDIAB de la Faculté des Sciences de l'Université de Tlemcen, pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant la présidence du jury de cette thèse.

J'adresse mes plus vifs remerciements à M^r le Professeur A. ADDOU de l'Université de Mostaganem, M^{me} L. CHERIF et M^r A. CHOUKCHOU maîtres de Conférences à la Faculté des Sciences de l'Université de Tlemcen, qui ont bien voulu accepter de juger ce travail.

Ma reconnaissance va également à mes collègues de laboratoire pour les témoignages de sympathie et l'aide morale que j'ai pu trouver auprès d'eux.

Enfin, j'adresse mes remerciements les plus sincères à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la concrétisation de ce travail.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE

PARTIE THEORIQUE

CHAPITRE I : GENERALITES SUR L'EXTRACTION LIQUIDE - LIQUIDE

I. INTRODUCTION	1
II. GENERALITE ET APPLICATIONS DE L'EXTRACTION LIQUIDE - LIQUIDE	1
II.1 Introduction	1
II.2 Définitions	2
II.2.1 Extraction	2
II.2.2 Extractant	2
II.2.3 Diluant	2
III. PRINCIPE DE L'EXTRACTION	3
IV. EVALUATION DU POUVOIR D'EXTRACTION	4
IV.1 Coefficient de partition	4
IV.2 Coefficient de distribution	5
IV.3 Rendement	5
V. ETUDE THEORIQUE SUR L'EQUILIBRE D'EXTRACTION	6
VI. CLASSIFICATION DES SYSTEMES D'EXTRACTION LIQUIDE - LIQUIDE	7
VI.1 Extraction par solvation	7
VI.2 Extraction par échange de cations	8
VI.3 Extraction par échange d'anions	8
VI.4 Extraction par chélation	9
VII. PHENOMENE DE SYNERGISME	9
VII.1 Définitions:	9
VII.2 Système synergique	10

CHAPITRE II : LES EXTRACTANTS ORGANOPHOSPHORES ET ACIDES GRAS

I. INTRODUCTION	12
II. CLASSIFICATION DES EXTRACTANTS ORGANOPHOSPHORES	12
III. LES ACIDES PHOSPHORIQUES	12
III.1 Généralités et utilisations	13
III.2 Méthodes de synthèse	14
III.3 Méthodes de purification des dialkylphosphates	14
III.4 Techniques d'analyse des alkylphosphates	15
III.4.1 Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire	15
III.4.2 Spectrophotométrie infrarouge	15
III.4.3 Chromatographie	15
III.4.4 Volumétrie	16
III.4.5 Spectrométrie de masse	16
IV. OXYDE de Tri-n-OCYLPHOSPHINE (TOPO)	16
IV.1 Propriétés physico - chimiques	16

LISTES DES ABREVIATIONS

- D₂EHPA** : acide di (2-étyle hexyle) phosphorique.
HDOP : acide di (2-octyle) phosphorique.
H₂MOP : acide mono (2-octyle) phosphorique.
TOPO : oxyde de tri octyle phosphine.
AL : acide laurique.
Ex : extractant solvant.
HE : extractant acide.
R : rendement d'extraction.
E : coefficient de distribution.
M : métal.
L : espèce aqueuse (éventuellement chargée).
V_{aq} : volume de la phase aqueuse.
V_{org} : volume de la phase organique.
Q : rapport du nombres de moles (n extractant / n métal).
μ : la force ionique.
Sc : le coefficient de synergie.
K_p : la constante de partage.
K_d : la constante de dimérisation.
IR : la spectrophotométrie infra-rouge.
P.A.N : pyridyl-azo-2) -1 naphthol-2 .
EDTA : éthylène diamine tétra acétique acide.
HX : acide phosphorique sous la forme monomère.
(HX)₂ : acide phosphorique sous la forme dimérique.
K : la constante d'équilibre.
β_i : la constande de complexation du métal dans la phase aqueuse.
X⁻ : l'anion lié avec le métal.
m_i : masse initiale du métal dans la phase aqueuse.
m_f : masse du métal dans la phase aqueuse après extraction.
μ_f/μ_i : le rapport de la force ionique avant et après extraction.
F : l'unité de concentration de dimère en phase organique.
Δ pH : la variation du pH de la phase aqueuse avant et après extraction.
DO : La densité optique.

IV.2 Applications	17
IV.3 Méthodes de synthèse	17
IV.4 Méthodes de purification	18
IV.5 Techniques d'analyse	18
V. LES ACIDES GRAS EN EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE	19
V.1 Introduction	19
V.2 Caractéristiques	19
V.3 Application	20

Chapitre III: ASPECTS THEORIQUES SUR LE CUIVRE

I. DEFINITION	21
II. PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES	21
III. PROPRIETES BIOCHIMIQUES	22
IV. PROPRIETES ELECTROCHIMIQUES	24
IV.1 Degré d'oxydation I	24
IV.2 Degré d'oxydation II	24
V. APPLICATION	25
V.1 Complexes du cuivre (I)	25
V.2 Complexes du Cuivre(II)	25
V.3 Extraction	25

PARTIE EXPERIMENTALE

I. INTRODUCTION	27
II. SYNTHÈSE, PURIFICATION ET CARACTÉRISATION DE HDOP	27
II.1 REACTIFS UTILISÉS	27
II.2 REACTION DE SYNTHÈSE	28
II.2.1 Mode opératoire	28
II.2.1 Montage expérimentale	29
II.3 PURIFICATION	29
II.3.1 Procédé de purification	30
II.4. CARACTÉRISATION	32
II.4.1 Dosage pH métrique	32
II.4.2 Spectrophotométrie infrarouge	32
II.4.3 Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire du ¹ H	32
II.4.4 Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire du ³¹ P	32
II.4.5 Spectroscopie UV-visible	33
III. SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DU COMPLEXE HDOP - Cu	33
III.1 REACTIFS	33
III.2 MODE OPÉRATOIRE	33
III.3 Etude spectroscopique Infra rouge du complexe HDOP - Cu	34
IV. EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE	34
IV.1 RÉALISATION DES EXTRACTIONS LIQUIDE - LIQUIDE	34
IV.2 REACTIFS ET PRODUITS	34
IV.3 MÉTHODES DE DOSAGE	35
IV.3.1 Dosage volumétrique	35
IV.4 MESURE DE pH	38

IV.5 EXTRACTION DE Cu(II) PAR LE "HDOP"	38
IV.5.1 Cinétique de synthèse du HDOP	38
IV.5.2 Extraction de Cu(II) par le "HDOP"	38
IV.6 EXTRACTION DE Cu(II) PAR LE TOPO	39
IV.6.1 Procédure d'extraction	39
IV.6.2 Interaction TOPO-Cu par UV-Visible	40
IV.6.3 Interaction TOPO-Cu par Spectroscopie Infrarouge	40
IV.6.4 Interaction TOPO-Cu par résonance magnétique du proton	40
IV.7 EXTRACTION DE Cu(II) PAR LE MELANGE TOPO-AL	41
IV.7.1. Structure de l'acide laurique dans le cyclohexane	41
IV.7.2 Procédure d'extraction	41
IV.7.3 Etude conductimétriques	42
IV.7.4 Interaction TOPO-AL avec Cu(II) par étude spectroscopique	42
IV.7.4.1 Etude spectroscopique par UV- Visible	42
IV.7.4.2 Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire du ¹ H	42
IV.7.4.3 Spectrophotométrie infrarouge	43
IV.8 EXTRACTION DE Cu(I) PAR LE MELANGE TOPO-AL	43
IV.8.1 Procédure d'extraction	43
IV.8.2 Interaction TOPO-AL avec Cu(I) par étude spectroscopique UV- Visible	43
IV.8.3 Mesures conductimétriques	44
IV.8.4 Mesures potentiométrique	44

RESULTATS ET DISCUSSION

A / CARACTERISATION DE L'ACIDE PHOSPHORIQUE "HDOP"

I. INTRODUCTION	45
II. PRESENTATION DU "HDOP"	45
III. ACTION DU 2-OCTANOL SUR P₂O₅	46
IV. CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE	47
V. ANALYSE pH - METRIQUE	48
V.1 Etude par pH-métrie de l'évolution de la réaction	48
V.2 Etude pH-métrique des produits de synthèse	50
V.3 Etude comparative entre le "HDOP" et le "D2EHPA"	54
VI. ANALYSE SPECTROSCOPIQUE	54
VI.1 Analyse par spectrométrie de résonance magnétique nucléaire	54
VI.1.1 Spectrométrie RMN de ³¹ P	54
VI.1.2 Spectrométrie RMN de ¹ H	55
VI.2 Identification par spectrophotométrie infrarouge	56
VI.3 Analyse par UV - visible	60
VII. ETUDE DU COMPLEXE "HDOP - Cu"	61
VII.1 Caractérisation spectroscopique	61

B/ EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE DU CUIVRE(II) PAR LE HDOP

I. EXTRACTION PAR ECHANGE DE CATIONS	63
II. EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE DU CU(II) PAR LES MÉLANGES BRUTS DE SYNTHÈSE	65
III. EXTRACTION DU CUIVRE (II) PAR LE "HDOP"	66

C/ EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE DU CUIVRE PAR LE TOPO	
I. MECANISME GENERALE D'EXTRACTION LIQ-LIQ PAR LE TOPO	70
II. EVALUATION DU POUVOIR D'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE	71
III. DOSAGE VOLUMETRIQUE	73
IV. EXTRACTION DU CUIVRE (II) PAR LE TOPO	73
IV.1 EFFETS DE SOLVANT ET DU RAPPORT <i>Vaq/Vorg</i>	74
IV.2 CINETIQUE D'EXTRACTION	76
IV.3 INFLUENCE DE LA CONCENTRATION DE L'EXTRACTANT	79
IV.4 INFLUENCE DU <i>Q</i>	80
IV.5 INFLUENCE DE LA FORCE IONIQUE	81
IV.6 EFFET DE L'ACIDITE LIBRE	84
IV.7 EFFET DES ANIONS	85
IV.8 EFFET D'ALCOOL	86
IV.9 EFFET DE <i>pH</i>	87
IV.10 EXTRACTION MULTIPLE	89
V. ETUDE SPECTROSCOPIQUE DE L'INTERACTION TOPO -Cu (II)	89
V.1 SPECTROPHOTOMETRIE INFRAROUGE	91
V.2 SPECTROSCOPIE UV-VISIBLE	91
V.3 SPECTROSCOPIE RMN ¹ H	94
VI. EXTRACTION DU CUIVRE (II) EN UTILISANT L'EAU POTABLE	
D/ EXTRACTION DU CUIVRE PAR LE MELANGE TOPO-AL	
I. STRUCTURE DE L'ACIDE LAURIQUE	96
II. EXTRACTION DE CUIVRE (II) PAR L'ACIDE LAURIQUE	99
III. EXTRACTION DE CUIVRE (II) PAR LE MELANGE (TOPO + AL)	99
III.1 <i>Effet de KCl sur l'extraction du cuivre par le mélange (AL + TOPO)</i>	101
IV. ETUDE SPECTROSCOPIQUE	103
IV.1 ETUDE PAR UV - VISIBLE	103
IV.1.1 Etude de complexe Cu - AL par UV- visible	103
IV.1.2 Etude de complexe Cu - mélange (TOPO + AL) par UV	104
IV.1.3 Détermination du coefficient stochiométrique du complexe mixte	104
IV.2 ETUDE PAR INFRA ROUGE	107
V. ETUDE CONDUCTEMETRIQUE	109
V.1 <i>Etude du complexe Cu - TOPO</i>	109
V.2 <i>Etude du complexe Cu - AL</i>	109
V.3 <i>Etude conductimétrique du complexe Cu(II) - mélange (TOPO +AL)</i>	110
IV. EXTRACTION DE CUIVRE (I) PAR LE MELANGE (TOPO + AL)	113
IV.1 ETUDE DE L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE	113
IV.2 ETUDE POTENTIOMETRIQUE	116
IV.3 ETUDE CONDUCTIMÉTRIQUE DU COMPLEXE CU(I) - MÉLANGE (TOPO +AL)	116
IV.4 ETUDE SPECTROSCOPIQUE UV- VISIELE	117
V. ETUDE COMPARATIVE ENTRE "AL+TOPO" ET HDOP DANS L'EXTRACTION DE Cu (II)	119
CONCLUSIONS	120
BIBLIOGRAPHIE	123



**INTRODUCTION
GENERALE**

INTRODUCTION GENERALE

Le traitement des effluents aqueux contenant les métaux lourds ainsi que l'extraction des minerais contenant les métaux stratégiques, tel que l'uranium, est un domaine de recherche très en vogue ces dernières décennies.

Dans ce contexte, l'extraction Liquide-Liquide est une méthode de séparation physico-chimique qui connaît un développement important car elle permet en effet d'éliminer d'une solution des espèces chimiques minérales ou organiques sous forme moléculaire ou ionique à l'échelle de micros traces [1-2].

La synthèse de nouveaux extractants pouvant former avec les espèces métalliques des complexes très stables reste à l'ordre du jour. C'est ainsi que la chimie du phosphore s'est constituée, tout au long de ces deux dernières décennies, une place de choix dans ce domaine d'application.

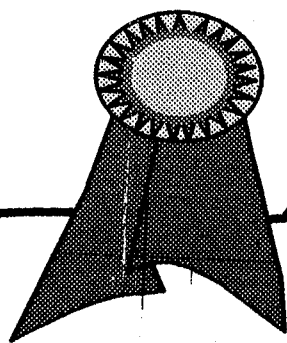
Grâce à leur affinité très importante vis-à-vis des métaux, les ligands phosphorés figurent parmi les complexes nouvellement découverts et sont actuellement les plus nombreux [3,4].

L'effet combiné d'extractants a connu un développement spectaculaire durant ces dernières années [2] car il a permis d'améliorer par effet synergique les procédés d'extraction.

Les principaux objectifs de ce mémoire se situent dans ce cadre. Ainsi, nous nous proposons de synthétiser, de caractériser puis de tester un extractant organophosphoré de type acide phosphorique dans l'extraction de Cu(II).

Nous réaliserons également l'extraction liquide-liquide du Cu (II) et Cu(I) par le mélange d'extractants " Acide gras (Acide Laurique) + oxyde de trioctylphosphine (TOPO) " afin de déceler un effet de synergisme éventuel des extractants pour ces deux cations. Une comparaison entre les deux types d'extractants dans l'extraction liquide-liquide du cuivre (II) sera présentée.

**PATTIE
TEORIQUE**



CHAPITRE I: GENERALITES SUR L'EXTRACTION LIQUIDE -LIQUIDE

I. INTRODUCTION

La séparation des constituants d'un mélange homogène est le problème le plus fréquemment rencontré en chimie[5,6]; c'est pourquoi plusieurs procédés se sont développés. Parmi les procédés les plus utilisés on peut citer les séparations par précipitation, par distillation, par échangeur d'ions, par chromatographies telles de partage et d'adsorption, par électrolyse, par l'électrophorèse et l'extraction liquide - liquide.

C'est cette dernière qui est utilisée dans notre travail.

II. GENERALITES ET APPLICATIONS DE L'EXTRACTION LIQUIDE - LIQUIDE

II.1 Introduction

L'extraction liquide-liquide devient, du fait du coût de plus en plus élevé des matières premières et des lois de plus en plus restrictives quant à la protection de l'environnement, le procédé physico-chimique de séparation qui a connu le développement le plus spectaculaire, en particulier dans les industries nucléaires, pharmaceutiques, pétrolières et pétrochimiques [4]. Comme exemples on cite:

- 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 cuivre, uranium, vanadium ...),
- La séparation de composés thermosensibles ou instables (obtention des antibiotiques),
- La substitution à la cristallisation fractionnée, et
- La séparation d'éléments de propriétés chimiques voisines (séparation uranium / vanadium , hafnium / zirconium).

II.2 Définitions

II.2.1 Extraction

L'extraction liquide - liquide des métaux est un procédé de transfert de matière d'une ou de plusieurs espèces métalliques "solutés" entre deux phases liquides non miscibles.

Le système comprend :

- Une solution aqueuse de cations métalliques qui, selon la nature et la composition de la phase aqueuse, peuvent exister sous forme d'ions libres, de complexes chargés ou de complexes neutres.
- Une phase organique composée d'un ou de plusieurs extractants dilués dans un solvant organique immiscible avec l'eau.

II.2.2 Extractant

L'extractant possède le pouvoir de former avec le soluté métallique de la phase aqueuse un composé organométallique soluble dans la phase organique.

Les critères que doit vérifier l'utilisation d'un bon extractant sont qu'il est [7,8] :

- 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.

Ce produit inflammable, non volatil et non toxique, est dissous ou dilué dans un hydrocarbure de haute inertie chimique. Ses propriétés physiques sont favorables à l'écoulement des liquides et à la décantation.

II.2.3 Diluant

Le diluant est un composé ne devant posséder aucune affinité pour le soluté à extraire, être non miscible avec une solution aqueuse et stabilise les propriétés physico - chimiques de la phase organique (viscosité , densité ...) [9-11].

Dans la majorité des cas, le diluant prend la majeure proportion du solvant organique. Parmi les caractéristiques généralement souhaitables d'un bon diluant, on peut citer :

- Sa bonne solubilité avec les extractants,
- Son grand pouvoir solvatant des espèces métalliques extractibles,
- Sa faible volatilité,

Il doit aussi :

- être insoluble dans la phase aqueuse,
- avoir une faible tension superficielle,
- être disponible.

Le diluant joue parfois le rôle de second extractant et peut provoquer un phénomène de synergisme avec les extractants. L'utilisation du diluant permet de:

- diminuer la viscosité de l'extractant,
- fournir des concentrations convenables en extractant,
- diminuer la formation des émulsions,
- augmenter et améliorer la dispersion et la coalescence du solvant.

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

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

III . PRINCIPE DE L'EXTRACTION

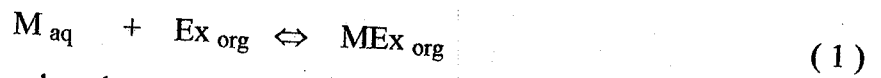
L'extraction liquide-liquide est un procédé qui sépare deux constituants ou plus, en jouant sur leur distribution inégale dans deux phases pratiquement immiscibles; l'une des phases est aqueuse, l'autre est organique.

Deux opérations distinctes doivent être effectuées pour réaliser une extraction:

- Le mélange intime des deux phases par brassage (agitation),
- La séparation des deux phases par décantation.

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

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 :

$$\mu_{i\ aq} = \mu_{i\ org} \quad (2)$$

IV. EVALUATION DU POUVOIR 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 :

$$P = \frac{a_{i\ aq}}{a_{i\ org}} = e^{(\Delta\mu_i / RT)} \quad (3)$$

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 la relation :

$$a_i = \gamma \times C_i \quad (4)$$

avec:

γ : coefficient d'activité.

C_i : concentration de l'espèce i.

$$P = \frac{a_{i \text{ aq}}}{a_{i \text{ org}}} = \frac{(\gamma_i \times C_i)_{\text{aq}}}{(\gamma_i \times C_i)_{\text{org}}} \quad (5)$$

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 :

$$P = \frac{C_{i \text{ aq}}}{C_{i \text{ org}}} \quad (6)$$

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

Dans le domaine pratique, on utilise de préférence le coefficient de distribution " E " qui ne tient compte que de la concentration globale de l'élément métallique " M " dans les deux phases :

$$E = \frac{C_{M \text{ aq}}}{C_{M \text{ org}}} = \frac{(m_i - m_f)}{m_f} \times (V_{\text{aq}} / V_{\text{org}}) \quad (7)$$

Avec :

$$C_M = \sum \eta_j C_j \quad (8)$$

Où "j" représente une des formes chimiques de M, C_j sa concentration, η_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 $V_{\text{aq}} / V_{\text{org}}$, 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.

$$R = (m_i - m_f) / m_i \times 100 \quad (9)$$

soit:

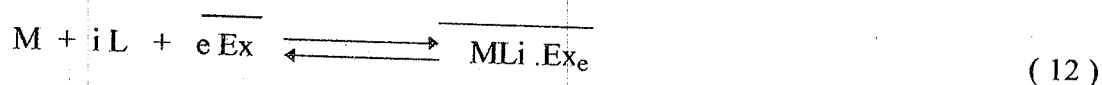
$$R = \frac{C_{M \text{ org}} \times V_{\text{org}}}{C_{M \text{ aq}} \times V_{\text{aq}} + C_{M \text{ org}} \times V_{\text{org}}} \times 100 \quad (10)$$

La relation entre E et R est donnée comme suit:

$$E = R / 100 \times (m_i / m_f) (V_{\text{aq}} / V_{\text{org}}) \quad (11)$$

V. ETUDE THEORIQUE SUR L'EQUILIBRE D'EXTRACTION

L'extraction liquide-liquide peut être représentée par un seul équilibre, ne faisant intervenir que les espèces majoritaires [1,7,11]. On la représente d'une façon générale par l'équilibre :



Remarque: les symboles surlignés désignent les paramètres ou les espèces chimiques de la phase organique. Cette convention sera constamment utilisée dans ce qui va suivre.

où:

- M : l'élément métallique étudié en phase aqueuse.
- L : une espèce aqueuse (éventuellement chargée).
- $\overline{\text{Ex}}$: l'extractant dans la phase organique.

d'où l'équation d'équilibre : *Général :*

$$\text{Log } E = i \text{Log } [L] + e \text{Log } [\overline{\text{Ex}}] + \text{Cte} \quad (13)$$

En portant par exemple $\text{Log } E = f(\text{Log } [\overline{\text{Ex}}])$, le coefficient stoechiométrique « e » de l'espèce $\overline{\text{Ex}}$ est déterminé; c'est une méthode largement employée pour accéder aux mécanismes d'extraction et à la nature des espèces présentes en phase organique.

VI. CLASSIFICATION DES SYSTEMES D'EXTRACTION LIQUIDE - LIQUIDE

Selon les propriétés chimiques de l'extractant, son mode d'action et la nature des interactions entre le soluté et l'extractant; Y.MARCUS et al ont distingué 4 types de phénomènes d'extraction [11,12] :

- | | | |
|-------------------------------------|--------|---------------------|
| • Extraction par solvation | —————> | extractant neutre. |
| • Extraction par échange de cations | —————> | extractant acide. |
| • Extraction par échange d'anions | —————> | extractant basique. |
| • Extraction par chélation | —————> | agent chélatant. |

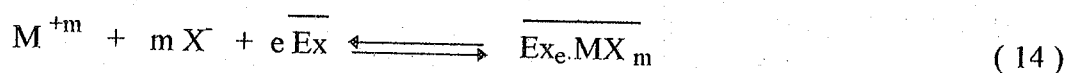
VI.1 Extraction par solvation

Un composé organique est dit solvant s'il possède un atome d'oxygène, de soufre, de phosphore ou d'azote susceptible d'engager un doublet électronique dans une liaison.

L'extractant agit par le biais de son pouvoir donneur, c'est une base de lewis hydrophobe donnant lieu à des interactions de type accepteur-donneur avec les espèces métalliques neutres de la phase aqueuse. L'espèce extraite se trouve solvatée sous forme moléculaire électriquement neutre.

Les composés solvants les plus utilisés sont les éthers, les cétones, les alcools, les composés phosphorylés tels que la trioctylphosphine oxyde (TOPO).

Le mécanisme d'extraction s'écrit de la façon suivante :



où \overline{Ex} : le composé organique extractant.

M^{+m} : l'ion métallique à extraire.

X^- : l'anion qui lui est associé.

Le coefficient de distribution du métal "M" s'écrit sous la forme :

$$\log E = m \log [X^-] + e \log [\overline{Ex}] + Cte \quad (15)$$

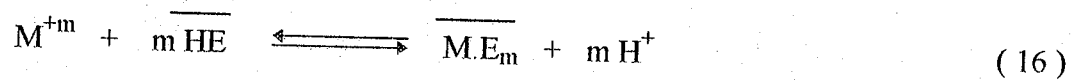
L'étude pratique de cette relation permet de déterminer les coefficients stoechiométriques à l'équilibre.

VI.2 Extraction par échange de cations

Certains acides organiques forment avec les cations métalliques des sels organosolubles. Ce sont essentiellement des acides possédant une acidité suffisante comme les acides carboxyliques, sulfoniques et phosphoriques.

L'extraction se produit par simple réaction de l'acide organique avec les cations métalliques de la phase aqueuse, en échangeant ces derniers avec les propres protons de l'acide.

L'extraction peut être décrite par l'équilibre général suivant :



et la relation suivante en appliquant le logarithme :

$$\text{Log } E = \text{Log } K + m \text{Log } \overline{HE} + m \text{pH} \quad (17)$$

Si on appelle α_{MN} le coefficient de séparation de deux métaux M et N on aura :

$$\alpha_{MN} = \frac{E_M}{E_N} \quad (18)$$

D'où :

$$\text{Log } \alpha_{MN} = \text{Log} (K_M / K_N) + (m - n) \text{Log } \overline{HE} + (m - n) \text{pH} \quad (19)$$

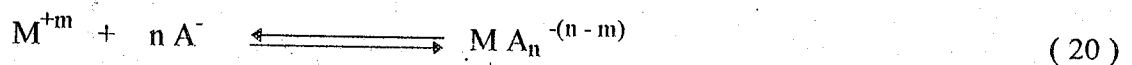
avec : m et n représentant les valences des deux métaux.

Pour $m = n$, la séparation ne dépend que des constantes d'équilibre d'extraction et de la différence des rayons ioniques des cations concernés, le moins volumineux étant le mieux extrait.

L'extraction sera d'autant mieux réalisée que le pH sera plus élevé quand m est différent de n.

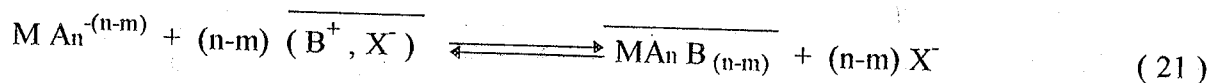
VI.3 Extraction par échange d'anions

Certains milieux aqueux complexent les cations métalliques en formant des espèces anioniques. L'extraction peut être décrite par l'équilibre général suivant :



avec : $n > m$

Ces entités ne sont extraites qu'en présence d'un extractant possédant un anion pouvant être échangé contre l'anion métallique, soit :



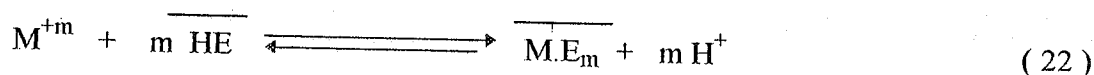
Les principaux extractants qui relèvent de ce mécanisme sont les cations ammonium et arsonium. Les plus utilisés restent les sels d'ammonium quaternaires et les amines tertiaires à longues chaînes carbonées [13].

VI.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 électroniques d'autre part.

L'hydrogène acide est échangé avec le cation métallique ce qui neutralise ses charges; le groupement donneur solvate le cation et sature ses sites de coordination.

En général, si on est en présence d'un extractant acide ou chélate, on a le même équilibre :



VII. PHENOMENE DE SYNERGISME

VII.1 Définitions:

En considérant deux extractants $\overline{Ex_1}$ et $\overline{Ex_2}$ pour lesquels les coefficients de distribution d'un métal dans des conditions bien déterminées sont respectivement E_1 et E_2 .

Si dans les mêmes conditions le mélange des deux extractants $\overline{Ex_1}$ et $\overline{Ex_2}$ produit une extraction où $E_{(1+2)}$ est supérieur à la valeur de $(E_1 + E_2)$, on dit qu'il y a alors synergisme.

TAUBE [14] définit la synergie positive en extraction liquide-liquide comme étant l'augmentation du coefficient de distribution d'un métal par utilisation d'un mélange d'extractants et synergie négative ou antagonisme par la diminution du coefficient de distribution.

On quantifie ce phénomène en déterminant le coefficient de synergie C_S .

$$C_S = \frac{E_{1+2}}{E_1 + E_2} \quad (23)$$

E_1 , E_2 sont les coefficients de distribution du métal avec les extractants $\overline{Ex_1}$ et $\overline{Ex_2}$ pris séparément.

E_{1+2} est le coefficient de distribution obtenu du mélange $\overline{Ex_1 + Ex_2}$.

C_S : c'est un coefficient qui représente donc un écart à l'additivité du phénomène d'extraction.

On aura:

- $C_S > 0$ synergie positive.
- $C_S < 0$ synergie négative.
- $C_S = 0$ pas d'effet.

Il est généralement admis que le phénomène de synergisme est lié à l'apparition d'un complexe mixte en phase organique, complexe comprenant l'espèce métallique et des molécules des deux extractants [15,16].

L'utilisation d'une combinaison judicieuse de deux extractants dans l'extraction liquide-liquide d'un métal est intéressante pour au moins deux raisons [17,18] :

- L'emploi de deux extractants permet d'élargir la gamme des paramètres que l'on peut étudier.
- La combinaison judicieuse de deux extractants permet parfois d'augmenter considérablement les rendements d'extraction.

VII.2 Système synergique

HEALY [19] propose, selon la nature des deux extractants, six types de systèmes synergiques :

1. Extractant échangeur de cations / Extractant neutre.
2. Extractant échangeur de cations / Extractant échangeur d'anions.
3. Extractant échangeur d'anions / Extractant solvant.
4. Deux extractants échangeurs de cations.
5. Deux extractants échangeurs d'anions.
6. Deux extractants solvants.

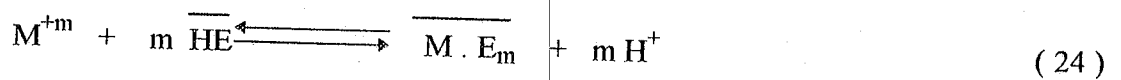
Le mélange d'un extractant acide chélatant ou non "HE" et d'un extractant solvantant "S" est le système synergique le plus étudié.

Ce système répond à plusieurs critères proposés par IRVING et al [20] pour prévoir la synergie :

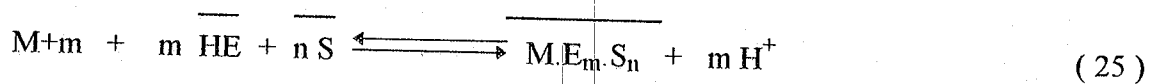
- Un extractant acide est capable de neutraliser la charge du cation métallique.
- Le second se substitue à l'eau de coordination du complexe métallique, le rendant ainsi plus lipophile. Donc il est moins fortement lié que le premier extractant.
- La coordination du métal est favorable.
- La géométrie des extractants n'entraîne pas d'encombrement stérique qui puisse empêcher l'extraction.

Les équilibres qui décrivent l'extraction d'un métal M dans un tel système sont les suivants:

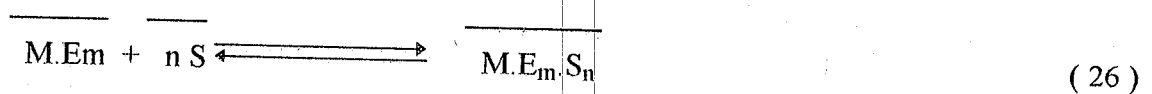
* l'équilibre où l'extractant acide travaille seul s'écrit:



* l'équilibre dans le cas du mélange est de la forme:



De ces deux équilibres découle l'équilibre synergique.



L'extraction synergique sera développée dans la suite de notre étude.

CHAPITRE II: LES EXTRACTANTS ORGANOPHOSPHORES ET ACIDES GRAS

I. INTRODUCTION

Dans la chimie du phosphore, les principaux composés organophosphorés appartenant à plusieurs familles ont des fonctions chimiques et des applications diverses dans les domaines de l'industrie, de la médecine, de l'agro-alimentaire et autres [21].

Notre étude porte sur ces composés, qui ont un pouvoir de complexation pour divers métaux ou autres substances chimiques et cela dans le but de les séparer et de les purifier par extraction liquide-liquide ou solide-liquide. Les alkylphosphates comme le TBP, les acides phosphoriques, les alkylphosphines comme le TOPO, les phosphonates et les phosphinates constituent des classes de produits très utilisés dans les procédés hydrométallurgiques de séparation et de purification d'éléments stratégiques, tels l'uranium, les actinides et les lanthanides [11,22-25].

II. CLASSIFICATION DES EXTRACTANTS ORGANOPHOSPHORES

Les agents extractants organophosphorés les plus utilisés à l'échelle industrielle sont présentés dans le tableau (1).

III. LES ACIDES PHOSPHORIQUES

III.1 Généralités et utilisations

Les premières utilisations d'acides phosphoriques dans l'extraction liquide-liquide datent depuis l'année 1949 [27]. C'est le D₂EHPA qui, en 1955, a été utilisé comme premier extractant de l'uranium à partir de ses minerais [28]. L'emploi de cet extractant à l'échelle industrielle n'a pas cessé de s'accroître durant ces dernières années. Ainsi, au début des années 1970, le laboratoire ORNL (Oak Ridge National Laboratory), a développé un nouveau procédé de récupération de l'uranium à partir de l'acide o-phosphorique en utilisant le mélange D₂EHPA-TOPO. Ce procédé a été exploité ultérieurement (1978) par les usines Free Port Minerals en Louisiane et Wyoming Minerals en Floride [28]. Un essor plus important a vu le jour dans d'autres domaines d'applications durant les années quatre vingt [27-32].

En effet, du fait de leur disponibilité et de leur polyvalence, les acides phosphoriques sont utilisés pour la récupération et la séparation de plusieurs métaux tels que l'uranium, les terres rares ainsi que beaucoup d'autres métaux et substances chimiques [33-38].

Tableau (1) : *Classification des Extractants Organophosphorés* [25,26]

Classe	Nom chimique	Abréviation	Structure Chimique	Fabricant	Utilisation
A) Extractants Solvatants					
1-Ester phosphorique	tributylphosphate	TBP		Mobil	U, Zn/HF, Fe Terre rare
2-Ester phosphonique	Di-butyl butyl phosphonate	DBBP		Daihachi Mobil	Th
B) Extractants acides					
1-Acides phosphoriques					
	-acide di(2-ethyl hexyl) phosphorique	D ₂ EHPA		Mobil Hoechst Daihachi	Uranium avec H ₃ PO ₄
	-Acide di-p- octyl phenyl phosphorique	O.P.P.A		Mobil	U de H ₃ PO ₄
2-Acides phosphoniques					
	-acide mono-2-ethyl hexyl phosphorique	M ₂ EHPA		Mobil Hoechst	Co/Ni, Zn, Be Cu, In, Ger, Terre rare, V
	-Acide 2-ethyl hexyl phosphonique mono-2-ethyl hexyl ester	PC-88A SME 418 (RD577) P-507		Daihachi Shell Chinese	Co/Ni, Terre rare, Zn, Ag, Ge, Mo, Nb, Ti, Zn
3-Acides phosphiniques					
	- Acide di-2,4,4-trimethyl pentyl phosphinique	Cyanex 272		Cyanamid	Co/Ni, Terre rare
	- Acide di-ethyl hexyl phosphinique	P-229		Chinese	

III.2 Méthodes de synthèse

Il existe diverses méthodes de synthèse des acides dialkylphosphoriques. Les procédures de synthèse les plus utilisées sont basées sur les réactions d'alcools avec le pentoxyde de phosphore (P_2O_5), l'oxychlorure de phosphore ($POCl_3$) [39-41], le trichlorure de phosphore (PCl_3) [42-45], et le pentachlorure de phosphore (PCl_5) [46]. D'autres procédés utilisent les composés organophosphorés comme réactifs de départ telles que l'alkylation d'acides monoalkylphosphoriques [47], l'hydrolyse des tétraalkylpyrophosphates [41,48] et la désalkylation des trialkylphosphates [49].

De toutes les méthodes de synthèse énoncées précédemment, celle basée sur la réaction d'un alcool avec le pentoxyde de phosphore semble être la plus simple du point de vue procédural car elle nécessite de simples installations de synthèse et le produit s'obtient directement à partir de la réaction précitée, sans étapes intermédiaires.

C'est pourquoi ce procédé de synthèse fera l'objet de la production du H.D.O.P (l'acide dioctyle phosphorique), décrit succinctement comme suit:

• Action d'un alcool sur le pentoxyde de phosphore

L'action d'un alcool sur l'anhydride phosphorique constitue une méthode simple pour la synthèse des acides phosphoriques [48,50-51].

L'action de l'alcool consiste à rompre progressivement les liaisons anhydride P-O-P de la structure polymérique de P_2O_5 solide comme première étape, qui prend fin avec la disparition de la phase solide [52,53]. Les esters et les acides tri et pyrophosphoriques qui sont les produits intermédiaires de cette première étape continueront à réagir avec l'alcool dans une seconde étape, relativement très lente comparée à la durée de la première étape, pour former des esters et/ou des acides mono et di phosphoriques [52-55].

III.3 Méthodes de purification des dialkylphosphates

Les procédures de purification des mono et des dialkylphosphates sont nombreuses et impliquent diverses opérations de séparation. Elles consistent à :

- Convertir, par hydrolyse en produits finaux (composés monophosphorylés), les produits intermédiaires (esters et acides polyphosphoriques) [50,56,57].

- Séparer l'acide monoalkylphosphorique; ceci peut s'effectuer par diverses voies comme l'extraction liquide-liquide à l'aide d'un solvant polaire [57-60], la précipitation sous forme d'un complexe de baryum ou la conversion du monoalkylphosphate par hydrolyse en acide orthophosphorique qui se sépare facilement du produit par un simple lavage [50,61].
- Evacuer les autres impuretés (réactifs, eau, solvants) par lavage [62,63] par distillation [39,64], par utilisation de résines échangeurs d'ions (type Amberlyte A-26)[62,65] ou par distillation sous vide du dialkylphosphate [62].

III.4 Techniques d'analyse des alkylphosphates

III.4.1 Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire

Les composés organophosphorés peuvent être analysés par diverses méthodes de spectrométrie RMN, notamment du proton (^1H), du carbone (^{13}C) et du phosphore (^{31}P) [52,53].

III.4.2 Spectrophotométrie infrarouge

En spectrophotométrie infrarouge, les bandes de vibration les plus caractéristiques des acides alkylphosphoriques sont celles qui correspondent aux allongements PO-H ($2550\text{-}2750$, $\approx 2280\text{ cm}^{-1}$), P=O ($\approx 1225\text{ cm}^{-1}$) et P-OC ($\approx 1040\text{ cm}^{-1}$) et aux déformations de la liaison PO-H ($\approx 1680\text{ cm}^{-1}$) [56].

Les vibrations relatives aux autres liaisons (C-C, C-H) dans les chaînes hydrocarbonées de ces produits, sont localisées dans les régions caractéristiques habituelles comme pour les autres substances organiques [64-65].

III.4.3 Chromatographie

La chromatographie en phase gazeuse (CPG) offre une méthode d'analyse sensible et rapide des composés organophosphorés. Les acides alkylphosphoriques peu volatiles, posent généralement des difficultés de migration à travers la colonne chromatographique d'où la nécessité d'effectuer leur analyse à des températures élevées ($> 200\text{ }^\circ\text{C}$).

La chromatographie liquide à haute performance (HPLC) présente aussi des avantages multiples dans la séparation et l'analyse des esters organophosphorés, à savoir la rapidité

d'exécution et la grande sélectivité. Elle s'applique aussi bien à des échantillons en phase organique qu'en phase aqueuse et ne nécessite souvent aucun traitement préalable de l'échantillon à analyser.

Diverses études de chromatographie sur couche mince ont été aussi effectuées sur les substances organophosphorées [52,56].

III.4.4 Volumétrie

La volumétrie est une méthode d'analyse simple et économique, très utilisée pour le dosage des acides alkylphosphoriques et leurs mélanges. Elle permet un dosage assez précis (moins de 2 % d'erreur). Des indicateurs colorés (mélange formé du rouge de méthyle avec le phénolphtaleine ou le tymolphtaleine) peuvent être utilisés aussi, en plus de la pH-métrie, pour détecter les points d'équivalences des réactions [56].

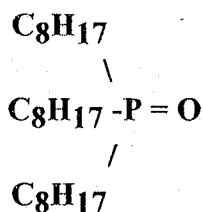
III.4.5 Spectrométrie de masse

L'étude par spectrométrie de masse, réalisée par S. TACHIMORI [53], sur un échantillon d'acide phosphorique qui est bombardé par des électrons d'énergie de 50 ev, propose un processus probable de fragmentation.

IV. OXYDE DE Tri-n-OCYLPHOSPHINE (TOPO)

IV.1 Propriétés physico - chimiques

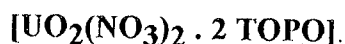
Le TOPO de masse moléculaire 386 g/mole a pour formule chimique semi-développée:



Il se présente sous forme d'une poudre blanchâtre d'une densité de 0.88 à 20°C. Sa température de fusion se situe entre 50 et 52°C, sa température d'ébullition à 0.01mm Hg est de 200°C. Il est très peu soluble dans l'eau mais par contre, il l'est dans la plupart des hydrocarbures (cyclohexane, toluène, benzène, et autres), les alcools et le chloroforme. Ainsi, sa solubilité dans le cyclohexane à 25°C est de 35.6 g/100mole [66].

IV.2 Applications

Le TOPO est une substance stable chimiquement et très résistante à l'oxydation. C'est un agent complexant par solvation très puissant grâce à la présence de la liaison phosphoryle P=O, comme pour le TBP. Son pouvoir extractant est dû à la basicité du groupement P=O. Cette liaison présente une énergie de 140 kcal/mole [48,66]. La complexation du nitrate d'uranyle, à titre d'exemple, génère des complexes de type:



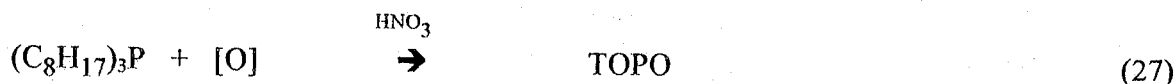
Outre l'extraction liquide-liquide, le TOPO est également utilisé dans des techniques d'analyse, plus particulièrement comme phase mobile dans la séparation chromatographique en phase liquide des aromatiques et des acides carboxyliques, comme électrode à film d'or modifié par un film de TOPO et comme complexe Ga(III)-DDAB-TOPO en fluométrie avec le 2,2'-di-hydroxy-4,4'-diméthyl-azo-benzène [67]

IV.3 Méthodes de synthèse

Le TOPO appartient à la catégorie des oxydes de phosphines. L'une des principales méthodes consiste en l'obtention, dans une première étape, de la phosphine tertiaire correspondante et son oxydation, dans une seconde étape, pour l'obtention des oxydes de phosphines selon l'un des procédés [57,66]:

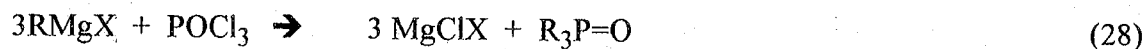
* Par oxydation d'une phosphine tertiaire

L'oxydation de la phosphine tertiaire a lieu en présence de HNO_3 :



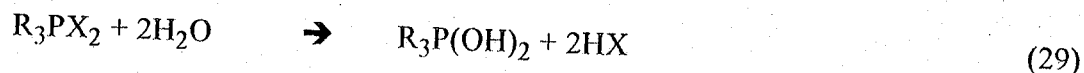
* selon la réaction de Grignard

Ce procédé consiste à faire agir un organomagnésien sur l'oxychlorure de phosphore, POCl_3 :

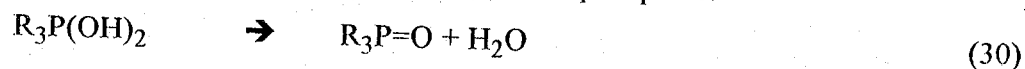


*** Par hydrolyse des halogénures de phosphines**

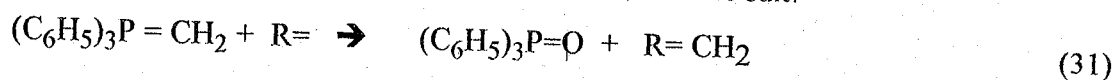
Les oxydes de phosphines sont obtenus en hydrolysant par l'eau chaude les produits halogènes d'addition des phosphines tertiaires:



L'acide phosphineux formé se déshydrate en donnant l'oxyde de phosphine:

*** Selon la réaction de Wittig**

La réaction de WITTING utilisée habituellement pour la préparation des alcènes conduit également à la formation des oxydes de phosphine. Ainsi, par exemple, la réaction des alkylidène-triphénylphosphoranes avec les aldéhydes et les cétones a lieu comme suit:

**IV.4 Méthodes de purification**

L'oxyde de trioctylphosphine commercial synthétisé peut contenir diverses impuretés, telles que les réactifs ou les produits secondaires de synthèse. L'une des méthodes de séparation du TOPO, est la recristallisation qui s'effectue dans l'éther à une température de $-15\text{ }^\circ\text{C}$. Le produit, sous forme de cristaux nageant dans une solution jaunâtre, est alors séparé par filtration puis séché pour enfin obtenir le TOPO purifié sous forme d'une poudre blanchâtre.

Le TOPO peut être séparé aussi par chromatographie sur colonne de silice, par élution à l'aide des solvants organiques peu polaires, comme l'acétate d'éthyle ou le mélange hexane-acétone avec un rapport volumique de 7/3 [67,68].

IV.5 Techniques d'analyse

Diverses méthodes d'analyse sont utilisées pour caractériser l'oxyde de trioctylphosphine, à savoir la complexométrie, la chromatographie (CPG, HPLC, CCM), les spectrophotométrie infrarouge et UV-Visible, la spectrométrie de résonance magnétique nucléaire du ^1H , du ^{31}P et du ^{13}C , la diffraction des rayons X et la microscopie électronique [68].

V. LES ACIDES GRAS DANS L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE

V.1 INTRODUCTION

Les systèmes d'extraction chélatants sont largement utilisés dans les laboratoires analytiques et industriels. Si les procédés d'extraction pour le retraitement des combustibles nucléaires étaient largement développés grâce à l'utilisation des extractants acides organophosphoriques, les systèmes d'extraction qui utilisaient des composés acides carboxyliques restaient impopulaires [69].

V.2 CARACTERISTIQUES

Plusieurs acides carboxyliques sont connus pour leur capacité à former des sels avec un certain nombre de métaux, incluant les alcalins et les alcalino-terreux [69-71].

Ces sels sont souvent faiblement solubles en solution aqueuse mais montrent une solubilité accrue dans certains liquides organiques.

Les sels d'acides avec plus de cinq atomes de carbone au niveau de la chaîne sont insolubles dans l'eau [69]. Dans les solvants organiques apolaires, les acides carboxyliques forment également des dimères [70,71].

On suppose que l'augmentation de cette dimérisation avec la longueur des chaînes est due à une interaction hydrophobe provenant de l'entrelacement des chaînes alkyles.

La formation d'espèces extraites dimérisées a d'abord été mise en évidence lors de l'extraction du cuivre (II).

Ces systèmes d'extraction carboxyliques sont quelque peu similaires aux systèmes alkylphosphoriques [71].

Puisqu'un anion carboxylate dissocié, $R-COO^-$, a une charge négative et deux atomes d'oxygène, on pourrait supposer que les sels de métal sont des complexes chélatés stables [71].

V.3 APPLICATIONS

Les acides gras sont commodément utilisés dans l'extraction d'un certain nombre d'ions métalliques.

Le premier exemple dans l'extraction liquide-liquide, faisant intervenir un carboxylate métallique, apparaît comme étant l'extraction du scandium avec l'acide benzoïque pour la détermination colorimétrique [72].

Au début des années 1950, il fut proposé différentes procédures mettant en jeu les acides carboxyliques pour la séparation de métaux tels que le cuivre et le béryllium [73-75].

Après les applications analytiques du système d'extraction carboxylate, HOK-BERNSTROM a publié une série de travaux ayant pour objet l'analyse quantitative de l'équilibre d'extraction traitant les carboxylates métalliques [74].

Depuis lors, l'extraction de carboxylate métallique a été étudiée, et le sujet a été revu de temps en temps par les auteurs suivants: ASHBROOK [76], MILLER [77], RICE [78] et ROZYCKI [79]. MATINOV a élaboré une compilation de valeurs de l'extraction de métaux avec des acides organiques incluant les acides carboxyliques [80].

Les acides carboxyliques, tels les acides naphthénique et versatique, ont trouvé des applications commerciales dans les procédés hydrométallurgiques de métaux de base. Par exemple, ils ont été employés pour la séparation du Ni(II) et de Co(II), les terres-rares et la récupération du Gallium (III) et de l'Indium(III) [81].

L'extraction du Cuivre (II) par les acides gras a fait l'objet de quelques travaux récents dont voici quelques exemples:

- Il a été montré que le cuivre en solution aqueuse contenant Ni et Co est extrait sélectivement à pH (5-7) avec une solution organique contenant du C₁₂ - C₁₃ naphthénique anilide dissous dans du kérosène [82].
- L'extraction du sel de cuivre dans un mélange d'extractants constitué par des acides carboxyliques à longue chaîne a été étudiée [83].
- Par ailleurs, C.J COETZEE [84], a déterminé les constantes de formation pour les complexes 1:1 du cuivre(II) avec les dicarboxylates (oxalate, malonate, succinate, glutarate et adipate) en utilisant une électrode sélective -ion Cu(II).

Chapitre III: ASPECTS THEORIQUES SUR LE CUIVRE

I. DEFINITION

Le cuivre est l'un des métaux le plus anciennement connu à l'état natif, mais en petites quantités. On l'extrait de différents minerais (oxyde, carbonate, sulfate) dont le plus abondant est la purite cuivreuse (S_2FeCu) qui subit un enrichissement par flottation en utilisant l'amyloxanthate de potassium, faisant passer le cuivre dans le minerai de 0.5% à 2% jusqu'à 40%. 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.

C'est un métal rouge orangé, brillant, noble, peu oxydable et susceptible d'un très beau poli. Il cristallise dans un système cubique à faces centrés (paramètre de maille 3.61\AA). C'est après l'argent le meilleur conducteur de la chaleur et d'électricité car sa résistivité électrique est très faible [85,86].

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. PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES

La structure du cuivre avec son électron extérieur célibataire à des niveaux complets semble autoriser le rapprochement du cuivre avec les éléments du groupe (I) ou alcalins. Le cuivre naturel possède 11 isotopes et est constitué de 31 % de Cu^{63} et de 69 % non radioactifs. Il possède 3 états d'oxydations 0, +1, +2 et leur stabilité relative est très sensible à l'environnement [85-87]:

- Valence 0 : très peu de composés existent, dans lesquels le cuivre se trouve dans un état de valence zéro, comme simple monomère.
- Valence + 1 : correspond aux sels cuivreux (insoluble). Les ions cuivreux ne sont pas stables en solution aqueuse et dismutent en cuivre et en ion cuivrique.
- Valence + 2 : correspond aux sels cuivrique (très souvent soluble); L'ion Cu^{+2} en solution aqueuse a une couleur bleu à bleue-vert.

Le cuivre peut donc donner les ions colorés paramagnétique, les électrons d créent des liaisons métalliques fortes de caractère covalent prononcé même avec des éléments très électronégatifs. Le cuivre est donc bien un élément de transition [88]. Les principales propriétés physico-chimiques du cuivre sont regroupées dans le tableau (2).

Comme application, le cuivre (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.

III. PROPRIETES 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.

Ce rôle biologique du cuivre est probablement dû à la solidité des chélateş qu'il forme avec les substances biologiques actives et à ses propriétés catalytiques intrinsèques [85].

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).

L'emploi de matériaux cuivreux dans les cliniques et dans tous les édifices publics améliorerait la prophylaxie des infections .

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 à une hypoxia, le taux de mortalité passe à 62%. Il est de 100% si le sujet est exposé durant un mois[89].

