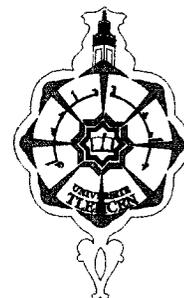


Inscrit Sous le N°: 8007  
Date le: 19-FEV-2008  
Code: 3007



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

## THESE

Présenté à

L' UNIVERSITE ABOU BEKR BELKAID – TLEMCCEN

FACULTE DES SCIENCES

-Département de Chimie-

Pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT D'ETAT

Inscrit Sous le N°:  
Date le: 18 MARS 2015  
Code: 1012

*Option : Chimie*

Par

**Mme Laâldja MEDDOUR - BOUKHOBZA**

**SYNTHESES ET CARACTERISATIONS DE L'OXYDE DE TRIOCTYLPHOSPHINE, DE  
TRIALKYLPHOSPHATES & DE L'ACIDE  
HEXADECYLAMINODIMETHYLENEDIPHOSPHONIQUE. APPLICATIONS A  
L'EXTRACTION DE Fe(III), Fe(II), Zn(II), U(VI) & Mo(VI)**

Soutenu le 27 /12/ 2007

Devant le jury composé de :

Président	Mr Ali MANSRI	Professeur	Université ABB - Tlemcen
Examineur	Mr Hocine KADI	Professeur	Université- Tizi-Ouzou
Examineur	Mr Abderrahim CHOUKCHOU BRAHAM	Professeur	Université ABB - Tlemcen
Examineur	Mr Salah CHEGROUCHE	Maître de Recherche	CRND, COMENA - Alger
Examineur	Mr Boumediene HADDOU	Maître de Conférences	U.S.T.O - Oran
Rapporteur	Mr Mohamed Amine DIDI	Professeur	Université ABB - Tlemcen



*A mes chers parents qui ont toujours veillé sur moi*

*A mon très cher époux Djamel*

*A mes filles Amina et Lina*

*A toute la famille*

*A tous ceux qui me sont chers.*



***« Ils ne savaient pas que c'était impossible, alors ils l'ont fait »***



# SOMMAIRE

<b>INTRODUCTION GENERALE</b>	1
<b>PARTIE THEORIQUE</b>	3
<b><u>CHAPITRE I.</u> APERÇUS SUR LA CHIMIE DU PHOSPHORE ET LES EXTRACTANTS ORGANOPHOSPHORES</b>	4
<b>I. CHIMIE DU PHOSPHORE</b>	5
<b>II. LES EXTRACTANTS ORGANOPHOSPHORES</b>	7
<b>II.1. Aperçu bibliographique sur le TOPO et ses applications</b>	8
1.1. Introduction	8
1.2. Propriétés physico-chimiques du TOPO	8
1.3. Méthodes de synthèse du TOPO	9
1.4. Purification du TOPO	11
1.5. Applications du TOPO	11
<b>II. 2. Revue bibliographique sur les acides aminophosphoniques</b>	12
2.1. Synthèse d'acides aminodiméthylènediphosphoniques (AHDADMDP)	14
2.2. Propriétés spectrales	16
2.2.1. Spectrométrie RMN du $^{31}\text{P}$	16
2.2.2. Spectrométrie RMN du $^1\text{H}$	17
2.2.3. Spectrométrie infrarouge	17
<b>II.3. Aspect théorique sur la synthèse des alkylphosphates</b>	17
3.1. Synthèse à base du $\text{POCl}_3$	17
3.1.1. Action du $\text{POCl}_3$ sur un alcoyl de sodium (RONa)	17
3.1.2. Action du $\text{POCl}_3$ sur l'alcool (ROH)	17
3.1.3. Action du $\text{POCl}_3$ sur l'alcool (ROH) en l'absence de pyridine	18
3.2. Synthèse à base de phosphite	19
3.3. Synthèse à base de phosphate d'argent	19
3.4. Préparation d'alkyl phosphates par estérification	19
3.5. Autres procédés de préparation d'alkylphosphates	20
<b><u>CHAPITRE II.</u> LES IRRADIATIONS SOUS MICRO-ONDES</b>	22
<b>I. INTRODUCTION</b>	23
<b>II. DOMAINES D'APPLICATIONS</b>	23
<b>II.1. Les réactions en présence de solvant</b>	24
<b>III. CONCLUSION</b>	26
<b><u>CHAPITRE III.</u> REVUE SUR QUELQUES METAUX</b>	26
<b>I. LE ZINC</b>	28
I.1. Généralités	28
I.2. Définition	28
I.3. Propriétés Physico-chimiques	29
I.4. Propriétés biochimiques	30
I.5. Application	30
I.6. Conclusion	31
<b>II. LE FER</b>	32
II.1. Généralités	32
<b>III. LE MOLYBDENE</b>	32
III.1. Généralités	32
III.2. Propriétés	33
III.3. Application	34



<b>IV. L'URANIUM</b>	34
IV.1. Introduction	34
IV.2. Caractéristiques	35
2.1. L'uranium naturel	35
2.1.1. Proportions	35
2.1.2. Les isotopes de l'uranium naturel	35
2.1.3. Mine d'uranium	36
2.1.4. Autres propriétés	36
IV.3. Structure électronique et diagramme des orbitales moléculaires de $UO_2^{2+}$	37
IV.4. Données structurales des espèces uranyle aqueuses	38
IV.5. Extraction de l'Uranium	39
<b>CHAPITRE IV. ASPECTS THEORIQUES SUR L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE</b>	40
<b>I. INTRODUCTION</b>	41
<b>II. PRINCIPES</b>	42
<b>III. DEFINITIONS</b>	43
III.1. Solvant	43
III.2. Extractant	44
III.3. Diluant	44
<b>IV. PARAMETRES D'EXTRACTION</b>	45
IV.1. Coefficient de partition	45
IV.2. Coefficient de distribution "E"	46
IV.3. Rendement	46
<b>V. CLASSIFICATION DES MECANISMES D'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE</b>	47
V.1. Extraction par échange d'anions	47
V.2. Extraction par échange de cations	47
V.3. Extraction par solvatation	48
V.4. Extraction par chélation	48
<b>VII. PHENOMENE DE SYNERGISME</b>	49
<b>PARTIE EXPERIMENTALE</b>	50
<b>CHAPITRE V. SYNTHÈSE, CARACTERISATION ET EXTRACTION</b>	51
<b>I. INTRODUCTION</b>	52
<b>II. SYNTHÈSE ET PURIFICATION DES EXTRACATNTS ORGANOPHOSPHORES</b>	52
II.1. Synthèse et purification de l'oxyde trioctylphosphine	52
1.1. Réactifs et montages	52
1.2. Procédure de synthèse	53
1.3. Purification	54
1.3.1. Séparation du TOPO de ces impuretés : les oxydes mono et dioctylphosphine chlorure	55
1.3.2. Précipitation du complexe TOPO-Fer dans la phase organique	55
II.2. Synthèse et purification de l'acide hexadécylaminodiméthylène diphosphonique	55
2.1. Introduction	55
2.2. Réactifs et montage	56
2.3. Procédure de synthèse	56
II.3. Synthèse des trialkylphosphates à différents alkyls	57
3.1. Réactifs et montage	57
3.2. Procédure de synthèse	57
<b>III. CARACTERISATION</b>	58
III.1. Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire	58
III.2. Spectrophotométrie infrarouge	59
III.3. Spectrophotométrie UV-Visible	59



<b>III.4. Chromatographie en phase gazeuse</b>	59
<b>III.5. PH-métrie</b>	59
<b>III.6. Point de fusion</b>	59
<b>III.7. Microanalyse</b>	60
<b>III.8. Analyse du fer et le zinc :</b>	60
<b>IV. EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE</b>	60
<b>IV.1. Extraction liquide-liquide du fer</b>	60
1.1. Réactifs utilisés	60
1.2. Extraction du fer par le TOPO	60
1.3. Extraction du fer par l'AHDADMDP	61
1.4. Extraction du fer par le mélange (TOPO – AHDADMDP)	61
1.5. Extraction du fer en présence du zinc par le mélange (TOPO – AHDADMDP)	61
<b>IV.2. Extraction liquide-liquide du zinc</b>	62
2.1. Réactifs utilisés	62
2.2. Extraction du zinc par le TOPO	62
2.3. Extraction du zinc par l'AHDADMDP	62
2.4. Extraction du zinc par le mélange TOPO- AHDADMDP	63
2.5. Extraction du zinc en présence du fer par le mélange TOPO- AHDADMDP	63
<b>IV.3. Extraction liquide-liquide du molybdène par le TOPO</b>	63
3.1. Réactifs utilisés	63
3.2. Procédure d'extraction	63
3.3. Dosage volumétrique	64
<b>IV.4. Extraction de l'uranium</b>	64
4.1. Réactifs utilisés	64
4.2. Extraction de l'uranium par l'AHDADMDP	64
4.3. Extraction de l'uranium par le TOPO	65
4.4. Extraction de l'uranium par le mélange synergique TOPO-AHDADMDP	65
<b>RESULTATS ET DISCUSSION</b>	66
<b><u>CHAPITRE VI. SYNTHÈSE, PURIFICATION ET CARACTERISATION</u></b>	67
<b>D'EXTRACTANTS ORGANOPHOSPHORES</b>	
<b>I. Synthèse, purification et caractérisation du TOPO</b>	68
I.1. Etude de la réaction de synthèse du TOPO	68
I.2. Purification du TOPO	73
I.3. Caractérisation du TOPO	76
3.1. Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (RMN)	77
3.2. Spectrophotométrie Infrarouge	77
I.4. Conclusion	78
<b>II. Synthèse et caractérisation de l'AHDADMDP</b>	80
II.1. Synthèse	80
II.2. Caractérisation	81
2.1. Analyse par spectrométrie de résonance magnétique nucléaire	82
2.2. Identification par spectrophotométrie infrarouge "FTIR"	84
2.3. Analyse pH-métrique	86
<b>III. Réaction de synthèse des trialkylphosphates</b>	88
III.1. Etude quantitative –comparative	89
III.2. Etude qualitative	91
<b><u>CHAPITRE VII. EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE DU FER, ZINC ET URANIUM</u></b>	95
<b>I. Extraction du Fer</b>	96
I.1. Extraction du Fer par le TOPO	96
1.1. Cinétique d'extraction	96