Tableau (2) : *Propriétés physico-chimiques du cuivre [85-88]*

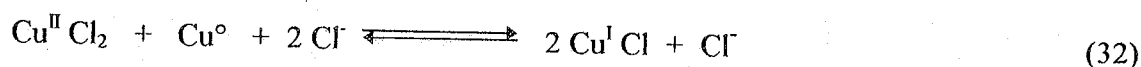
Nombre atomique		29
Masse atomique(g)		63.546
Densité (g / Cm ³) pour un cristal		8.96
Isotope stable		63 et 65
Point de fusion (°C)		1083
Point d'ébullition (°C)		2595
ΔH sublimation (cal / mole)		79.2
ΔH vaporisation (K cal / g)		72.81
Potentiel d'ionisation (ev)	1 ^{ère}	7.68
	2 ^{ème}	20.34
	3 ^{ème}	29.50
Electronegativité		1.9
Potentiel électronique (ev)	Cu / Cu ⁺	0.522
	Cu ⁺ / Cu ⁺²	0.345
Rayon atomique (A°)		1.57
Conductivité thermique à 20 °C	$\wedge^{-1} \text{ Cm}^{-1}$	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	$\longrightarrow \text{Cu}^+ + 1\text{e}^-$	178
Cu	$\longrightarrow \text{Cu}^{+2} + 2\text{e}^-$	646

IV. PROPRIETES ELECTROCHIMIQUES

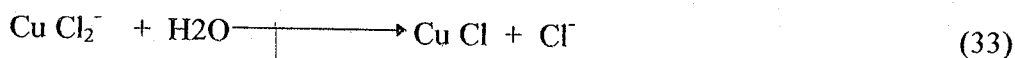
Le degré d'oxydation "I"

Les composés du cuivre (I) se forment lors de sa réaction avec les non-métaux s'il est en excès et si le composé cuivreux est insoluble ou complexé, ou bien si l'on opère à température élevée. Ce sont des composés covalents, sauf le sulfate de cuivre (I). C'est pourquoi ils sont insolubles dans l'eau [85-88,90-91].

L'ion Cu^+ est incolore et diamagnétique, il ne donne pas d'hydrates et ses complexes sont peu stables, parmi eux on a le chlorure cuivreux CuCl que l'on peut obtenir par réduction en milieu acide du chlorure cuivrique (II) par du cuivre en excès, selon la réaction :



Par addition d'eau à la solution de dichlorocuprate (I), on obtient un précipité blanc de chlorure cuivreux insoluble.

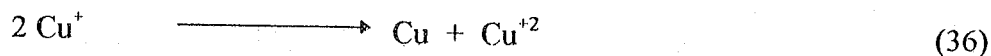


L'ion Cu^+ n'est pas stable dans l'eau et ne peut exister qu'à très faible concentration.

Ses deux potentiels normaux sont :



Si nous couplons ces deux demi-réactions nous obtenons :

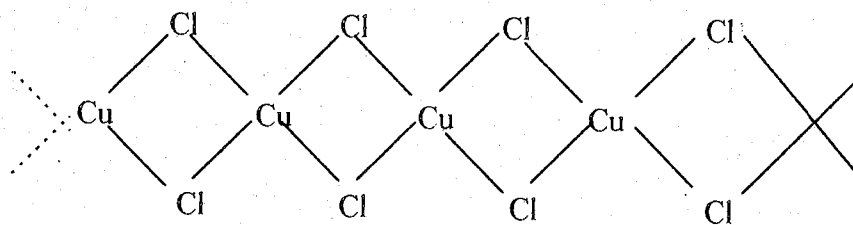


$$E^\circ = (V_c - V_a) = 0.52 - 0.15 = 0.37 \text{ eV}$$

Degré d'oxydation II

Il regroupe les degrés les plus importants du cuivre. En solution aqueuse, le cuivre (II) peut exister sous forme de cations hexagonaux cuivre (II) $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$ [88,90].

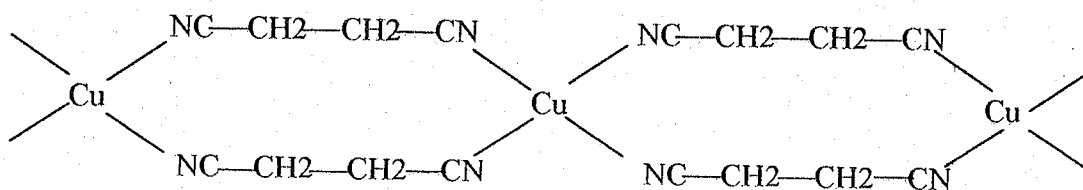
Le chlorure cuivrique a une structure complexe où chaque atome de cuivre est au centre d'un carré (hybridation dsp^2). Il est schématisé comme suit :

Schéma -1- : *La structure chimique du chlorure cuivre (II)*

V. APPLICATIONS

V.1 Complexes de cuivre (I)

- Plusieurs complexes de cuivre (I) ont été synthétisés à partir des nitriles aliphatiques, comme le bis-(succinonitrilo) Cu (I) nitrate, qui est très stable et possède une structure polymérique (schéma 2) [92].

Schéma -2- : *Complexe bis-(succinonitrilo) Cu(I) nitrate*

MATSUBARA [93] a prouvé la stabilité du complexe bis (glutaronitrilo)Cu(I) nitrate par une étude spectroscopique (rayons X, IR). D'autres complexes ont été étudiés par KUBOTA et JOHNSTON[94] afin de déterminer les isomères des complexes ($\text{Cu}(\text{gn})_2\text{NO}_3$, $\text{Cu}(\text{gn})_2\text{ClO}_4, \dots$).

V.2 Complexes du Cu(II)

Parmi les complexes stables connus du cuivre (II), nous avons la complexation Cu^{2+} avec le chélate biuret ($\text{NH}_2\text{CO NH CO NH}_2$) qui produit deux formes de complexes suivant la nature de la solution de biuret [95].

V.3 Extraction

Les études récentes effectuées dans le domaine de l'extraction liquide-liquide du cuivre montrent de plus en plus son importance dans le traitement des minerais et dans le domaine de la récupération.

SON-KI IHM et al [96] ont effectué l'étude cinétique de l'extraction du cuivre (II) par le D₂EHPA en utilisant la cellule de Lewis et comme solvant le kérosène. Ils ont montré que la résistance au transfert de masse ou diffusionnel joue un rôle très important dans le mécanisme de la réaction interfaciale et cela en faisant varier différents paramètres physico-chimiques comme le pH de la phase aqueuse, la concentration en cuivre (II), la concentration en D₂EHPA,...

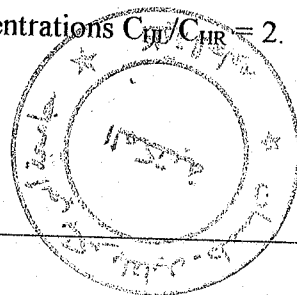
Ils démontrent également que ce mécanisme est aussi contrôlé par la formation d'un second complexe intermédiaire à travers la réaction de CuR^+ ($\text{R} = \text{D}_2\text{EHPA-H}$) avec le D₂EHPA.

RUEY et al [97] ont réalisé la même étude que précédemment avec de légères modifications dans les conditions expérimentales et ont montré que le complexe formé a la forme $\text{CuR}_2(\text{HR})_2$.

HIRIMICHI et al [98] ont étudié l'effet du substituant phényl sur la dimérisation du carboxylate de cuivre (II) par extraction liquide-liquide du cuivre (II) avec l'acide phénylacétique et en utilisant le benzène et le 1-octanol comme solvants. Ils ont prouvé que, dans le benzène, le complexe formé a la forme $\text{Cu}_2\text{A}_4(\text{HA})_2$, tandis que dans le 1-octanol, il a la forme Cu_2A_4 ($\text{A}^- = \text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-COO}^-$).

M.J.ZAPATERO et al [99] ont traité dans un système biphasique l'extraction du nitrate de cuivre par le mélange d'extractants, le 1-phényl-1,3-décanedione (HR) et l'acide di n-octylphosphinique. Ils ont prouvé la formation du complexe mixte $\text{CuRL}(\text{HL})$ en plus de ceux formés avec chacun des extractants $\text{CuL}_2(\text{HL})_2$ et CuR_2 . Ils ont également montré que le complexe mixte formé était responsable de l'effet synergique du mélange des deux extractants et que le coefficient de synergisme optimal correspondait au rapport des concentrations $C_{\text{HL}}/C_{\text{HR}} = 5$.

M.A OLAZABAL et al [100] ont étudié dans un système biphasique l'extraction du cuivre par le mélange d'extractants, le 1-phényl-1,3-décanedione (HR) et l'acide phosphorique D2EHPA. Ils ont identifié le complexe mixte formé, de formule $\text{CuRL}(\text{HL})$. Il ont déduit que le complexe mixte formé était responsable de l'effet synergique du mélange des deux extractants et que le coefficient de synergisme optimal était obtenu pour le rapport des concentrations $C_{\text{HL}}/C_{\text{HR}} = 2$.





**PARTIE
EXPERIMENTALE**

PARTIE EXPERIMENTALE

I. INTRODUCTION

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

- la synthèse d'un extractant organophosphoré "l'acide dioctyl phosphorique" de formule $(C_8H_{17}O)_2P=O(OH)$, symbolisé par abréviation « HDOP »,
- la purification du HDOP,
- la synthèse du complexe HDOP-Cu(II) dans le cyclohexane,
- la cinétique d'extraction de Cu(II) effectuée par l'HDOP,
- les tests d'extraction de Cu(II) avec l'HDOP à différentes concentrations en métal puis en extractant,
- l'étude de l'extraction de Cu(II) par le TOPO,
- l'étude de l'effet de l'addition d'un acide gras (Acide Laurique) sur le TOPO dans l'extraction de Cu(II).

Enfin, sont décrites les différentes méthodes d'analyse et de caractérisation.

II. SYNTHÈSE, PURIFICATION ET CARACTÉRISATION DE "HDOP"

II.1 REACTIFS UTILISES

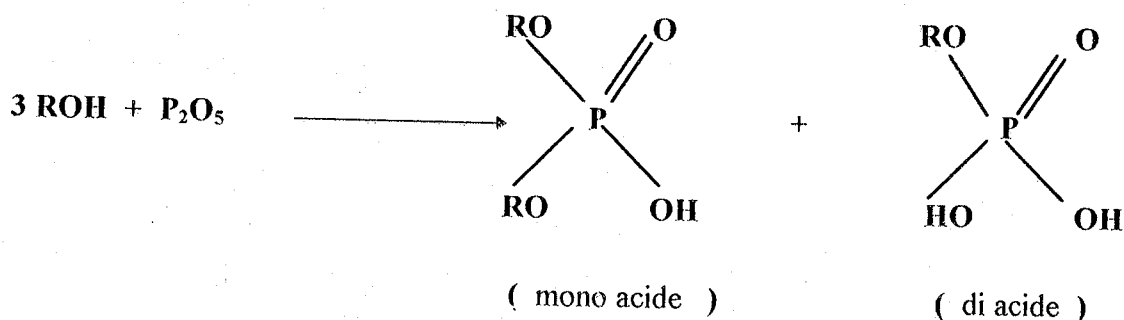
Les réactifs et solvants utilisés dans les différentes étapes de cette étude sont :

Le 2- octanol (PROLABO), le pentoxyde de phosphore " P_2O_5 " (ALDRICH), l'acide chlorhydrique HCl (CHEMINOVA), l'acide diethylhexyl phosphorique "HDEHPA" (FLUKA), NaOH (MERCK), le chloroforme (PROLABO), Cyclohexane (PROLABO), l'éthanol et l'acétone (FLUKA).

II.2 REACTION DE SYNTHÈSE

L'objectif de cette étude est de synthétiser l'acide phosphorique "HDOP" homologue au D₂EHPA, un extractant commercialisé mais non biodégradable.

La réaction de synthèse d'un acide phosphorique s'effectue par l'addition d'un alcool sur le pentoxyde de phosphore, produisant ainsi le mélange simultané des deux acides mono- et di-phosphoriques, selon la réaction suivante :



avec : $\text{R} = \text{C}_8 \text{H}_{17} -$

II.2.1 Mode opératoire

La réaction du 2-octanol sur le pentoxyde de phosphore a été réalisée dans un réacteur bicol de 250 ml muni d'un réfrigérant, d'un agitateur magnétique et d'une plaque chauffante.

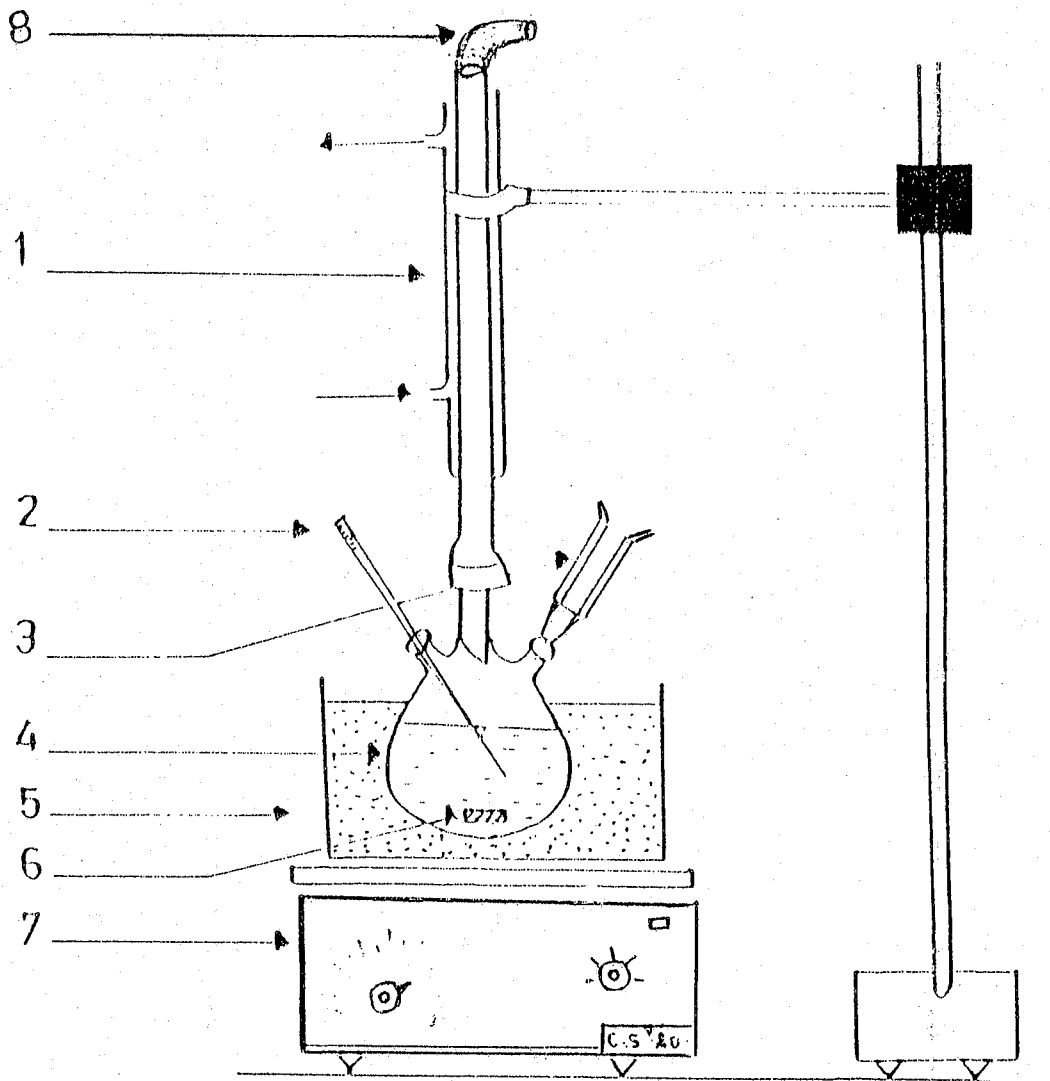
Le pentoxyde de phosphore solide (30 g) est additionné lentement, en petites quantités et à l'abri de l'humidité sur l'alcool (100 ml), sans solvant. L'agitation et le chauffage sont contrôlés durant toute l'opération d'addition de P₂O₅, afin de maintenir la température voisine de 80 °C.

Une fois l'addition progressive du pentoxyde de phosphore terminée (environ 20 mn), le mélange réactionnel est porté à la température de synthèse de 160 °C, qui est la température d'ébullition du 2-octanol.

Le temps de réaction est de 7 heures. Enfin, on laisse le mélange réactionnel une nuit sous agitation sans chauffage.

Au cours de cette réaction des prélèvements d'échantillons du mélange réactionnel sont effectués à différents temps.

II.2.1 Montage expérimentale



- | | | |
|---------------------------------|-------------------|---|
| 1. Réfrigérant. | 2. Thermomètre. | 3. Dispositif pour l'addition du P_2O_5 . |
| 2. Ballon tricol. | 5. Bain d'huile. | 6. Agitateur magnétique. |
| 7. Plaque chauffante agitatrice | 8. Piège de garde | |

Schéma -3- : Montage expérimental de la synthèse

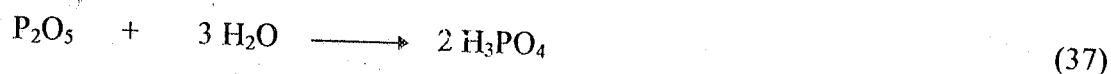
II. 3 PURIFICATION

La purification du " HDOP " a nécessité plusieurs opérations pour éliminer les diverses impuretés formées au cours de la réaction de synthèse.

Ces opérations sont, l'hydrolyse des esters et d'acides phosphoriques condensés (esters et acides tri - et pyrophosphoriques), ainsi que l'élimination du P_2O_5 , du mono acide et du 2-octanol non convertis .

II.3.1 Procédé de purification

La procédure de purification consiste à additionner au mélange brut dans le ballon bicol, une quantité d'eau distillée généralement en excès sous agitation pendant 2 heures pour éliminer les traces de pentoxyde de phosphore P_2O_5 sous forme d'acide orthophosphorique, selon la réaction:



A la fin de cette étape la phase organique est séparée de la phase aqueuse par décantation, puis lavée 2 à 3 fois à l'eau distillée afin d'éliminer l'acide ortho-phosphorique susceptible d'être encore présent.

La séparation du monoacide est réalisée par extraction liquide-liquide en mettant en contact les deux phases non miscibles, durant 25 minutes d'agitation.

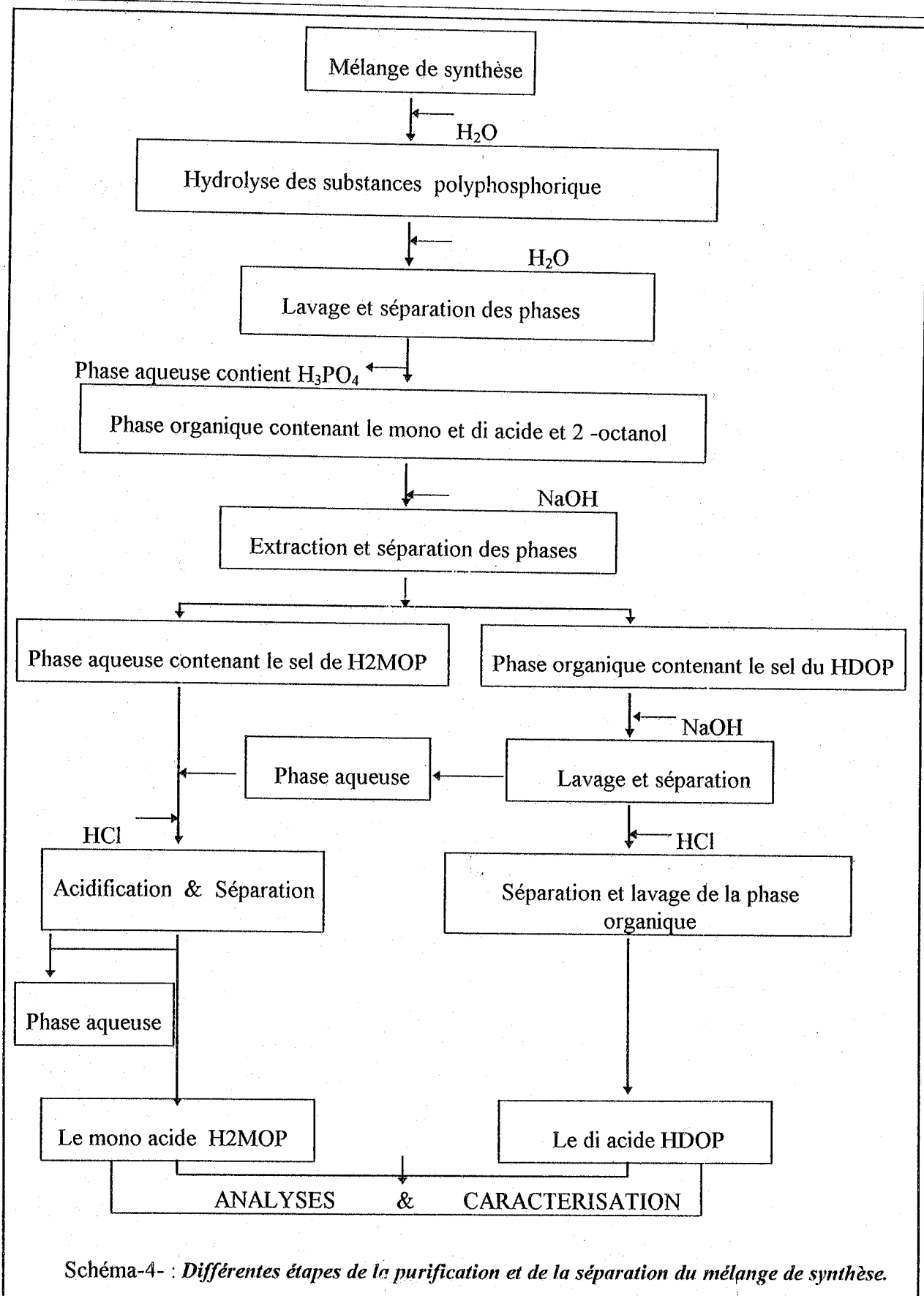
La phase aqueuse utilisée est une solution de soude (0.1M), permettant au monoacide de se mettre sous forme de sel plus soluble dans la phase aqueuse.

La séparation de la phase organique " HDOP " de la phase aqueuse est réalisée par décantation.

La phase aqueuse séparée contenant le sel de monoacide H_2MOP est acidifiée, avec un même volume, d'une solution d'acide chlorhydrique HCl (0.1 M).

Les différentes étapes de la purification et de séparation des produits de synthèse sont illustrées dans le schéma (4).

Remarque: La CCM a été utilisée pour confirmer la pureté de notre produit[101].



II.4 CARACTERISATION

Diverses techniques ont été utilisées pour caractériser le produit de synthèse, notamment, la spectrométrie de résonance magnétique nucléaire du ^{31}P , ^1H , la pH-métrie et la spectrophotométrie infrarouge.

II.4.1 Dosage pH-métrique

Cette méthode d'analyse a été utilisée pour le dosage des échantillons prélevés du mélange réactionnel et le produit de synthèse [102]. Elle permet un dosage assez précis (moins de 2 % d'erreur). Dans un mélange eau / acétone (5 / 15 ml), une masse de chaque échantillon a été dosée par une solution de NaOH et l'évolution suivie par pH - métrie à l'aide d'une électrode combinée. Le pH-mètre est de modèle "CONSORT C 831".

Afin de distinguer entre les deux acides homologues le D_2EHPA et l'acide synthétisé HDOP, le dosage par une solution NaOH 5×10^{-3} M suivie par pH- métrie a été effectuée et présentée dans la partie (III) de notre présent travail.

II.4.2 Spectrophotométrie infrarouge

Les spectres IR ont été effectués 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 marque Perkin Elmer $\lambda 2$ équipé d'un thermostat qui porte la température de la cellule portant l'échantillon à $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$, par l'Institut de Topologie et Dynamique des systèmes de l'Université de PARIS 07.

II.4.3 Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire du ^1H

Le spectre ^1H RMN de l'acide a été effectué pour un échantillon dilué dans le CCl_4 avec la TMS comme référence interne, dans le domaine de déplacement chimique allant de 0 à 20ppm, à l'aide d'un appareil de marque BRUKER 250 MHz de l'Institut de Topologie et Dynamique des Systèmes de l'Université de PARIS 07.

II.4.4 Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire du ^{31}P

Le spectre ^{31}P RMN de l'acide a été réalisée sur un échantillon dilué dans le CDCl_3 comme solvant avec 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 250 MHz de l'Institut de Topologie et Dynamique des Systèmes de l'Université de PARIS 07.

II.4.5 Spectroscopie UV-Visible.

La courbe spectroscopique de " HDOP " a été obtenue à l'aide d'un appareil de type SECOMAM Model 750. Le spectre d'absorption a été enregistré à la température ambiante en utilisant des cellules en quartz de traversée optique de 1cm.

III. SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DU COMPLEXE (HDOP - Cu)

III.1 REACTIFS

Les réactifs utilisés sont :

- L'acide di phosphorique " HDOP " .
- Le sel cuivrique CuCl_2 .
- L'éthanol absolue .

III.2 MODE OPERATOIRE :

Dans un erlen fermé et placé dans un bain thermostaté à la température de 50°C , on dissout 2g de chlorure cuivrique $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ auquel on ajoute lentement une quantité nécessaire d'éthanol absolue jusqu'à solubilisation totale ($v \approx 20 \text{ ml}$).

Dans un ballon tricol de 100 ml muni d'un réfrigérant à reflux et d'un agitateur magnétique, on verse la solution cuivrique déjà préparée et on ajoute 2 ml d'acide phosphorique HDOP. Le mélange réactionnel est porté à reflux (90°C), pendant 2 heures.

Le mélange réactionnel est de couleur bleu verdâtre et aucun précipité n'est formé, même après l'addition de l'eau distillé. On sépare alors les deux phases par décantation. A la ligne, l'étude du complexe sera effectuée sur la phase non aqueuse (HDOP-Cu).

Les étapes de complexation sont représentées dans le schéma (5).

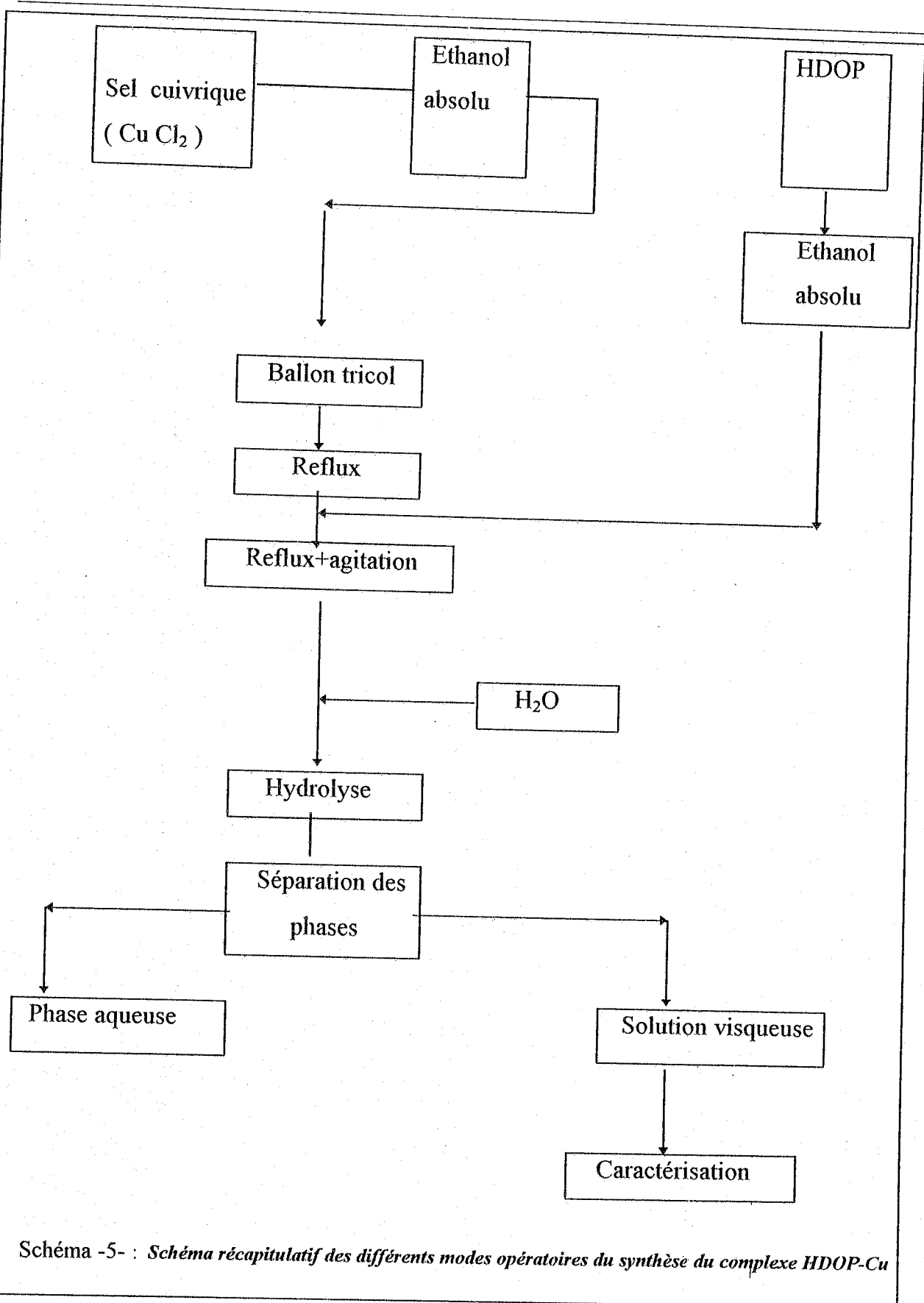


Schéma -5- : Schéma récapitulatif des différents modes opératoires du synthèse du complexe HDOP-Cu

III.3 Etude spectroscopique infra rouge du complexe HDOP-Cu

Le spectre IR a été effectué sur un échantillon dilué dans une pastille de KBr, dans le domaine de fréquence de 4000 cm^{-1} à 500 cm^{-1} . L'appareil est de marque Perkin Elmer λ 2 équipé d'un thermostat qui porte la température de l'échantillon à $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$, à l'Institut de Topologie et Dynamique des systèmes de l'Université de PARIS 07.

IV. EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE

IV.1 REALISATION DES EXTRACTIONS LIQUIDE - LIQUIDE

On procède à l'extraction liquide-liquide dans une ampoule à décanter par agitation manuelle d'une solution aqueuse qui contient l'ion métallique et une solution organique immiscible dans l'eau contenant l'agent extractant, cela pendant un temps suffisant au transfert du soluté d'une phase à l'autre jusqu'à atteindre l'équilibre déterminé par une étude cinétique.

L'équilibre entre les deux phases liquides n'est en général atteint qu'après une agitation énergique, c'est pourquoi l'agitation mécanique est souvent insuffisante.

Remarque :

Les variations de volume sont supposées négligeables et toutes les manipulations ont été effectuées à température ambiante.

IV.2 REACTIFS ET PRODUITS

Les réactifs utilisés sont :

Le sel cuivrique $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (98%, FLUKA), Sel cuivreux CuCl (FLUKA) Acide chlorhydrique HCl (CHEMINOVA), Acide nitrique HNO_3 (MERCK), Acide perchlorique HClO_4 (PANREAC), Chlorure de potassium KCl (MERCK), l'éthylène diamine tétra acétique acide di sodium dihydrate $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (FLUKA), le murexide $\text{C}_8\text{O}_6\text{N}_5\text{H}_5$ (MERCK), le 1-[pyridyle-(2) -azo] -2 naphthol de formule $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}$ (MERCK),

Les différentes phases organiques sont constituées d'un diluant et d'extractant ou de leur mélange :

- L'oxyde de tri octyl phosphine "TOPO" (99 % , ALDRICH).
- Acide octyl phosphorique "HDOP" synthétisé.
- Acide di éthyl hexyl phosphorique "HDEHP" (FLUKA).
- Acide laurique ($\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$) symbolisé par "AL" (ALDRICH).
- Le 2-octanol (PROLABO).

Les solvants utilisés dans ce présent travail sont

L'acétone (FLUKA), le cyclohexane (PROLABO), L'hexane(SEELZE-HANNOVER), le nitromethane (MERCK) et le chloroforme (PROLABO).

IV.3 METHODES DE DOSAGE

Pour le dosage de l'ion métallique Cu (II), il faut atteindre le temps de décantation nécessaire qui est conditionné par la durée de séparation nette des deux phases non miscibles. A chaque fois, (5 ml) de la phase aqueuse sont prélevés pour la détermination de la concentration de cuivre (II) par dosage volumétrique.

IV.3.1 Dosage volumétrique

La méthode de dosage volumétrique permet de déterminer la concentration de plusieurs métaux (cuivre, cobalt , Zinc ...) moyennant l'utilisation d'un indicateur spécifique pour chaque métal à étudier [103-104].

Au cours de notre travail, nous avons déterminé la concentration en ion cuivrique par titration directe avec l'agent complexant qui est en l'occurrence l'éthyle di-amine tétra acide acétique "EDTA". Les indicateurs utilisés sont le murexide pour les pH de la solution à doser entre 5 et 10 et le P.A.N pour les pH de la solution à doser entre 1 et 4 [104-105].

Standardisation de l'EDTA [103] :

On prépare une solution d'EDTA de concentration $5 \times 10^{-3}\text{M}$ dans une fiole d'un litre, que l'on titre comme suit:

Dans un erlen, on déverse un volume de 5ml de la solution d'EDTA auquel on ajoute une solution tampon pH=10 (mélange de $\text{NH}_4\text{OH}/\text{NH}_4\text{Cl}$) et 1ml d'une solution de chlorure de cuivre (0.1 M). L'indicateur utilisé est le noir d'ériochrome (B.E.T.). Le $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (0.01M) est mis dans la microburette.

Courbe d'étalonnage :

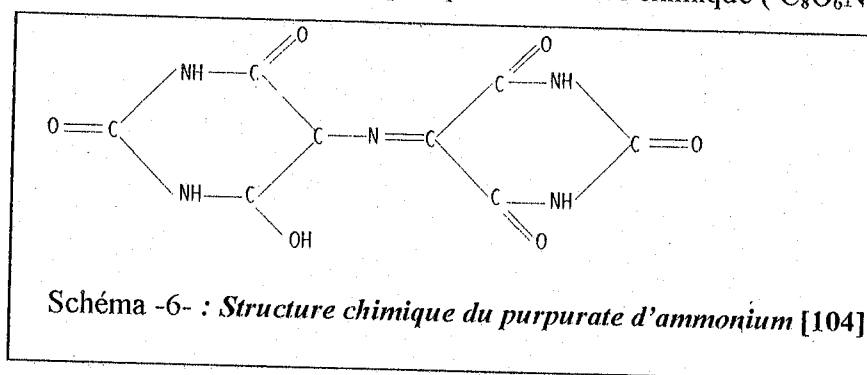
Pour doser le cuivre (II), on a préparé dix solutions de chlorure cuivrique dihydraté ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) à différentes concentrations afin d'effectuer une courbe d'étalonnage $V(\text{EDTA}) (\text{ml}) = f([\text{Cu}^{+2}])$. Le dosage a lieu selon le mode opératoire suivant :

La solution d'EDTA de concentration $5 \times 10^{-3} \text{ M}$ est mise dans la micro burette .

Dans un erlen de 25 ml on déverse 5 ml de la solution aqueuse, on ajoute 3 gouttes d'indicateur correspondant. On laisse la solution en repos durant quelques minutes, alors on effectue, goutte à goutte, le dosage par l'EDTA jusqu'au virage de la couleur.

* Pour PH = 5 - 10.

L'indicateur utilisé est le murexide ou l'acide purpurique de formule chimique ($\text{C}_8\text{O}_6\text{N}_5\text{H}_5$) :

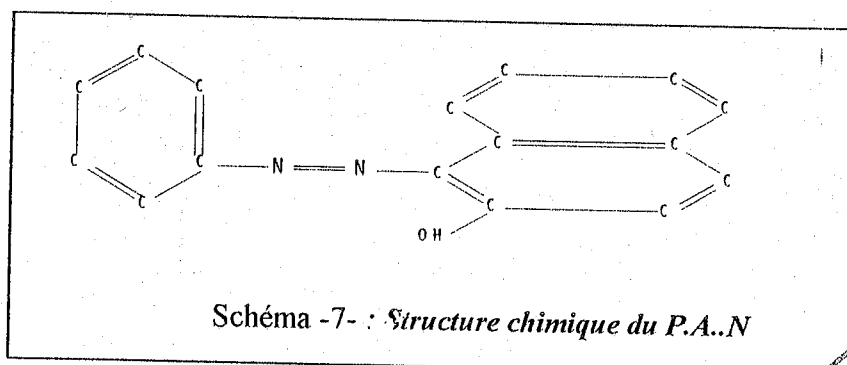


Le changement de couleur est facile à détecter et n'est fonction que de l'ion à doser.

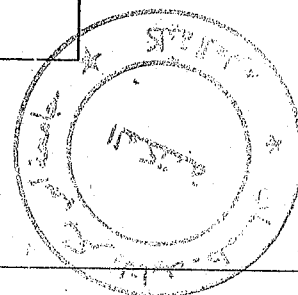
Le virage net de titration pour le Cu (II) passe du Jaune-orange au violet .

* Pour pH = 1 - 4

L'indicateur utilisé est le P.A.N (Pyridyl-azo-2) -1 naphthol-2) de la formule brute ($\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}$) et de masse molaire 249.27 g/l [104].



Le virage net de titration du cuivre (II) passe du violet au jaune.



Remarque :

On a effectué un test pour déterminer l'influence du pH en ajoutant l'acide chlorhydrique HCl dans les solutions à titrer. On a trouvé les mêmes valeurs de titration. C'est pourquoi nous pouvons dire que notre méthode de dosage s'applique à une large gamme de pH, ce qui est conforme au milieu étudié.

IV.4 MESURE DU pH

Les pH sont mesurés à 0.02 unité près à l'aide d'un pH-mètre multi-analyseur de type " ACCUMET C831 " muni d'une électrode combinée, après étalonnage avec des solutions standards et à une température de 20°C.

IV.5 EXTRACTION DE Cu(II) PAR LE " HDOP "**IV.5.1 Cinétique de synthèse du HDOP**

Afin d'avoir une idée sur l'évolution de la formation de l'acide phosphorique HDOP, on a été amené à étudier la variation de E (coefficient de distribution) et de ΔpH en fonction du temps de réaction de synthèse. A cet effet, nous avons pris plusieurs prélèvements au cours de la réaction à partir du mélange réactionnel à différents moments. Sur chaque échantillon un test d'extraction de Cu(II) a été effectué dans les mêmes conditions opératoires d'extraction.

Tableau - 3- : Conditions opératoires de l'extraction de Cu(II).

Solvant	masse (g)	rapport V_{aq}/V_{org}	[Cu(II)] (M)	T (°c)
cyclohexane	0.1	2	0.001	20

Les résultats seront présentés dans la partie III.

IV.5.2 Extraction de Cu (II) par le " HDOP "

Le Cuivre (II) préparé à partir de $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ a des concentrations allant de 6×10^{-4} M à 5.00×10^{-3} M.

Le HDOP de concentration 10^{-2} M est préparé dans différents solvants: le Chloroforme, le Nitrométhane, le Cyclohexane et l'Hexane.

Les différents tests d'extraction nous ont mené à retenir le cyclohexane pour la suite des préparations des solutions organiques à cause de ses propriétés physico-chimiques favorables par rapport à d'autres solvants pour l'extraction du cuivre (II).

Une cinétique d'extraction a été effectuée pour $[Cu(II)] = 10^{-3} M$ et $[HDOP] = 10^{-2} M$, à $T=20^{\circ}C$ et $V_{aq}/V_{org}=2$; et ceci afin de déterminer le temps optimal d'extraction.

Afin de déterminer les meilleures conditions d'extraction du Cu(II) par le HDOP, notre étude a porté sur la variation des paramètres suivants: pH initial de la solution aqueuse et le rapport des nombres de moles (extractant / métal).

Les différentes extractions ont été effectuées pour le rapport de volume $V_{aq}/V_{org}=2$ et à la température de $20^{\circ}C$.

La quantité d'ion cuivrique non extraite en phase aqueuse, est déterminée par dosage volumétrique.

IV.6 EXTRACTION DE Cu(II) PAR LE TOPO

IV.6.1 Procédure d'extraction

Le domaine de concentration des solutions de Cu(II) préparées à partir du $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ va de $6 \times 10^{-4} M$ à $5,00 \times 10^{-3} M$. Le TOPO de concentration $10^{-2} M$ est préparé dans les différents solvants: le Chloroforme, le Nitrométhane, le Cyclohexane et l'Hexane.

Les différents tests d'extraction nous ont mené à retenir le cyclohexane pour la suite des préparations de nos solutions organiques à cause de ses propriétés physico chimiques favorable par rapport aux d'autres solvants pour l'extraction du cuivre (II).

Une cinétique d'extraction a été effectuée pour $[Cu(II)] = 10^{-3} M$ et $[TOPO] = 10^{-2} M$, à $T=20^{\circ}C$ et $V_{aq}/V_{org}=2$; et ceci afin de déterminer le temps optimal d'extraction.

Pour déterminer les meilleures conditions d'extraction de Cu(II) par le TOPO, notre étude a porté sur la variation de différents paramètres et sur les effets d'addition de $[HCl]$ ($10^{-2} M$ à $4 \times 10^{-1} M$), HNO_3 ($10^{-2} M$ à $3 \times 10^{-1} M$), $HClO_4$ ($10^{-2} M$ à $4 \times 10^{-1} M$), KCl ($10^{-3} M$ à $1.5 \times 10^{-1} M$) et le 2-Octanol (0.1 à 3 ml).

Les tests d'extraction multiples ont été réalisés en milieu neutre puis acide ($[HCl]=0.2 M$) aux conditions suivantes :

- La concentration d'extractants [TOPO] = 10^{-2} M dans le cyclohexane.
- La concentration de cuivre dans la phase aqueuse égale à 10^{-3} M.

Pour cela on fait subir à la phase aqueuse, qui contient l'espèce à séparer, des extractions successives utilisant à chaque fois une phase organique neuve.

L'extraction du cuivre (II) a été effectuée en utilisant l'eau potable : pH = 8.10, la concentration de Cu(II) et le TOPO sont respectivement 10^{-3} M et 10^{-2} M.

Les différentes extractions ont été effectuées pour le rapport de volume $V_{aq}/V_{org}=2$ et à la température de 20°C.

La quantité d'ion cuivrique non extraite en phase aqueuse est déterminée par dosage volumétrique.

IV.6.2 Etude de l'Interaction TOPO-Cu par UV-Visible

Cette analyse spectroscopique a été effectuée sur un appareil de type " Model SECOMAM 750 ". Le spectre d'absorption a été enregistré à température ambiante en utilisant des cellules en quartz de traversée optique de 1cm. La cellule de référence contient le cyclohexane.

Les solutions utilisées sont aux concentrations suivantes:

* La concentration de cuivre (II) : 10^{-3} M.

* La concentration de TOPO : 10^{-2} M.

IV.6.3 Etude de l'Interaction TOPO-Cu par Spectroscopie Infrarouge

Les spectres avant et après extraction ont été effectués de 4000 cm^{-1} à 450 cm^{-1} . L'appareil est de marque Perkin Elmer λ 2 équipé d'un thermostat qui porte la température de la cellule portant l'échantillon à $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$, à l'Institut de Topologie et Dynamique des systèmes de l'Université de PARIS 07.

IV.6.4 Interaction TOPO-Cu par résonance magnétique du proton

Les spectres ^1H RMN du TOPO et TOPO-Cu ont été effectués dans le CCl_4 et le TMS comme référence interne, de 0 à 10ppm. L'appareil est de marque BRUKER 250 MHz de l'Institut de Topologie et Dynamique des Systèmes de l'Université de PARIS 07.

IV.7 EXTRACTION DE Cu(II) PAR LE MELANGE TOPO-AL

IV.7.1 Structure de l'acide laurique dans le cyclohexane

L'étude du partage de l'acide laurique (AL) $[\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}]$ entre l'eau et le cyclohexane nous a été permise par l'étude pH-métrique en utilisant la méthode de Dyrssen déterminant la structure de l'acide laurique dans le cyclohexane [71].

Mode opératoire :

On prend (10 ml du cyclohexane + 20 ml d'eau) auquel on ajoute des quantités bien déterminées d'acide laurique (0.015, 0.03 , 0.045 , 0.06) g dans quatre erlens.

On les laisse pendant 1 heure dans un bain thermostaté à une température de 25 °C, en simple agitation dans une ampoule à décanter toutes les 10 minutes.

Puis on procéde à la séparation des deux phases (l'eau et le cyclohexane) dans une ampoule à décanter après un temps nécessaire à l'apparition des deux phases.

On récupère alors la phase aqueuse et on détermine la concentration de l'acide laurique par dosage pH-métrique par une solution de soude 10^{-3} M dans un volume de 10 ml.

IV.7.2 Procédure d'extraction

On effectue les tests d'extraction du cuivre (II) par l'acide laurique pris seul en faisant varier la concentration de AL (l'acide laurique) de 5×10^{-3} M à 3×10^{-2} M dans le cyclohexane pour une concentration de la solution cuivrique de 10^{-3} M.

Le rapport des volumes $V_{\text{aq}}/V_{\text{org}}$ égal à 2 et la température de 20 °C.

Pour l'étude de l'extraction de Cu (II) par le mélange " TOPO-AL " on a mené les expériences comme suit :

- Dans une première étape, on fixe la concentration de TOPO à 10^{-2} M et on fait varier la concentration de l'acide laurique.
- Dans la seconde étape on fait varier la concentration du TOPO tandis que la concentration de AL reste fixée à 5×10^{-3} M.
- L'étude de l'effet d'augmentation de la force ionique a été réalisée par l'addition, à la solution cuivrique, de KCl solide correspondant à différentes concentrations (10^{-1} M à 5 M).

IV.7.3 Mesures conductimétriques

L'étude conductimétrique a été réalisée dans le but de connaître le nombre de complexes présents en phase organique après extraction. Les extractions du cuivre (II) (10^{-3} M) ont été effectuées par le TOPO (10^{-2} M) seul, l'acide laurique (5×10^{-3} M) seul et leur mélange (TOPO - AL) à différentes proportions en volume (5:5), (3:7) et (7:3). Le conductimètre utilisé est de type "multi - channel analyser CONSORT C 831" avec une constante de cellule égale à 1.0.

L'étalonnage de l'appareil a été effectué par une solution de KCl (0.01 M) de conductivité égale à $1278 \mu\text{S}$ à $T=20^\circ\text{C}$. La valeur est lue sur les tables de valeurs figurant sur le manuel de l'appareil CONSORT C 831. Les mesures conductimétriques sont lues en unité (μS).

Mode opératoire:

Dans un tube à essai de diamètre 4 cm et sous agitation magnétique, on déverse 15 ml de la solution organique "Cyclohexane-TOPO" ou "Cyclohexane- AL" ou "Cyclohexane-TOPO-AL" à différentes proportions.

On effectue la mesure initiale de chaque solution organique à laquelle on ajoute goutte à goutte à l'aide d'une microburette la solution cuivrique 10^{-3} M. Le mélange reste sous agitation durant 10 mn.

On arrête l'agitation et on mesure la conductivité de la phase organique. La conductivité du cyclohexane seul a été effectué.

IV.7.4 Interaction TOPO-AL avec Cu(II) par étude spectroscopique

IV.7.4.1 Etude spectroscopique par UV- Visible

Les analyses spectroscopiques ont été effectuées sur un appareil de type "Modèle SECOMAM 750". Le spectre d'absorption a été enregistré à la température ambiante en utilisant des cellules en quartz de traversée optique de 1 cm. La cellule de référence contient le cyclohexane. Les solutions utilisées sont aux concentrations suivantes:

- * La concentration de cuivre (II) : 10^{-3} M.
- * La concentration de TOPO : 10^{-2} M.
- * La concentration de l'acide laurique : 5×10^{-3} M

IV.7.4.2 Spectrophotométrie infrarouge

Les spectres ont été effectués de 4000 cm^{-1} à 500 cm^{-1} . L'appareil est de marque Perkin Elmer $\lambda 2$ équipé d'un thermostat qui porte la température de la cellule portant l'échantillon à $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$, à l'Institut de Topologie et Dynamique des systèmes de l'Université de PARIS 07.

IV.8 EXTRACTION DE Cu(I) PAR LE MELANGE TOPO-AL

IV.8.1 Procédure d'extraction

On a effectué des tests d'extraction du cuivre (I) par le TOPO seul, en faisant varier sa concentration de $5 \times 10^{-3}\text{ M}$ à $2 \times 10^{-2}\text{ M}$ dans le cyclohexane pour une concentration de la solution d'ion cuivreux de 10^{-3} M en milieu acide HCl (3M).

Le rapport des volumes $V_{\text{aq}}/V_{\text{org}}$ est égal à 2 et la température est de 20°C .

Pour l'étude de l'extraction de Cu (I) par le mélange " TOPO-AL " on a mené l'expérience comme suit :

On fait varier la concentration du TOPO tandis que la concentration de AL reste fixée à $5 \times 10^{-3}\text{ M}$. Le rapport des volumes $V_{\text{aq}}/V_{\text{org}}$ est égal à 2 et la température est de 20°C .

Par spectroscopie UV- Visible ont été effectuées les courbes d'étalonnage du cuivre(I) à 180 nm à température ambiante, sur un appareil de type "BECKMAN model 35" en utilisant des cellules en quartz de traversée optique de 1 cm . Ces courbes permettent de déterminer la concentration de Cu(I) après extraction.

IV.8.2 Interaction TOPO-AL avec Cu(I) par étude spectroscopique UV- Visible

Les analyses spectroscopiques ont été effectuées sur un appareil de type "Modèle SECOMAM 750 ", de 200 nm à 800 nm . Le spectre d'absorption a été enregistré à température ambiante en utilisant des cellules en quartz de traversée optique de 1 cm . La cellule de référence contient le cyclohexane.

Les solutions utilisées sont aux concentrations suivantes:

- * La concentration de cuivre (I) : 10^{-3} M .
- * La concentration de TOPO : 10^{-2} M .
- * La concentration de l'acide laurique : $5 \times 10^{-3}\text{ M}$

IV.8.3 Mesures conductimétriques

L'étude conductimétrique a été réalisée dans le but de connaître le nombre de complexes présents en phase organique après extraction. Les extractions du cuivre (I) (10^{-3} M) ont été effectuées par le TOPO (10^{-2} M) seul, l'acide laurique (5×10^{-3} M) seul et leur mélange (TOPO - AL).

Le conductimètre utilisé est de type "multi - channel analyser CONSORT C 831" avec une constante de cellule égale à 1.0.

L'étalonnage de l'appareil a été effectué par une solution de KCl (0.01 M) de conductivité égale à $1278 \mu\text{S}$ à $T=20^\circ\text{C}$.

Mode opératoire:

Dans un tube à essai de diamètre 4 cm et sous agitation magnétique, on déverse 15 ml de la solution organique "Cyclohexane-TOPO" ou "Cyclohexane- AL" ou "Cyclohexane-TOPO-AL" à différentes proportions. On effectue la mesure initiale de chaque solution organique à laquelle on ajoute goutte à goutte à l'aide d'une microburette la solution de sel cuivreux 10^{-3} M. Le mélange reste sous agitation durant 15 mn. On arrête l'agitation et on mesure la conductivité de la phase organique. La mesure de la conductivité du cyclohexane seul a été effectuée.

IV.8.4 Mesures potentiométriques

Nous avons effectué l'étude potentiométrique pour constater s'il y a plusieurs complexes formés ou un seul lors de la complexation de cuivre (I) en phase organique. L'appareil utilisé est de type "multi - channel analyser CONSORT C 831" muni d'une électrode combinée.

Les solutions utilisées sont aux concentrations suivantes:

- * La concentration de cuivre (I) : 10^{-3} M.
- * La concentration de TOPO : 10^{-2} M.
- * La concentration de l'acide laurique : 5×10^{-3} M.
- * Le mélange "TOPO+ AL" a été préparé dans la proportion volumique 10/10 (ml/ml).



RESULTS
&
DISCUSSION

RESULTATS ET DISCUSSION

A / CARACTERISATION DE L'ACIDE PHOSPHORIQUE "HDOP"

I. INTRODUCTION

Les essais de préparation de l'acide phosphorique "HDOP" ont été effectués par les différentes méthodes citées dans la partie théorique, dont l'une est basée sur la réaction du 2-octanol avec le pentoxyde de phosphore.