1.2. Etude des effets sur l'extraction	97
2.1. Effet de la concentration de l'acide chlorhydrique	97
2.2. Effet de la concentration du métal	103
2.3. Détermination de l'espèce extraite	104
2.4. Effet du rapport volumique des phases	107
2.5. Effet de la concentration de l'extractant	108
2.6. Influence des anions liés au fer	110
I.2. Extraction du fer par l'AHDADMDP	115
I.3. Extraction du Fe(II) et Fe(III) par le mélange TOPO-I'AHDADMDP	117
3.1. Calcul du coefficient de synergie	118
3.2. Effet de la présence du zinc dans le milieu d'extraction du Fe(III)	119
3.3. Séparation du Fe(III) en présence du Zn(II)	122
<b>II. Extraction du Zinc</b>	124
II.1. Extraction du Zinc par le TOPO	124
1.1. Cinétique d'extraction	124
1.2. Etude des effets de quelques paramètres sur l'extraction	125
2.1. Effet du rapport volumique des phases	125
2.2. Effet de la concentration de l'acide chlorhydrique	126
2.3. Identification de l'espèce extraite	130
2.4. Effet de la concentration de l'extractant	132
2.5. Influence des anions liés au zinc	134
II.2. Extraction du Zinc par l'AHDADMDP	136
II.3. Extraction du Zn(II) par le mélange synergique TOPO-I'AHDADMDP	137
3.1. Calcul du coefficient de synergie	138
3.2. Effet de la présence du fer dans le milieu d'extraction du Zn(II)	139
<b>III. Extraction du molybdène</b>	142
III.1. Extraction du molybdène par le TOPO	142
1.1. Cinétique d'extraction	142
1.2. Etude des effets influant sur l'extraction	143
2.1. Effet du rapport volumique des phases	143
2.2. Effet de la concentration de l'acide chlorhydrique	143
2.3. Identification de l'espèce extraite	146
<b>IV. Extraction de l'uranium</b>	147
IV.1. Extraction de l'uranium par l'AHDADMDP	147
1.1. Cinétique d'extraction	147
1.2. Etude des effets d'extraction de $UO_2(II)$ par l'AHDADMDP	148
2.1. Effet de la nature du milieu d'extraction	148
2.2. Effet de la force ionique	149
2.3. Effet de la concentration de l'acide chlorhydrique	155
2.4. Etude de l'influence de la concentration de l'uranium	157
2.5. Etude de l'influence de la concentration de l'AHDADMDP	158
2.6. Détermination de l'espèce ionique d'uranium extrait	159
IV.2. Extraction de l'uranium par le TOPO	160
IV.3. Extraction de l'uranium par le mélange d'extractant TOPO-AHDADMDP	162
<b>CONCLUSION GENERALE</b>	166



## INTRODUCTION GENERALE

Le traitement des effluents aqueux contenant des métaux lourds est devenu le souci majeur de plusieurs industries. Les métaux apparaissent à des concentrations souvent très élevées dans beaucoup de leurs rejets, provoquant ainsi des risques de pollution de l'environnement. Afin d'y remédier, différents traitements d'effluents sont mis en évidence. L'extraction liquide-liquide occupe une place prépondérante, où on utilise les composés organophosphorés comme agents complexants des ions métalliques. Elle permet aussi d'extraire les espèces chimiques minérales ou organiques sous forme moléculaire ou ionique, même à l'échelle de microtraces.

L'optimisation de ces procédés d'extraction nécessite la recherche de meilleurs procédés de préparation et de purification ainsi que la prospection de nouvelles applications des agents extractants organophosphorés. C'est dans ce contexte que nous nous sommes proposés d'étudier les réactions de synthèse de certains alkylphosphates, alkylphosphine et acide di-phosphonique et de tester l'acide aminoalkylène-di-phosphonique dans l'extraction de quelques métaux.