Cette méthode présente plusieurs avantages tels :

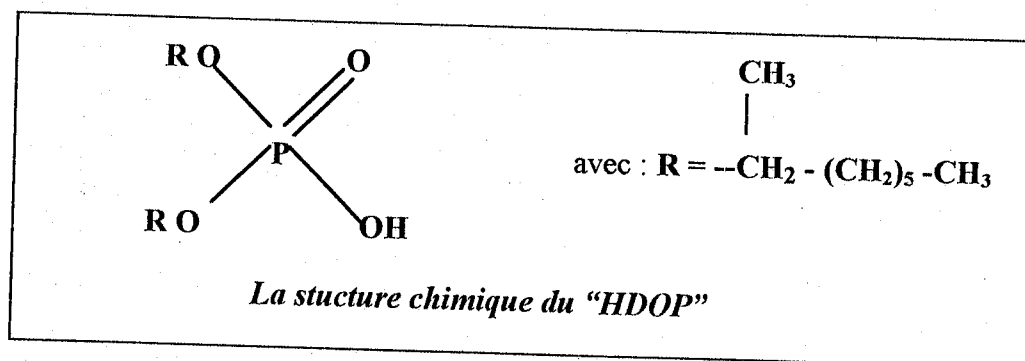
- la simplicité de la procédure,
- la disponibilité des produits d'obtention du HDOP directement par cette réaction, sans étapes intermédiaires [48-52].

Cette méthode de synthèse du HDOP fera l'objet de notre étude dans ce présent travail.

Enfin, cette partie est consacrée aux résultats de la synthèse et la purification, du dosage pH- métrique et de la caractérisation du produit.

II. PRESENTATION DU "HDOP"

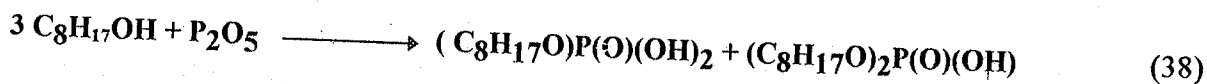
L'acide synthétisé est un extractant organophosphoré appartenant à la famille des acides phosphoriques qui ont pour formule chimique:



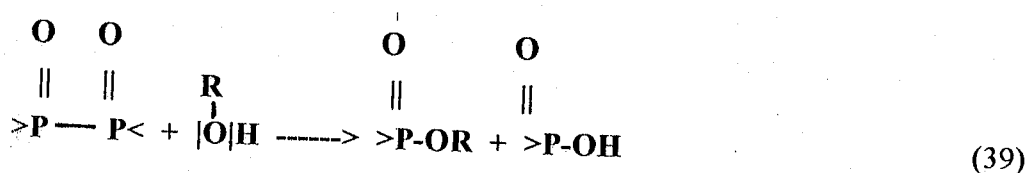
Dans notre étude, l'acide phosphorique à synthétiser doit être insoluble dans l'eau, c'est pourquoi le radical "R" est à chaîne hydrocarbonée longue. On a choisit pour cela n=8 correspondant à l'octanol et aussi afin de réaliser une étude comparative avec l'extraction du cuivre par l'oxyde de tri n-octyle phosphine qui est aussi en C₈.

III. ACTION DU 2-OCTANOL SUR P₂O₅

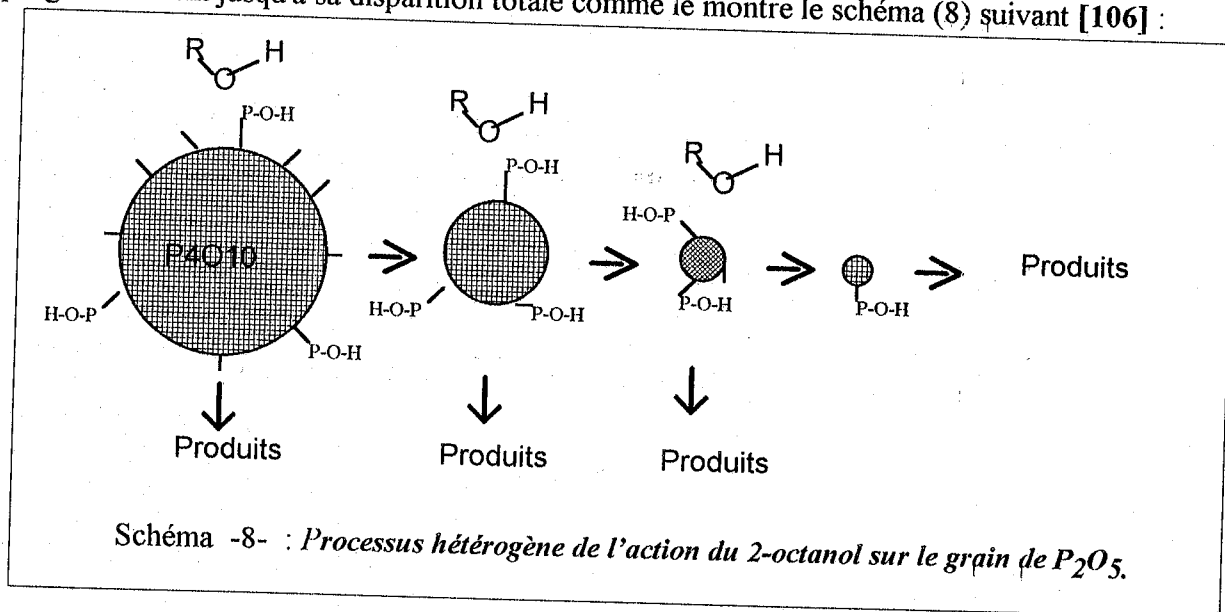
L'action de l'alcool sur les liaisons anhydrides du pentoxyde de phosphore constitue la première étape de cette réaction. Au cours de cette étape, le pentoxyde réagit rapidement pour former essentiellement des produits intermédiaires tels les esters pyrophosphoriques et de faibles quantités de produits (HDOP et H₂MOP). Cette réaction peut être schématisée comme suit:



Cette équation ne décrit la réaction que d'une manière globale; elle n'explique pas la formation des produits intermédiaires, ainsi que l'acide H₃PO₄. L'action du 2-octanol consiste à rompre aléatoirement et progressivement les liaisons P--O de la structure polymérique de P₂O₅ [(-O-P(O)-P(O)-O-)_n] selon le schéma réactionnel suivant [53-55]:

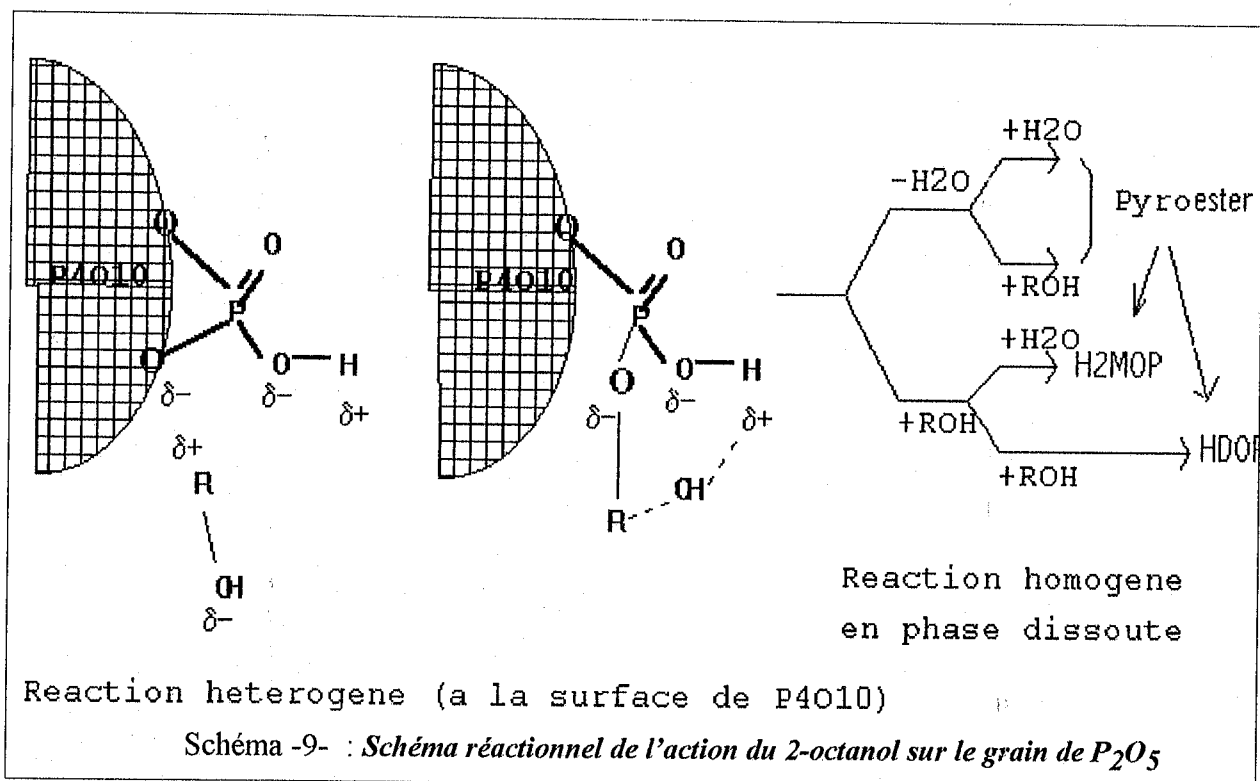


La réaction est, en fait, un processus hétérogène qui a lieu au niveau de la surface d'une particule solide de P₂O₅ par l'attaque du 2-octanol. C'est une réaction qui érodera progressivement le grain de P₂O₅ en donnant naissance aux esters phosphoriques. La taille de ce grain se réduit progressivement jusqu'à sa disparition totale comme le montre le schéma (8) suivant [106] :



Sans agitation, ce processus suivrait les mécanismes classiques de la cinétique hétérogène et la diffusion des molécules d'alcool vers la surface externe du grain et celle des molécules de produits qui sont loin de cette surface, pourraient constituer des étapes déterminantes (lentes) de ce processus d'interface.

L'attaque d'une molécule ROH sur un groupement P-O-H terminal est similaire à celle d'une estérification directe entre un acide phosphorique et un alcool, à la seule différence que le groupement phosphoryle concerné se rompt du reste de la masse solide de P_2O_5 et l'espèce qui en résulte passe en solution [106] (schéma 9).



IV. CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE

L'étude physico-chimique est axée sur l'étude de solubilité et de pH-métrie. Aussi, d'autres caractéristiques seront mentionnées. Le produit de synthèse "l'acide di 2-octyle phosphorique" est un liquide visqueux de couleur maron clair.

Les tests de solubilité du "HDOP" dans quelques solvants sont résumés dans le tableau (4) :

Tableau -4- : Tests de solubilité du HDOP dans différents solvants.

SOLVANT	Eau	C ₆ H ₆	CH ₃ NO ₂	C ₆ H ₁₂	CCl ₄	Ethanol	CH ₃ Cl
SOLUBILITE	Ins	Ins	S	TS	S	S	S

(*Ins*: insoluble *S*: soluble *TS*: très soluble).

Afin de confirmer la disparition du 2-octanol nous avons utilisé la méthode chromatographique sur couche mince du produit de synthèse avec comme solvant le mélange chloroforme / éthanol (v/v :80 / 20) auquel sont ajoutées quelques gouttes d'ammoniac. Le résultat obtenu confirme l'absence totale du 2-octanol.

V. ANALYSE pH - METRIQUE

La pH-métrie a été particulièrement utilisée pour doser les échantillons de HDOP et H₂MOP et ceux des mélanges bruts contenant ces deux substances à différents temps au cours de la synthèse. Le pH-mètre utilisé est de modèle "multi - channel analyser CONSORT C 831" muni d'une électrode combinée en verre au calomel.

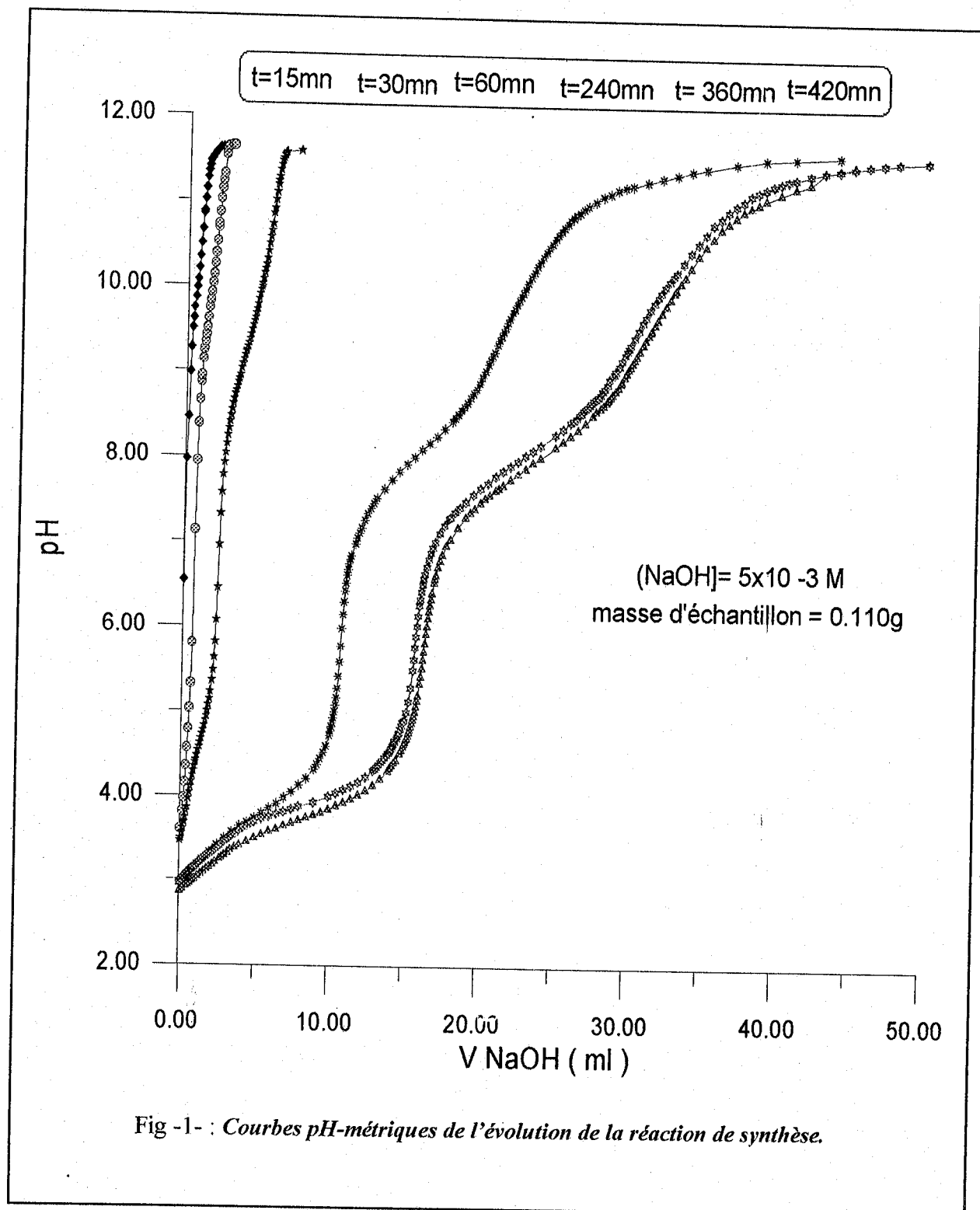
V.1 Etude par pH-métrie de l'évolution de la réaction du synthèse

Les mesures par pH-métrie ont été réalisées pour des prises d'échantillons (0.110 g) effectuées dans le temps (t₁= 15mn, t₂= 30mn, t₃= 60 mn, t₄= 240 mn, t₅= 360 mn, t₆= 420 mn). Les courbes de titrages pH-métriques obtenues sont présentées dans la figure (1).

On observe, au vu de la figure (1), une évolution de l'acidité du mélange réactionnel au cours du temps car chaque échantillon dosé nécessite une quantité de soude plus importante. Les courbes de titrage des mélanges présentent deux points équivalents à partir de t₃=60 mn.

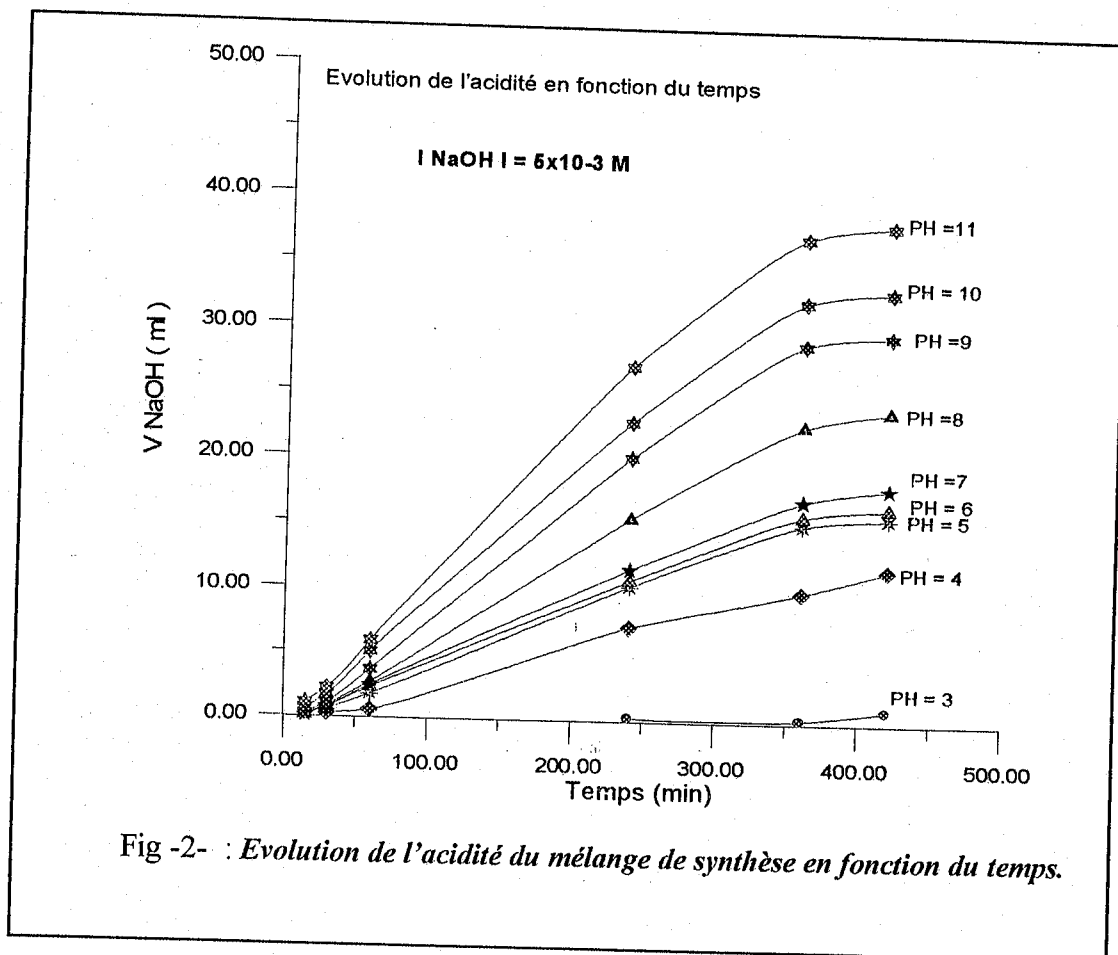
Le premier point d'équivalence correspond à la neutralisation de la première acidité de toutes les espèces acides présentes (HDOP, H₂MOP, acide o-phosphorique et pyroesters).

Le second point d'équivalence correspond à la neutralisation de la seconde acidité (H₂MOP, acide o-phosphorique et pyroesters). Le point correspondant à la troisième acidité de l'acide o- phosphorique est difficile à observer.



La figure (2), déduite des mesures effectuées précédemment représente l'évolution de l'acidité du mélange réactionnel en fonction du temps e en maintenant le pH constant.

On remarque qu'au delà de $t = 450$ mn, la réaction est quasiment terminée à la température de synthèse de 160°C .



V.2 Etude pH-métrique des produits de synthèse

Le titrage pH-métrique de la solution aqueuse recueillie après le premier lavage du mélange brut de synthèse, montre que les deux premiers pK_a ($pK_{a1} = 2.33$, $pK_{a2} = 7.11$) correspondent à ceux de l'acide o-phosphorique ($pK_{a1} = 2.2$, $pK_{a2} = 7.2$, $pK_{a3} = 12.3$) au vue de la figure (3).

La troisième acidité de l'acide o-phosphorique est difficile à observer.

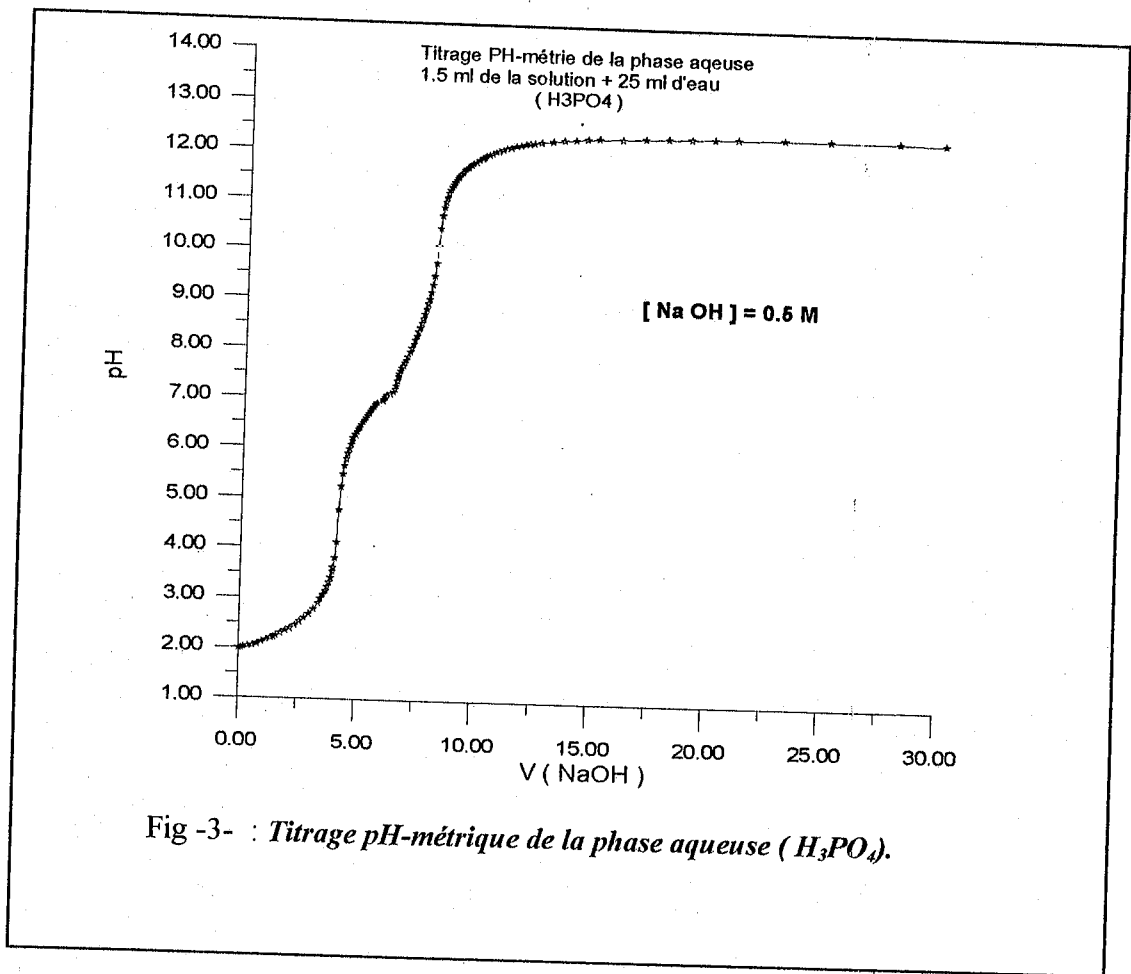
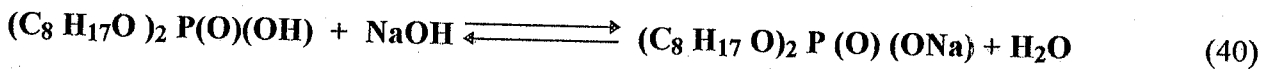


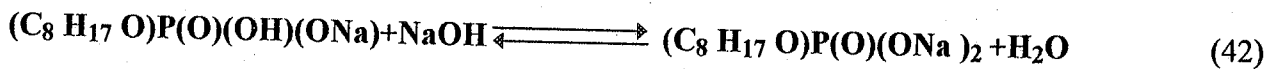
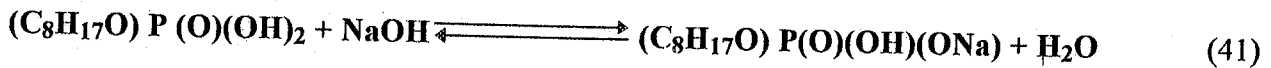
Fig -3- : Titration pH-métrie de la phase aqueuse (H₃PO₄).

Après la seconde étape de purification correspondant à la séparation des acides HDOP et H₂MOP, nous avons effectué le dosage pH-métrique des deux solutions (Figures 4 et 5).

La courbe de titrage du HDOP présente un seul point équivalent correspond à la fin de la réaction de neutralisation (40) :



Les deux virages de titration observés dans la courbe de titrage du H₂MOP (Figure 5) correspondent respectivement à la fin des réactions de neutralisation (41) et (42):



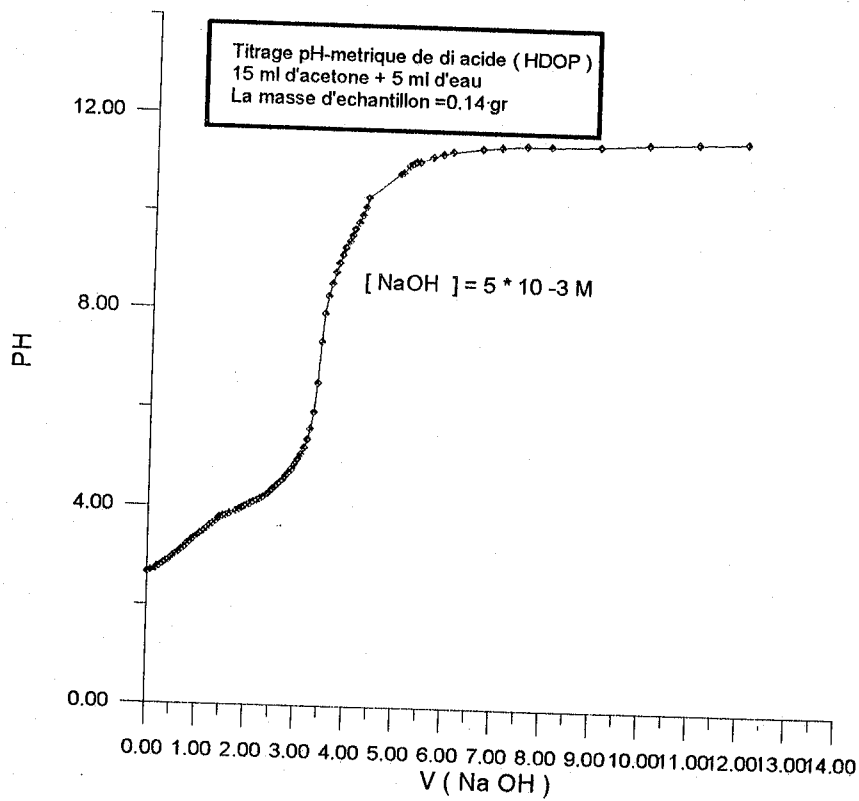


Fig -4- : Titration pH-métrique du " HDOP ".

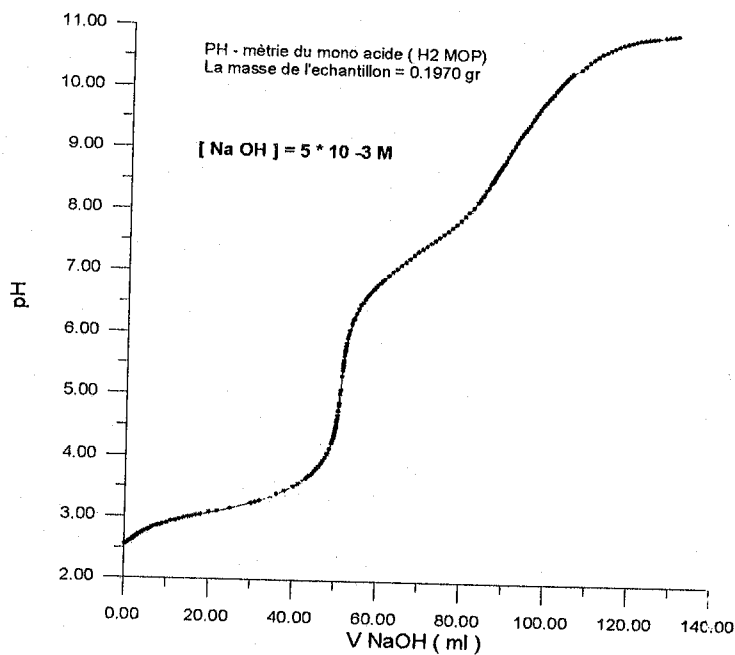


Fig -5- : Titration pH-métrique de l'acide " H2MOP ".

Les pKa des produits de synthèse sont représentés dans le tableau (5) comme suit :

Tableau -5- : Valeurs de pKa des produits de synthèse .

Produit	pH ₁	pKa ₁	pH ₂	pKa ₂
HDOP	7.69	3.39	----	---
H ₂ MOP	5.23	3.2	10.8	7.47

La valeur du pKa = 3.39 dans le milieu (66,6 % acétone + 33,3% eau) du HDOP synthétisé est ainsi confirmée par les résultats d'une étude antérieure effectuée par G.W MASON et al [107] qui ont présenté une valeur de pKa égale à 3.30 dans le milieu (75 % éthanol + 25 % eau).

L'acide homologue HDEHP ou D₂EHPA a comme valeur de pKa = 3.49 [108]; proche de celle du HDOP. Le dosage pH-métrique du D₂EHPA est représenté dans la figure (6) :

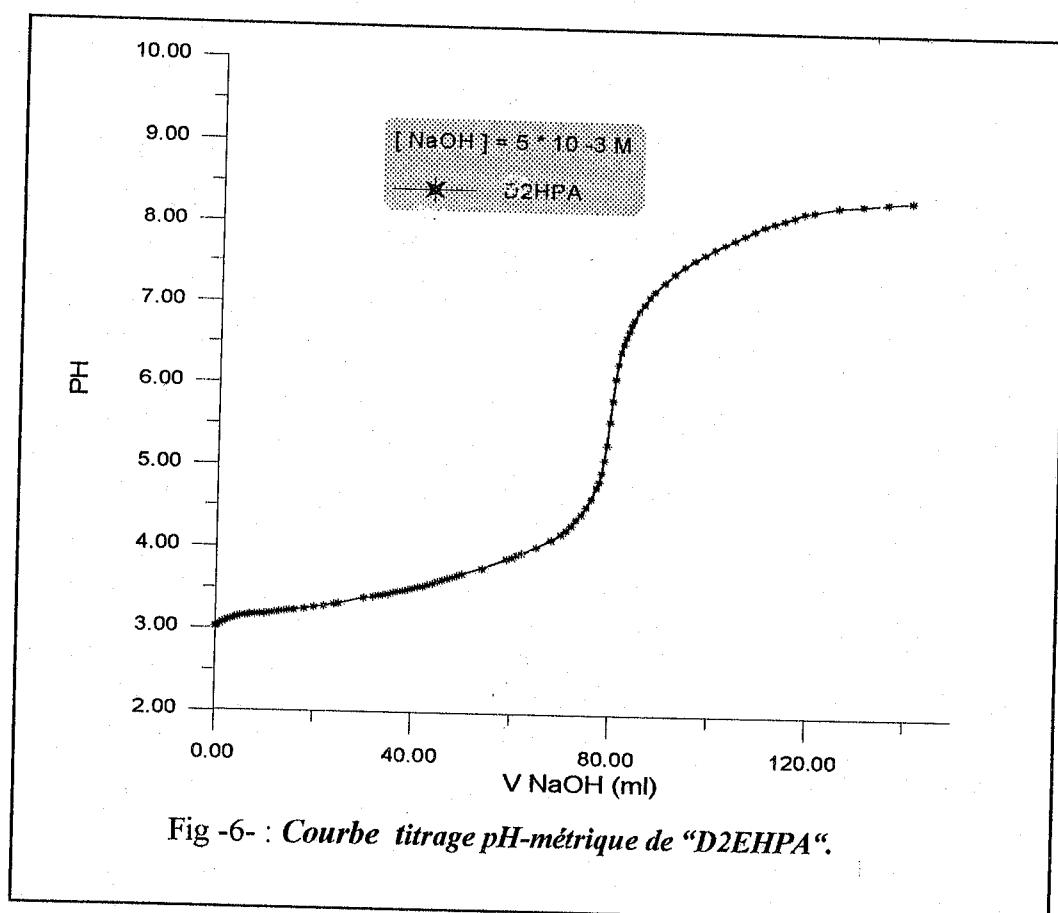
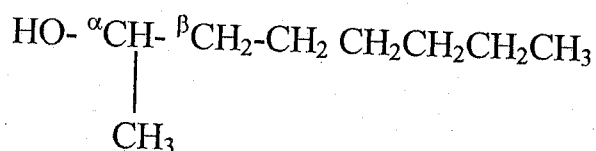


Fig -6- : Courbe titrage pH-métrique de "D2EHPA".

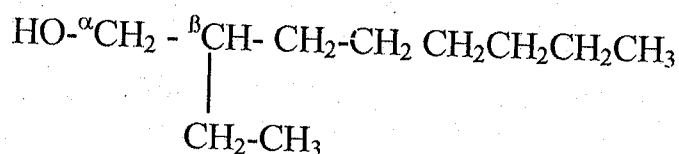
L'ensemble de ces résultats indique que la pH-métrie en général permet de doser avec une assez bonne précision les échantillons d'acides phosphoriques.

V.3 Etude comparative entre le "HDOP" et le "D2EHPA"

La différence entre le HDOP et le D2EHPA réside dans le fait que l'alcool utilisé comme réactif dans le premier cas a pour formule (1) :



tandis que pour le second, il a pour formule (2) :



La position de OH présente une importance particulière sur l'acidité de l'acide HDOP synthétisé à partir de (1) ou du D₂EHPA synthétisé à partir de (2) et cela au vu des valeurs respectives de pKa égales à 3.39 et 3.49 dans le même mélange de solvants.

Le HDOP synthétisé est donc plus acide que le D₂EHPA, d'où l'intérêt d'utiliser le HDOP lors de l'extraction liquide-liquide par échange cationique. En plus le HDOP présente une biodégradabilité meilleure que celle du D₂EHPA qui présente un radical alkyl plus ramifié.

VI. ANALYSE SPECTROSCOPIQUE

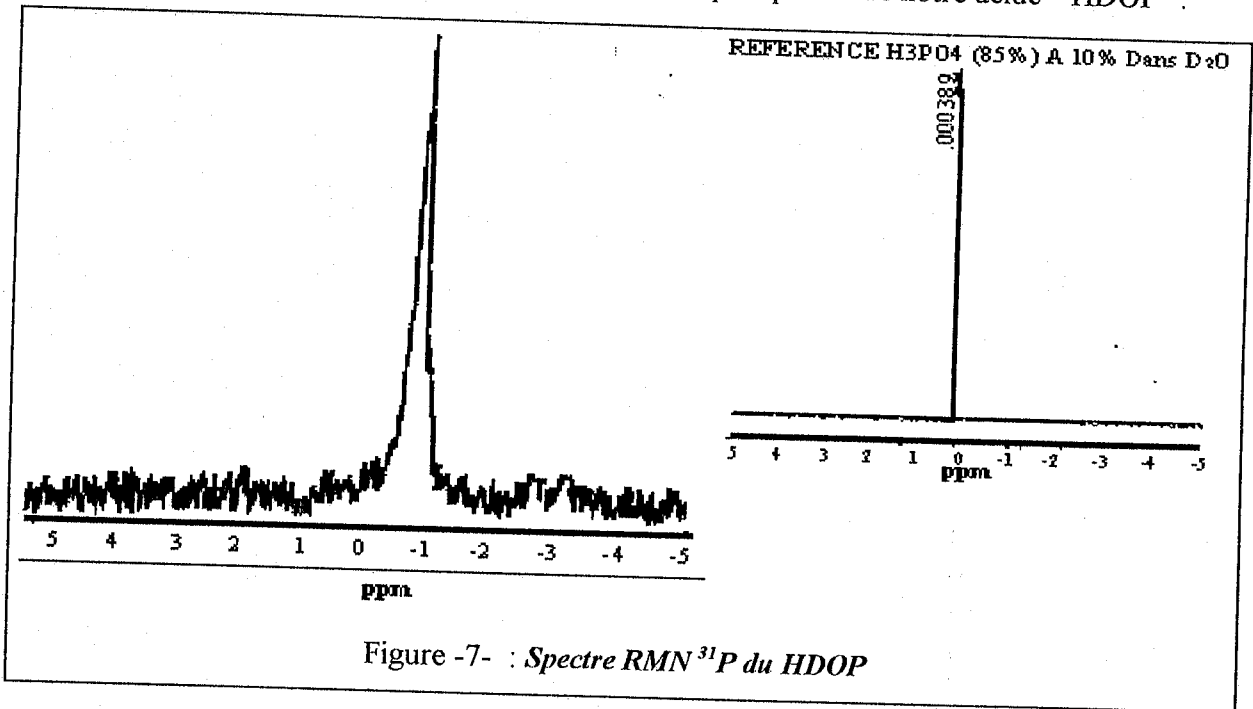
VI.1 Analyse par spectrométrie de résonance magnétique nucléaire

VI.1.1 Spectrométrie RMN de ³¹P

Le spectre ³¹P RMN a été réalisé avec découplage large bande du proton (Figure7). La référence externe est le H₃PO₄ 85% dilué à 10% dans D₂O. L'échantillon est dilué dans le solvant deutéré DMSO-d₆, puis on effectue une filtration sur coton. La concentration de l'échantillon est de 0.1M et le volume dans le tube est de 1.6 ml.

On recherche le signal sur une gamme de 500 ppm.

La valeur du pic correspondant à -1.2 ppm est celui du phosphore de notre acide "HDOP".



VI.1.2 Spectrométrie RMN de ¹H

Le spectre ¹H RMN (Fig 8) du réactif de départ à savoir le 2-octanol montre dans l'intervalle 0-20 ppm, dans un solvant tel CCl₄, avec Si(CH₃)₄ comme référence, les différents groupements constituant la molécule. Les déplacements chimiques sont représentés dans le tableau (6).

Tableau-6-: Différents déplacements chimiques du 2-octanol.

Composé	CH ₃ -(CH ₂)(OH)-(CH ₂) ₅ -CH ₃
-CH ₃ terminal	(0.805) t
-CH ₂	(1.188) m
OH	(2.16) d
CHO	(2.95) m

d:doublet, t:triplet, m: multiplet

Le pic correspondant à 2.50 ppm est celui du solvant DMSO. ✓

Le spectre ¹H RMN du HDOP dans l'intervalle 0-10 ppm, dans un solvant deutéré DMSO-d₆, avec Si(CH₃)₄ comme référence est représenté sur la figure (9).

Les déplacements chimiques RMN ¹H caractéristiques sont indiqués dans le tableau (7).

Tableau-7- : *Différents déplacements chimiques RMN ¹H du HDOP.*

Composé	HDOP
-CH ₃ terminal	(0.805) t
-CH ₂	(1.190) m
-CHO	2.93 m
H- [P(O)(OH)]	11.37(s)

s:singulet, d:doublet, t:triplet, q:quadruplet.

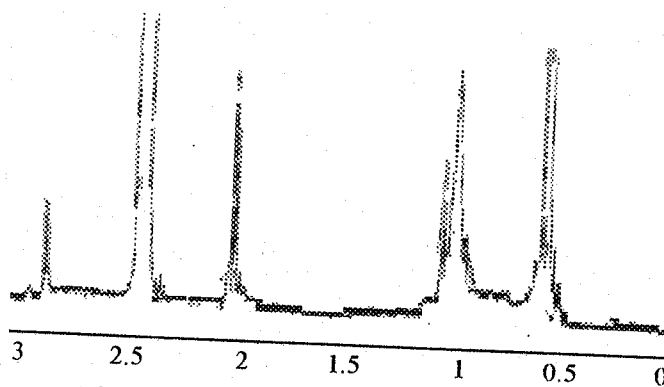


Figure-8- : *Spectre ¹H RMN du 2-octanol*

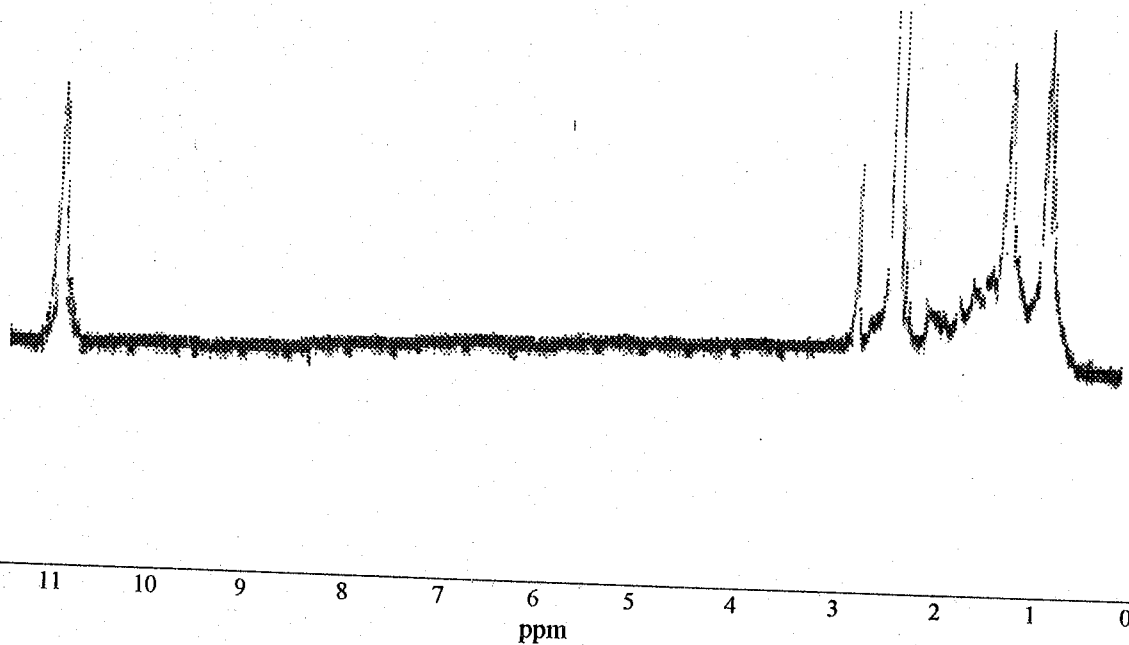


Figure-9- : *Spectre ¹H RMN du HDOP*

VI.2 Identification par spectrophotométrie infrarouge

La spectrophotométrie infrarouge confirme bien la présence des bandes caractéristiques du produit synthétisé, à savoir la vibration d'allongement de la liaison P-OC ($\approx 1000\text{cm}^{-1}$), la vibration d'allongement de la liaison P=O ($1100-1284\text{ cm}^{-1}$) et les vibrations de déformation et d'allongement de P-OH ($2150-2400$ et $2500-2700\text{ cm}^{-1}$). Les autres bandes observées sont attribuées aux diverses vibrations de liaisons C-C et C-H dans les chaînes aliphatiques (exemple: 2925 cm^{-1} vibration asymétrique de C-H et 2854 cm^{-1} vibration symétrique de C-H). Les figures (10) et (11) ainsi que les tableaux (8) et (9) représentent respectivement les spectres IR du 2-Octanol et du HDOP.

Tableau -8- : *bandes caractéristiques du 2-octanol*

Nombre d'onde (cm^{-1})	Remarques
3550-3000	Vibration de OH
2929	Vibration de C-H antisymétrique
2854	Vibration de C-H symétrique
2343	Allongement de OH
1638	Déformation de OH
1460-1410	Déformation caractéristique de $-(\text{CH}_2)_n$: $n > 4$
1100-1000	Allongement de C-C et C-O
919.0	Déformation C-H

Tableau-9- : *bandes caractéristiques de l'acide HDOP*

Nombre d'onde (cm^{-1})	Remarques
3450-3000	Vibration de O-H
2925	Vibration de C-H antisymétrique
2854	Vibration de C-H symétrique
2350-2190	Vibration de P-OH
1653.0	Déformation de PO-H
1576	Déformation de C-H
1377	Déformation de CH_3
1190	Vibration de P=O
1020	Allongement P-OC
935	Vibration de P-OH symétrique
722	Déformation de CH_3 (wagging)

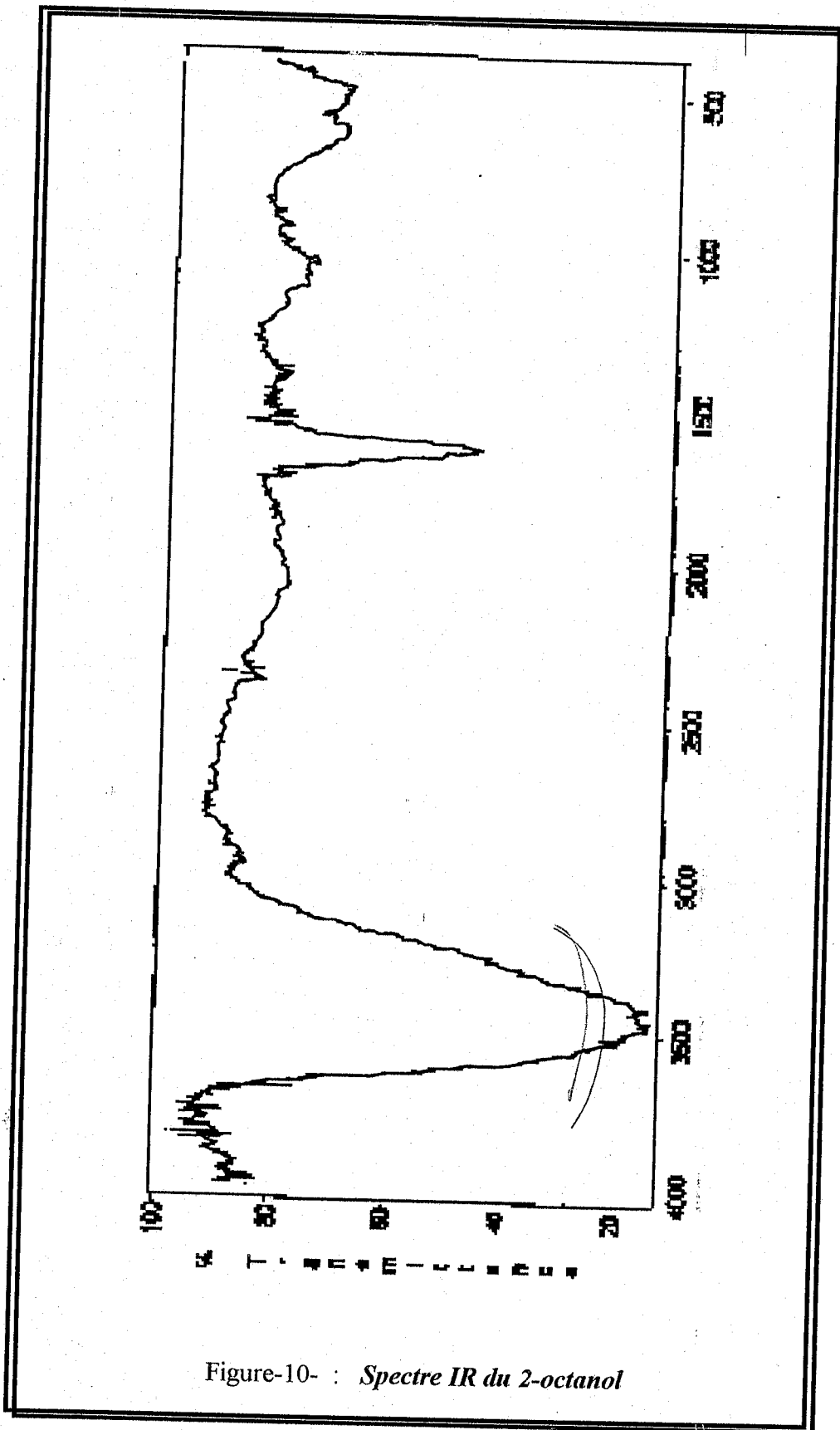


Figure-10- : *Spectre IR du 2-octanol*

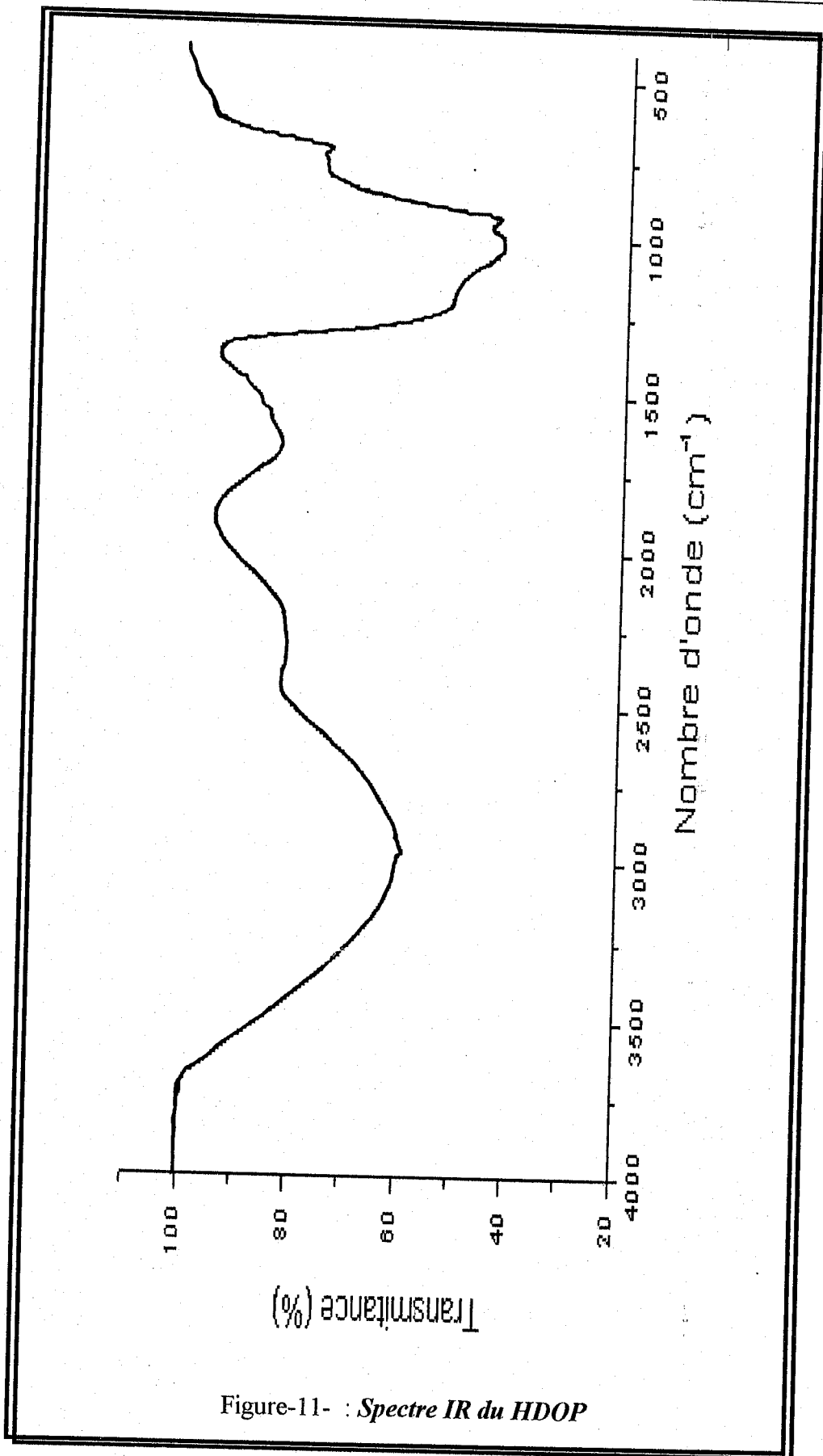
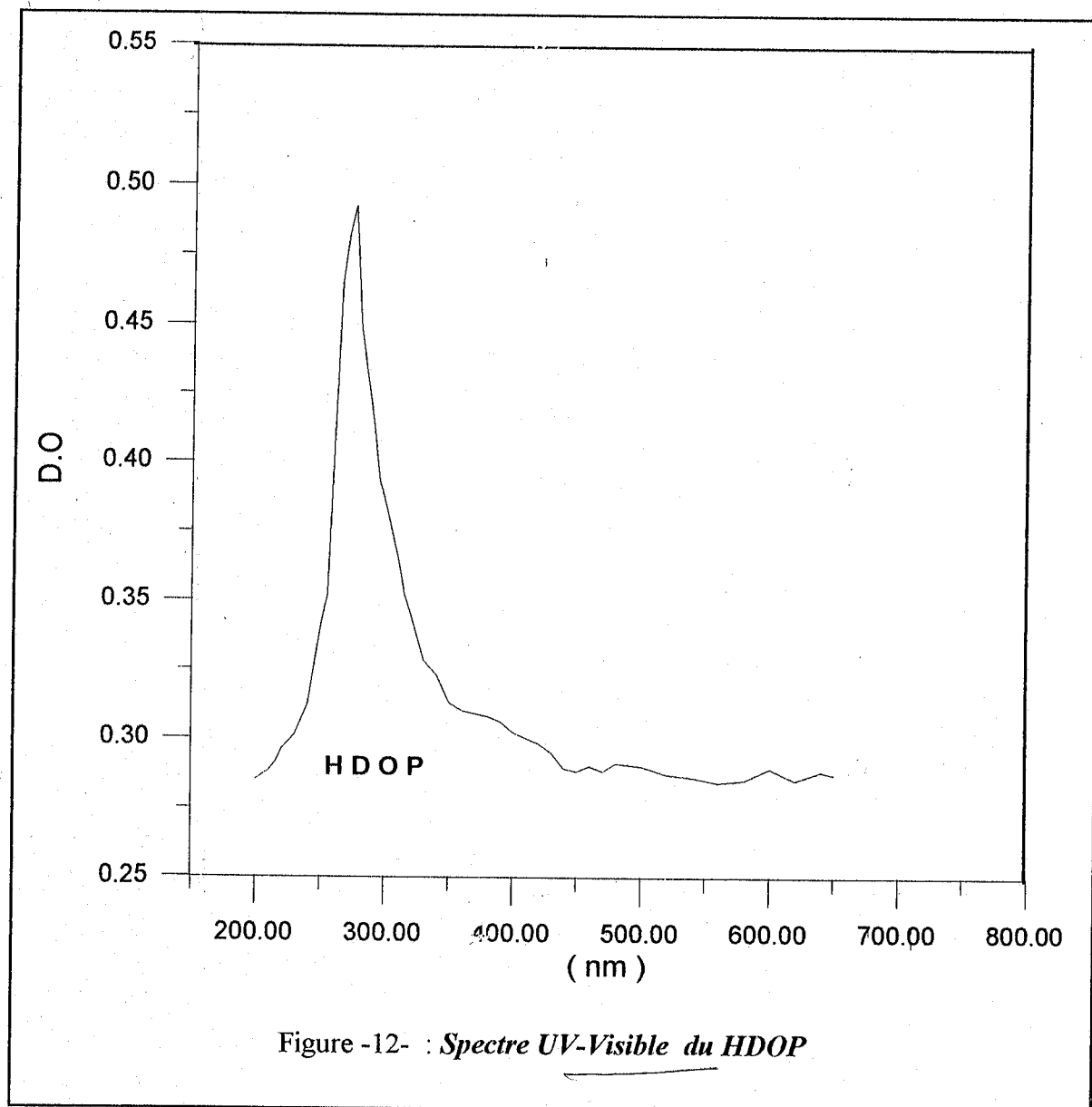


Figure-11- : *Spectre IR du HDOP*

Le déplacement de $\nu_{P=O}$ caractéristique à 1280 cm^{-1} vers 1190 cm^{-1} indique l'existence de liaisons hydrogènes intramoléculaires $P=O\dots H-OP$ [109].

VI.3 Analyse par UV - visible

Le spectre UV du produit "HDOP" dans le C_6H_{12} indique un pic d'une forte absorbance à 275 nm (Fig 12).



VII. ETUDE DU COMPLEXE " HDOP - Cu "

VII.1 Caractérisation spectroscopique

La spectrophotométrie infrarouge confirme que le complexe HDOP-Cu présente un déplacement de la bande d'absorption P=O. La fréquence de vibration associée est une indication du caractère plus ou moins proche de la paire d'ions de la liaison P=O et donc de la force de la liaison O-Cu.

Le spectre IR du composé Cu-HDOP (Figure13) montre un décalage de la bande P=O à 1013 cm^{-1} au lieu de 1190 cm^{-1} , la bande d'absorption de P=O se déplace vers les faibles fréquences. L'apparition d'une nouvelle bande à 523.62 cm^{-1} correspond à la vibration de déformation de P- O-Cu.

Tableau -10- : *bandes caractéristiques du complexe Cu-HDOP.*

Nombre d'onde (cm^{-1})	Remarques
3590-3100	Vibration de H_2O et -OH
2928	Vibration de C-H antisymétrique
2858	Vibration de C-H symétrique
2750-2550 et 2380-2100	Vibration de P-OH
1685	Vibration de H_2O
1466	Déformation de C-H
1385-1360	Déformation de $(\text{CH}_2)_n$: $n > 4$
1013,32	Vibration de P-O-Cu
723	Déformation de CH_3 (wagging)
523.62	Vibration de déformation de PO-Cu

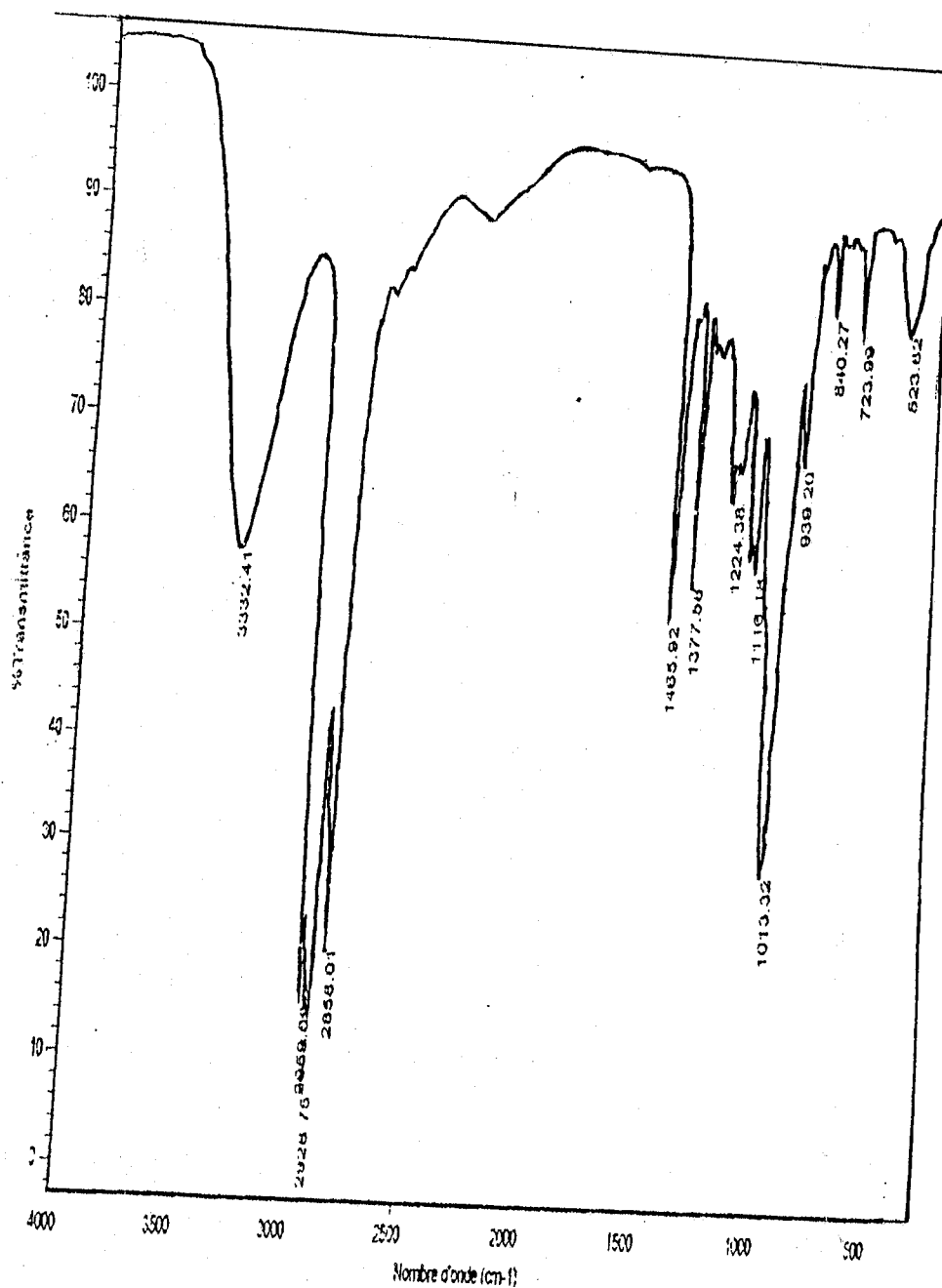


Figure -13 -: *Spectre Infrarouge du complexe H.D.O.P-Cu.*

Le déplacement de la bande d'absorption P=O (Fig13) de notre composé organométallique est prouvé par la formation de la liaison O-Métal (Métal= Cu).

B/ EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE DU CUIVRE (II) PAR LE HDOP

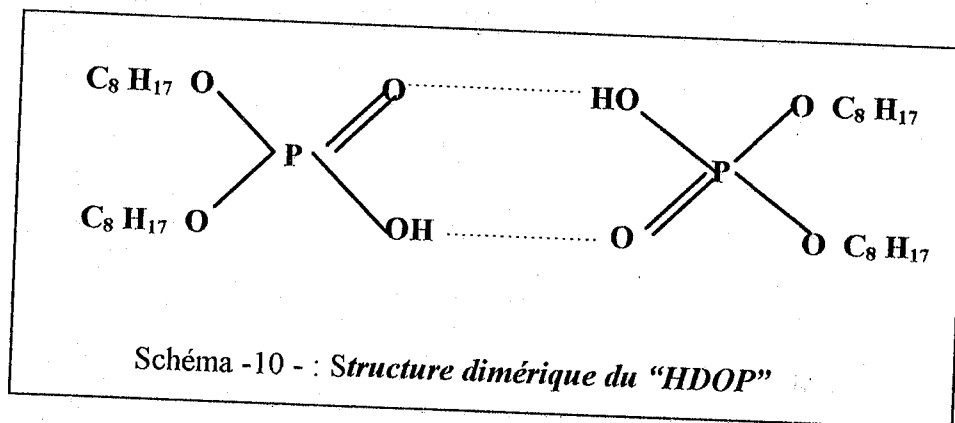
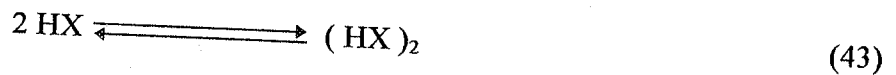
INTRODUCTION

L'objectif de cette étude consiste à tester le pouvoir de la molécule de synthèse dans l'extraction liquide - liquide du cuivre et d'en vérifier certaines propriétés.

Les expériences ont été menées dans un domaine de conditions très restreint.

I. EXTRACTION PAR ECHANGE DE CATIONS

Comme la plupart des composés organophosphorés acides, l'acide di-octyle phosphorique "HDOP" que nous noterons "HX", est sous la forme dimère dans les diluants apolaire ou faiblement polaire [97-100,110].

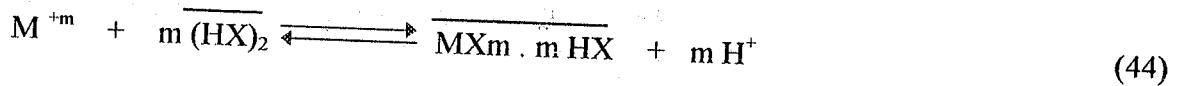


Les acides dialkylphosphoriques tels le "HDEHP" et le "HDOP" ne semblent pas former d'hydrates en solution aqueuses, mais leur solubilité dans l'eau peut cependant augmenter notablement lorsqu'ils sont convertis en sel par extraction d'un cation.

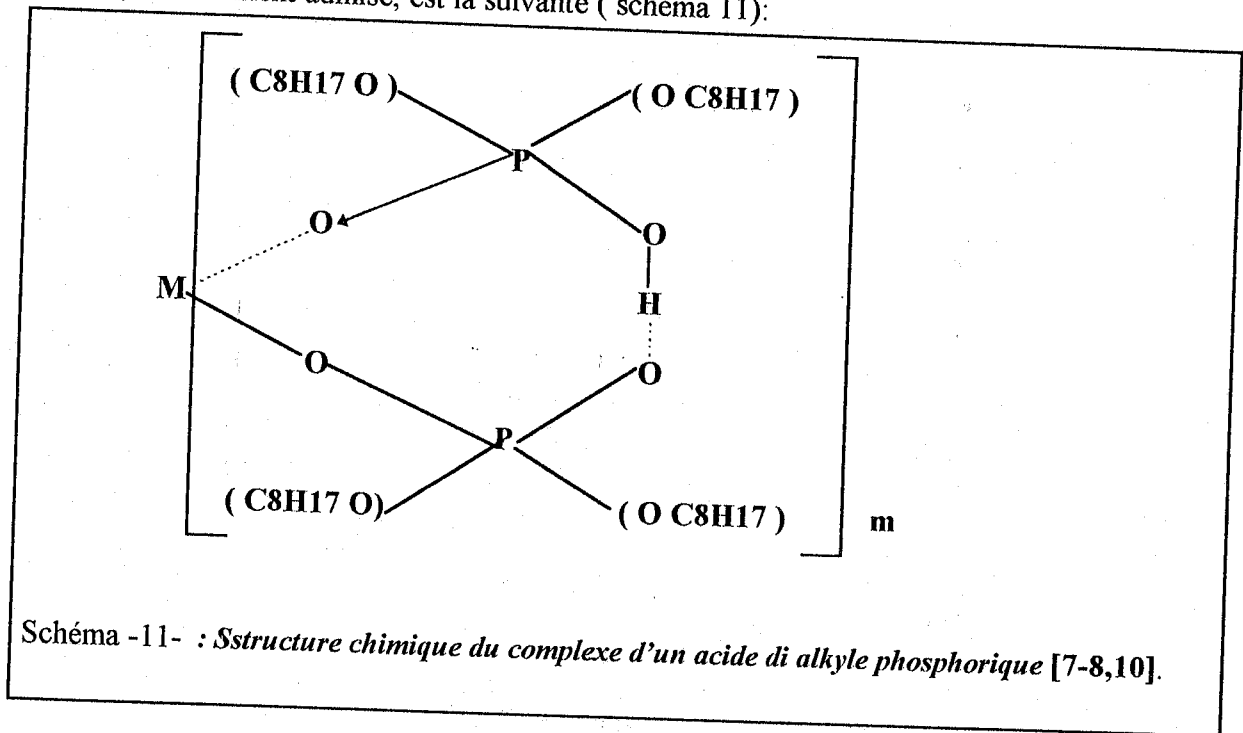
Lorsque les trois hypothèses suivantes sont vérifiées, à savoir que :

- La concentration du métal en phase organique reste faible par rapport à celle de l'extractant,
- La force ionique de la phase aqueuse est peu élevée,
- L'espèce prédominante de l'extractant en phase organique est le dimère;

le transfert du cation métallique dans l'extraction liquide-liquide par les acides dialkylphosphoriques est alors gouverné par l'équilibre :



Le HDOP intervient sous l'apparence d'une molécule dimère et forme un complexe dont la structure, couramment admise, est la suivante (schéma 11):



Cette structure chélate satisfait la charge ainsi que le nombre de coordination de l'ion métallique.

De la constante d'équilibre K et du coefficient de distribution E qui s'écrivent :

$$K = \frac{[\overline{MX_m \cdot m HX}] [H^+]^m}{[M^{+m}] [\overline{(HX)_2}]^m} \quad (45)$$

et

$$E = \frac{[\overline{MX_m \cdot m HX}]}{[M^{+m}]} \quad (46)$$

dérive la relation :

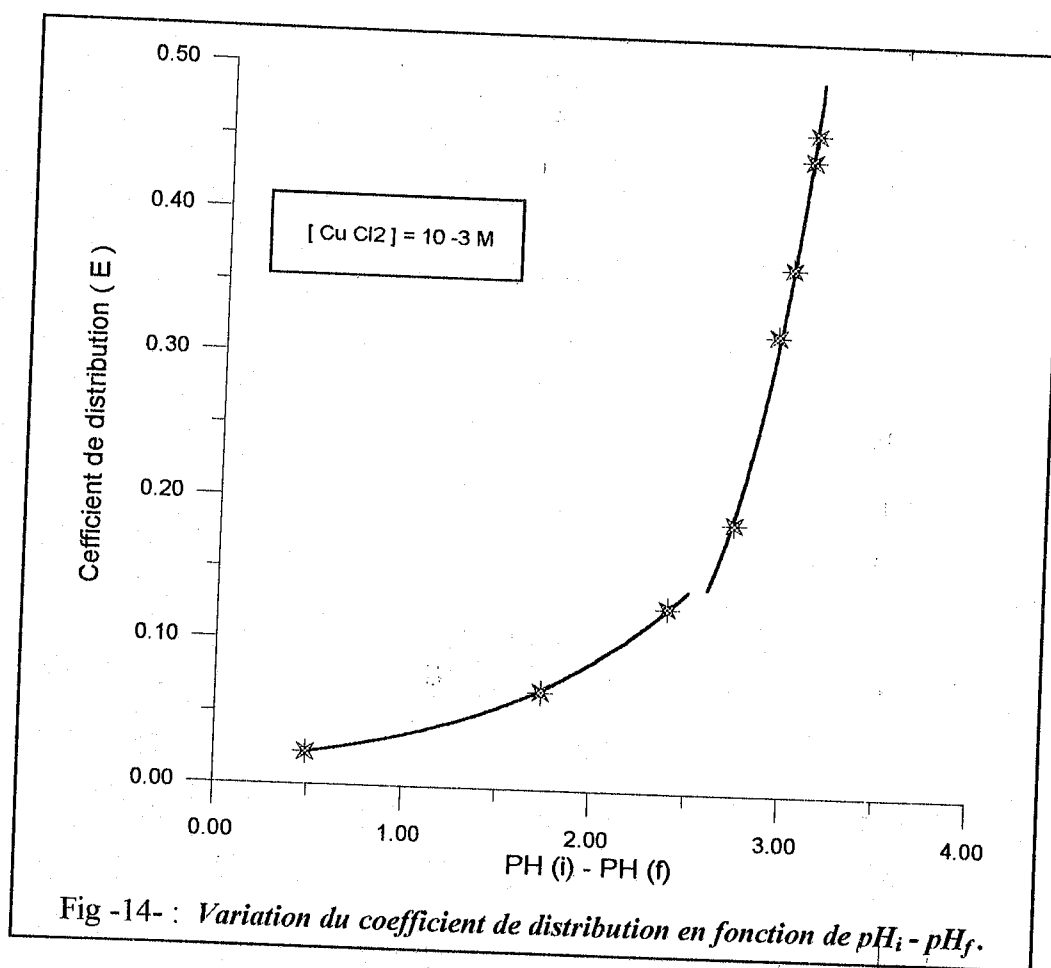
$$\text{Log } E = \text{Log } K - m \text{Log } [H^+] + m \text{Log } [\overline{(HX)_2}] \quad (47)$$

La relation (47) montre que le coefficient de distribution " E " doit dépendre des puissances " m " de la concentration de (HX)₂ et de celui de l'ion H⁺.

Dans certains cas cette dépendance n'est pas vérifiée. Ainsi, les coefficients de distribution de Ca^{+2} , Sr^{+2} et Ba^{+2} varient en fonction de $(\text{HX})_2$ à la puissance trois [111-112], et on peut même avoir une dépendance de $(\text{HX})_2$ à la puissance 2.5 pour l'extraction de l'ion uryle par le D_2HPA [113].

II. EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE DU CUIVRE(II) PAR LES MÉLANGES BRUTS DE SYNTHÈSE

Les prélèvements effectués au cours du temps du mélange de synthèse, ont été utilisés dans l'extraction du cuivre (II) pour montrer que la réaction de synthèse passe effectivement par deux étapes.



Sur la base des résultats obtenus et représentés dans la figure (14), on observe :

➤ une évolution lente de E correspondant à $\Delta \text{pH} = 0.5 - 2.5$ et à un temps de synthèse compris entre 15mn et 1H00;

➤ une évolution rapide de E correspondant à $\Delta pH = 2.5 - 4.0$ et à un temps de synthèse compris entre 1H00 et 7H00.

On peut conclure que la formation de l'acide phosphorique ne commence qu'après une heure de réaction. Le début de la réaction ne concerne que la formation des espèces intermédiaires.

On peut également représenté l'évolution de la synthèse par les figures suivantes (15 et 16).

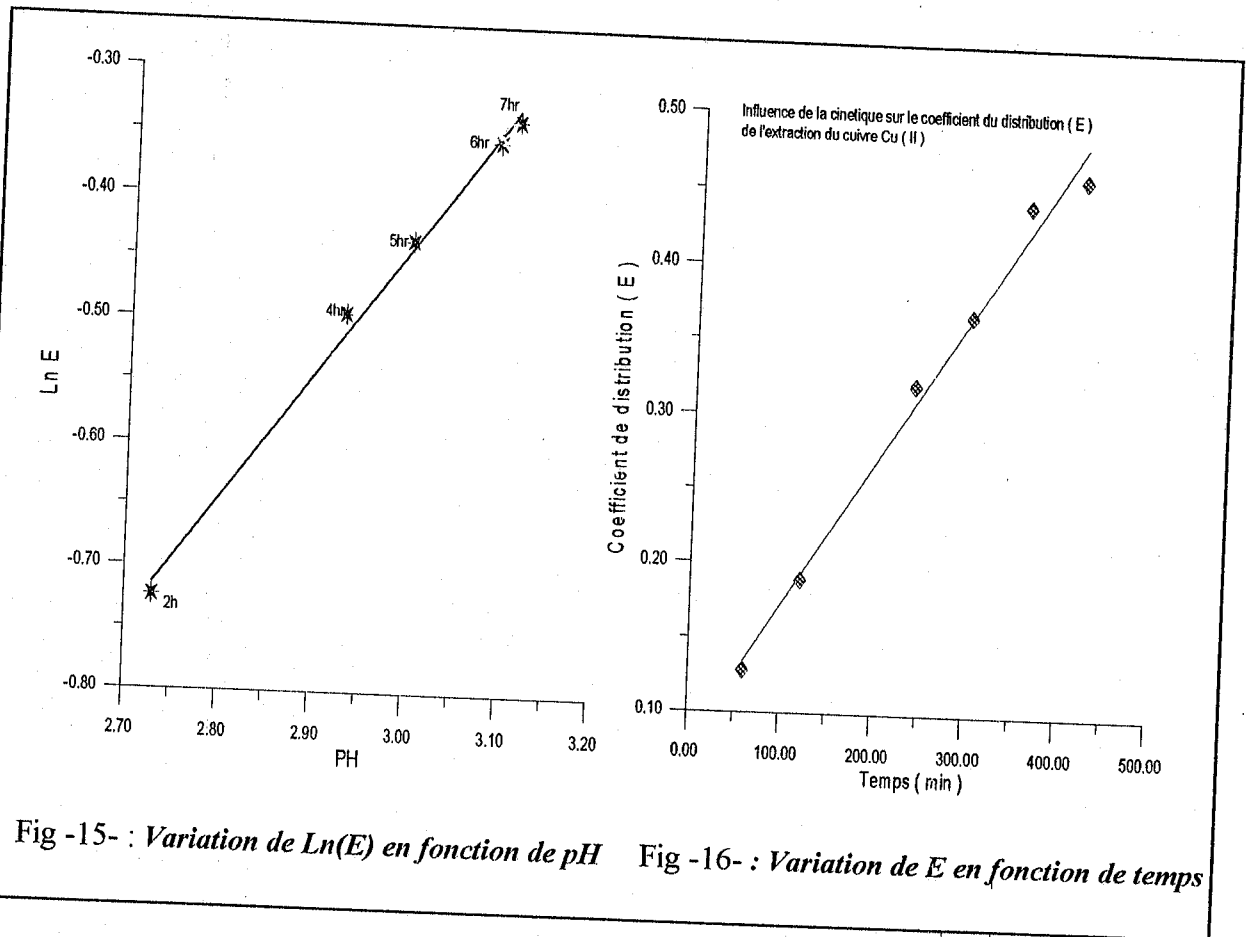
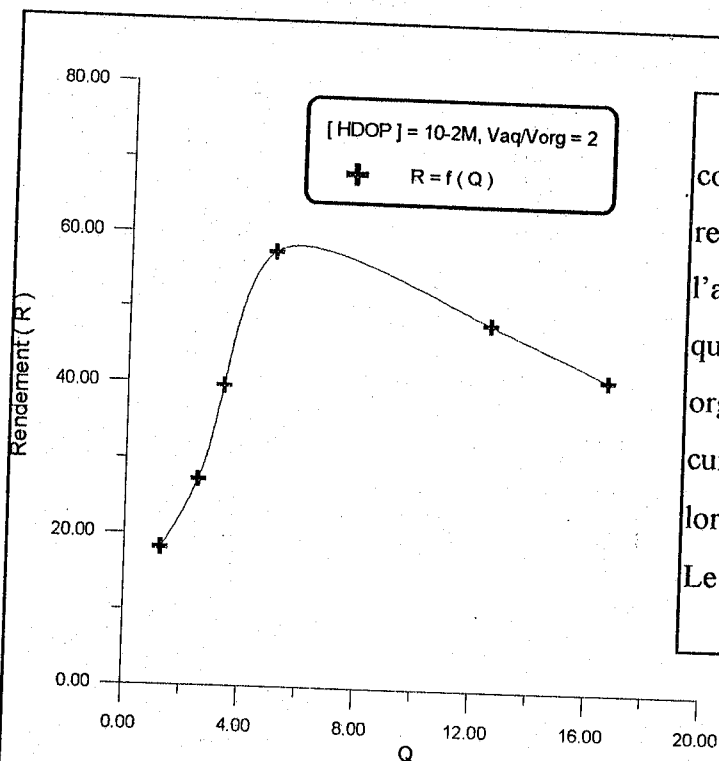


Fig -15- : Variation de $\ln(E)$ en fonction de pH Fig -16- : Variation de E en fonction de temps

III. EXTRACTION DU CUIVRE (II) PAR LE "HDOP"

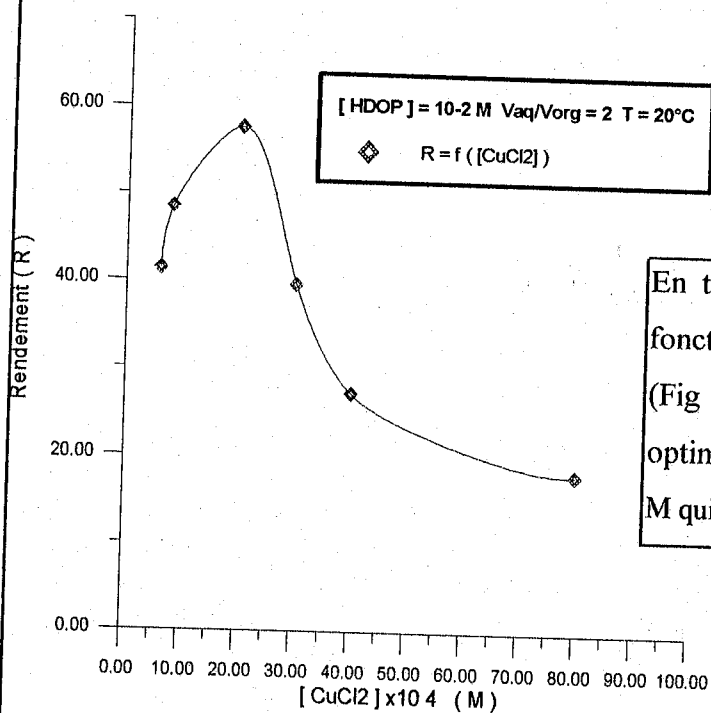
Le but de cette étude consiste à tester le pouvoir du produit synthétisé HDOP dans l'extraction liquide-liquide de cuivre (II) et de vérifier certaines propriétés physico-chimiques de cet agent complexant.

Le rapport molaire (extractant / ion métallique) "Q" et le pH sont les deux paramètres dont les effets sur le pouvoir d'extractant ont été étudiés.



D'après la figure (17) correspondante, on remarque que le rendement d'extraction augmente avec l'augmentation de Q (augmentation de la quantité d'extractant dans la phase organique par rapport à la quantité de cuivre(II)) suivie d'une diminution de "R" lorsque Q est supérieure à 5 [96-97]. Le maximum est atteint pour Q=5.

Fig -17- : Variation du "R" en fonction de Q



En traçant le rendement d'extraction "R" en fonction de la concentration de cuivre (II) (Fig 18), on remarque la présence d'un optimum pour une valeur de $[CuCl_2] = 2 \times 10^{-3}$ M qui donne un rendement égal à 60 %.

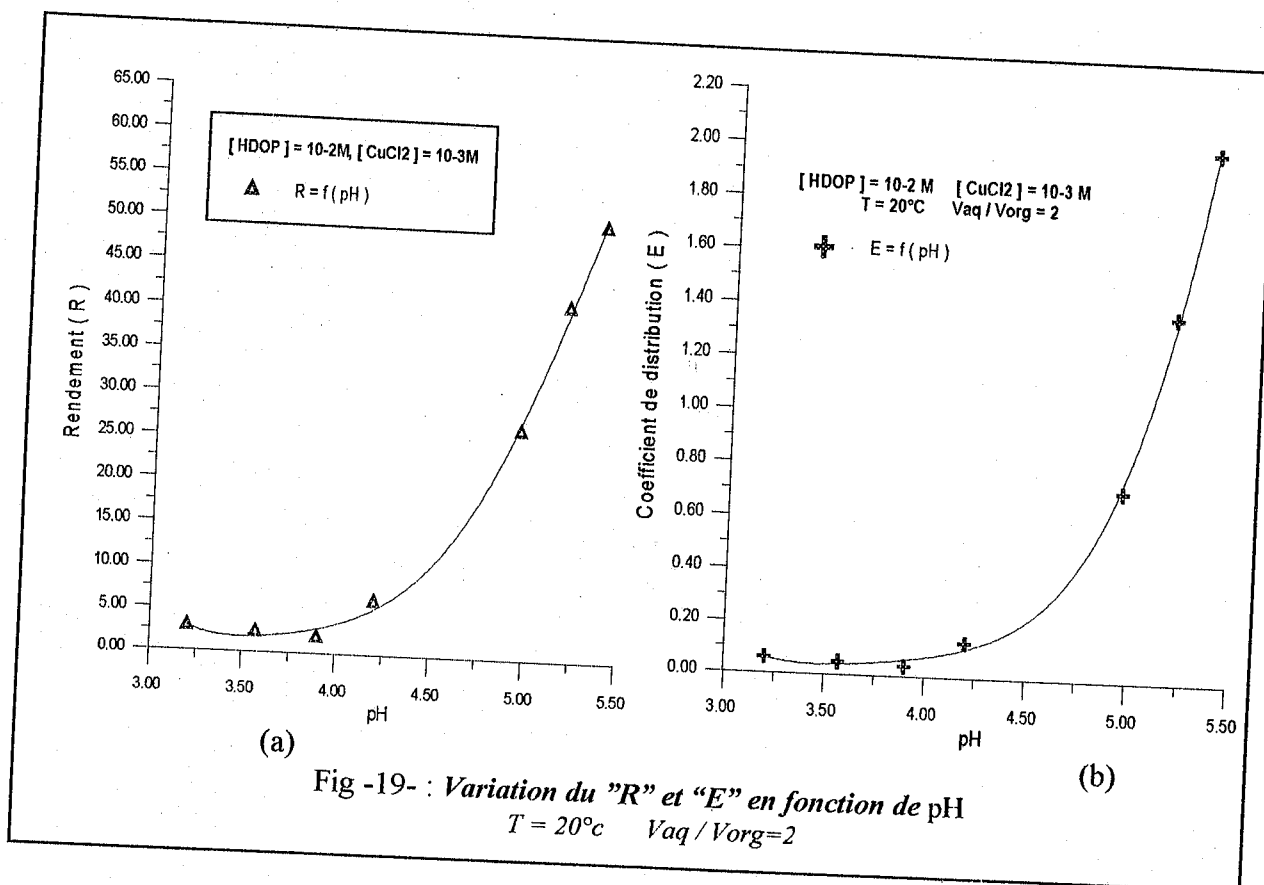
Fig -18- : Variation du "R" en fonction de [CuCl₂]

Afin d'évaluer et de voir l'influence du pH sur l'extraction de cuivre (II) par le HDOP, on a fait varier le pH de la phase aqueuse du 3.5 à 5.5 par addition de HCl.

La concentration en HDOP reste constante et égale à $10^{-2}M$.

La concentration de cuivre(II) est égale à $10^{-3} M$.

Le rapport des volumes $V_{aq} / V_{org} = 2$.

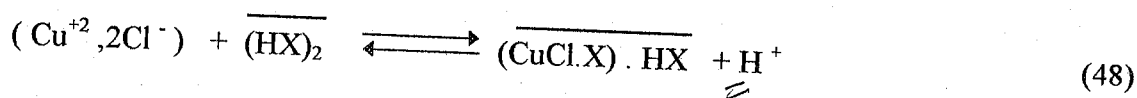


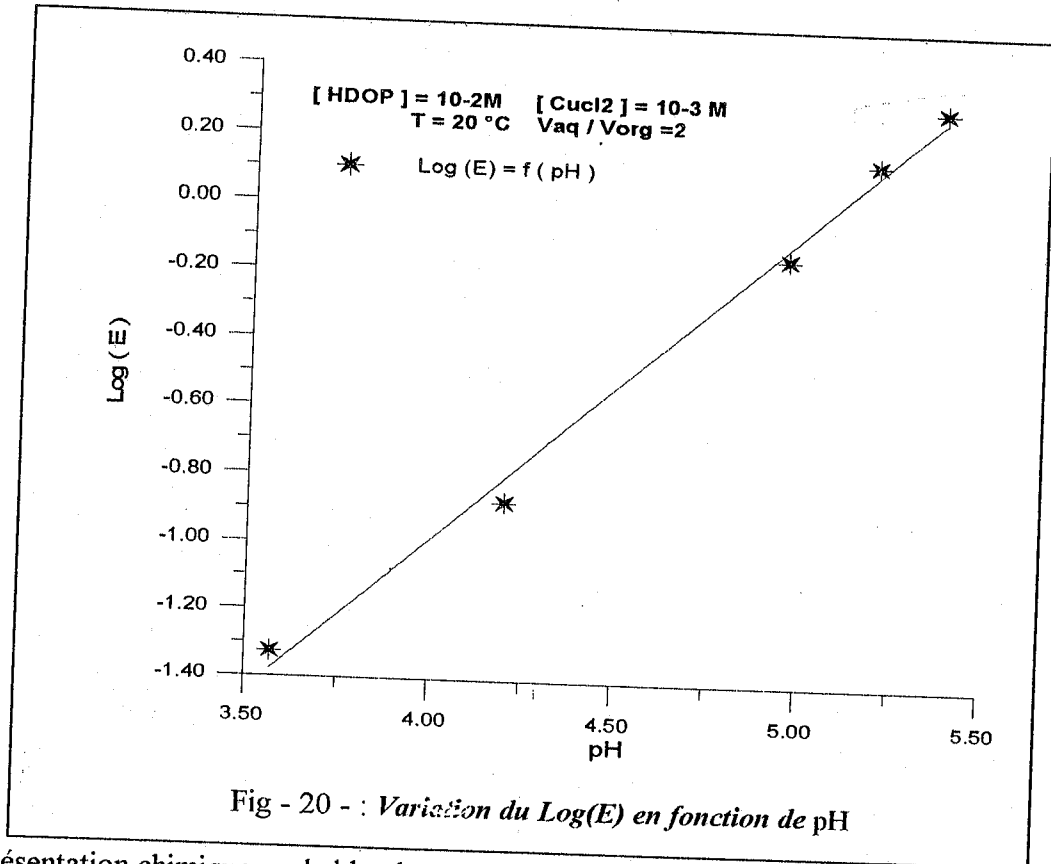
On observe une évolution importante du rendement d'extraction (coefficient d'extraction) en fonction du pH de la phase aqueuse (fig19a et 19b); donc plus le pH est élevé plus l'extraction est meilleure.

Afin d'étudier et de présenter le mécanisme d'extraction de cuivre (II) par le HDOP, nous présentons les variations de $\log (E)$ en fonction du pH de la phase aqueuse.

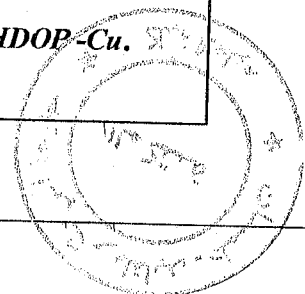
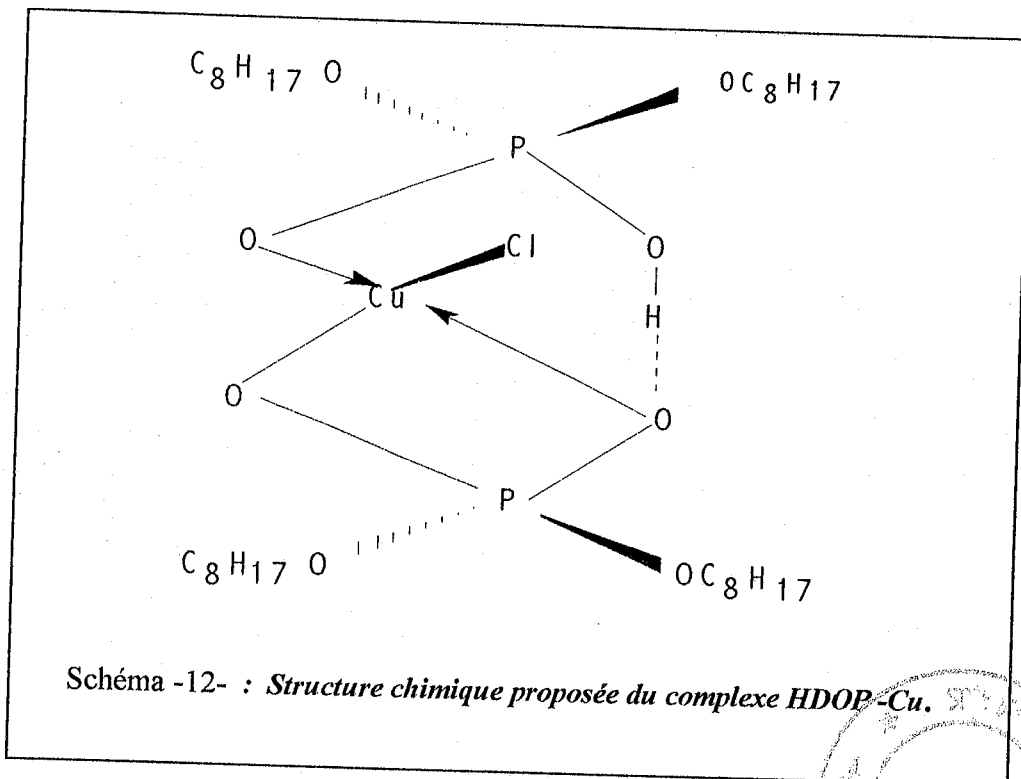
D'après la figure (20), on obtient une droite de pente égale à ≈ 1 .

L'équation d'équilibre est de la forme :





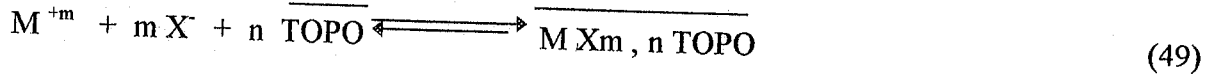
La représentation chimique probable du complexe du cuivre avec le HDOP se présente comme suit :



C/ EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE DU CUIVRE (II) PAR LE TOPO

I. MECANISME GENERAL D'EXTRACTION LIQ-LIQ PAR LE TOPO

Les métaux sont extraits sous forme de complexes neutres solvatés par des molécules d'extractants suivant l'équilibre général:



En appliquant la loi d'action de masse à l'équilibre (49) on obtient:

$$K = \frac{[\overline{M X_m, n \text{ TOPO}}]}{[M^{+m}] [X^-]^m [\overline{\text{TOPO}}]^n} \quad (50)$$

Le coefficient de distribution du métal "M" s'écrit:

$$E = \frac{[\overline{M X_m, n \text{ TOPO}}]}{[M^{+m}] + \sum [M X_i^{(m-i)+}]} \quad (51)$$

Si l'on tient compte des constantes de complexation β_i :

$$E = \frac{[\overline{M X_m, n \text{ TOPO}}]}{[M^{+m}] + \sum \beta_i [X^-]^i} \quad (52)$$

D'après les relations (50) et (51), le logarithme de la relation (52) permet d'écrire :

$$\text{Log } E = n \text{ Log } [\overline{\text{TOPO}}] + \text{Log} \frac{[X^-]^m}{1 + \sum \beta_i [X^-]^i} + \text{Log } K \quad (53)$$

Les extractions seront donc sensibles à la concentration en ions X^- en phase aqueuse et il est évident que tout accroissement de la concentration en $\overline{\text{TOPO}}$ rend le rendement d'extraction meilleur .

II. EVALUATION DU POUVOIR D'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE

Afin d'évaluer le degré d'extraction d'une espèce pour un système d'extraction, on considère le coefficient de distribution "E" :

$$E = (m_i - m_f) / m_f \times V_{aq} / V_{org} \quad (54)$$

m_i : masse initiale du métal dans la phase aqueuse.

m_f : masse du métal dans la phase aqueuse après extraction.

V_{aq} : volume de la phase aqueuse.

V_{org} : volume de la phase organique.

Pratiquement, la notion la plus utile est celle de rendement d'extraction;

$$R = (m_i - m_f) / m_i \times 100 \quad (55)$$

En reliant (1) avec (2), on obtient:

$$E = R / 100 \cdot (m_i / m_f) \cdot (V_{aq} / V_{org}) \quad (56)$$

$$R = 100 \cdot E / (E + V_{aq} / V_{org}) \quad (57)$$

On utilise pour plus de commodités le paramètre "Q" qui représente le nombre de moles initial d'extractant sur le nombre de moles du métal :

$$Q = \frac{n_{\text{extractant}}}{n_{\text{métal}}} \quad (58)$$

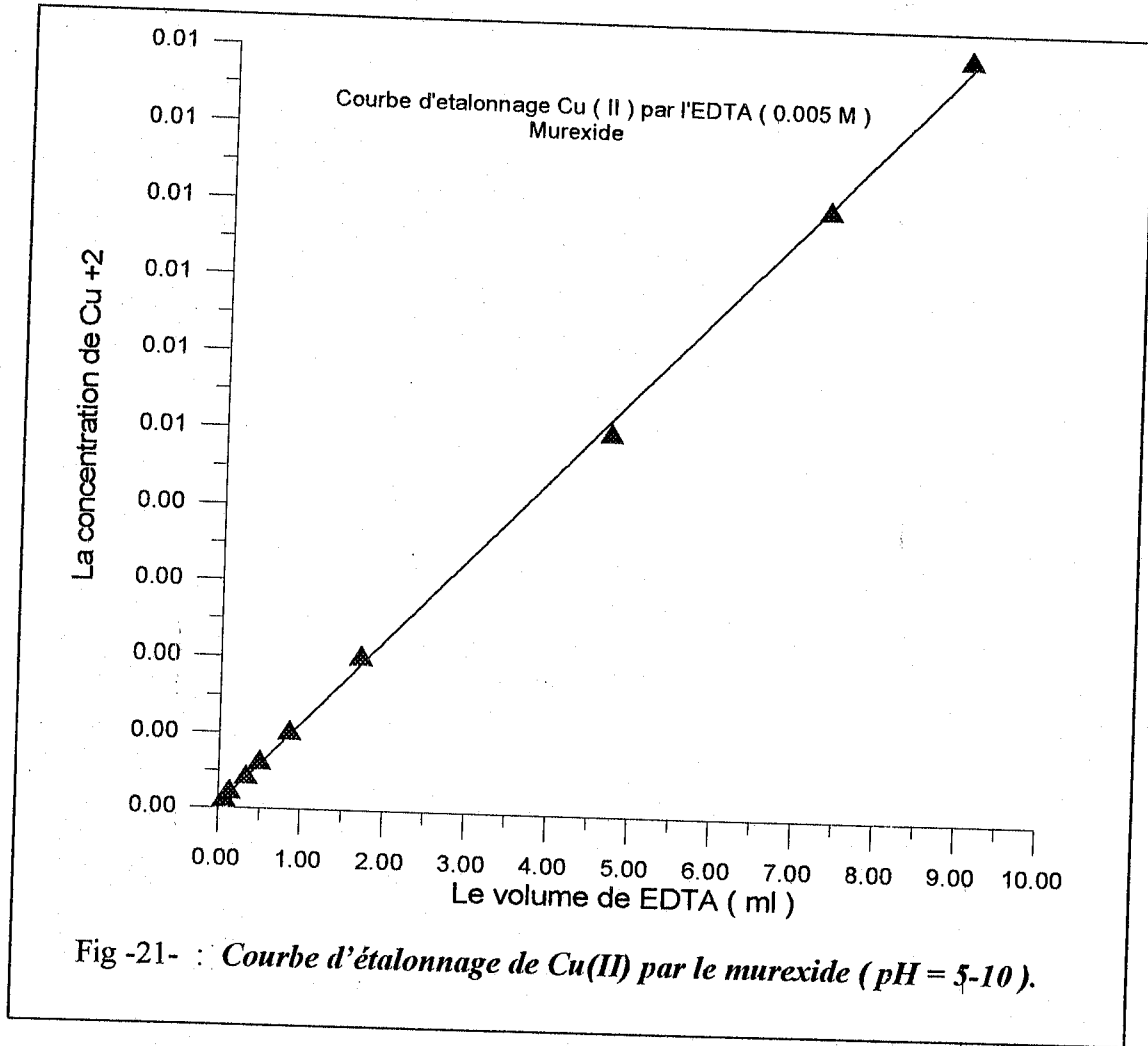
III. DOSAGE VOLUMETRIQUE

Courbe d'étalonnage:

- Murexide: figure (21)

La concentration de l'EDTA = 0.005 moi /l.

$V_{EDTA}(ml)$	0.07	0.13	0.33	0.49	0.85	1.7	4.7	7.3	8.89
$[Cu^{+2}] \times 10^{+4}(M)$	1	2	4	6	10	20	50	80	100



La droite de dosage est sous la forme: $[Cu^{+2}] = 0.00108 \times V_{EDTA} + 4.45 \times 10^{-5}$.

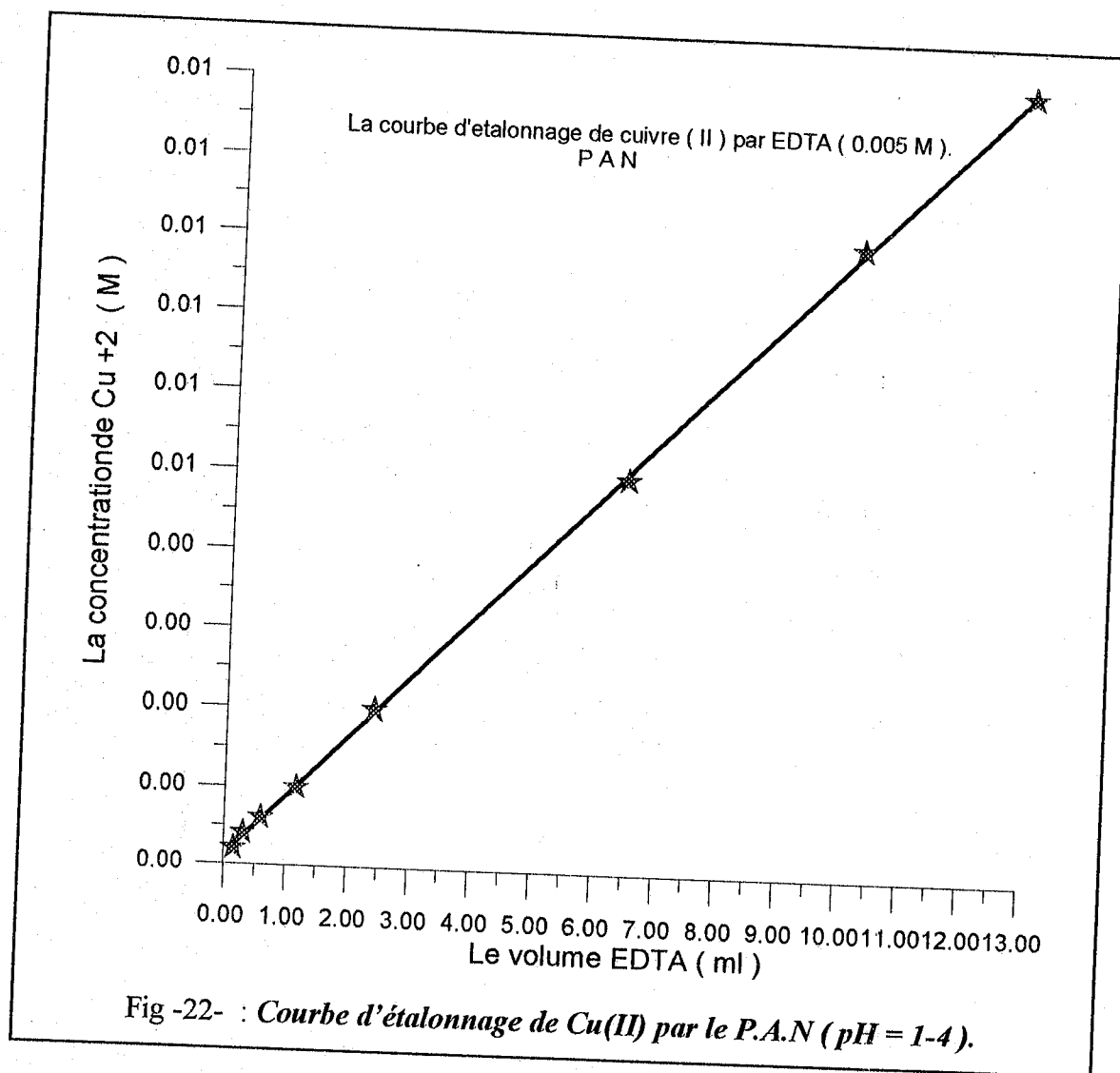
• P.A.N: figure (22)

La concentration EDTA = 0.005 mol /l.

V EDTA (ml)	0.15	0.3	0.58	1.16	2.4	6.45	10.18	12.9
$[Cu^{+2}] \times 10^{+4} (M)$	2	4	6	10	20	50	80	100

La droite de dosage est ($[Cu^{+2}] = 0.000766 \times V_{EDTA} + 13 \times 10^{-5}$).

Elle permet de déterminer la concentration de cuivre Cu^{+2} en milieu acide.

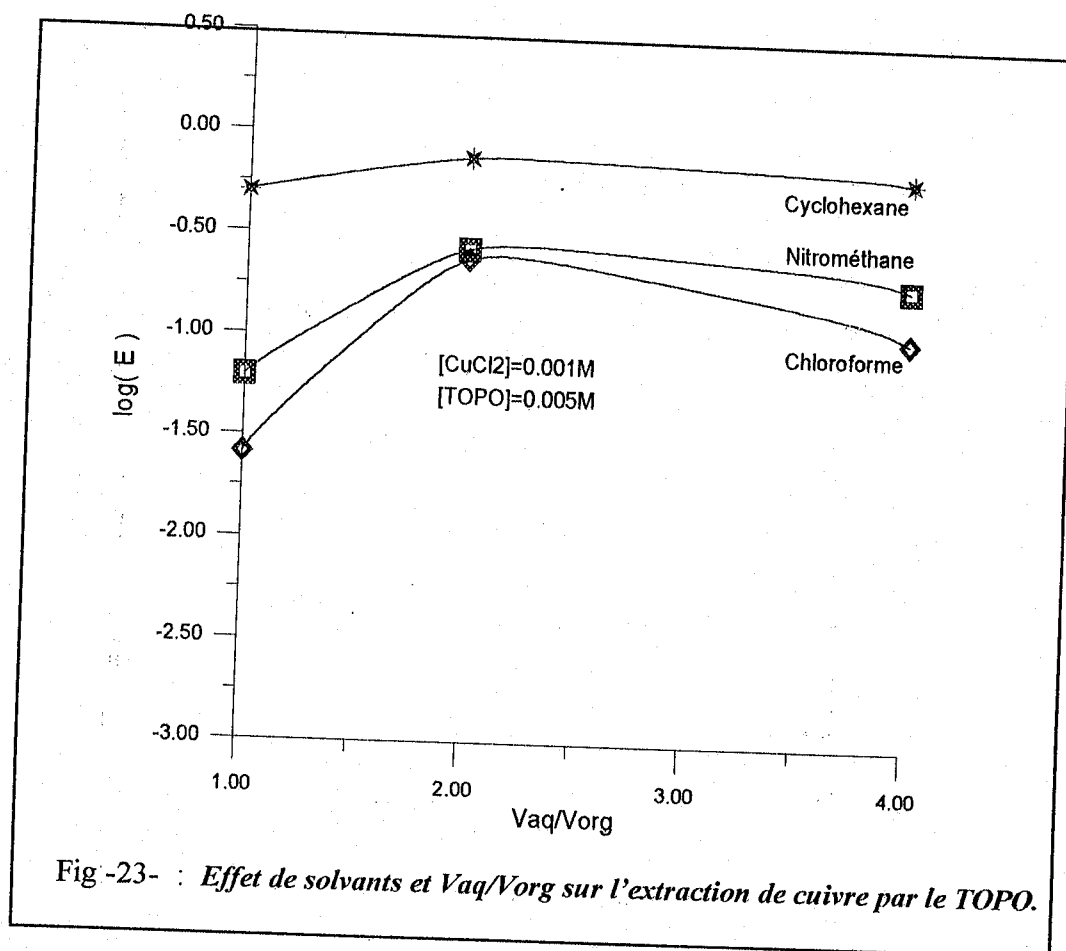


IV. EXTRACTION DU CUIVRE (II) PAR LE TOPO

IV.1 EFFETS DE SOLVANT ET DU RAPPORT V_{aq}/V_{org}

Le rôle du diluant dans l'extraction de métaux a souvent été étudié. Dans le cas du cuivre, nous avons évalué l'effet synergique du solvant par des tests d'extraction par le TOPO en utilisant plusieurs solvants: le chloroforme, le nitrométhane et le cyclohexane et pour trois rapports de volume $V_{aq}/V_{org} = 1, 2, 4$.

Les principaux facteurs qui influent sur le synergisme d'extraction par les solvants organiques sont principalement: le moment dipolaire, la constante diélectrique et l'entraînement de molécules d'eau dans la phase organique [8,10].



Au vu des résultats obtenus (figure 23), notre choix a porté sur le cyclohexane comme diluant et un rapport de volume pris égal à 2.

IV.2 CINÉTIQUE D'EXTRACTION

Pour réaliser l'extraction liquide-liquide et pour connaître la durée d'agitation, on a effectué la cinétique de transfert du soluté d'une phase à l'autre jusqu'à atteindre l'équilibre.

Les concentrations du cuivre (II) et de TOPO sont prises égales à 10^{-3} M et 10^{-2} M.

Les solutions aqueuses cuivriques ont été préparées dans l'eau distillée. Les résultats obtenus sont représentés dans la figure (24).

Donc pour tous les cas à étudier, 40 mn d'agitation est pris comme temps suffisant pour atteindre l'équilibre thermodynamique.

Courbe de distribution :

On a aussi représenté ces résultats dans la figure (25) pour indiquer la répartition du cuivre dans les deux phases (aqueuse et organique).

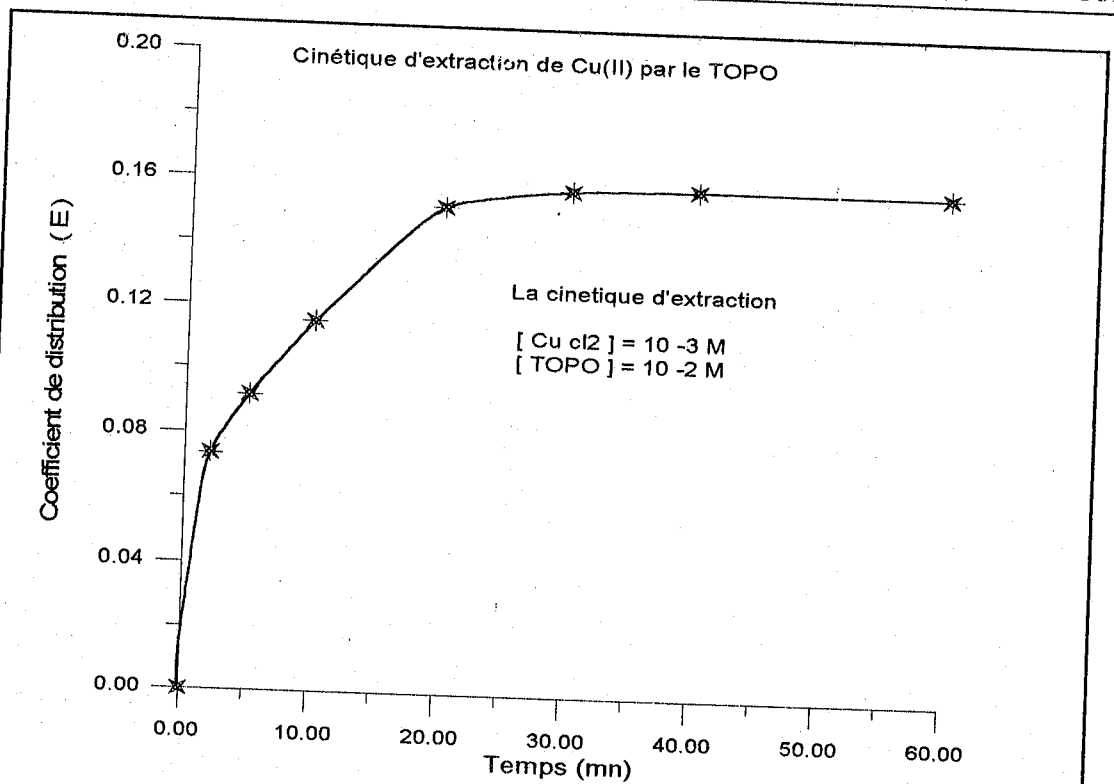


Fig -24- : Cinétique d'extraction de cuivre par le TOPO

$V_{aq} / V_{org} = 2$, $T = 20-25^{\circ}C$.

Phase organique: [TOPO]_i: $10^{-2}M$ Phase aqueuse: [Cu²⁺]_i: $10^{-3}M$.

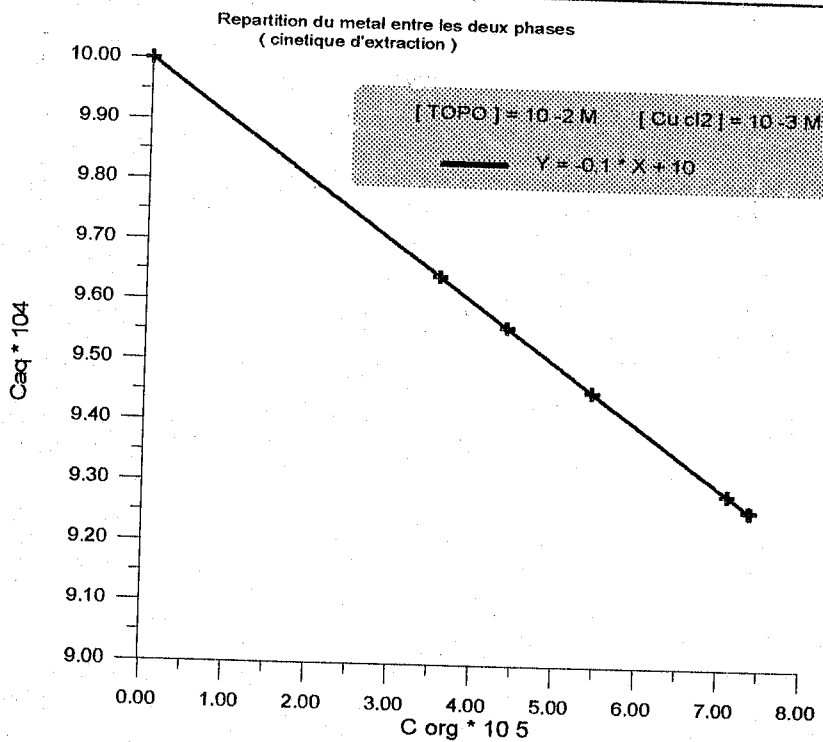


Fig -25- : Courbe de distribution de cuivre(II) entre les deux phases (aq et org)

IV.3 INFLUENCE DE LA CONCENTRATION DE L'EXTRACTANT

Afin de confirmer et de préciser le mécanisme de solvation, nous avons entrepris une étude de l'influence de la concentration de l'extractant.

La dérivation de l'expression (53) par rapport à la concentration en extractant, les variables restants constantes nous donne :

$$\frac{J \text{Log } E}{J \text{Log [TOPO]}} = n. \quad (59)$$

Avec : [X], T constants

Nous pouvons ainsi accéder au nombre de molécules de TOPO participant à la solvation du sel métallique par une étude de la distribution du métal en fonction de la concentration en TOPO libre à force ionique, température et concentration en X⁻ constantes.

Pour établir l'influence de la concentration en TOPO, nous avons étudié les variations de " E " en fonction de la concentration en TOPO qui sont schématisées dans la figure (26).

Les concentrations en TOPO sont de 10⁻³ M à 3x10⁻² M.

Les concentrations de cuivre [Cu⁺²] = 10⁻³ M, 2 x 10⁻³ M, 6 x 10⁻³ M.

Le rapport du volume V_{aq} / V_{org} = 2.

La température est de 20 C°.

On observe une élévation du coefficient de distribution d'extraction en fonction de la concentration en extractant (figure 26); ce qui prouve qu'il faut des grandes quantités d'extractant pour atteindre des rendements élevés.

Donc, plus la concentration en extractant est importante plus, l'extraction de cuivre par le TOPO est meilleure.

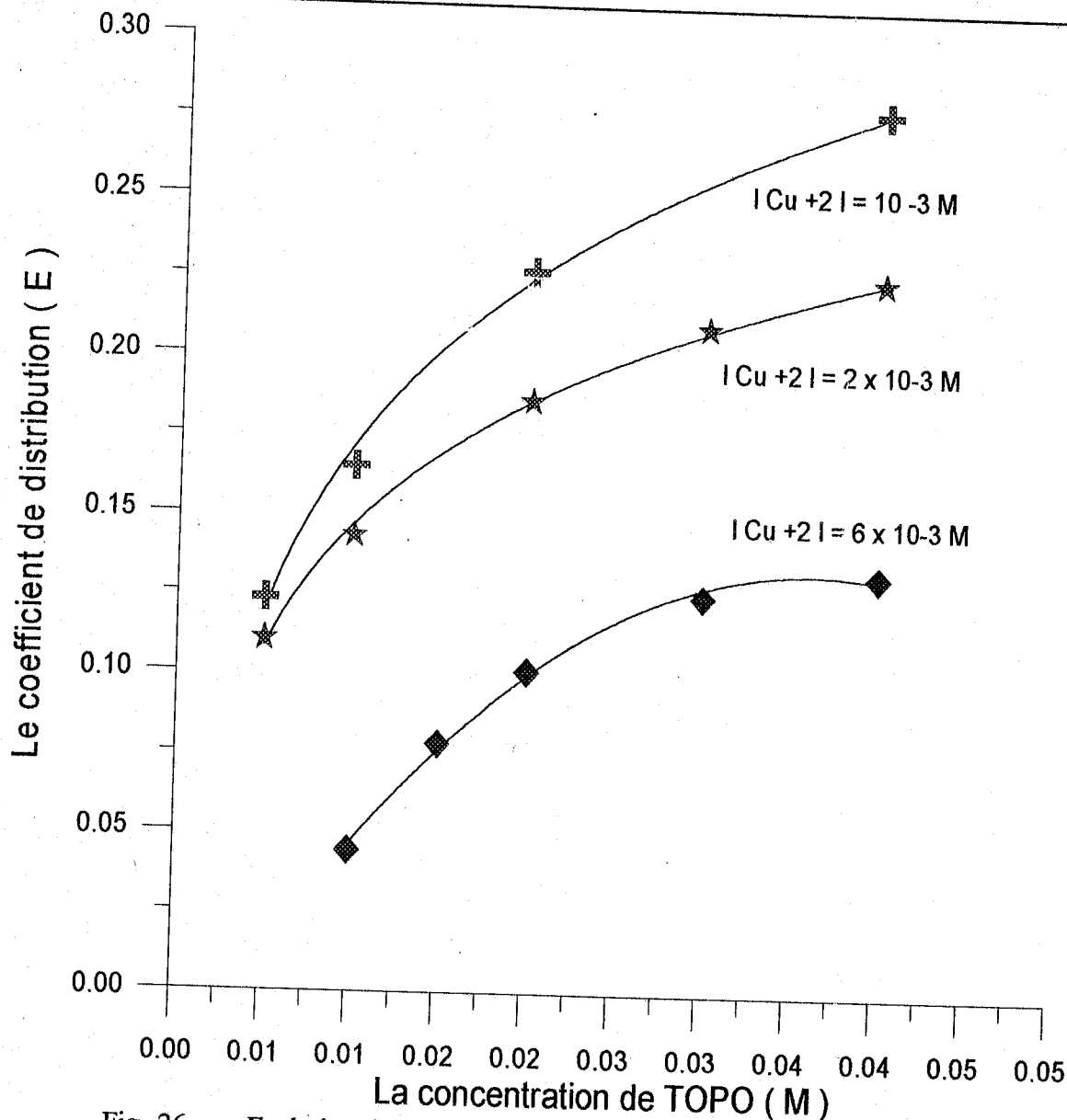
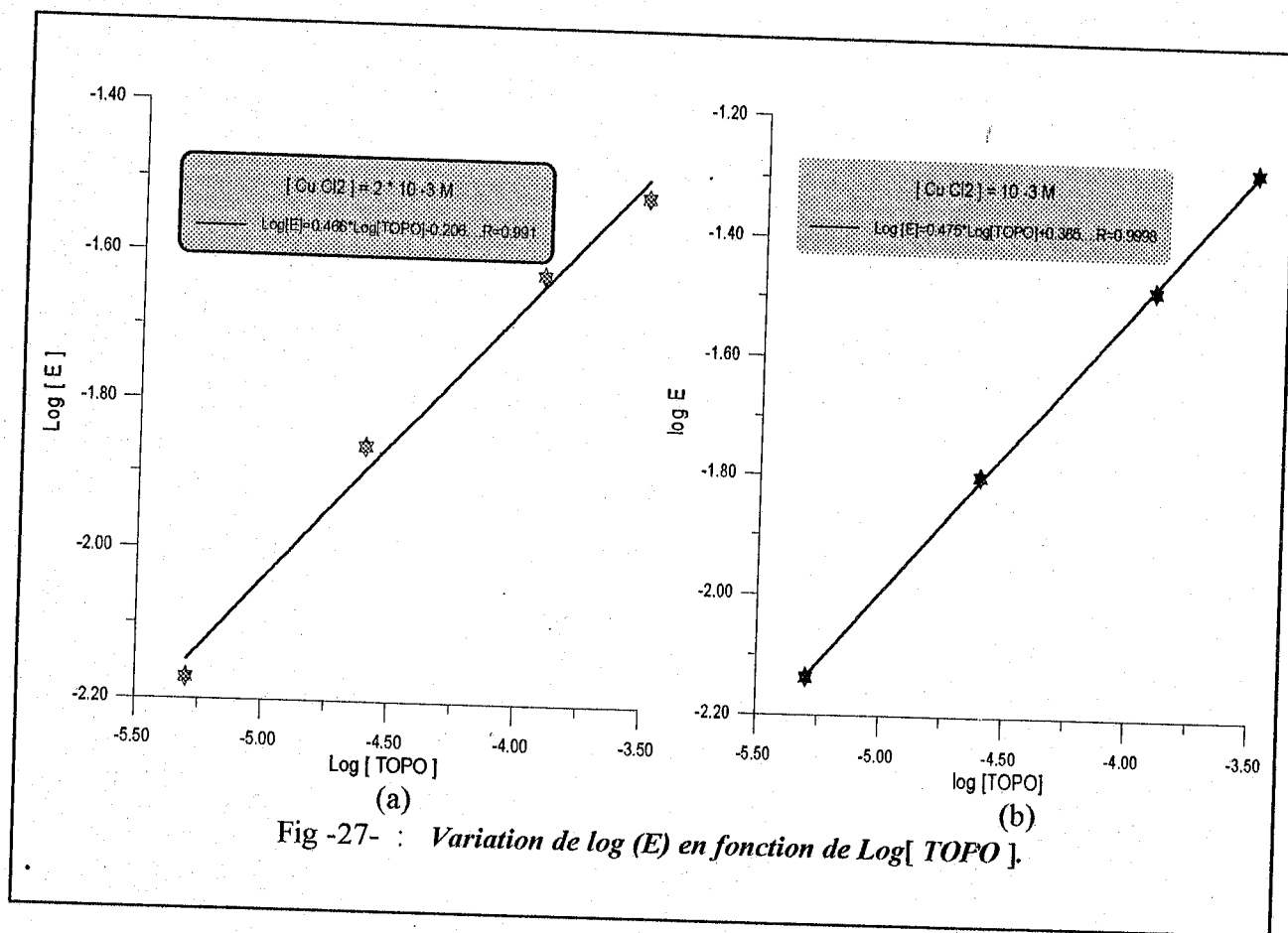


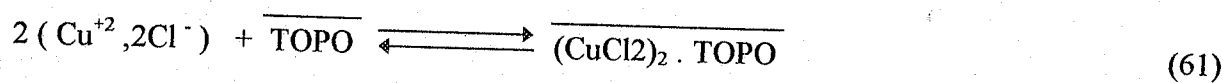
Fig -26- : Evolution des coefficients d'extraction du cuivre(II) en fonction de la concentration en TOPO.

Sur la figure (27), nous présentons les variations de $\text{Log } (E)$ en fonction de $\text{Log } [TOPO]$ dans le cyclohexane. On obtient d'après les figures (a et b) une pente égale à 0.5 donc l'équation d'équilibre est de la forme :

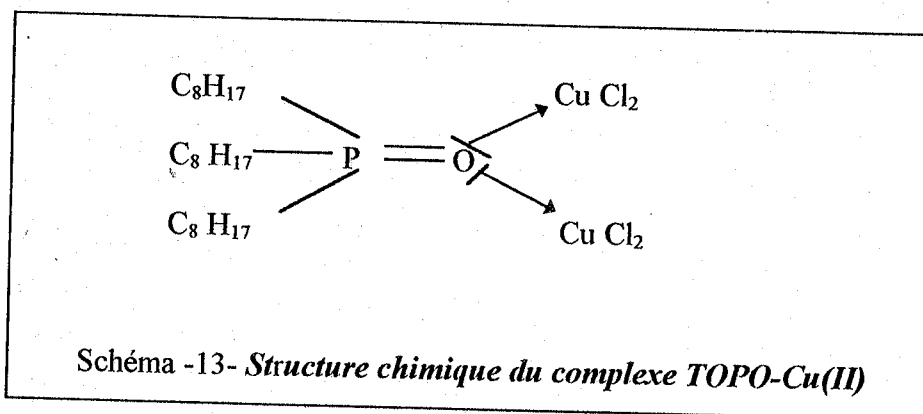
$$\text{Log } E = 0.5 \text{ Log } [TOPO] + C^{te} \tag{60}$$



La valeur de "n" est de (1/2), donc l'équilibre d'extraction est sous la forme suivante :



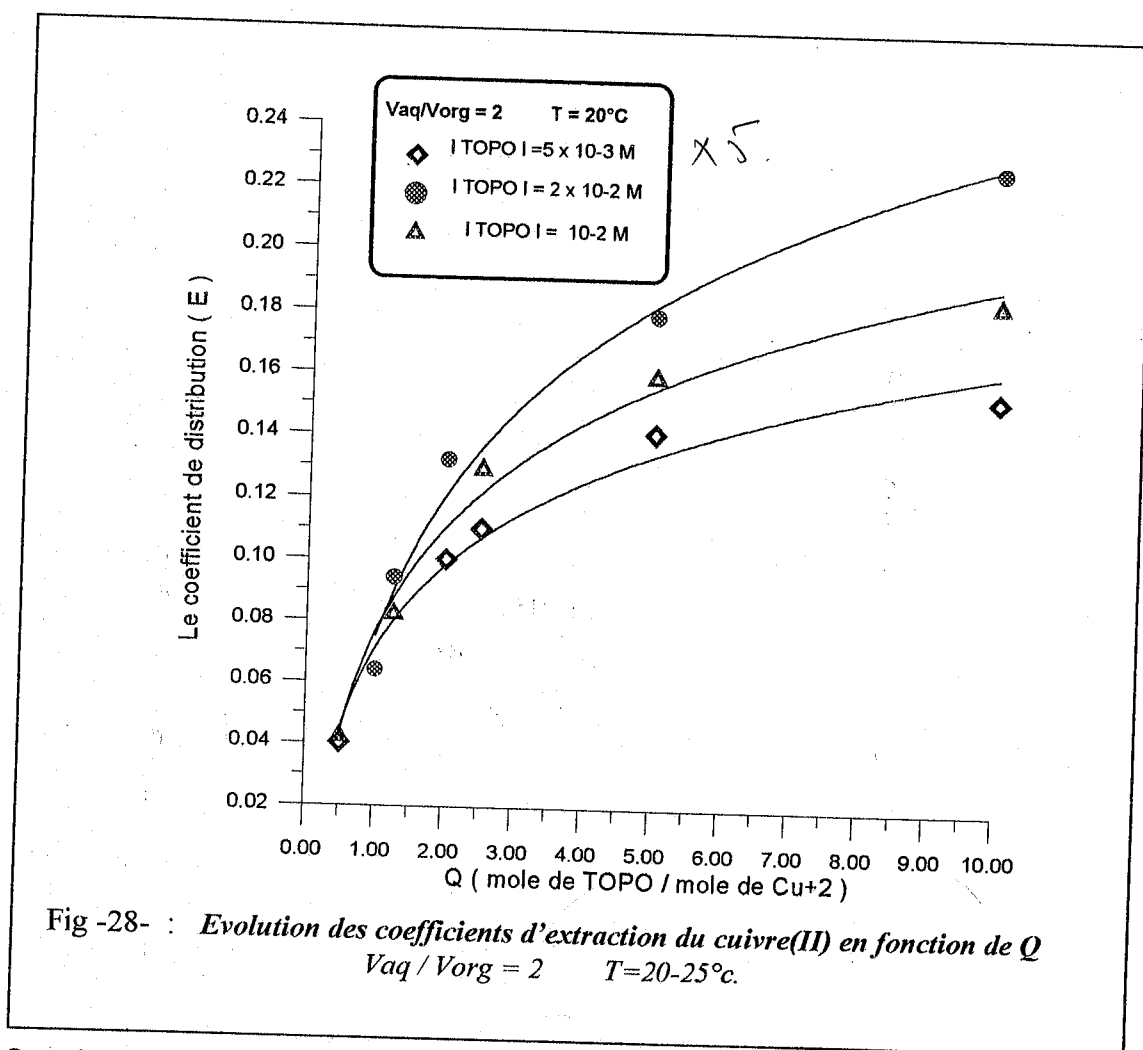
La représentation chimique du complexe du cuivre (II) avec le TOPO se présente comme suit :



IV.4 INFLUENCE DU Q

Pour évaluer l'effet du " Q " sur le coefficient de distribution, on a utilisé le TOPO à différentes concentrations ($5 \times 10^{-3} \text{ M}$, 10^{-2} M et $2 \times 10^{-2} \text{ M}$).

D'après la figure (28), on constate que le coefficient de distribution croit avec l'augmentation de " Q "; ce qui prouve que l'utilisation d'une grande quantité d'extractant dans la phase organique rend meilleur l'extractant.



On observe sur la même figure que la multiplication par cinq de la concentration d'extractant ne provoque pas une augmentation appréciable du coefficient de distribution.

En conclusion, on peut affirmer que le TOPO extrait par solvation le cuivre (II) avec des rendements moyens.

IV.5 INFLUENCE DE LA FORCE IONIQUE

Devant le souci d'améliorer davantage le rendement d'extraction, nous avons fait modifier la force ionique de la phase aqueuse par la variation de la concentration en ions chlorure.

La force ionique est déterminée suivant la formule de D. HUCKEL :

$$\mu = 1/2 \sum C_i Z_i^2 \quad (62)$$

avec :

μ : la force ionique de la phase aqueuse.

C_i : la concentration de l'ion "i".

Z_i : sa charge.

La concentration en TOPO reste constante et égale à 10^{-2} M.

La solution aqueuse est constituée de CuCl_2 avec addition de KCl à différentes concentrations.

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 KCl.

μ_i : la force ionique avec KCl.

L'analyse de la courbe (Fig 29), montre que l'extraction du cuivre (II) dépend de la force ionique du milieu aqueux .

L'extraction du métal augmente nettement lorsque la force ionique passe de 1 à 10.

D'après la figure (30) qui représente l'influence de la concentration du KCl sur le coefficient de distribution (E), on peut remarquer une augmentation du coefficient de distribution.

Ceci est confirmé par le principe de LECHATELIER. Toute augmentation de la concentration en ion Cl^- induit une bonne extraction de cuivre.

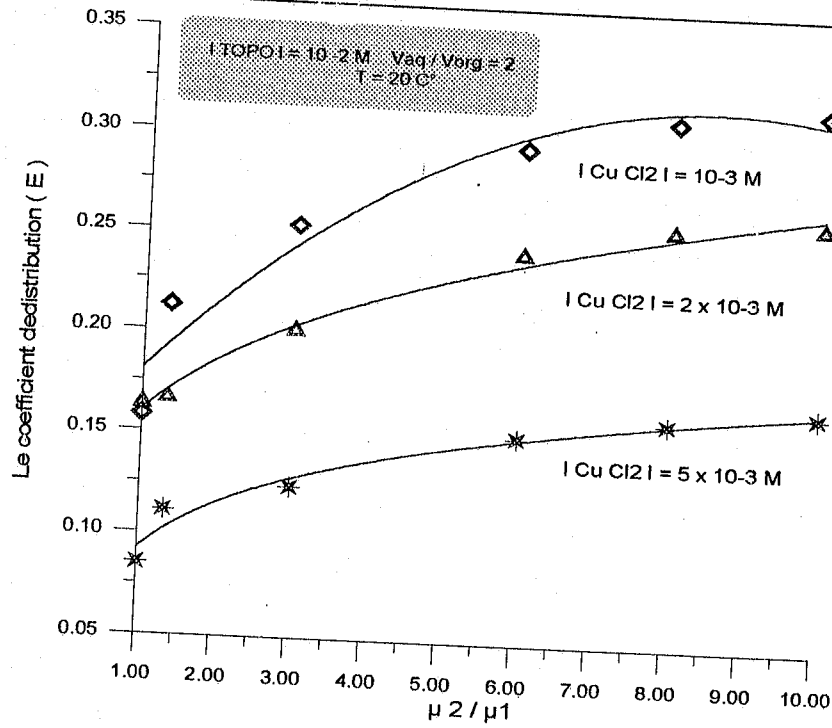


Fig -29- : Influence de la force ionique sur le coefficient d'extraction du cuivre(II) par le TOPO

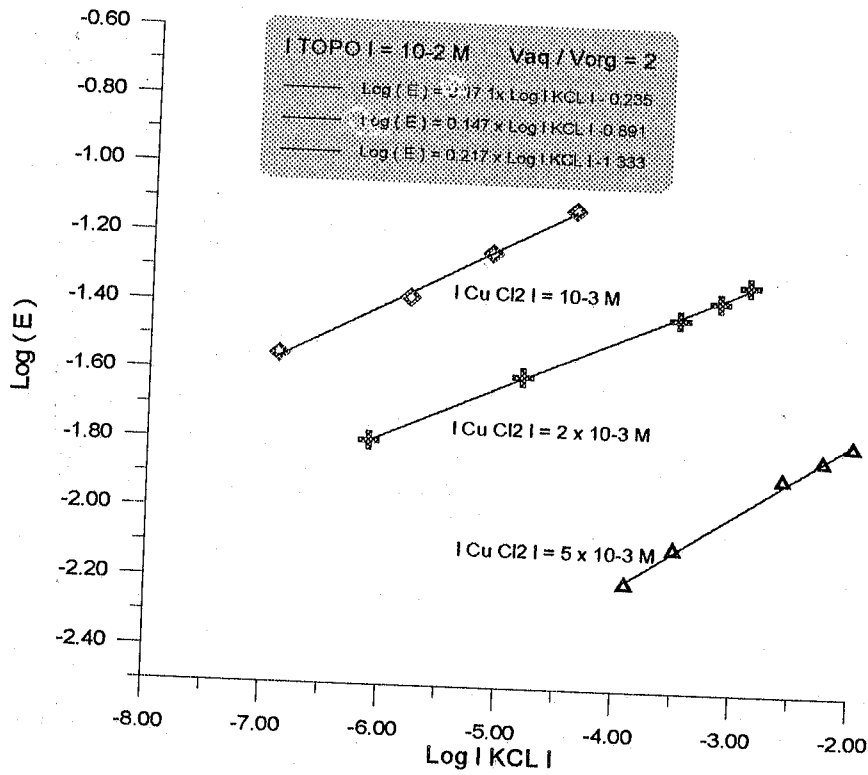


Fig -30- : Influence de la concentration de KCl sur le coefficient d'extraction du cuivre(II) par le TOPO.

IV.6 EFFET DE L'ACIDITE LIBRE

Dans un système où le complexe organométallique se forme à partir de l'extractant organique Ex, d'un cation M^{+m} de charge "m", et d'anion X^- en phase aqueuse; on peut symboliser ce système par la réaction (14).

Les deux paramètres qui apparaissent sont les concentrations en X^- et en extractant.

Un effet favorable est généralement obtenu par addition en phase aqueuse de quantités complémentaires d'anions X^- introduites soit sous forme acide soit sous forme de sel inextractible. Ce phénomène, dit " effet de relargage ", est largement utilisé à l'échelle industrielle.

Ceci tient d'une part à l'effet compétiteur du proton pour l'anion X^- (l'acide HX est en partie extrait) d'autre part au fait que le cation du sel inextractible, en s'hydratant, abaisse l'activité de l'eau et accroît celle des autres ions.

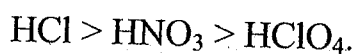
Nous avons soumis les solutions de Cu (II) à l'extraction liquide - liquide en faisant varier l'acidité libre des solutions en utilisant: l'acide chlorhydrique, l'acide perchlorique et l'acide nitrique.

Conclusion

Les figures (31), (32) et (33) illustrent l'élévation du coefficient de distribution avec l'accroissement de la concentration en acide. Pour l'acide chlorhydrique, l'effet est le plus remarquable à cause de l'influence des ions communs Cl^- .

On peut conclure que l'acidité libre présente en solution aqueuse influence les équilibres d'extraction .

Dans l'ordre, on a:



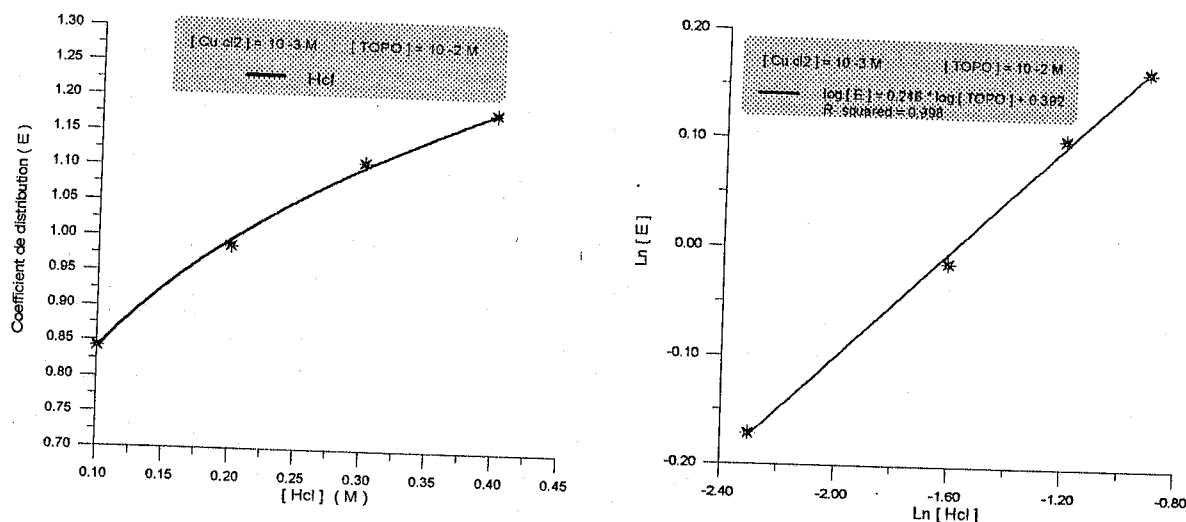


Fig -31- : Influence de la concentration de HCl sur l'extraction du cuivre(II) par le TOPO.

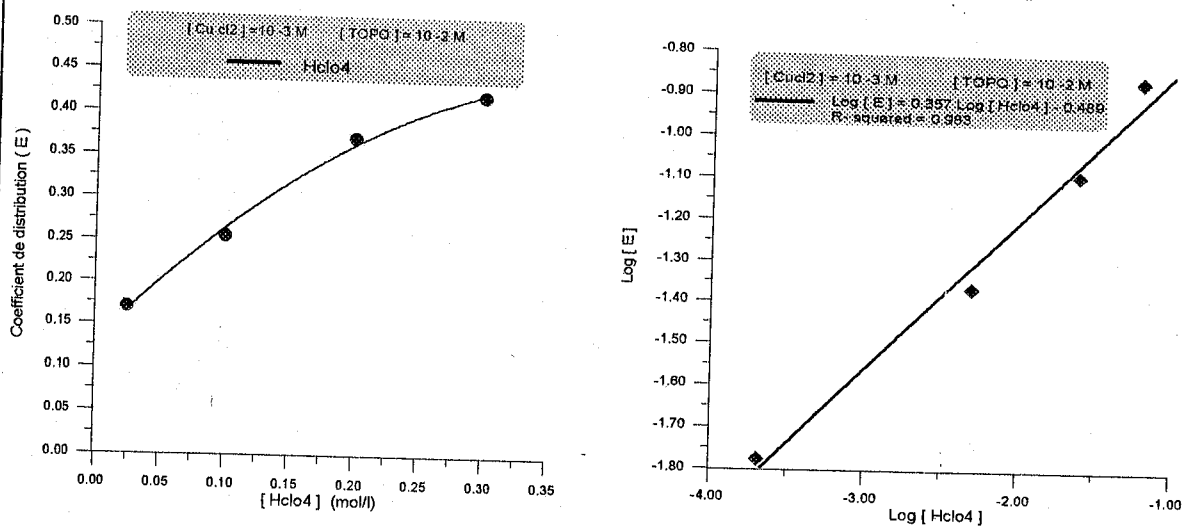


Fig -32- : Influence de la concentration de HClO₄ sur l'extraction du cuivre(II) par le TOPO.

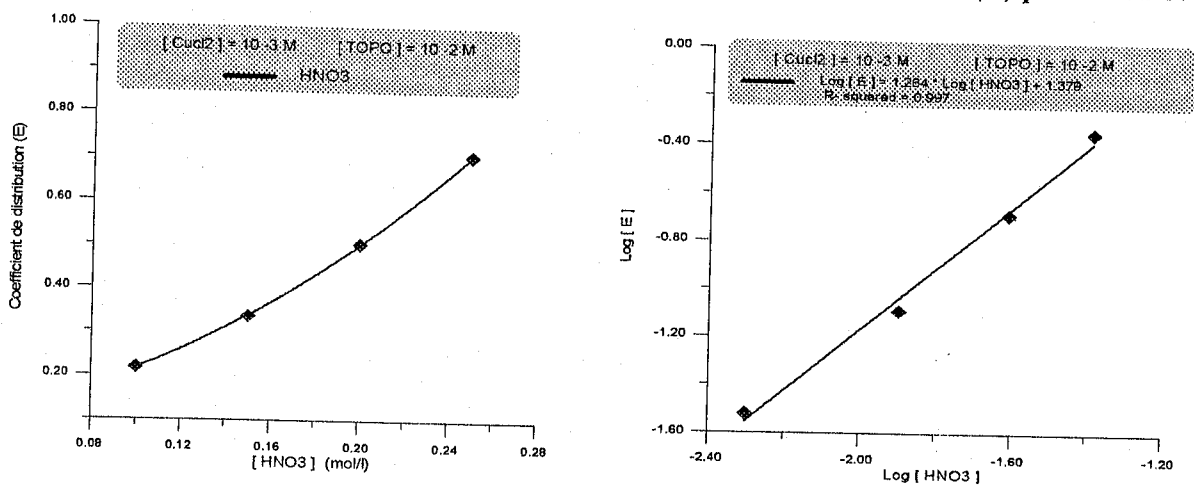
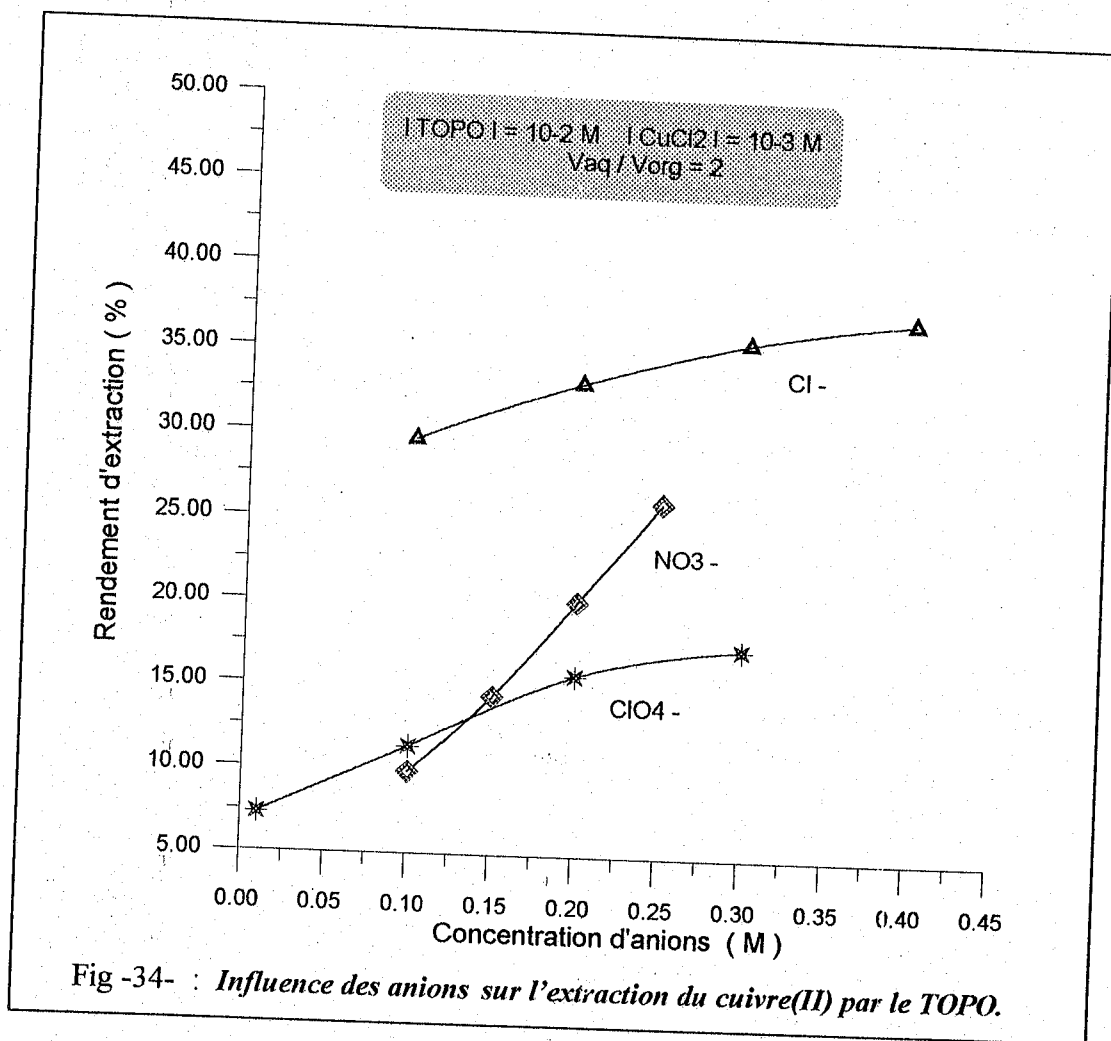


Fig -33- : Influence de la concentration de HNO₃ sur l'extraction du cuivre(II) par le TOPO.

IV.7 EFFET DES ANIONS

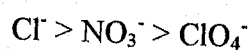
Notre étude porte également sur l'influence des anions dans l'extraction du cuivre (II) par le TOPO.

Les résultats obtenus sont représentés par les courbes de la figure (34):



On peut remarquer d'après la figure (34) que l'extraction de cuivre (II) par le TOPO est influencée par la nature des anions présentes dans la phase aqueuse.

Dans l'ordre, on a:



IV.8 EFFET D'ALCOOL

Afin de compléter notre étude sur l'extraction liquide - liquide du cuivre par le TOPO, nous avons étudié l'effet d'addition de l'octanol -2 insoluble dans l'eau, pour deux cas distincts:

- en milieu neutre ([HCl] = 0M).
- en milieu acide ([HCl] = 0.2 M).

Les concentrations en TOPO et en Cu (II) sont prises égales respectivement à 10^{-2} M et 10^{-3} M.

La figure (35) résume l'ensemble des résultats en traçant la courbe "E" ainsi que le rendement d'extraction "R" en fonction de V_{octanol} .

- En milieu neutre, on observe une légère élévation du rendement d'extraction. Ceci est dû au comportement physico-chimique de l'octanol-2 vis-à-vis de l'extractant, bouleversant ainsi les mécanismes d'extraction par un phénomène de synergisme capable de remplacer l'eau de solvation de l'espèce extraite.

- En milieu acide, on remarque aussi cette augmentation du rendement d'extraction.

La courbe de la figure (35) présente un maximum pour la valeur " 1 ml " d'octanol (rapport 1/5 dans la phase organique), au delà duquel les rendements chutent.

Cette baisse de l'efficacité de l'extractant peut être attribuée à la variation de la concentration des ions H^+ par rapport au 1^{ère} cas ($HCl = 0 M$).

Si l'on se reporte à l'équation (49), on remarque que l'extraction du cuivre est indépendante de la concentration en ions H^+ . Ce ne sont que les extractions secondaires d'acides minéraux qui peuvent expliquer un tel phénomène, signalé par SATO et al [113]:



Donc l'acide chlorhydrique est extrait par le TOPO suivant la réaction :



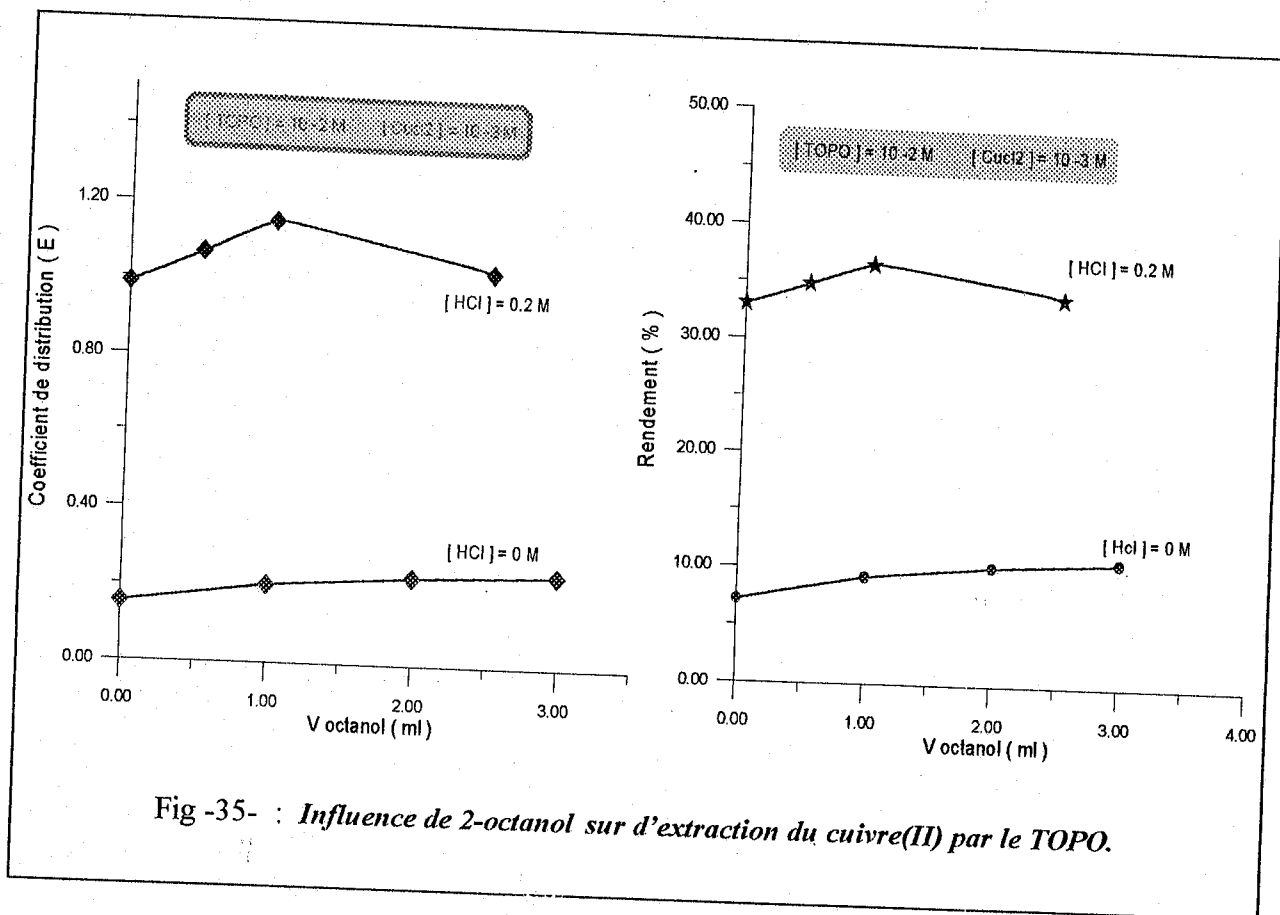


Fig -35- : Influence de 2-octanol sur d'extraction du cuivre(II) par le TOPO.

IV.9 EFFET DE pH

L'étude de l'effet du pH sur l'extraction liquide - liquide est un paramètre très important.

La concentration du TOPO = 10^{-2} M dans le cyclohexane.

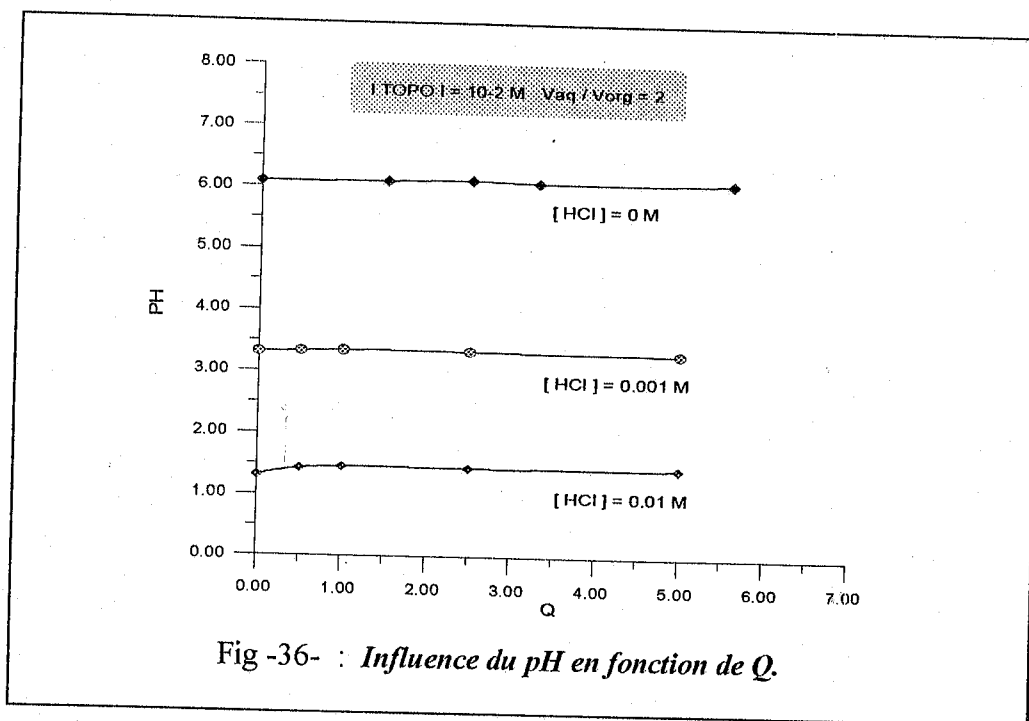
Le rapport des nombres de moles " Q " varie de 0 à 6.

Le rapport des volumes $V_{aq} / V_{org} = 2$.

Les pH sont mesurés avant et après extraction.

On remarque sur la figure (36) que les courbes ont presque la même allure, sans changement notable des pH.

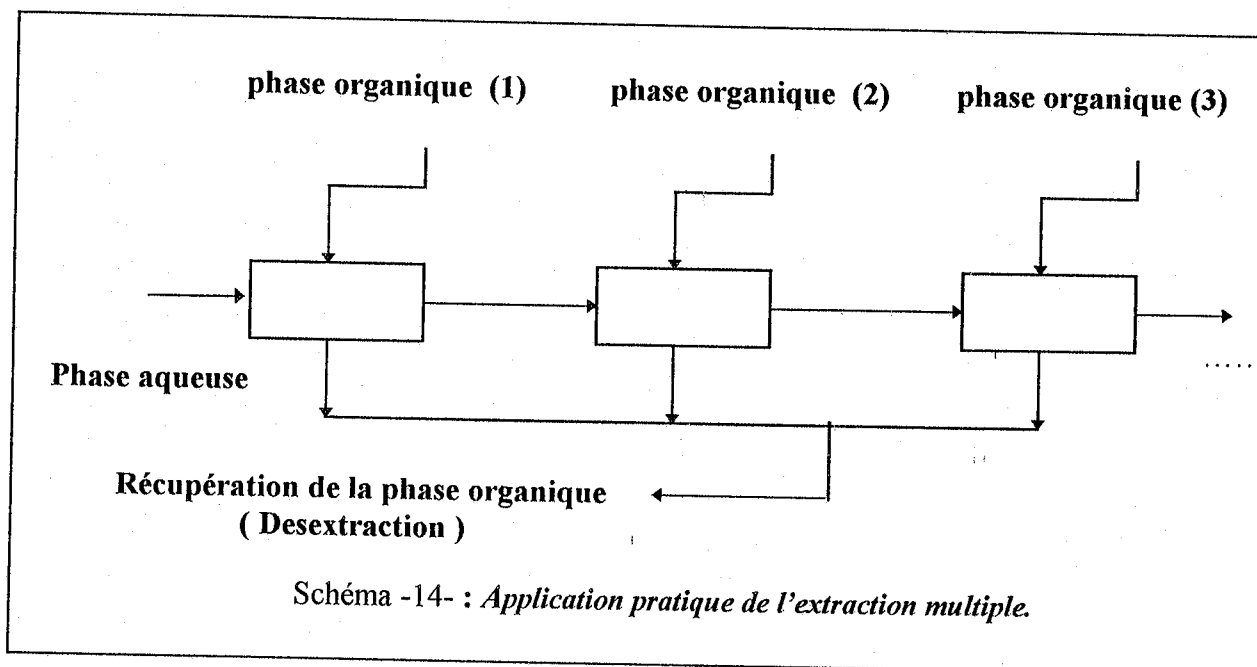
Ceci confirme que le mécanisme de solvation engageant les doublets électroniques libres du TOPO, est celui qui gouverne ces extractions.



IV.10 EXTRACTION MULTIPLE

La mise en oeuvre pratique de l'extraction liquide - liquide peut être réalisée de plusieurs façons: soit par simple équilibre (l'équilibre est réalisé par agitation des deux phases liquides non miscibles dans une ampoule a décanté ou cellule de Lewis), soit par extraction multiple.

On fait subir à la phase aqueuse, qui contient l'espèce à extraire, des extractions successives utilisant à chaque fois une phase organique neuve.



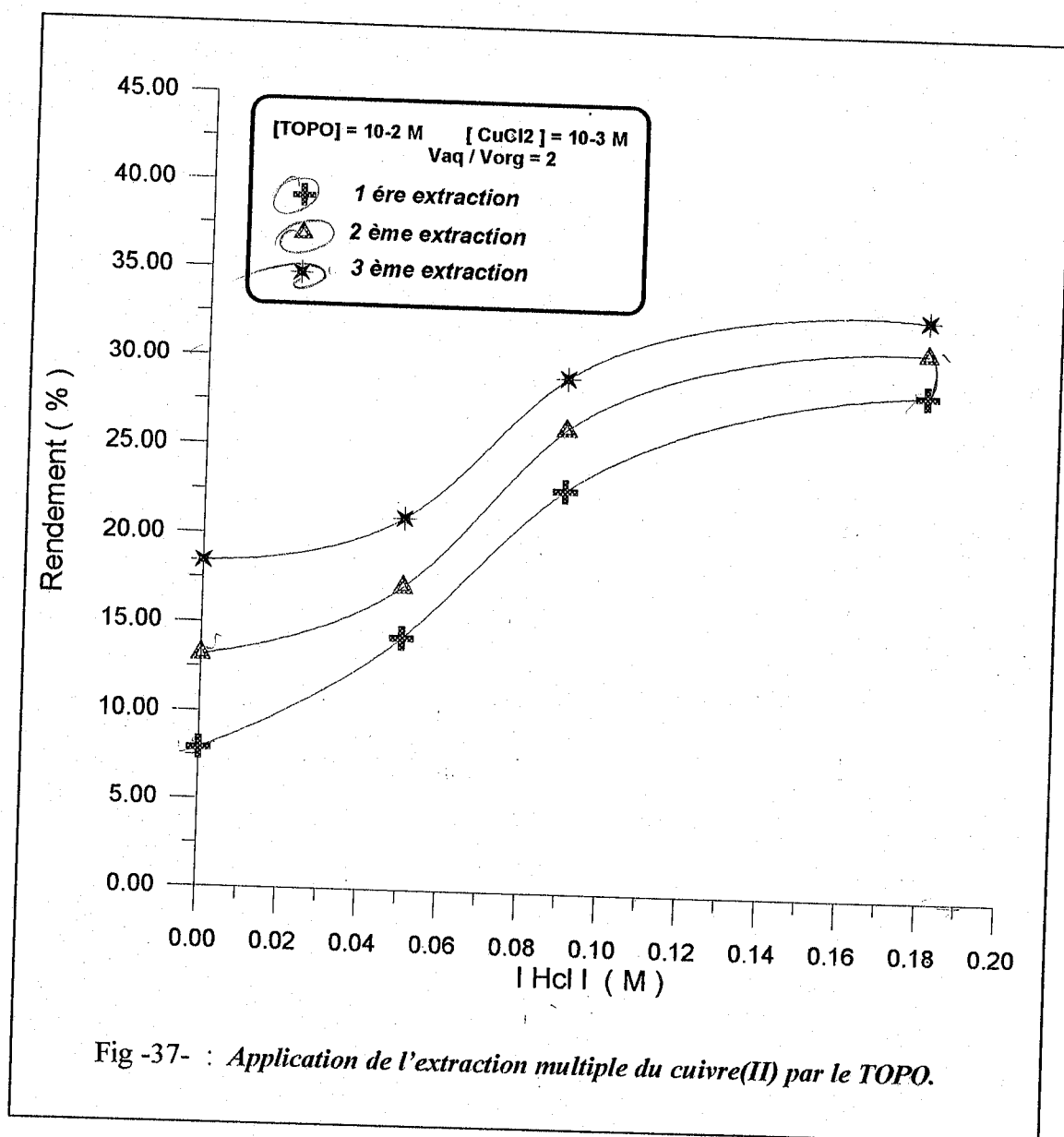


Fig -37- : Application de l'extraction multiple du cuivre(II) par le TOPO.

Dans les conditions opératoires les plus favorables, nous avons effectué trois extractions successives.

D'après les résultats obtenus (figure 37), la première extraction est celle qui donne le meilleur rendement.

V. ETUDE SPECTROSCOPIQUE DE L'INTERACTION TOPO -Cu (II)

V.1 SPECTROPHOTOMETRIE INFRAROUGE

• IR (TOPO)

La spectrophotométrie infrarouge confirme bien la présence des bandes caractéristiques du TOPO (Figure 38) à savoir la vibration d'allongement de la liaison P-CH₂ (1460-1440 cm⁻¹), la vibration d'allongement de la liaison P=O (1300-1146 cm⁻¹).

Les autres bandes observées sont attribuées aux diverses vibrations de liaisons C-C et C-H dans les chaînes aliphatiques (exemple: 2927 cm⁻¹ vibration asymétrique de C-H et 2852 cm⁻¹ vibration symétrique de C-H).

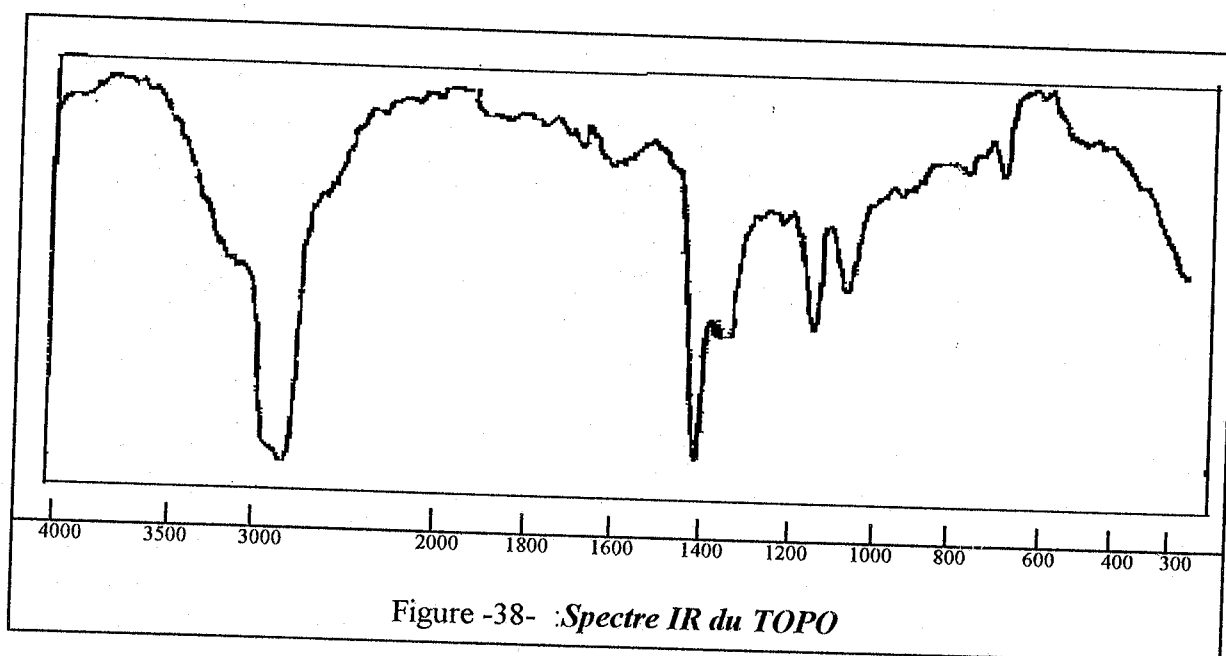


Tableau-11- : bandes caractéristiques du TOPO

Nombre d'ondes (cm ⁻¹)	Remarques
3600-3300	Vibration de H ₂ O
2927	Vibration de C-H antisymétrique
2852	Vibration de C-H symétrique
1800-1600	Vibration de déformation de H ₂ O
1450	Vibration P-CH ₂
1180	Vibration de P=O

IR du TOPO-Cu

La spectrophotométrie infrarouge montre que le complexe TOPO-Cu présente un déplacement de la bande d'absorption P=O de 1180 cm^{-1} vers les faibles fréquences à 1161 cm^{-1} . La fréquence de vibration associée est une indication du caractère plus ou moins proche de la paire d'ions de la liaison P=O et donc de la force de la liaison O-Cu. L'apparition d'une nouvelle bande à 524 cm^{-1} correspond à la vibration de déformation de la liaison P-O-Cu.

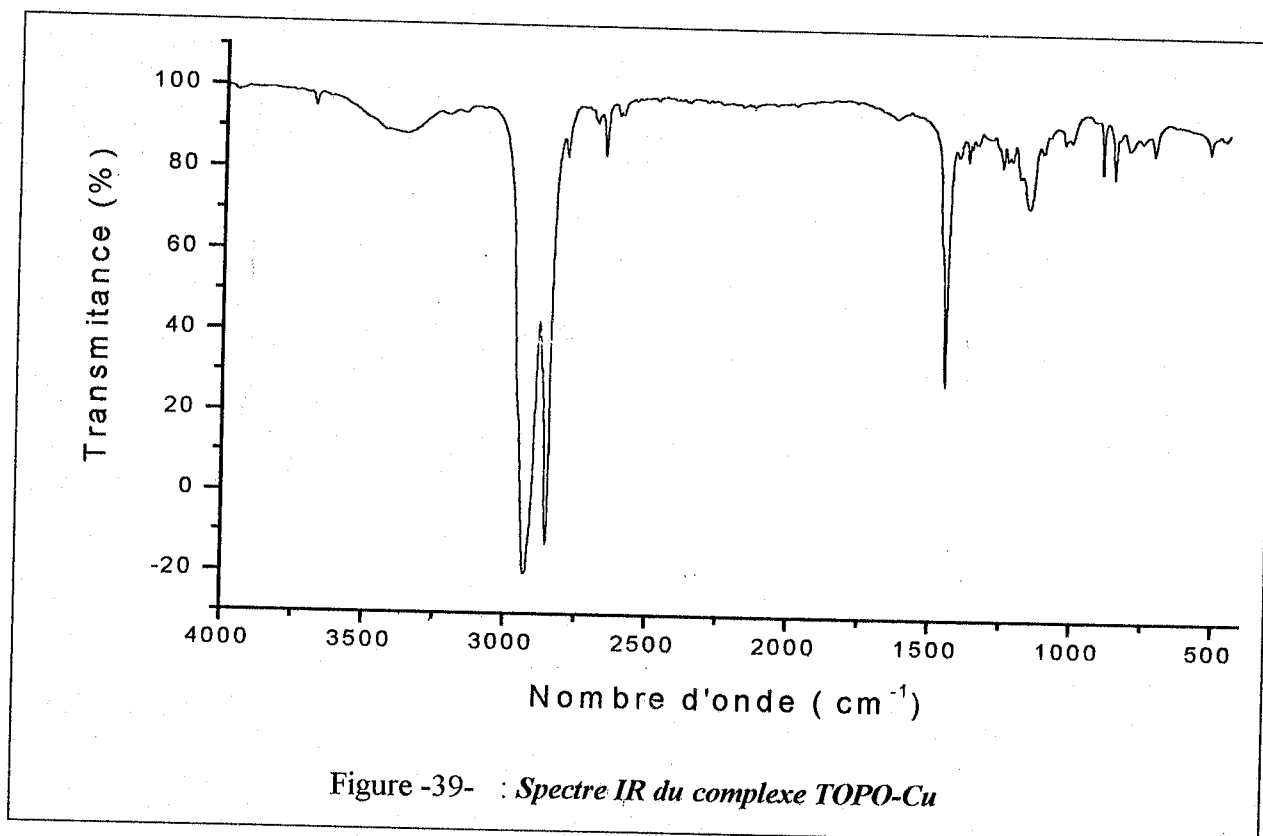


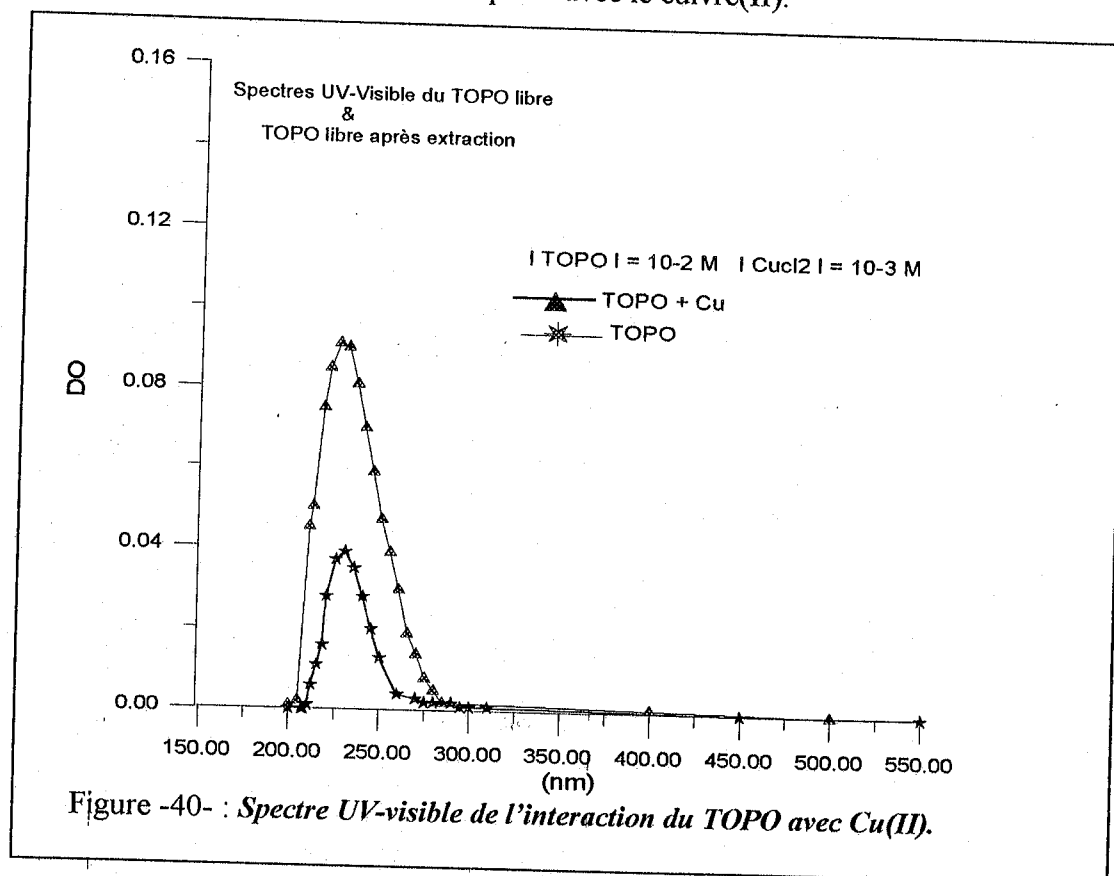
Tableau -12- : bandes caractéristiques de Cu- TOPO.

Nombre d'ondes (cm^{-1})	Remarques
3700-3300	Vibration de H_2O
2927	Vibration de C-H antisymétrique
2852	Vibration de C-H symétrique
1800-1600	Vibration de déformation H_2O
1450	Vibration P- CH_2
1161	Vibration de P=O-Cu
524	Vibration de déformation P=O-Cu

V.2 SPECTROSCOPIE UV-VISIBLE

Le but de cette étude spectroscopique est de confirmer la complexation du cuivre (II) par le TOPO. La cellule de référence contient du cyclohexane, on introduit dans la seconde l'oxyde de tri octyle- phosphine, de concentration 10^{-2} M.

La figure (40) représente les spectres d'absorption du TOPO seul et de la solution organique qui contient l'extractant TOPO complexé avec le cuivre(II).



La différence de densité optique ainsi observée entre le TOPO seul et le TOPO qui reste libre après extraction est de 0.048, ce qui montre que le TOPO complexe le Cuivre (II) de façon importante avec un pourcentage de complexation de 57.25%. L'absorbance de CuCl₂ est inférieure à 200 nm.

V.3 SPECTROSCOPIE RMN ¹H

◆ RMN ¹H du TOPO

Le spectre RMN¹H du TOPO présente plusieurs pics à différents déplacements chimiques. Le pic se situant vers un déplacement chimique de 0.843 ppm présente un triplet et correspond au groupement -CH₃, le second pic se trouvant à un déplacement chimique de 1.25 ppm présente un multiplet des protons CH₂ et le troisième pic ($\delta = 1.53$ ppm) présente aussi un multiplet (ce sont des protons de CH₂ adjacents à l'atome de phosphore) (Figure 41).

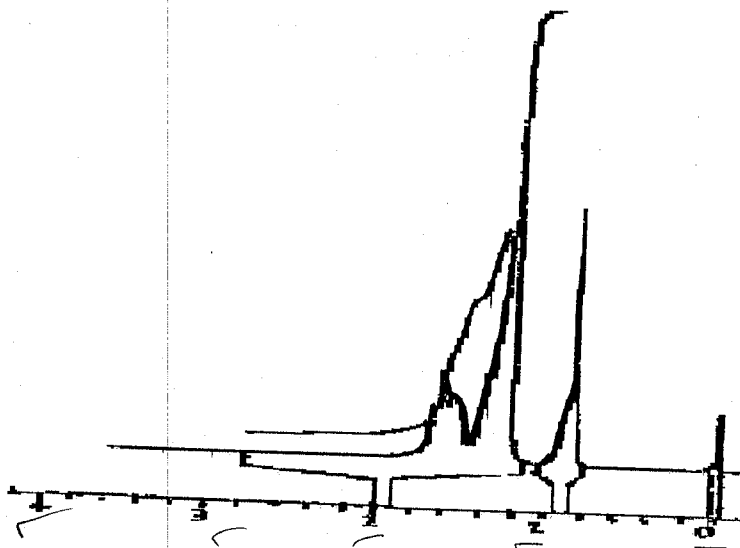


Fig -41- : Spectre RMN ¹H du TOPO.

◆ RMN ¹H du TOPO-Cu

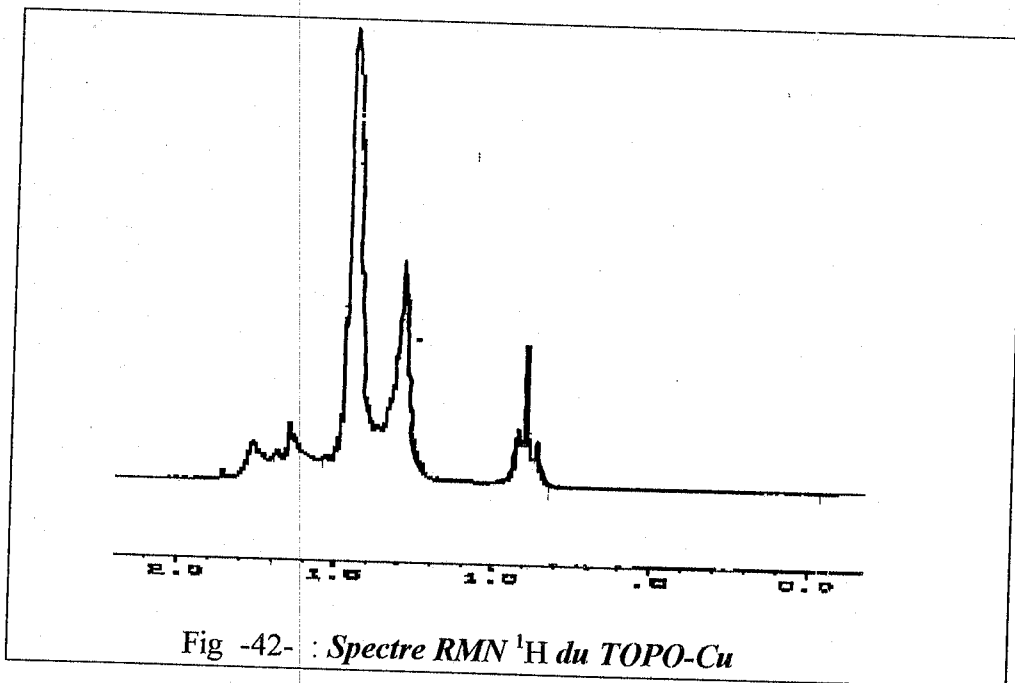
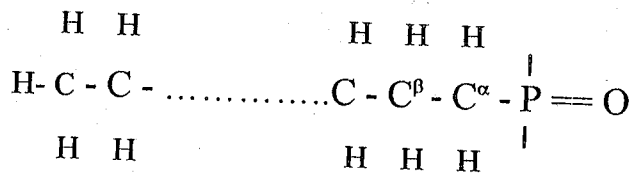


Fig -42- : Spectre RMN ¹H du TOPO-Cu



On remarque d'après la figure (42) l'apparition des pics caractéristique des protons du TOPO à des déplacements chimiques peu différents par rapport à ceux de la figure (41).

On représente la différence de ces pics après complexation avec le cuivre dans le tableau (13) suivant:

Tableau -13- : Les déplacements chimiques du RMN ¹H du TOPO ET TOPO-Cu.

Composé	TOPO	TOPO - Cu
- CH ₃ (Terminal)	0.843	0.856
- CH ₂ (Chaîne linéaire)	1.25	1.274
- CH ₂ (Protons adjacents à l'atome de phosphore)	1.53	1.63 et 1.75

Au vue des valeurs du tableau (13), on remarque que la complexation du cuivre par le TOPO fait élargir le spectre c'est à dire la dispersion des pics. Les raies des protons adjacents à l'atome de phosphore en α et β dans le spectre du TOPO tout seul présente un seul pic (δ = 1.53 ppm).

Par contre, l'addition du cuivre à la structure chimique du TOPO montre que le spectre RMN ¹H présente deux pics à une valeur de (δ = 1.63 ppm et δ = 1.75 ppm), car plus le groupe des protons est proche du groupe fonctionnel, plus important sera le déplacement par incrément de réactifs de déplacement [114].

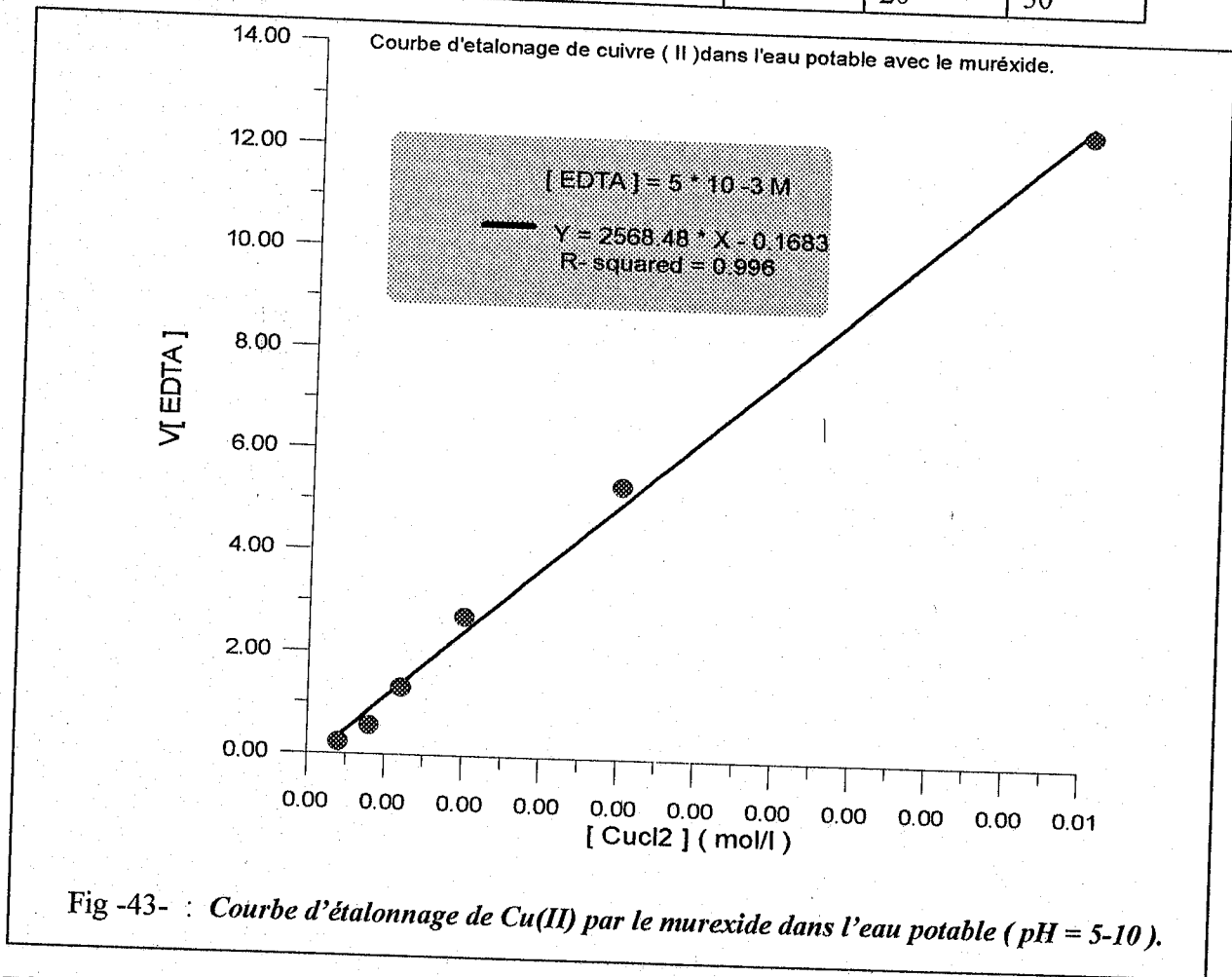
Ainsi, l'addition de cuivre (réactifs de déplacement) provoque une augmentation substantielle des différences de déplacements chimiques des protons comme d'autre réactifs tel que l'Europium. [114]

VI. EXTRACTION DU CUIVRE (II) EN UTILISANT L'EAU POTABLE

L'intérêt de l'utilisation de l'eau potable riche en cations alcalino - terreux tel que (Ca^{+2} , CO_3^{-2} , K^+ ...) est de faire une comparaison avec l'eau distillée .

Courbe d'étalonnage (Figure 43)

V EDTA (ml)	0.22	0.55	1.3	2.7	5.35	12.5
[Cu ⁺²] $\times 10^{+4}$ (M)	2	4	6	10	20	50



Effet de Q

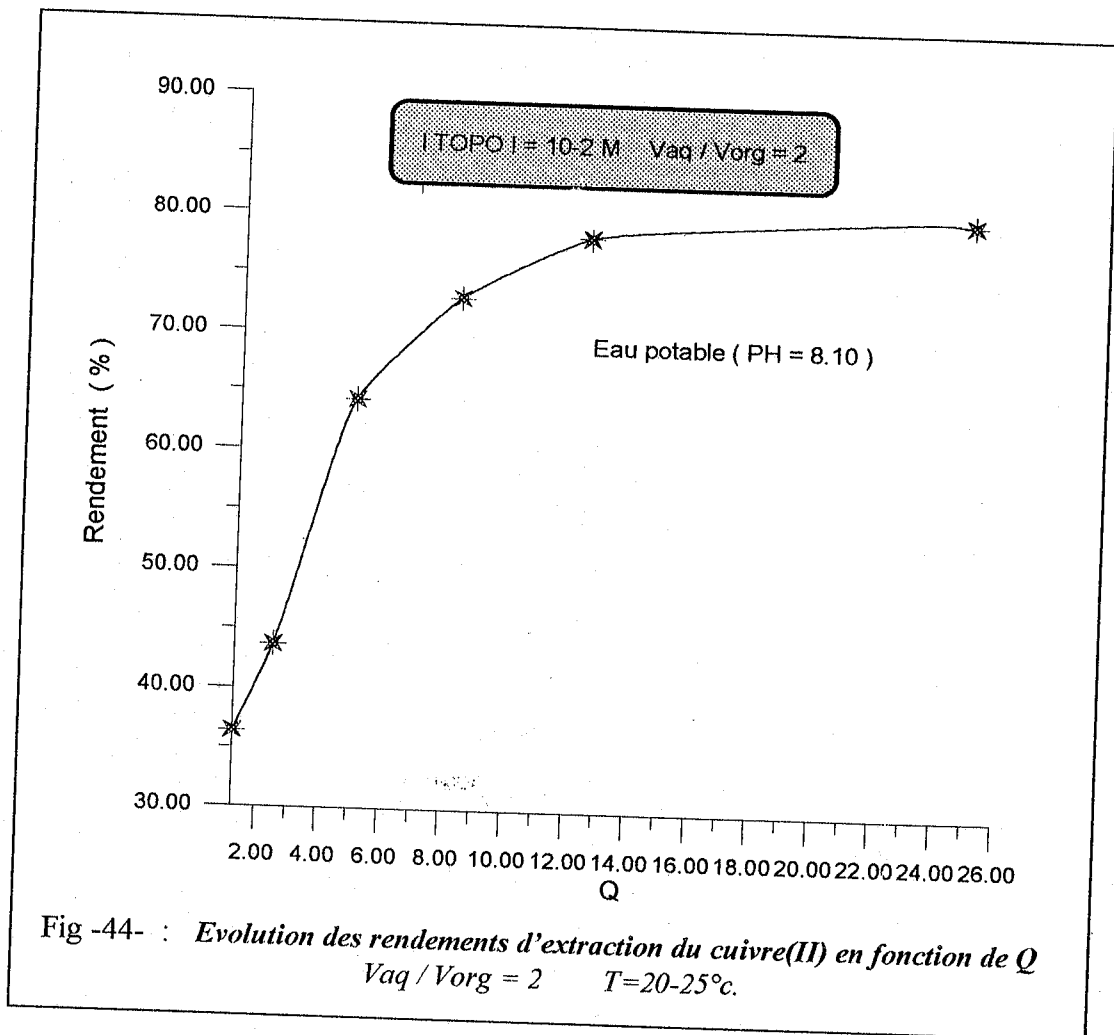
La concentration de TOPO dans le cyclohexane est de $10^{-2} M$ et le pH de l'eau potable est de 8.1. Nous avons réalisé une série d'extraction pour différent valeur du " Q ". On a obtenu les résultats du tableau suivant :

Tableau -14- : Le taux d'extraction de Cu(II) dans l'eau potable par le TOPO.

Q	1.25	2.5	5	8.33	12.5	25
R	36.36	43.63	69.23	72.96	78.22	80.03
E	1.14	1.54	4.49	5.39	7.18	8.01

D'après la figure (44) on observe que plus le rapport du nombre de moles des deux phases est grand et plus le rendement d'extraction augmente (= 80 %).

La forte augmentation des rendements en utilisant l'eau potable par rapport à l'eau distillée confirme que la présence de cations alcalins ou alcalino-terreux favorise l'extraction du cuivre (II).



D/ EXTRACTION DU CUIVRE PAR LE MELANGE TOPO-AL

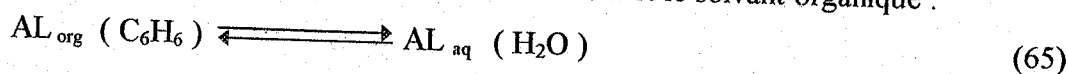
Nous proposons d'étudier l'évolution des rendements d'extraction en fonction de l'addition d'un acide carboxylique gras: l'acide laurique.

I. STRUCTURE DE L'ACIDE LAURIQUE

Pour déterminer la forme chimique de l'acide laurique dans le cyclohexane (dimère ou monomère), il faut calculer la constante de dimérisation en utilisant la méthode de Dyrssen [71]. La figure (45) représente les courbes du dosage de " AL " dans la phase aqueuse avec une solution de soude 10^{-3} M.

D'après les équilibres engendrés dans ce système, on a :

- La réaction de partage de l'acide laurique " AL " entre l'eau et le solvant organique :



A l'équilibre, on a : $\mu_{aq} (AL) = \mu_{org} (AL)$

Donc la constante d'équilibre " Kp " peut s'écrire comme suit :

$$Kp = \frac{[AL]_{aq}}{[AL]_{org}} \quad (66)$$

- La dissociation d'acide dans l'eau :



Cette réaction n'est pas déterminante à cause du comportement des acides carboxyliques gras qui ne sont pas favorables à leur dissociation dans l'eau.

- La dimérisation de l'acide laurique en phase organique :



La constante de dimérisation " Kd " est :

$$Kd = \frac{[(AL)_2]_{org}}{[AL]_{org}^2} \quad (69)$$

On peut écrire que d'après la loi d'action de masse :

$$[AL]_{oT} = [AL]_{org} + [(AL)_2]_{org} \quad (70)$$

D'après l'équation (69) et (70) on a :

$$[AL]_{oT} = [AL]_{org} + 2 Kd [AL]_{org}^2 \quad (71)$$

$$[AL]_{oT} = ([AL]_{aq} / Kp) + 2 Kd ([AL]_{aq} / Kp)^2 \quad (72)$$

Avec :

$[AL]_{aq}$: La concentration de l'acide laurique dans la phase aqueuse.

$[AL]_{org}$: La concentration de l'acide laurique libre dans la phase organique.

$[AL]_{oT}$: La concentration totale d'acide laurique dans la phase organique.

$[(AL)_2]_{org}$: La concentration d'acide laurique dimère dans la phase organique.

$[A]_{aq}$: La concentration en anion de l'acide laurique dans la phase aqueuse.

Les concentrations de l'acide laurique en phase aqueuse sont déduites à partir de la courbe de titrage (figure 45), au point de neutralisation.

Les constantes K_d , K_p sont déduites par l'équation (73) développée par DYRSSEN, HARDY et SCARGILL [71] :

$$P = \frac{Kp}{\Phi} + \frac{2 Kd Kp^2 [AH]_{aq}}{\Phi^2} \quad (73)$$

Pour les très faibles concentrations en acide carboxylique en phase aqueuse, l'équation précédente se présente sous forme simplifiée:

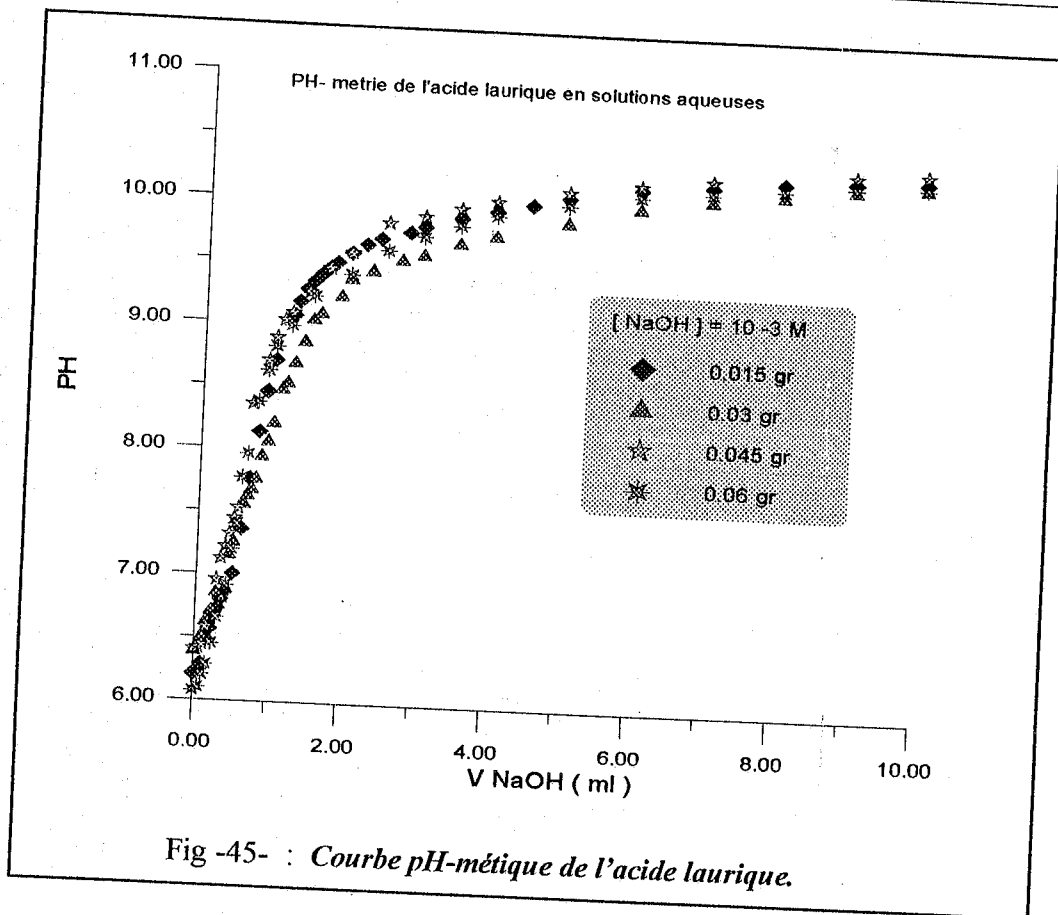
$$\text{Log } P = \Phi^{-1} \cdot \text{Log } K_p \quad (74)$$

avec :

$$\Phi = (1 + Ka [H^+]^{-1})$$

$$Kp = ([AL]_o / [AL]_{aq})$$

$$P = ([AL]_{aq} / [AL]_{oT}) \quad (\text{représente la fraction de l'acide laurique entre les deux phases}).$$



On trouve une constante de dimérisation " $K_d = 1.31 \times 10^8 \text{ M}^{-1}$ " et un coefficient de partage égal à 1.55×10^{-6} .

Ceci montre que l'acide laurique est un composé insoluble dans l'eau et se trouve sous la forme dimère dans le cyclohexane. La formule chimique de l'acide laurique proposée, dans le cyclohexane, se présente comme suit (schéma 15) :

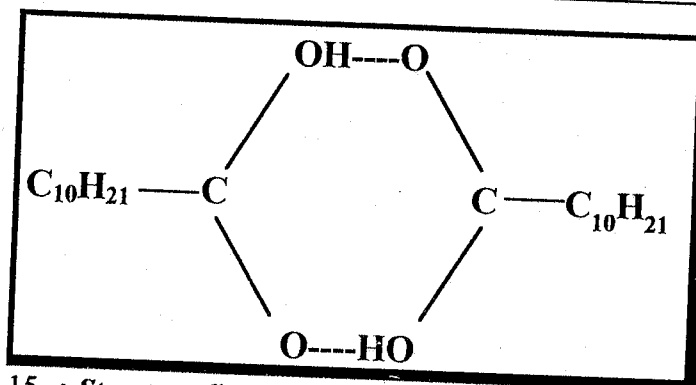
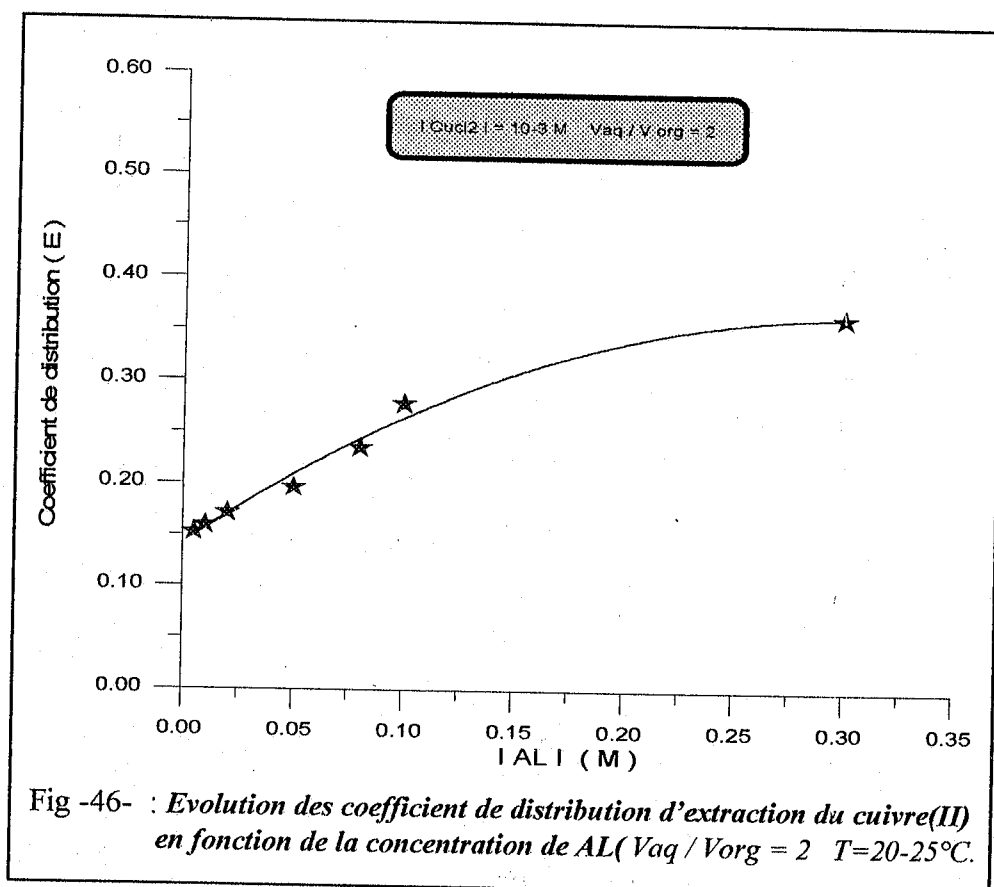


Schéma -15- : Structure dimérique du l'acide laurique dans le cyclohexane.
 --- : liaisons hydrogène.

II. EXTRACTION DE CUIVRE (II) PAR L'ACIDE LAURIQUE

Nous avons effectué des tests d'extraction du cuivre (II) par l'acide laurique à différentes concentrations. La concentration de la solution cuivrique est de 10^{-3} M.

On fait varier la concentration de AL de 5×10^{-3} M à 3×10^{-2} M.

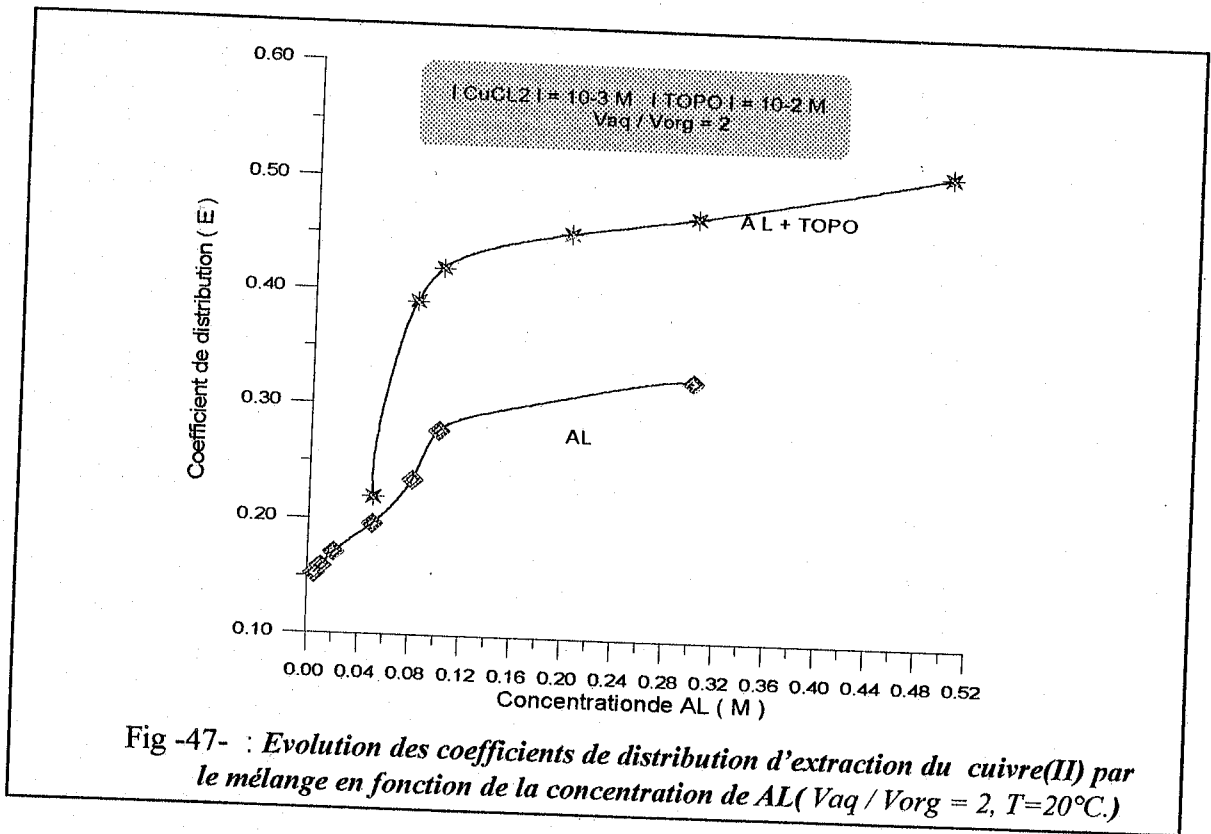


Au vu de la figure (46), les résultats obtenus montrent que l'acide laurique seul extrait le cuivre (II) en milieu neutre mais avec un faible pourcentage. Pour cela, il faut augmenter le taux d'extraction par un synergisme avec un extractant solvant, par exemple le TOPO.

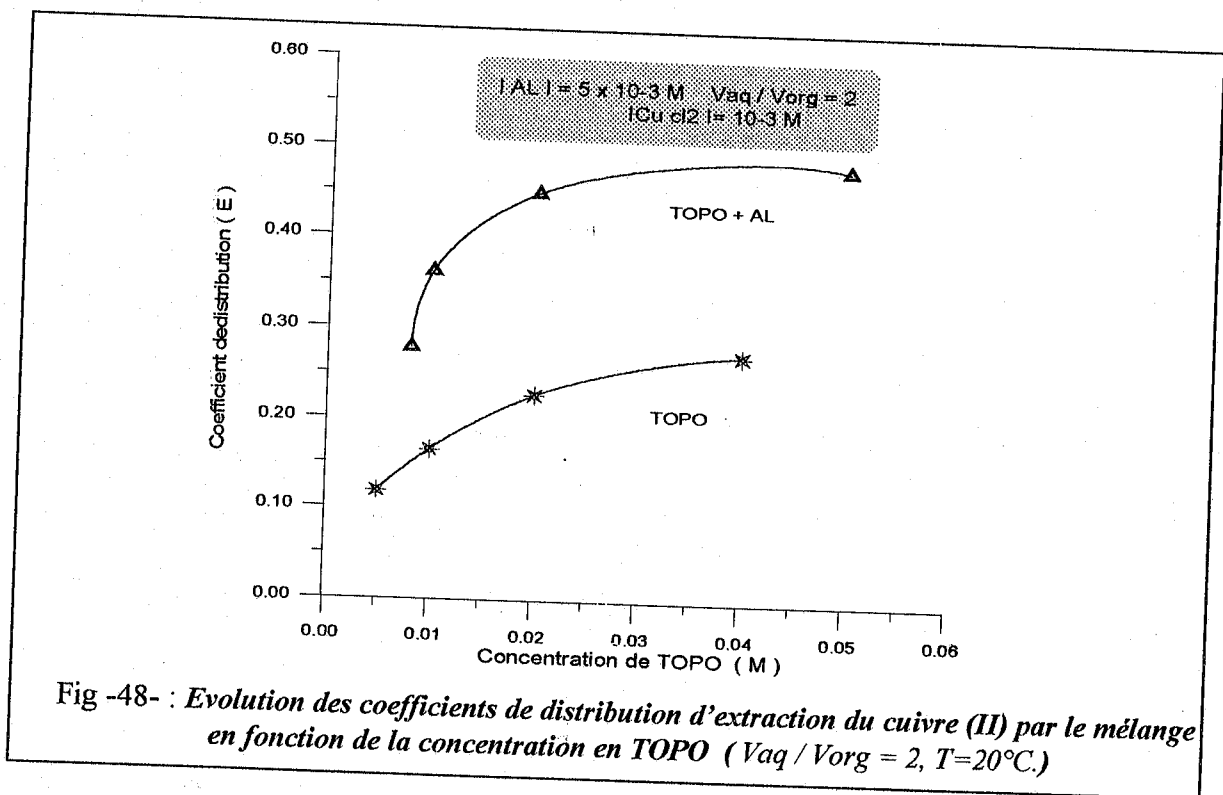
III. EXTRACTION DE CUIVRE (II) PAR LE MELANGE (TOPO + AL)

Afin d'étudier l'effet de l'addition à l'acide laurique de l'extractant organophosphoré (TOPO) pour l'extraction du cuivre (II); nous avons effectué deux étapes successives:

- Dans la première, on fixe la concentration en TOPO qui est égale à 10^{-2} M et on fait varier la concentration de l'acide laurique. Les résultats obtenus sont regroupés dans la figure (47).



- Dans la deuxième on fait varier la concentration en TOPO, tandis que la concentration en AL reste constante et est égale à $5 \times 10^{-3} M$ (figure 48).



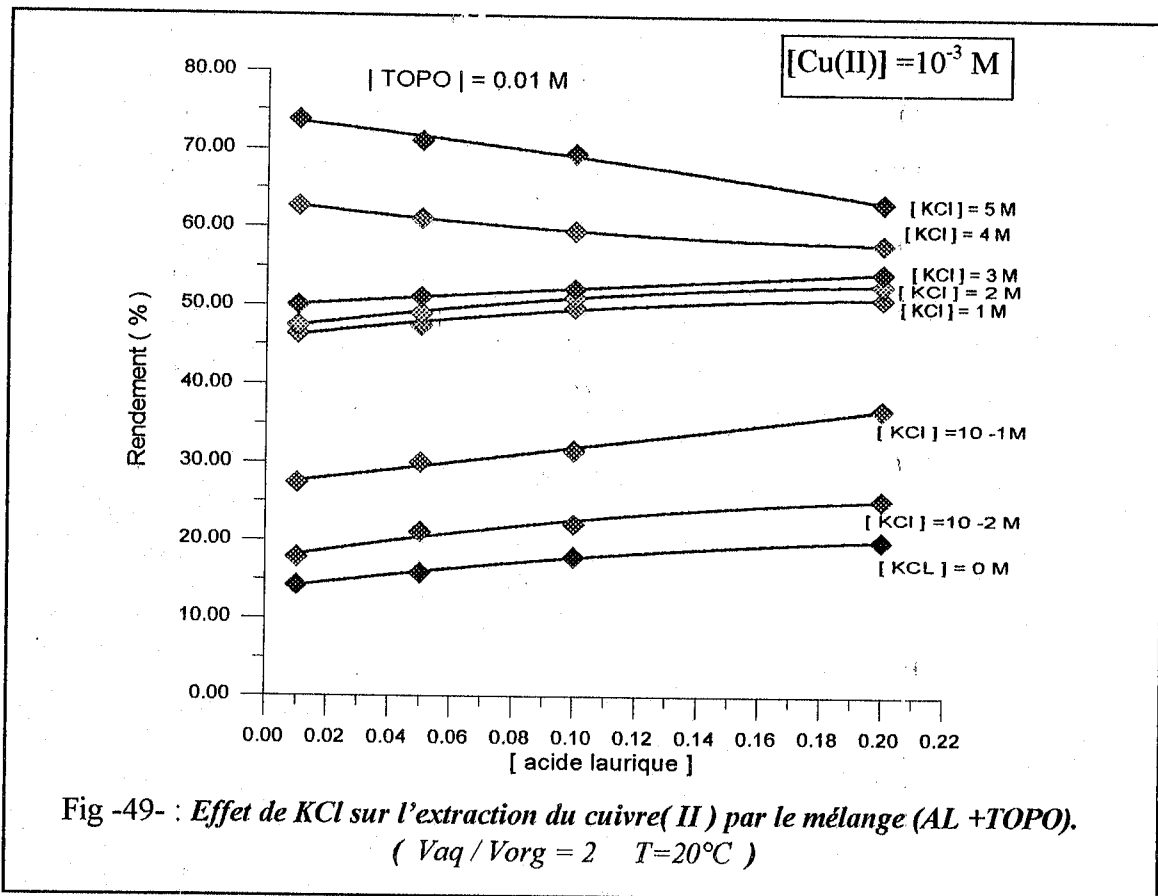
De même qu'un effet important de synergisme est observé par l'addition de $[\text{TOPO}] = 10^{-2} \text{ M}$ à l'acide laurique (figure 47), on observe le même phénomène de synergisme en fixant cette fois la concentration de AL à 0.005M.

Exemple: On prend un cas de figure pour observer l'effet de synergisme.

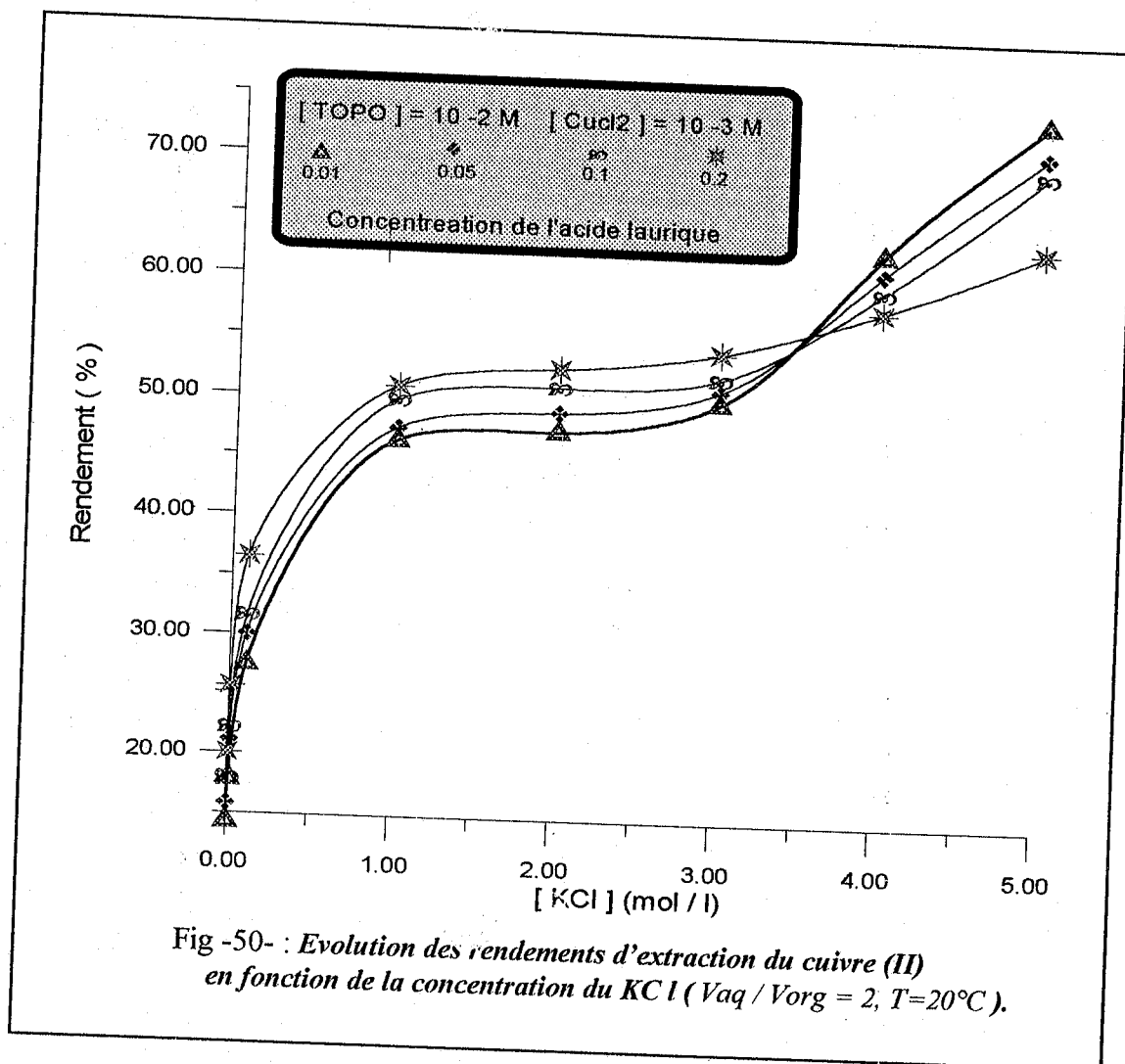
- Lorsqu'on utilise le TOPO seul $[\text{TOPO}] = 10^{-2} \text{ M}$ $E_1 = 0.17$
- Dans le cas de l'acide laurique $[\text{AL}] = 5 \times 10^{-3} \text{ M}$ $E_2 = 0.11$
- Pour le mélange (TOPO + AL), on trouve une valeur du coefficient de distribution égale à 0.37 d'où la valeur du coefficient de synergie " Cs " est égale à 1.32 (effet de synergisme très important).

III.1 Effet de KCl sur l'extraction du cuivre par le mélange (AL + TOPO)

Le but de cette étude est de démontrer l'influence de la force ionique par ajout d'un sel (KCl) sur l'extraction du cuivre par le mélange (TOPO + AL). Les résultats obtenus sont décrits dans la figure (49).



Pour voir l'influence de KCl sur cette extraction on trace le rendement en fonction de la concentration de KCl ($R = f([KCl])$) figure (50).



En plus de l'effet de synergisme obtenu dans le cas du mélange "TOPO+AL", l'addition de KCl en phase aqueuse fait passer le rendement à 75%, c'est pourquoi il faut augmenter la force ionique et diminuer la quantité d'acide laurique.

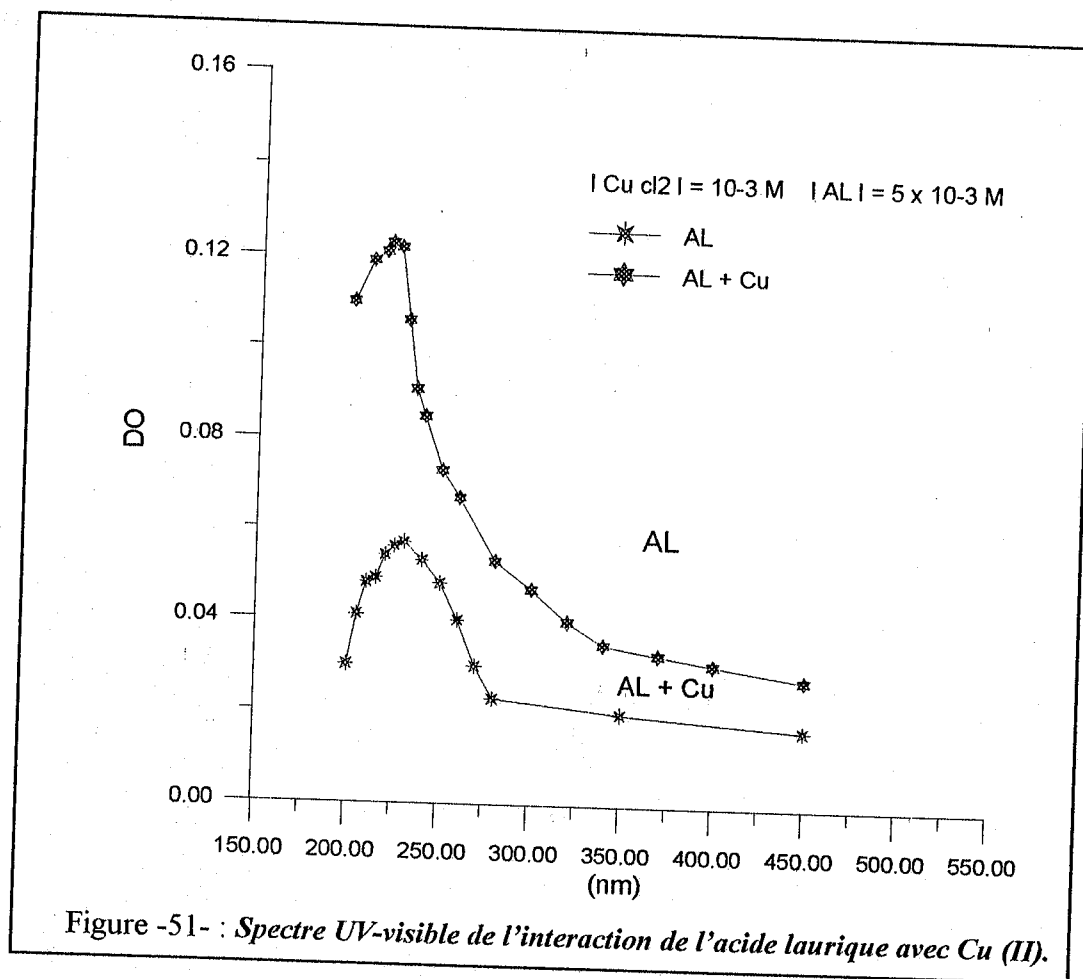
On peut donc conclure que l'extraction de cuivre (II) par le mélange "TOPO+AL" dépend des ions présents dans la phase aqueuse.

IV. ETUDE SPECTROSCOPIQUE

IV.1 ETUDE PAR UV- VISIBLE

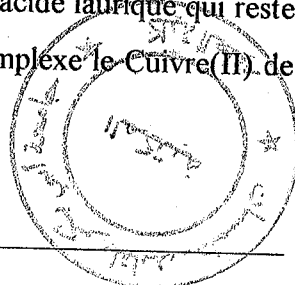
IV.1.1 Etude de complexe Cu - AL par UV- visible

La cellule de référence contient le cyclohexane, on introduit dans la seconde une solution d'acide laurique de 5×10^{-3} M.



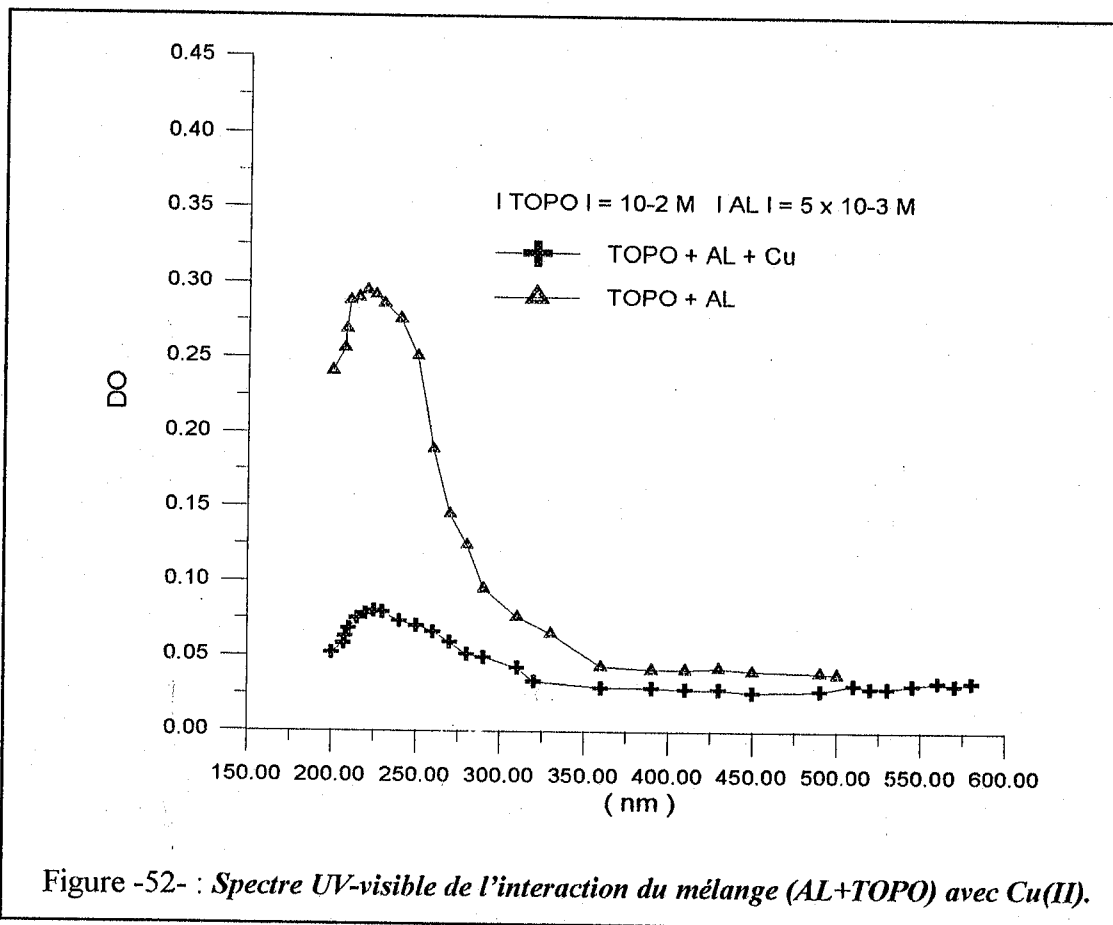
La figure (51) représente les spectres d'absorption du "AL" seul et de la solution organique qui contient l'extractant AL complexé avec le cuivre.

La différence de densité optique ainsi observée entre le AL seul et l'acide laurique qui reste libre après extraction, est de 0.071. Ce qui montre que l'acide laurique complexé le Cuivre(II) de façon importante avec un pourcentage de complexation de 52.75%.



IV.1.2 Etude de complexe Cu - mélange (TOPO + AL) par UV-visible

La différence de densité optique ainsi observée entre le mélange ("TOPO +AL) seul et qui est restée libre après extraction est de 0.215. Le mélange complexe le Cuivre(II) de façon importante avec un pourcentage de complexation de 72.88 %.



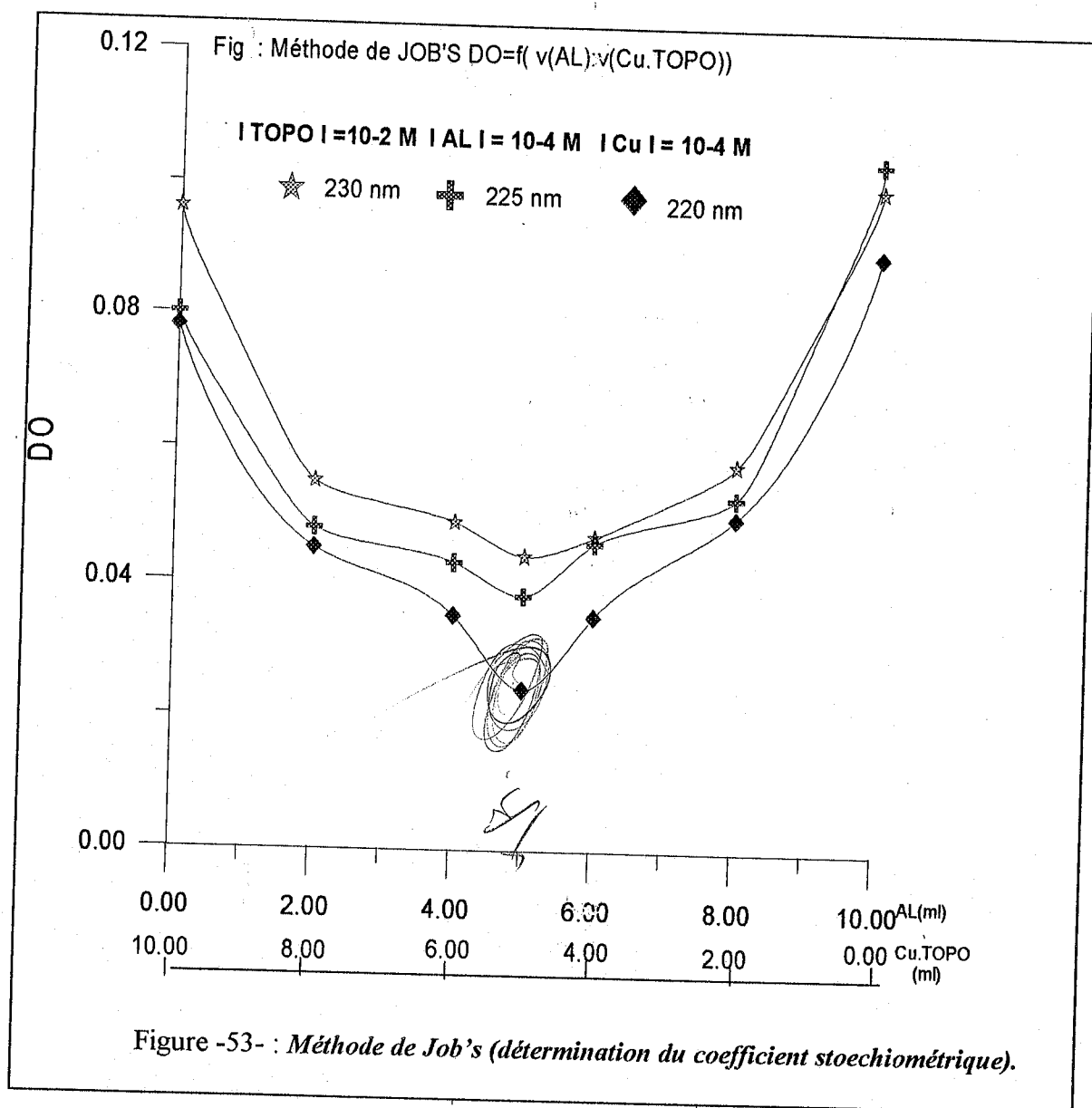
IV.1.3 Détermination du coefficient stoechiométrique du complexe mixte

On peut avoir plusieurs indications et informations sur la coordination des molécules avec un métal par étude spectrale d'absorption UV-visible.

La composition empirique du complexe formé à partir de $(Cu_2.TOPO)$ et de l'acide laurique dimère est déterminée par la méthode de " Job's " [25] selon la procédure suivante :

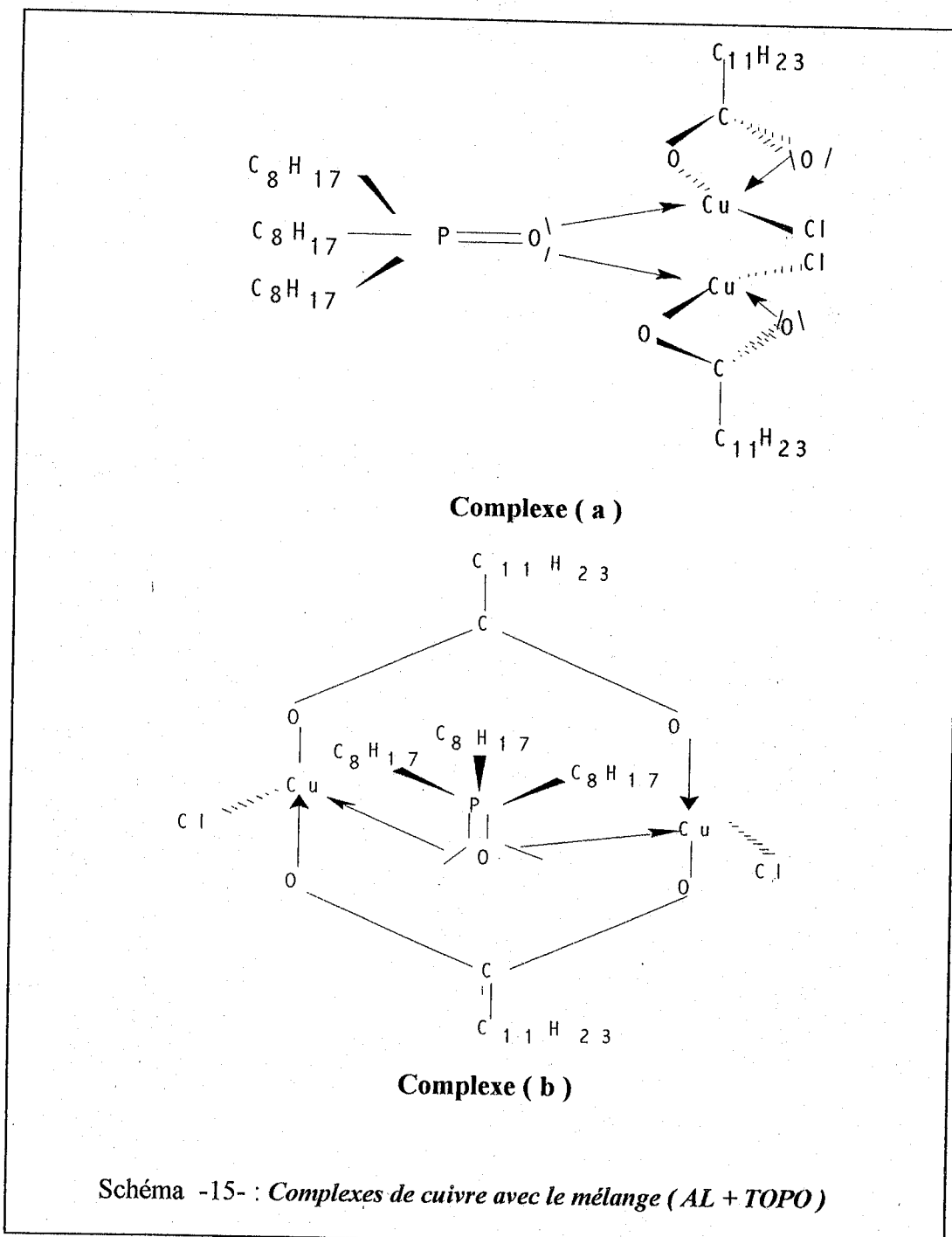
- on mélange une solution cuivrique très concentrée avec une solution organique contenant le TOPO ($10^{-2} M$) dilué dans le cyclohexane, on détermine alors la concentration de cuivre dans la phase aqueuse qui est de $2.81 \cdot 10^{-4} M$.

- Après la récupération de la phase organique, on la dilue dans le cyclohexane pour obtenir une concentration de 10^{-4} M en cuivre(II).
- On prépare une solution d'acide laurique de concentration 10^{-4} M, égale à celle du cuivre. Donc la concentration de l'acide laurique est de 10^{-4} F (F est l'unité de concentration de dimère en phase organique).
- On mélange les deux solutions préparées à différentes proportions pour un volume total constant de 10 ml.
- la densité optique entre 230 nm et 220 nm représente le domaine de λ_{max} du complexe TOPO - cuivre - AL.



D'après la figure (53) la courbe de Job's indique un minimum de la densité optique lorsque on a le rapport Cu : AL (5 : 5), ce qui indique que la formation du complexe correspond à la composition suivante: $(Cu)_2 TOPO (AL)_2$.

Les deux formules chimiques proposées du complexe de cuivre avec le mélange (TOPO + AL) dans la phase organique sont (schéma 15) :



IV.2 ETUDE PAR INFRA-ROUGE

La spectrophotométrie infrarouge confirme bien la présence de la liaison caractéristique du TOPO (Figure 38) à savoir la vibration d'allongement de la liaison P=O (1180 cm^{-1}) et la liaison caractéristique de AL (figure 54) à savoir la vibration d'allongement de la liaison C=O (1720 cm^{-1}).

Cette bande observée à 1720 cm^{-1} confirme que l'acide laurique dilué dans le cyclohexane est dans sa forme dimère [114]. Les autres bandes observées sont attribuées aux diverses vibrations de liaisons C-C et C-H dans les chaînes aliphatiques.

Pour le mélange "TOPO+ AL", la spectrophotométrie infrarouge met en évidence la formation d'un complexe mixte entre l'acide laurique et le TOPO; ceci par la disparition des vibrations d'allongement de P=O et C=O (figure55) et l'apparition de la vibration d'allongement de l'ion carboxylate (1449 cm^{-1}) [114].

La spectrophotométrie infrarouge du complexe "TOPO+AL" - Cu indique la réapparition de la liaison C=O (1700 cm^{-1}) de l'acide laurique dans sa forme dimère mais à une valeur plus faible de 20 cm^{-1} par rapport dimère sans présence de cuivre(figure 56).

Ceci confirme que le doublet libre de l'oxygène de la liaison C=O fait partie de la sphère de coordination. L'apparition de nouvelles bandes à 685 cm^{-1} et 544 cm^{-1} correspond aux vibrations de déformation de la liaison C- O-Cu et P-O-Cu respectivement.

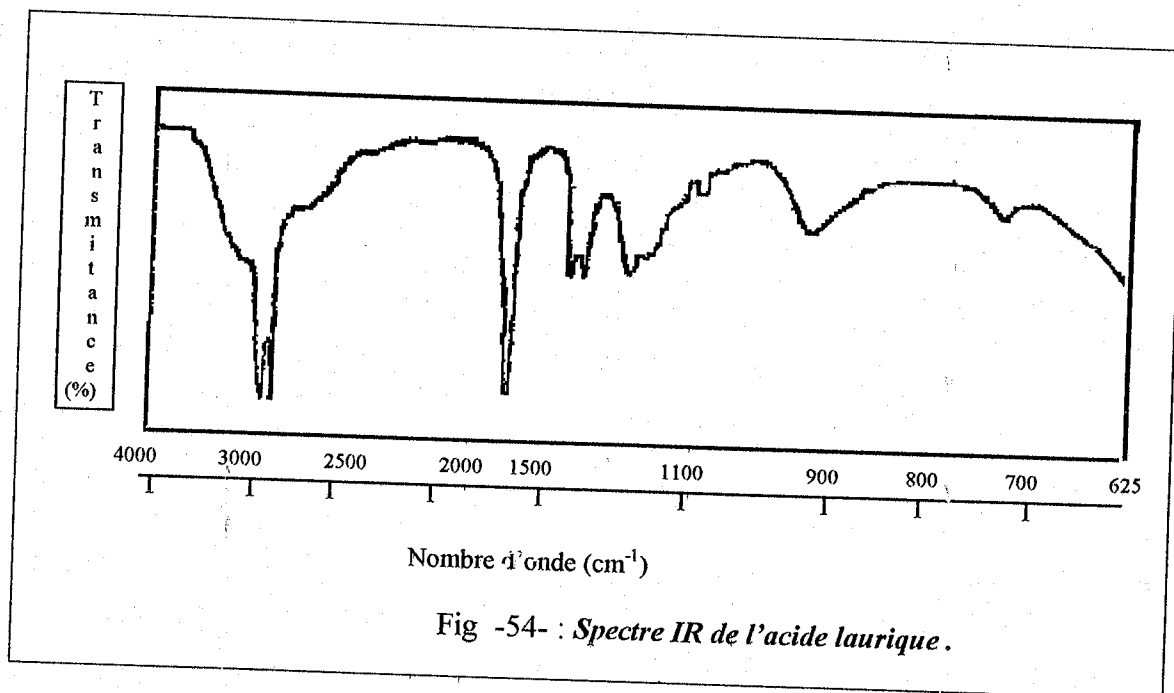


Fig -54- : Spectre IR de l'acide laurique .

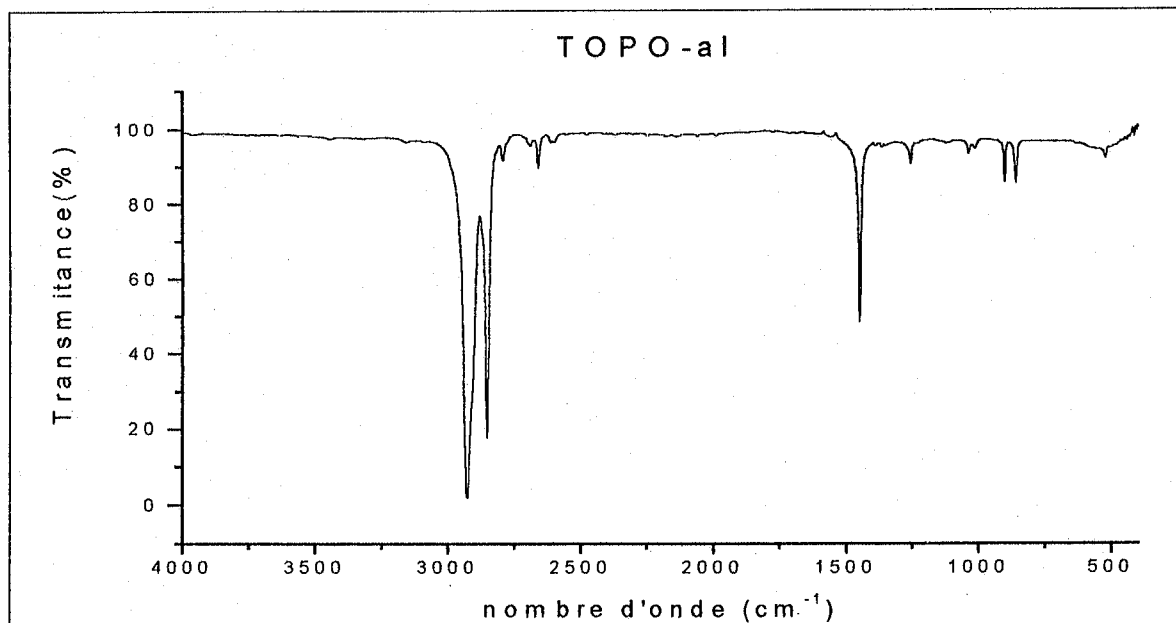


Fig -55- : Spectre IR du mélange "TOPO + AL "

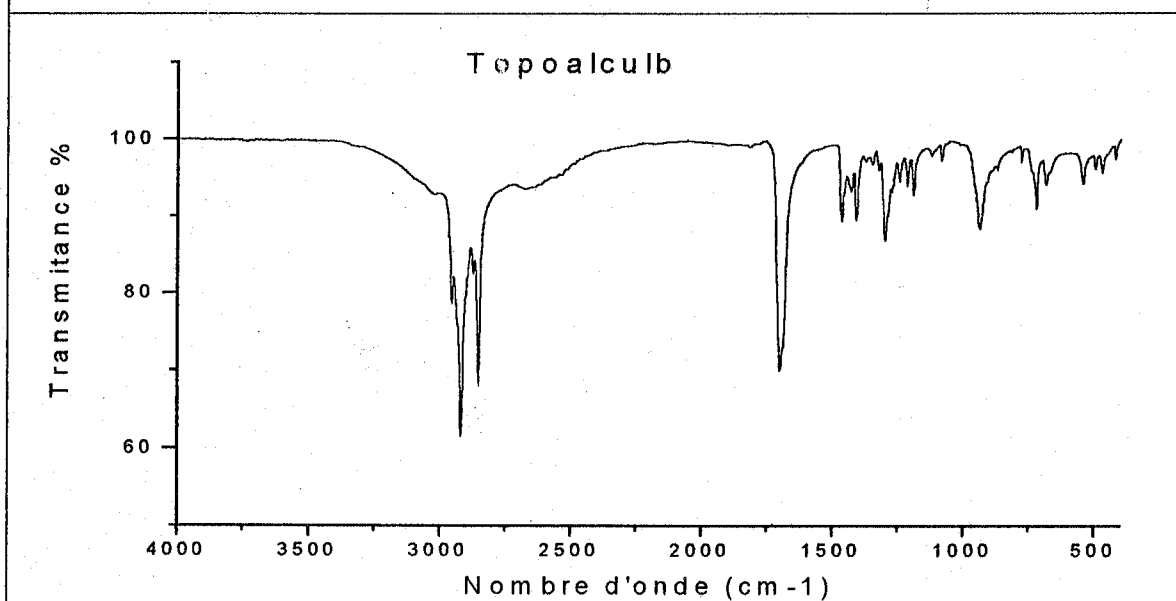


Fig -56- : Spectre IR du complexe de cuivre (II) avec le mélange "TOPO + AL "

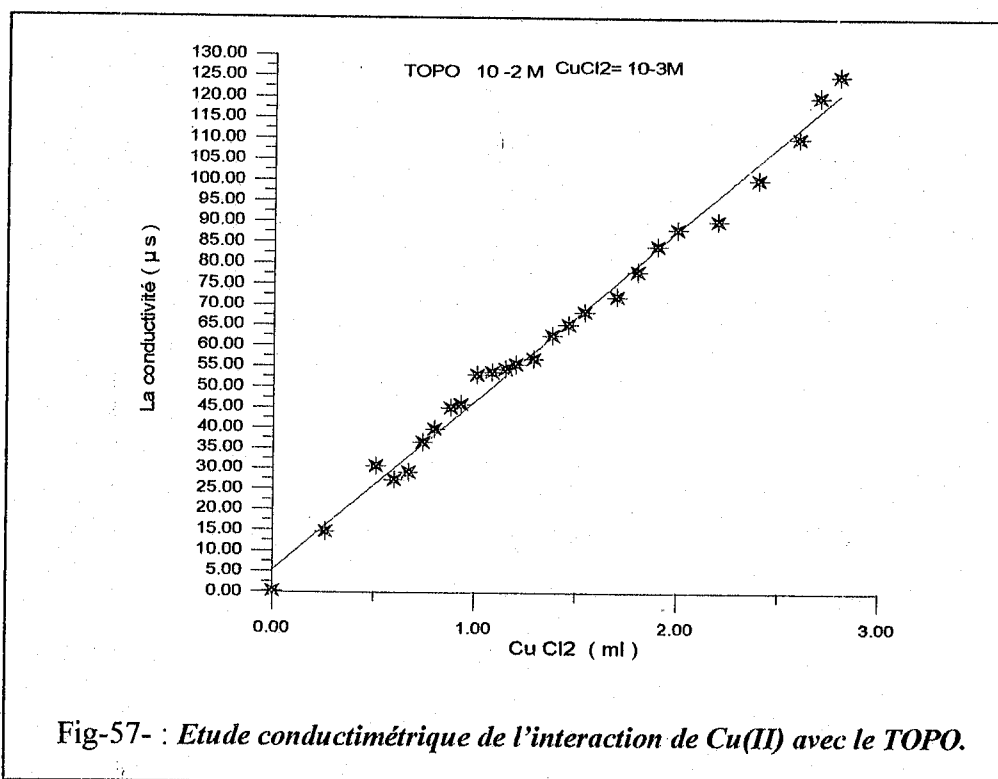
V. ETUDE CONDUCTIMETRIQUE

L'étude conductimétrique de la complexation de Cu (II) par le TOPO , l'acide laurique et leur mélange à différentes proportions (5 : 5), (3 : 7) et (7 : 3)(v : v) a pour but de vérifier si nous sommes en présence d'un seul complexe ou plusieurs [115].

La concentration de cuivre(II) est égale à 10^{-3} M .

V.1 Etude du complexe Cu - TOPO

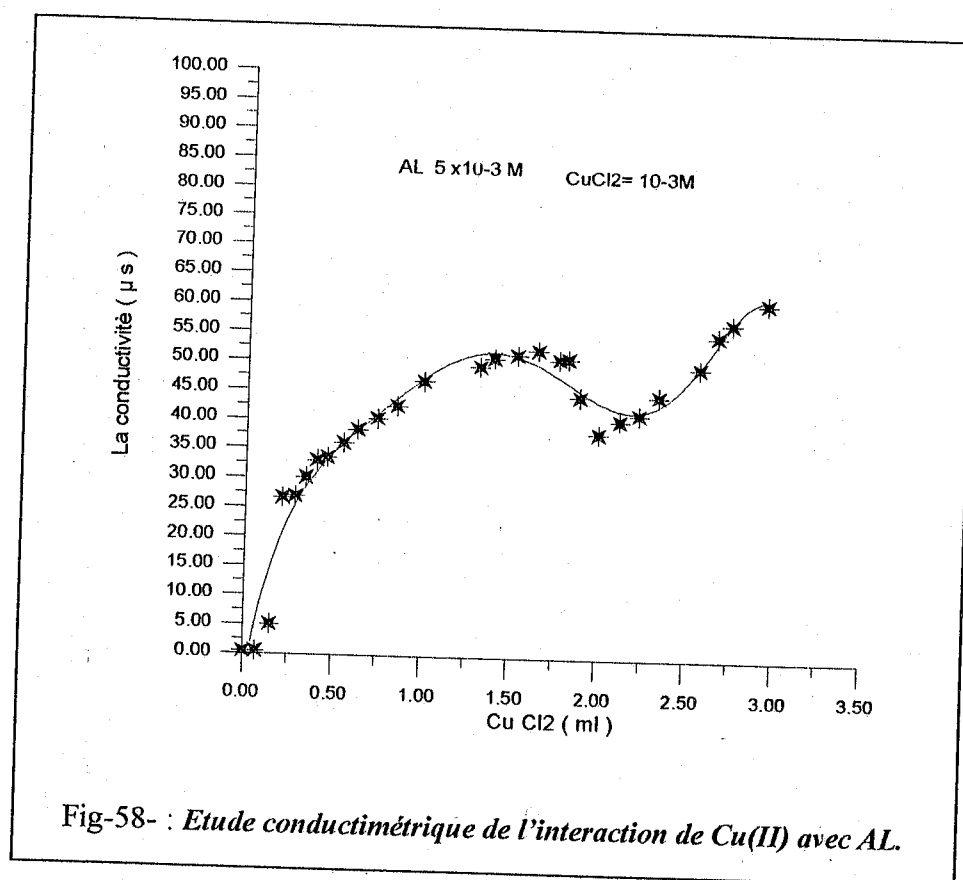
La figure (57) présente l'évolution de la conductivité de la phase organique au cours de la complexation de Cu(II) par le TOPO en fonction du volume ajouté de la solution cuivrique.



On remarque que la conductivité évolue de façon linéaire en fonction de la quantité de cuivre ajoutée ce qui indique la formation d'un seul complexe avec le TOPO.

V.2 Etude du complexe Cu - AL

La figure (58) représente l'évolution de la conductivité de la phase organique au cours de la complexation du Cu(II) par l'acide laurique en fonction du volume ajouté de la solution cuivrique.



La courbe ainsi obtenue présente des informations sur le mode de complexation du cuivre par l'acide laurique. La présence d'un optimum confirme la formation de plus d'un complexe, le cuivre est en compétition lors de la complexation.

V.3 Etude conductimétrique du complexe Cu(II) - mélange (TOPO + AL)

Afin de compléter notre étude, nous avons étudié la variation de la conductivité de la phase organique en fonction de la quantité de cuivre ajoutée à différentes proportions. Pour cela, nous avons choisi les fractions (TOPO : AL) comme suit (5:5, 7:3, 3:7)[115].

Les résultats obtenus sont regroupés dans la figure (59).

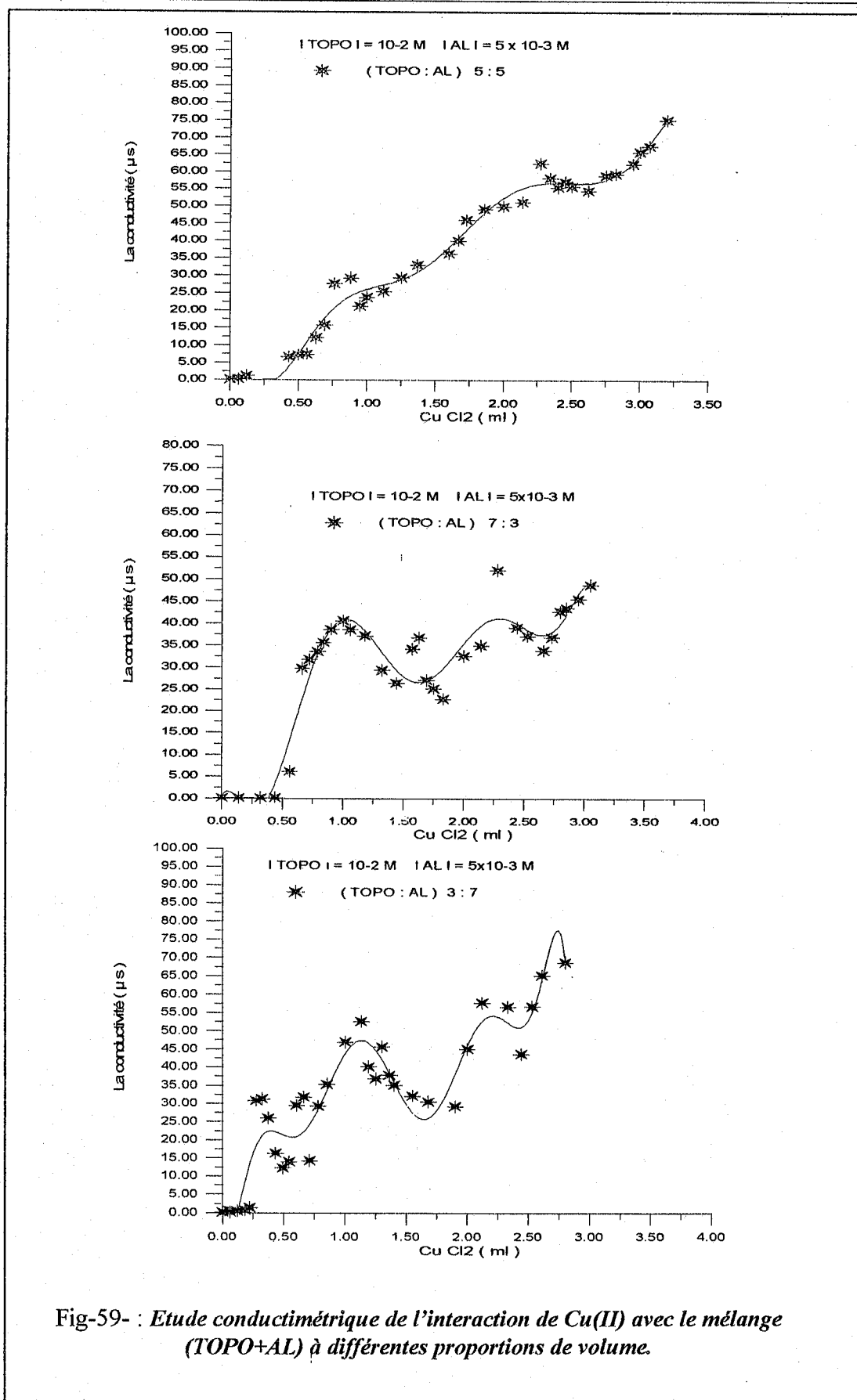
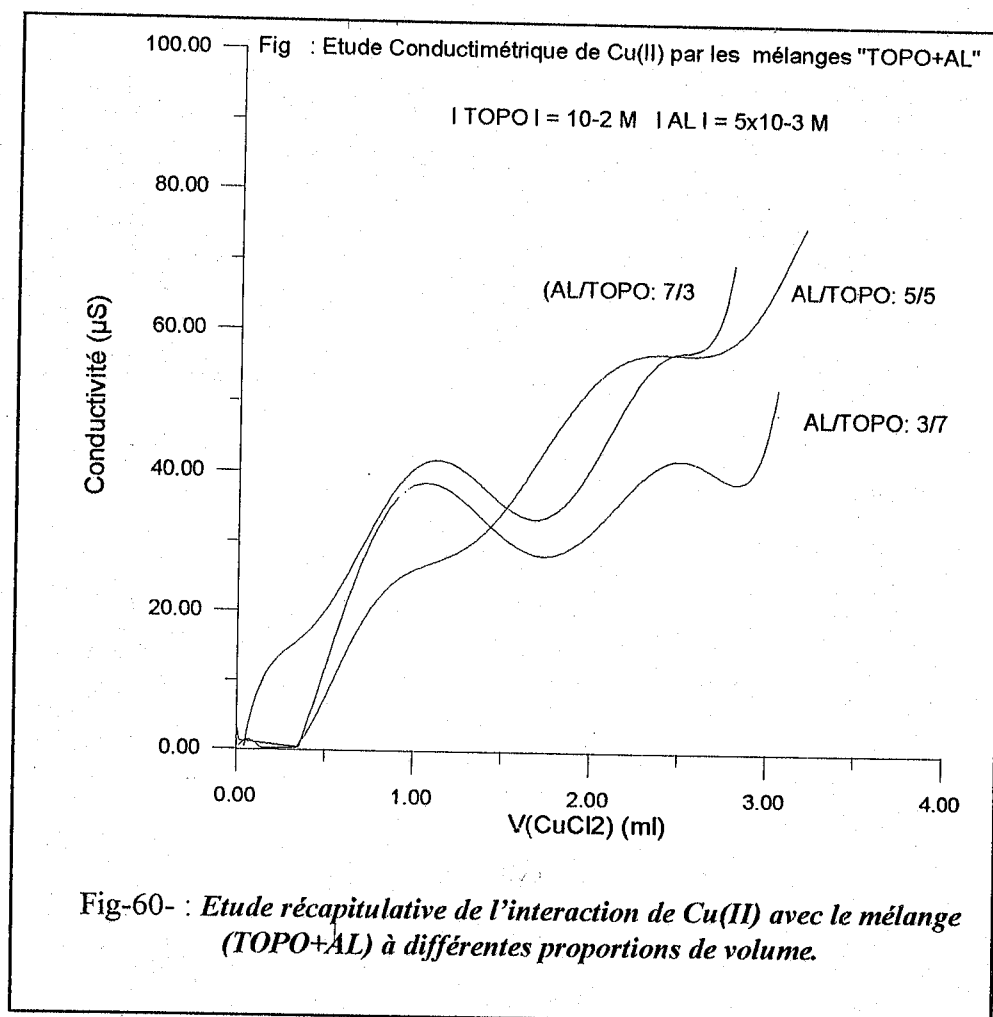


Fig-59- : Etude conductimétrique de l'interaction de Cu(II) avec le mélange (TOPO+AL) à différentes proportions de volume.

Etude récapitulative de l'effet de synergisme (TOPO + AL) :

On remarque dans le cas du mélange, la formation de plusieurs complexes en solution organique pour les trois cas de mélange (figure 60).

La conductivité dans le cas où on a (AL / TOPO : 7 / 3) est plus importante que dans le cas (AL / TOPO : 3 / 7) ce qui explique que la liaison de coordination $\text{P}=\text{O}|\rightarrow\text{Cu}$ est plus forte que $\text{C}=\text{O}|\rightarrow\text{Cu}$. Donc le caractère ionique $\text{C}=\text{O}|\rightarrow\text{Cu}$ est plus prononcé que pour $\text{P}=\text{O}|\rightarrow\text{Cu}$.

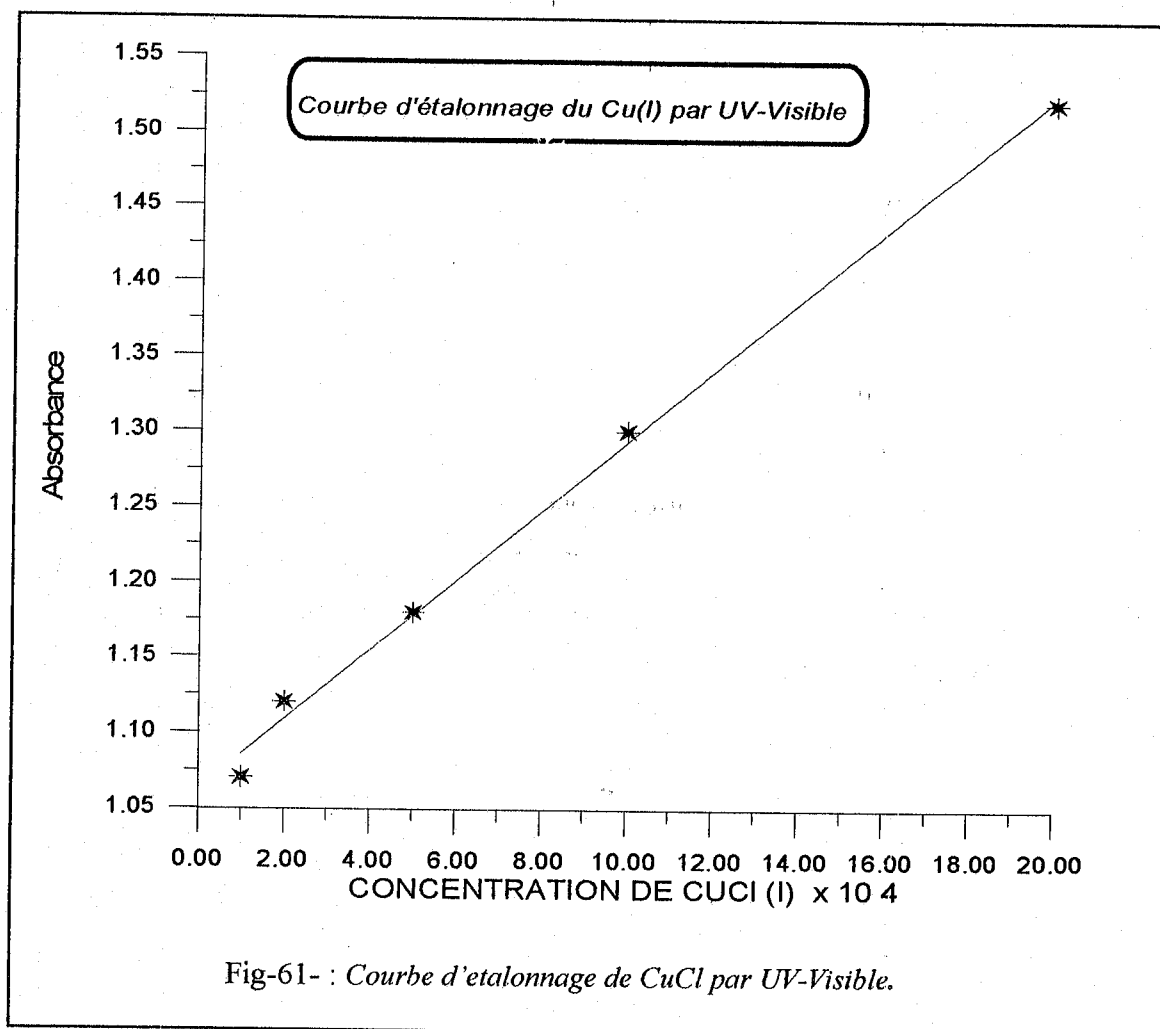
Le TOPO est utilisé comme agent de synergisme est donc indispensable à une bonne extraction avec un acide gras.

IV. EXTRACTION DU CUIVRE (I) PAR LE MELANGE (TOPO + AL)

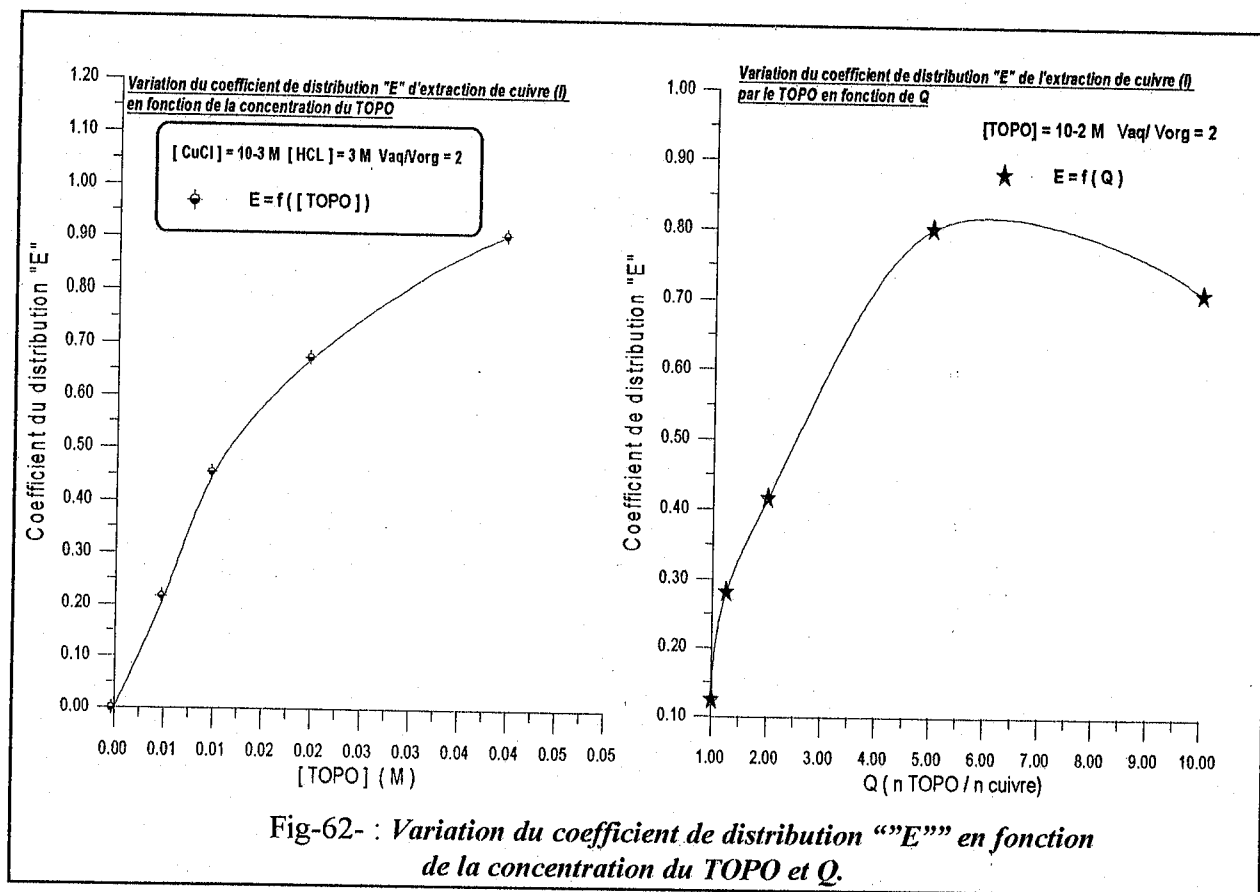
La synthèse du cuivre au degré d'oxydation (I) par réduction du cuivre (II) par le cuivre (0) en excès n'est pas totale, ce qui nécessite des opérations de séparation et de purification du cuivre (I). L'extraction par procédé liquide-liquide est utilisée en ce sens pour la récupération du cuivre (I) pur. On se propose d'effectuer des essais d'extraction du cuivre (I) par le TOPO seul puis par le mélange "TOPO+AL".

IV.1 ETUDE DE L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE

Dans le but de déterminer la concentration du Cu (I) en phase aqueuse, une courbe d'étalonnage a été établie par un dosage spectroscopique UV-Visible ($\lambda_{\max} = 180 \text{ nm}$) dans un domaine large de concentrations de CuCl , de 10^{-4} M à $2 \times 10^{-3} \text{ M}$.



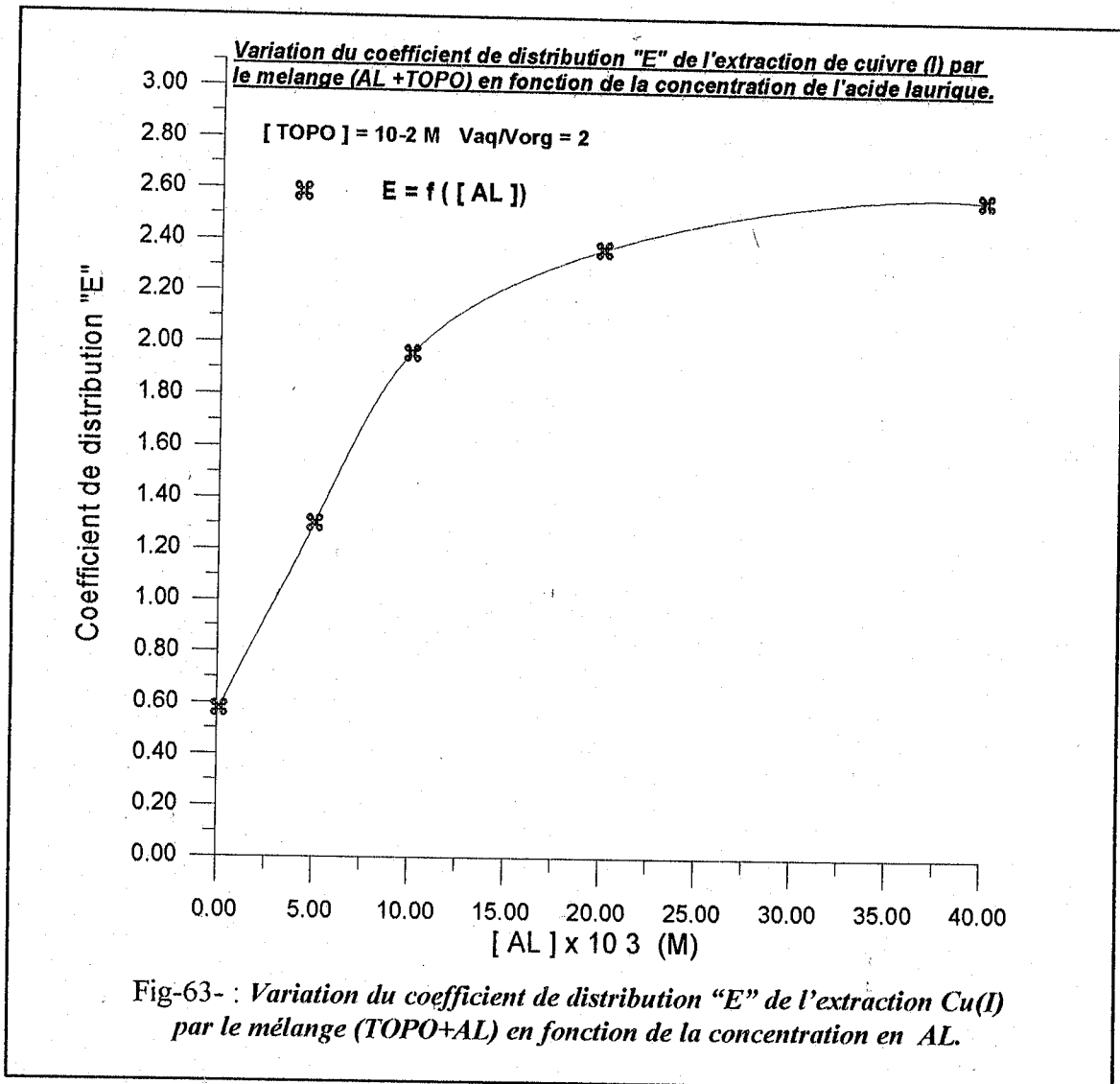
D'après la courbe d'étalonnage (Figure 61), on remarque que la loi de Beer Lamber est vérifiée dans l'intervalle de concentration (10^{-4} M à 2×10^{-3} M). Dans ce domaine ont été étudié les effets de la concentration en extractant et en cuivre(I), sur le taux d'extraction.



Au vu de la figure 62, on observe que E croit avec l'augmentation de la concentration en TOPO et aussi avec $Q \leq 5$.

L'extraction de Cu (I) par le TOPO (Fig 62) donne un meilleur résultat que celui obtenu dans les mêmes domaines de concentrations en TOPO pour l'extraction de Cu (II) (Fig 28).

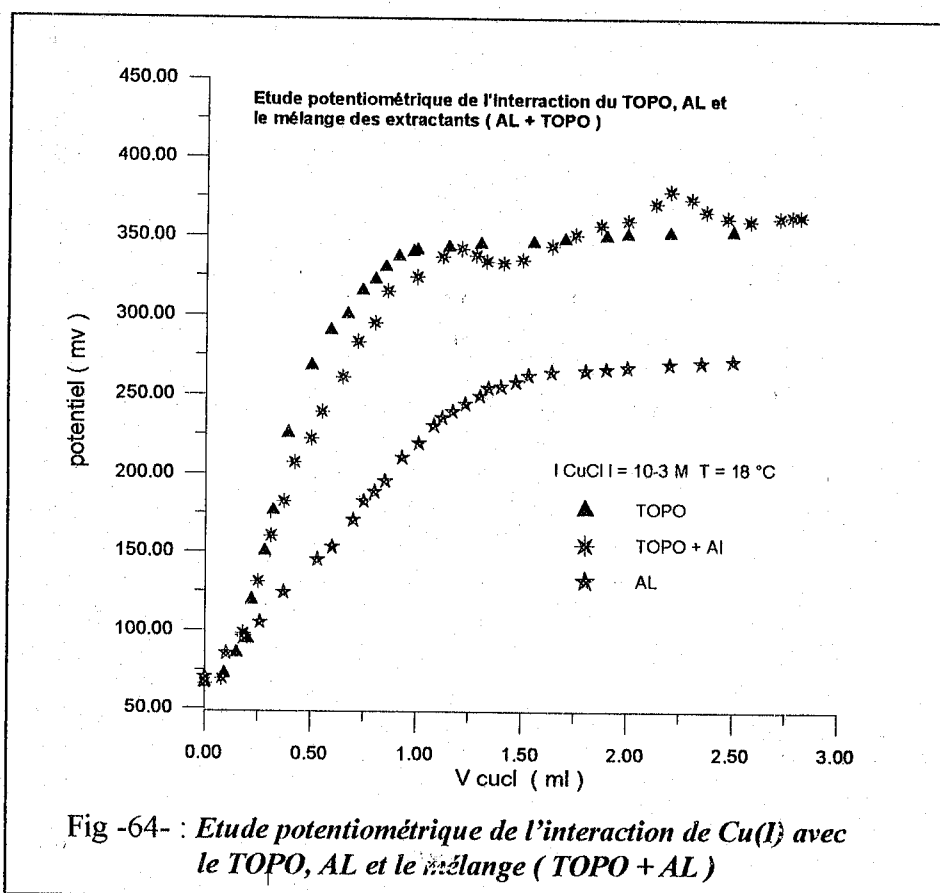
Afin d'améliorer ce procédé d'extraction, nous avons ajouté au TOPO l'acide carboxylique AL (Figure 63).



Le résultat obtenu indique l'influence positive de l'addition de l'acide laurique au TOPO, atteignant des rendements jusqu'à 60% (Figure 63).

IV.2 ETUDE POTENTIOMETRIQUE

Au vu des courbes représentés sur la figure (64), on remarque que les complexations du cuivre (I) avec le TOPO, puis avec l'acide laurique en phase organique ne présentent pas de points optimums, mais atteignent des droites asymptotiques. On peut suggérer que nous avons un seul complexe majoritaire pour chaque extractant utilisé séparément [115].

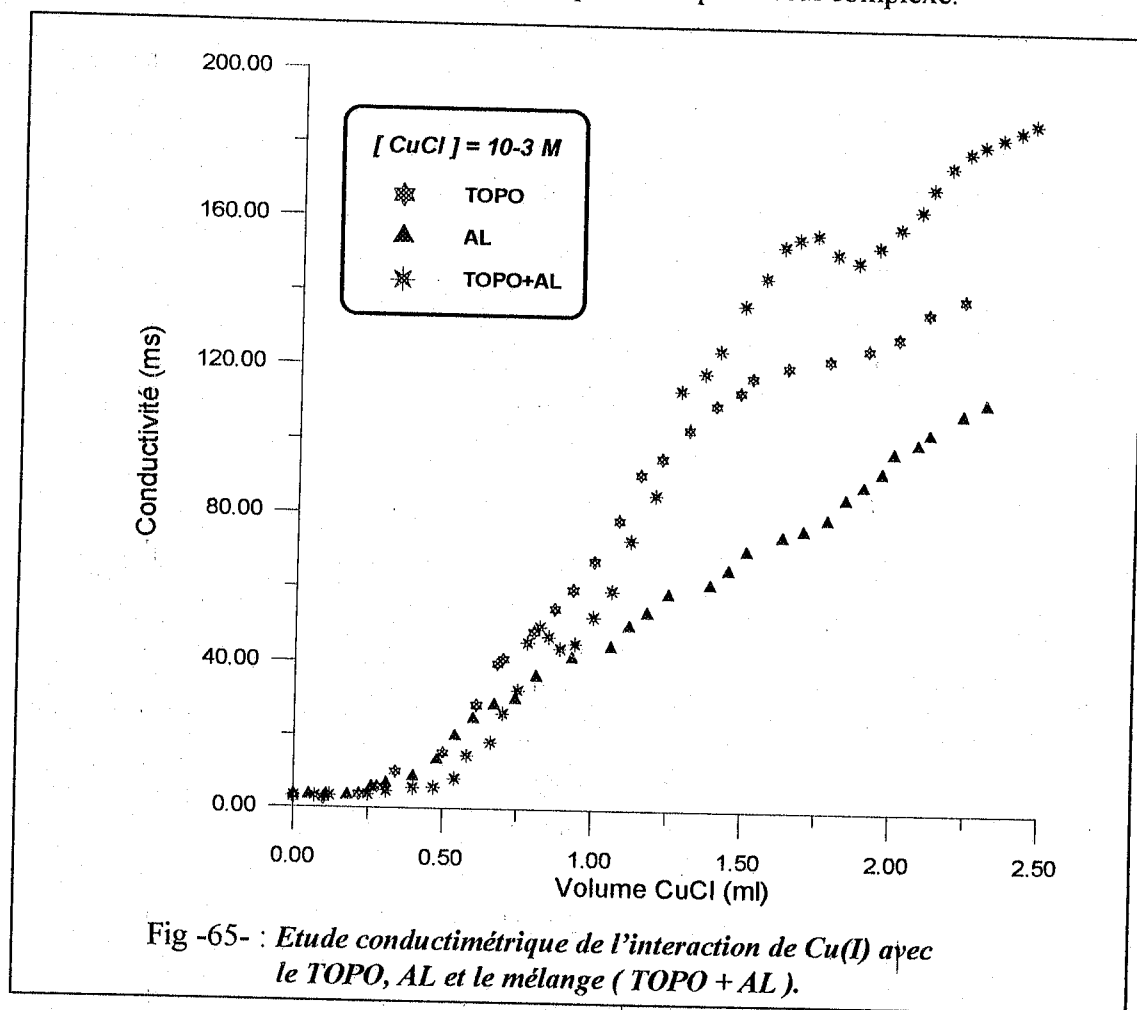


Dans le cas du mélange des deux extractants, on remarque par contre sur la courbe la présence de deux maximums avec la tendance de la courbe vers une droite asymptotique. Ceci nous fait remarquer la présence d'au moins deux complexes majoritaires.

IV.3 ETUDE CONDUCTIMETRIQUE DU COMPLEXE CU(I) - MELANGE (TOPO +AL)

Afin de compléter l'étude précédente, nous avons étudié l'évolution de la conductivité en phase organique par l'ajout de cuivre(I). Comme la montre la figure (65), les courbes obtenues sont similaires à ceux de la figure précédente, ce qui nous conforte dans nos remarques.

Par contre la comparaison avec le cuivre (II) dans le cas de l'acide laurique où on a observé plus d'un complexe formé, le cuivre(I) ne présente qu'un seul complexe.

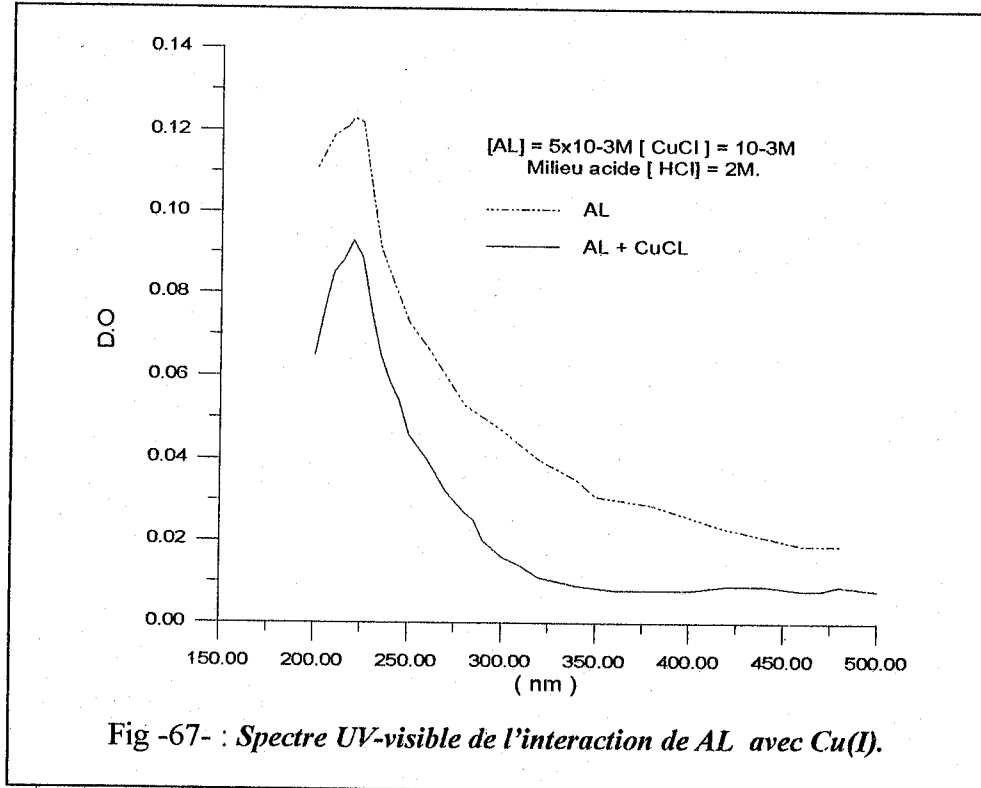
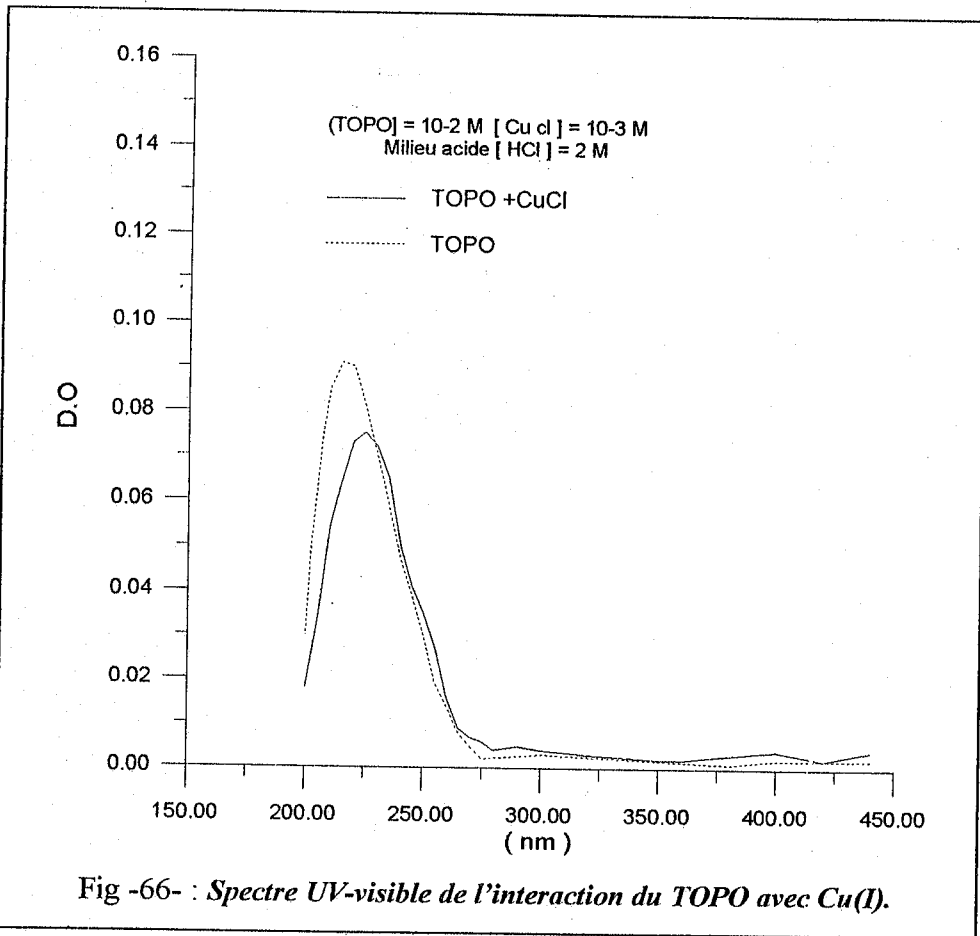


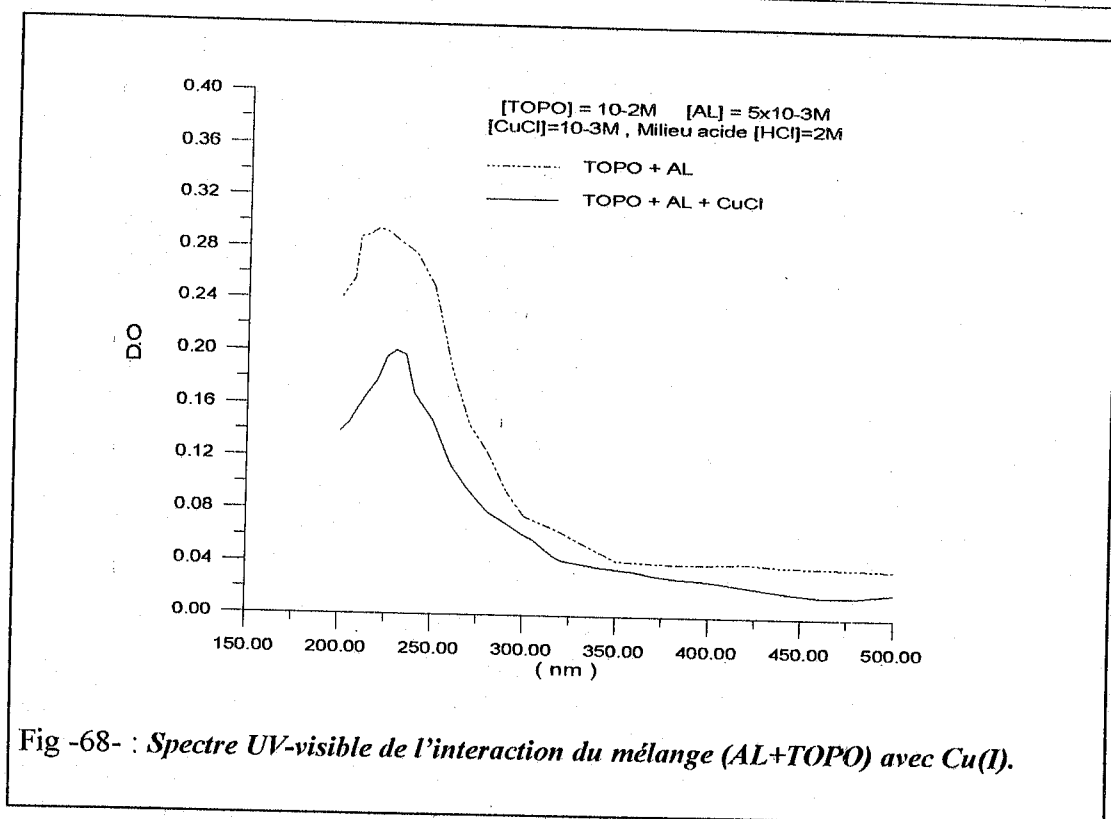
Les paliers de la conductivité montrent que les liaisons de coordination du cuivre(II) sont plus fortes que celles du cuivre (I) avec nos extractants en phase organique. Le caractère ionique est plus prononcé pour le cuivre(I) par rapport au cuivre(II).

IV.4 ETUDE SPECTROSCOPIQUE UV- VISIBLE

La comparaison entre le cuivre (II) et le cuivre (I) dans les mêmes conditions, indique la différence de la capacité de la complexation. Les taux d'extractions sont respectivement égaux à :

- > Pour le TOPO : 17.58 %
- > Pour AL : 24.39 %
- > Pour le mélange (AL + TOPO) : 31.86 %





L'extraction par le mélange au vu des figures (66, 67 et 68), paraît meilleure pour une même concentration en AL, TOPO et AL+TOPO.

V. ETUDE COMPARATIVE ENTRE "AL+TOPO" ET HDOP DANS L'EXTRACTION DE CUIVRE(II)

Au vu des résultats obtenus, on a constaté que l'extractant acide HDOP (figure 17, 18) extrait mieux le cuivre (II) que l'extractant solvant TOPO (figure 26, 27) dans les mêmes conditions opératoires.

Pour rendre le TOPO plus performant nous lui avons ajouté un acide carboxylique (AL), produisant un effet important de synergisme (figures 47- 48). Ceci n'étant pas suffisant pour obtenir un rendement supérieur à celui obtenu par le HDOP ($\approx 60\%$), il a été nécessaire d'ajouter du KCl à la phase aqueuse pour obtenir un rendement $\approx 75\%$.



**CONCLUSION
GENERALE**

CONCLUSIONS

Au terme de notre étude, les diverses observations effectuées tout le long de nos expériences ont permis de mettre en relief les principales conclusions suivantes :

- 1- Le procédé de synthèse de l'acide dioctyl phosphorique "HDOP", effectué par la réaction du 2-octanol avec le pentoxyde de phosphore, présente plusieurs avantages tels sa simplicité et son obtention directe, sans étapes intermédiaires.
- 2- L'action du 2-octanol (liquide) sur les liaisons anhydrides du pentoxyde de phosphore (solide) est une réaction hétérogène qui produit dans une première étape des esters pyrophosphoriques et de faibles quantités de produits (H₂MOP et HDOP). La seconde étape de synthèse a lieu en phase dissoute et implique des ruptures successives des liaisons $[(-O-P(O)-P(O)-O-)_n]$.
- 3- La méthode de purification a permis de séparer totalement le HDOP du H₂MOP.
- 4- La pH-métrie a permis de suivre l'évolution de l'acidité du mélange réactionnel par l'addition de plus en plus de la soude au cours du temps et de montrer qu'au delà de $t = 450$ mn, la réaction est quasiment terminée à la température de synthèse de 160°C.
- 5- La courbe de titrage du HDOP présente un seul point équivalent correspond à la fin de la réaction de neutralisation. Le pKa est de 3.39 dans le milieu (66,6 % acétone + 33,3% eau).
- 6- $\delta = -1.2$ ppm (³¹P rmn), $\delta(-P-OH) = 11.37$ ppm (¹H rmn), de l'acide "HDOP".
- 7- La spectrophotométrie infrarouge confirme la présence des bandes caractéristiques du HDOP: P-OC (≈ 1000 cm⁻¹), P=O (1100-1284 cm⁻¹) et de P-OH (2150-2400 et 2500-2700 cm⁻¹).
Le déplacement de $\nu_{P=O}$ caractéristique à 1280 cm⁻¹ vers 1190 cm⁻¹ indique l'existence de liaisons hydrogènes intramoléculaires P=O...H-OP.
- 10- Le spectre UV du "HDOP" dans le C₆H₁₂ indique un pic d'une forte absorbance à 275nm.
- 11- La spectrophotométrie infrarouge confirme que le complexe HDOP-Cu présente un déplacement de la bande d'absorption P=O. La fréquence de vibration associée est une indication du caractère plus ou moins proche de la paire d'ions de la liaison P=O et donc de la force de la liaison O-Cu. L'apparition d'une nouvelle bande à 523.62 cm⁻¹ correspond à la vibration de déformation de P-O-Cu.

12- Les prélèvements effectués à différents temps du mélange de synthèse, ont été utilisés dans l'extraction du cuivre (II) afin de montrer que la réaction de synthèse passe effectivement par deux étapes. On observe :

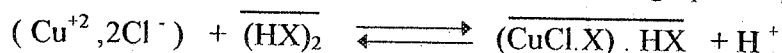
➤ une évolution lente de E correspondant à $\Delta \text{pH} = 0.5 - 2.5$ et à un temps de synthèse compris entre 15mn et 1H00 (concerne que la formation des espèces intermédiaires);

➤ une évolution rapide de E correspondant à $\Delta \text{pH} = 2.5 - 4.0$ et à un temps de synthèse compris entre 1H00 et 7H00 (concerne la formation du HDOP).

13- Le rendement d'extraction en Cu(II) par le HDOP augmente avec l'augmentation de pH et Q (0→5), suivie d'une diminution à partir de Q >5.

14- La droite Log (E) en fonction du pH présente une pente égale à ≈ 1 .

Le mécanisme d'extraction de cuivre (II) par le HDOP est régit par l'équation d'équilibre:



15- L'extraction de Cu(II) croît en fonction de la concentration en TOPO dans le cyclohexane, de la force ionique et de la concentration en acide dans la phase aqueuse ($\text{HCl} > \text{HNO}_3 > \text{HClO}_4$); pour un rapport de volume pris égal à 2 et un temps d'agitation de 40 mn.

Les variations de Log (E) en fonction de Log [TOPO] donnent une droite de pente égale à 0.5.

L'équation d'équilibre est : $2(\text{Cu}^{+2}, 2\text{Cl}^-) + \text{TOPO} \rightleftharpoons (\text{CuCl}_2)_2 \cdot \text{TOPO}$

Le $\Delta \text{pH} \approx \text{C}^{\text{le}}$ au cours de l'extraction; donc on peut conclure que le TOPO extrait le cuivre (II) par solvation, engageant ces doublets électroniques libres, avec des rendements moyens.

16- L'addition de l'octanol-2 présente une légère élévation du rendement d'extraction de cuivre (II) en milieu neutre quelque soit le volume ajouté et en milieu acide pour $v_{\text{OCT}} < 1 \text{ ml}$, cela par un phénomène de synergisme.

17- La spectrophotométrie IR montre que le complexe TOPO-Cu présente un déplacement de la bande d'absorption P=O de 1180 cm^{-1} vers les faibles fréquences à 1161 cm^{-1} . La fréquence de vibration associée est une indication à caractère plus ou moins proche de la paire d'ions de la liaison P=O et donc de la force de la liaison O-Cu. L'apparition d'une nouvelle bande à 524 cm^{-1} correspond à la vibration de déformation de la liaison P- O-Cu.

18- La spectroscopie RMN ^1H montre que la complexation du cuivre(II) par le TOPO provoque une augmentation substantielle des différences de déplacements chimiques des protons.

19- En utilisant l'eau potable au lieu de l'eau distillée dans l'extraction du cuivre (II), le rendement d'extraction atteint 80 %.

20- L'acide laurique est sous la forme dimère dans le C_6H_{12} ($K_d = 1.31 \times 10^8 M^{-1}$ et $K_p = 1.55 \times 10^{-6}$)

21- La courbe de Job's indique un minimum de la DO lorsque on a le rapport Cu : AL (5 : 5), ce qui indique que la formation du complexe correspond à la composition : $(Cu)_2 TOPO (AL)_2$.

22- Pour le mélange "TOPO+ AL", la spectrophotométrie infrarouge met en évidence la formation d'un complexe mixte entre l'acide laurique et le TOPO; ceci par la disparition des vibrations d'allongement de P=O (TOPO) et C=O (AL) et l'apparition de la vibration d'allongement de l'ion carboxylate ($1449 cm^{-1}$).

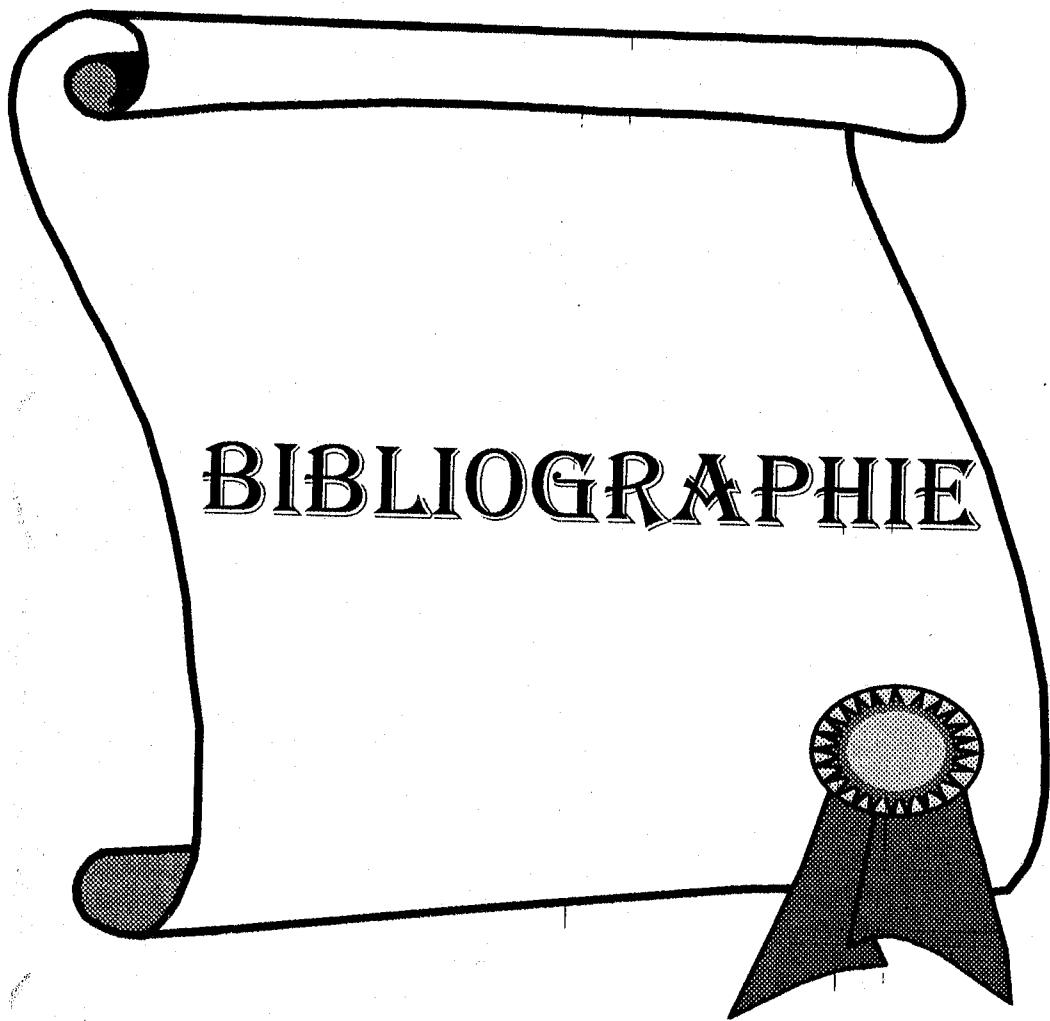
La spectrophotométrie infrarouge du complexe "TOPO+AL" - Cu indique la réapparition de la liaison C=O ($1700 cm^{-1}$) après extraction; ce qui confirme que le doublet libre de l'oxygène de la liaison C=O fait partie de la sphère de coordination. L'apparition de nouvelles bandes à $685 cm^{-1}$ et $544 cm^{-1}$ correspond aux vibrations de déformation de la liaison C-O-Cu et P-O-Cu respectivement.

24- La conductivité évolue de façon linéaire en fonction de la quantité de cuivre (II) additionnée au TOPO (formation d'un seul complexe). Tandis qu'avec l'acide laurique l'évolution présente un optimum (formation de plus d'un complexe). Pour le mélange on observe de même la formation de plusieurs complexes. La conductivité dans le cas où on a (AL / TOPO : 7 / 3) est plus grande que dans le cas (AL / TOPO : 3 / 7) ce qui explique que la liaison de coordination $P=O | \rightarrow Cu$ est plus forte que $C=O | \rightarrow Cu$.

25- L'extraction du cuivre (I) par le TOPO montre que E croit avec l'augmentation de la concentration en TOPO, donnant un meilleur résultat que celui obtenu dans les mêmes domaines de concentrations en TOPO pour l'extraction de Cu (II). L'addition de l'acide laurique au TOPO favorise l'extraction du cuivre(I), atteignant ainsi des rendements jusqu'à 60%.

26- Un seul complexe majoritaire est formé par chacun des extractants utilisés (TOPO , AL). Par contre, dans le cas du mélange des deux extractants, on remarque la présence de deux maximums. Ceci confirme la présence d'au moins deux complexes mixtes majoritaires.

27- le cuivre(I) présente avec AL un seul complexe, tandis qu'avec le cuivre (II) on a observé plus d'un complexe formé.



BIBLIOGRAPHIE

- [1] F.HABASCHI *Extractive Metallurgy*, 2, Gordon and Breach, New York, (1970).
- [2] F. MATHEY, *Actualité chimique (E C)*; 1996,7,19-25.
- [3] AWALL M.A, CARSWELL D.j, *chem, Rev.*, 66, 279 (1969). ✕
- [4] LEUZE R.E, BAYBARZ R. et WEAVER B, *Nucl. Sc. Eng.* 17,252 (1963). ✕
- [5] CLAUDE.POITRENAUD, "*Technique de l'ingénieur*" "Extraction liquide-liquide", P1425-1-1426-13, 10-(1987).
- [6] C.LORRAIN, "*Techniques de l'ingénieur*", "Extraction Liquide-liquide", J33, P.2755, (1983).
- [7] A.HAMDI, These de magister "*Milieu phosphonitrique et extraction de l'uranium*", Université Houari Boumediene, Alger, (1985).
- [8] D.S FLETT,D.R.SPINK, "*Solvent extraction of non ferrous metals*", *Rev. Hydrometallurgie*, 1, P.207, (1974).
- [9] J. STARRY AND E. HLARDKY, *Anal. Chem. Acta*, 28, P. 227, (1963).
- [10] A. HANNI, These de Magister "milieu phosphochlorhydrique et extraction de l'uranium", Alger, (1984).
- [11] G.M.RITCEY AND A.W.ASHBOOK, "Solvent Extraction principles and Applications to process Metallurgy", Part I, (1984).
- [12] MARCUS Y ET KERTES A.S, "Ion exchange and solvent extraction of metals complexes" Wiley Inter science, New York (1969).
- [13] J. A. ADAM, E. BOOTH AND J.D.H. STRICKLAND, *Anal. chem; Acta*, 6, 462 (1952).
- [14] TAUBE M ET SIEKIERSKIS, *Nucléonica* 6, 489, (1961).
- [15] BLAKE C A, BAES J.R, BROWN KB et COLEMAN C.F, *Proc. second. Intern. Conf. Peaceful uses, Atomic energy* 28, PP. 289-298 (1958).
- [16] P. PASCAL, G.DUPONT, F.R JACQUES, E. BOGNAR, "*Techniques de l'ingénieur*", J2550-2 (1965).
- [17] CUNNINGHAM. J.G, SCARGILLID et WILLISH. H, *Brit.Rept.AERE/C/M*, 215 (1954).
- [18] DIANTOUBA B.A, thèse doctorat de l'U.L.P, Strasbourg (1988).
- [19] HEALY T.V, *Gmelin handbuch*, Band 21 Teil D2. N° 21, Springer Verlag Berlin, P.360 (1975).
- [20] IRVING. N et DINCTON D. N, *J. Inorg. Nuc. chem.* 15. P158 (1960).
- [21] N. L. ALLINGER, M. P. CAVA, D. C. DE JONGH, C. R. JOHNSON, N. A. LEBEL et C. L. STEVENS, "*Chimie organique*", édition Mc Graw Hill, Auckland, Volume III, P. 898, (1979).
- [22] J. I. G. CADOGAN, "*Organophosphorus reagents in organic synthesis*", édition Academic Press, London, P. 1, (1979).
- [23] R DUMON; "Le phosphore et les composés phosphorés"; Edition Masson, 1980.
- [24] C. POITRENAUD, "Extraction liquide-liquide, analyse et caractérisation", édition du technique de l'ingénieur, Paris, Volume P2, P. 1425-2, (1996).
- [25] G. M. RITCEY, et A. W. ASHBROOK, "Solvant extraction", édition Elsevier, Amesterdam, Volume I, P. 92-156, (1984).
- [26] A.AZZOUZ, M.A.DIDI et al.; "*Physico-chimie des extractants orbanophosphorés*", Editions Gamma(Iasy-Roumanie), ISBN 973-979; 1998.
- [27] G. M. RITCEY ET A. W. Ashbrook, *Solvent Extraction*, Vol. 1, Ed. Elsevier Scientific Publishing Company, Amesterdam, Netherlands, P.90, (1984).

- [28] G. M. RITCEY et A. W. ASHBROOK, Solvent Extraction, Vol. 2, Ed. Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, Netherlands, 167, (1979).
- [29] F. J. HURST et D. J. CROUSE, Hydrometallurgy, 13, 15-32, (1984).
- [30] F. J. HURST, Hydrometallurgy, 16, 197-208, (1986).
- [31] F. J. HURST et F. A. POSEY, Chem. Eng. Progr. Tech. Manual, Sulfuric/ Phosphorique Acid Plant Operation, 184-194, (1982).
- [32] F. J. HURST et D. J. CROUSE, J. D. NAVRATIL et W. W. SCHULZ ED., Actinide Recovery from Wast and Low Grade Sources, Harwood Academic Press, New York, 201-224, (1982).
- [33] R. BHUSHAN, S. P. SRIVASTAVA ET R. S. CHAUHAN, Anal. Lett., 18 (A12), 1549-53, (1985), C.A. 27995 f, 104 (4), (1986).
- [34] A. D. SITE, G. SANTORI et C. TESTA, Proc. Int. Congr. Int. Radiat. Prot. Assoc., 3rd Meeting, Issue Conf. 730 907-P₁, 1, 532-7, (1974), C. A. 24395 X, 83 (3), (1975).
- [35] E. P. HORWITZ, C. A. A. BLOOM QUIST et W. H. DELPHIN, J. Chromatogr. Sci., 15, 41-46, (1977), Inis. Atomindex, 378119, 9 (12), (1978).
- [36] K.L.CHENG, KEIHEI UENO et TOSHIKI IMAMURA, Handbook of Organic Analytical Reagents, Crc Press, Inc, Bokaraton, Florida, U.S.A., 435-438, (1982).
- [37] C. TESTA et L. STACCIOLI, Analyst (London), 97 (1156), 527-32, (1972), C. A. 98438 m, 77 (15), (1972).
- [38] S. RYSZARD, M. GRAZYNA et R. DANUTA, Chem. Anal. (Warsaw), 27 (1-2), 89-95, (1982), C. A. 43998 t, 99, (1983).
- [39] V. J. PERKA et S. ROPUSZYNSKI, Tensid Deterg. 15 (6), 295-8, (1978).
- [40] K. A. PTROV, E. E. NIFANTEV et B. Y. LIBMAN, Zh. Prikl. Khim., 36 (8), 1853-7, (1963), C. A. 1625 f, 60, (1964).
- [41] Brevet de la République Fédérale d'Allemagne (Société Basf Aktiengesellschaft), 2 247 469 (Cl. Int. C 07 F 9/ 11), (1973).
- [42] R. S. COOPER et A. D. URFER, Journal of the American Oil Chemists' Society, 41, 337- 40, (1964).
- [43] H. G. RUYKEN et K. UHLING, J. Prakt. Chem., 18 (5-6), 287-91, (1962), C. A. 1469 e, 59, (1963).
- [44] Brevet Eur. Appl. EP 33 999, (Cl. C07 F9/ 11), (1981), C. A. 6868 t, 96, (1982).
- [45] Brevet Japonais, (Cl. C07 F9/11), (1984), C. A. 72950 m, 101, (1984).
- [46] J. MICHAL et K. EWA, Chem. Inz. Chem., 15, 165-9, (1980), C. A. 132226 Z, 95, (1981).
- [47] K. MASSAYA, S. JUNJI, S. MAKOTO et N. SANJI, Nippon Kinzoku Gakkaishi, 52 (3), 303-9, (1988), C. A. 190370 q, 108 (11), (1988).
- [48] G. M. KOSOLAPOFF et L. MAIER, Organique Phosphorus Compounds, Vol. 6, Wiley Interscience, New York, 222, (1973).
- [49] L. ZERVAS et I. DILARIS, J. Amer. Chem. Soc., 77, 5354, (1955).
- [50] Brevet Japonais, 2 530 249, (C 07 F 9/ 09), (1983).
- [51] Brevet de la République Fédérale d'Allemagne, 1 419 166, (C 07 F), (1963).
- [52] A. ELIAS, Etude par Spectrométrie de Résonance Magnétique Nucléaire de la Réaction de Synthèse du D2EHPA - Synthèse et Caractérisation d'Agents Extractants Organophosphorés, Thèse de Magister, Centre de Développement des Matériaux/ LSO, Alger, 49, (1993).
- [53] A. ELIAS, A. AZZOUZ et L. RODEHÜSER, Phosphorus Sulfur and Silicon, 85, 91-99, (1993).
- [54] A. ELIAS et A. AZZOUZ, Inis Atomindex, 23 (7), Abstract N°: 23 018470, (1992).

- [55] A. ELIAS, A. AZZOUZ et L. RODEHÜSER, *J. Soc. Alger. Chim.*, 5(2), 89-98, (1995).
- [56] D.F. PEPPARD, J.R. FERRARO and G.W. MASON, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 7, 231-244, (1958).
- [57] J. R. VAN WAZER, *Phosphorus and its Compounds*, Vol. II, Interscience Publishers, Inc., New York, 1224-31, (1961).
- [58] S. ACHARYA et A. NAYAK, *Hydrometallurgy*, 19, 309-320, (1988).
- [59] Brevet Eur. Appl. EP 54 133, (Cl. C07 F9/09), (1982), C. A. 54200 g, 98, (1983).
- [60] D. C. STEWART et H. W. GRANDALL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1377, (1951).
- [61] T. YVERNAULT, *Composés Organiques du Phosphore*, Colloques Nationaux du C.N.R.S., éditions du C.N.R.S., Paris, France, 301, (1966).
- [62] W. J. M. DOWELL, P. T. PERDUE et G. N. CASE, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 38, 2127-29, (1976).
- [63] Brevet USSR. 642 315 (Cl. C07 F9/09), (1979), C. A.168055 d, 90, (1979).
- [64] L. F. DZHIEV, *Z. Chem.*, 18 (11), 414-15, (1978), C. A. 137198 y, 90, (1979).
- [65] B. C. HONAKER et W. W. SHULZ, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 39, 1703-1704, (1977).
- [66] K. L. CHENG, U. KEIHEI et I. TOSHIKI, "Handbook of Organic Analytical Reagents", CRC-Press Inc., Florida, p. 439, (1982).
- [67] L. TEHC, M. H. I. BAIRD et C. HANSON, "Handbook of Solvent Extraction", John Wiley & Son, Inc, New York, p.631, (1983).
- [68] L. MEDDOUR, "Synthèse et Caractérisation du TOPO", Thèse de magister, HCR-CDM, Alger, (1993).
- [69] CHRISTINE SCHOESSER-BECKER, These doctorat, Université Louis pastem, strasbourg (1991).
- [70] HIROMICHI YAMADA, YOSHIHIRO TAGUCHI and HIROKO WADA, "Effect of phenyl substituent on the dimetization of copper (II)-carboxylate in solvent extraction of copper with phenylacetic acid", Elsevier science, Talanta, Vol.41, N° 4, pp.573-579(1994).
- [71] DYRSSEN, D. *Acta chem. Scand*, 11, p. 1771 (1957).
- [72] JOHNSON, S.EJ., Unpublished work, cited by E.B Scandell in "Colorimetric Determination of traces of Metals", P.801. Wiley (Interscience), New York, (1959).
- [73] S. BARNERJEE, A.K.Sundaram et H.D. Sharma, *Anal. Chim. Acta*, 10, 256, (1954).
- [74] G. F. MILLS, and H.B. WHETSEL, *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 4690(1955).
- [75] A.K. SUNDARAM and S. BARNERJEE, *Anal Chim. Acta.*, 8, 526, (1953).
- [76] A.W. ASHBROOK, *Miner. Sci. Eng.*, 3, 169 (1973).
- [77] MILLER, F. *Talanta*, 21, 685 (1974).
- [78] N. M. RICE, *Hydrometallurgy*, 3, 111 (1978).
- [79] Z. BRZOKA and C ROZYCKI, *Chem. Ana. (Warsaw)* 25, 3 (1980).
- [80] MARTINOV, "Extraction of organic acids and their salts" Atomizdat, Moscow (1978).
- [81] H. ABE, *J. MIN. METALL. Inst ; Japan*, 98, pp.561-565 (1982).
- [82] R. A ALEKPEROV, Z.Z. AGAEV, V.A. BABAEV, N.G. EFENDIEVA, Yu. A. Litvishkov, *Otkrytiya, Izobret.*, 1, 104 (1990).
- [83] N. KRESS, G.HAREL, G.SCHMUCKER, *Solvent Ext. Ion. Exch.* 7(1), 47-56 (1989).
- [84] C.J. COETZEE, *Polyhedron*, 8(9), 1239-42 (1989).
- [85] RENÉ PRUNET, DOMINIQUE BOURDIN et DANIELLE PRÉVOTEAU, *Structure de la matière (Chimie inorganique)*, Sciences et technologies de laboratoire, édition (1996).
- [86] M. BERNARD, *Chimie minérale*, paris.

- [87] C.S.G PHILLIPS, R.J.P WILLIAMS, V.HÉRAULT, Chimie minérale, Tome II .métaux, Paris (1971).
- [88] J . D. LEE, Precis de chimie minérale.
- [89] M . H DEPLEDJE, Comp . Biochem. Physiol. Vol . 87C, N° 1, pp . 15-19, (1987)
- [90] J.C JUNGERS, L.SAJUS, L'analyse cinétique de la transformation chimique, Tome I, édition paris (1968).
- [91] MARC . LAFFITE, Cours de chimie minérale, (1971).
- [92] KINOSHITA, Y., MATSUBARA, AND Y. SAITO, Bull. Chem.Soc.Japan,32 ,741 (1959).
- [93] MATSUBARA, Bull ; Chem. Soc .Japan, 34, 1719, (1961).
- [94] KUBOTA. M.,and D.L.JOHONSON, J. Am. Chem. Soc, 88 ,2451 ,(1966).
- [95] FREEMAN. H, J.E.L. SMITH,and J.C TAYLOR, Nature, 184, 707(1959).
- [96] SON-KI IHM ,Analytical Science, Vol . 10, April (1994).
- [97] RUEY-SHIN JUANG and YAW-TSONG CHANG, American chemical Society, Ind.Eng.Chem.32, pp 207-213 (1993).
- [98] HIROMICHI YAMADA, YOSHIHIRO TAGUCHI and HIROKO WADA, Elsevier science, Talanta, Vol.41, N° 4, pp . 573-579 (1994).
- [99] M. JZAPATERO, M. P. ELIZALDE and J.M.CASTRESANA, Solvent extraction and ion exchange,10 .2, pp 281-295 (1992).
- [100] M.A OLAZABAL, M.J. ZAPATERO, M. P. ELIZALDE, Solvent extraction and ion exchange,10 .1, pp 19-34 (1992).
- [101] S. C. TRIPATHI, A. RAMANUJAM, M. N. NADKARNI et C. BANDYOPADHIYAY, Analyst, 111, 239-240, (1986).
- [102] A.V.IGGNATENKO, I.V.PASTUKHOVA et al, Zh.Anal.Khim., 37 (4),581-584,1982.
- [103] A. I. VOGEL, "A text Book of Quantitative Inorganic Analysis", Longmans, London,1961.
- [104] G . CHARLOT, Chimie Analytique Quantitative, Méthodes sélectionnées d'analyse chimique des éléments, Tome (II), (1974).
- [105] I. KOJIMA, J. FLUKA and M . TANAKA, j.inorg. Nucl. Chem.,Vol.31, pp . 1815-1820 (1969).
- [106] MOHAMED AMINE DIDI, Thèse de doctorat, département de chimie , Université de Tlemcen. (1996).
- [107] G. W MASON, N.L SCHOFER and D.F PEPPARD, J ; inorg. Chem., Vol 32,pp.3899-3909 (1970).
- [108] G. W MASON, N.L SCHOFER and D.F PEPPARD, J ; inorg.Nucl. Chem., 32,p 3911(1970).
- [109] C. I.SAINT-DIAZ et al.; New J.Chem., ,20, pp.1195-1211 (1996).
- [110] J. R . FERRARD, G.W.MASON, D.F.PEPPARD, J.Inorg .Nucl-chem.7 ,621,(1958).
- [111] D.F PEPPARD, G.W MASSON , S.M CARTY, J.Inorg.chem.Nucl.24,321,(1962).
- [112] A. BOUZAR: Collo. NAT. de chimie , Alger, (1982).
- [113] T.SATO,NAKAROMA, J.Inorg.Nucl.chem.34,3721, (1972).
- [114] R .M; SILVERSTEIN, G.C.BASLER, T.C.MORILL, Identification spectrométrique de composés organiques, 5^{ème} édition,PP 198-201 (1998).
- [115] J.E.MROCHEK, J.W.O LAUGHLIN and C.V BANKS, J. inorg Nuc. Chem., Vol.27, PP . 603 - 623, Northen Ireland (1965).