La préparation des alkylphosphates par la réaction d'alcools avec le tri-chlorure de phosphore et celle de l'oxyde de trioctylphosphine dans les conditions classiques de synthèse (chauffage classique) a été amplement étudiée antérieurement par notre équipe de recherche [1, 2].

L'emploi des micro-ondes dans la synthèse de ce type de produits est devenu un moyen très efficace, propre, performant et très intéressant en matière de coût et de protection de l'environnement, dans des conditions de temps très réduits.

Les objectifs principaux du présent travail se situent en premier lieu dans le cadre de la synthèse de divers composés organophosphorés tels que, l'oxyde de trioctylphosphine, le tri (3-méthyl-1-butyl)phosphate, le tri (2-éthylhexyl)phosphate, le tri (n-octyl)phosphate, le tri (n-décyl)phosphate, le tri (n-tridécyl)phosphate, le tri(4-(1,1',3,3')tetraméthyl butylphényl)phosphate, et l'acide hexadécyl-amino-diméthylène-diphosphonique.

La synthèse de ces produits est réalisée par voie classique et sous irradiation micro-ondes.

La caractérisation de nos produits est effectuée par différentes méthodes spectroscopiques et chromatographique: la spectrométrie de résonance magnétique nucléaire du phosphore, du



carbone et du proton, la spectrophotométrie infrarouge à transformée de Fourier et la chromatographie en phase gazeuse.

En second lieu, plusieurs extractions liquide-liquide de quelques métaux tels que : le zinc, le fer, le molybdène et l'uranium sont réalisées par nos produits de synthèse : l'oxyde de trioctylphosphine et l'acide amino-di-méthylène-di-phosphonique ainsi que par leur mélange. Les mécanismes ainsi que les structures de nos complexes ont fait l'objet d'une étude détaillée.

Les détails concernant les aspects théoriques et expérimentaux ainsi que les résultats obtenus sont exposés dans les parties suivantes de cette thèse.



# *PARTIE THEORIQUE*

- 3 -

- 4 -



## I. CHIMIE DU PHOSPHORE

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

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

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

Une catégorie de dérivés du phosphore constituée de composés organophosphorés [3-6], est actuellement utilisée dans de nombreux domaines comme:

- huiles additives,
- insecticides,
- agents plastifiants,
- agents de flottation,
- additifs dans les carburants,
- stabilisateurs,
- antioxydants,
- agents ignifuges,
- agents complexant ou extractant, etc....

L'American Chemical Society et la Royal Chemical society de Londres ont publié un système de nomenclature largement adopté où ils considèrent les composés organophosphorés comme des dérivés des hydrures des oxyacides et des oxydes du phosphore. Les composés servant à cette nomenclature sont les acides correspondants (Tableau 1). Tandis que les composés, ayant des liaisons carbone-phosphore, sont considérés comme des produits de substitution résultants du remplacement de l'atome d'hydrogène d'une liaison H-P par un groupement alkyle ou aryle (Tableau 2).



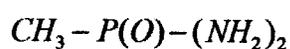
**Tableau 1** : Principales familles de composés organophosphorés

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

**Tableau 2** : Nomenclature des composés organophosphorés trivalents les plus répandus

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

On désigne les esters des oxyacides par remplacement de l'hydrogène d'une liaison OH par un groupe alkyle ou aryle. Les composés à liaisons phosphore –azote sont considérés comme des amides, formés par le remplacement du groupe acide OH dans l'oxyacide de phosphore par un groupe  $NH_2$ ,  $NHR$ , ou  $NR_2$ . Ainsi le terme diamide de l'acide méthylphosphonique désigne la structure [7] :



## II. LES EXTRACTANTS ORGANOPHOSPHORES

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

Tableau 3: Classification des extractants organophosphorés [8-19]

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

Nos synthèses portent sur l'oxyde tri-n-octylphosphine et l'acide hexadécylaminodiméthylénédiphosphonique, ainsi que les trialkylphosphates en général. Un intérêt particulier est porté à la présentation de leurs revues bibliographiques.



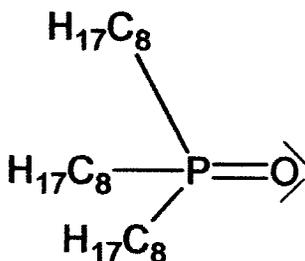
## II.1. Aperçu bibliographique sur le TOPO

### II.1.1. Introduction

Les extractants organophosphorés par leur mode d'action et, donc par leurs mécanismes propres d'extraction, peuvent agir, entre autres, par solvation. Un extractant est dit solvant s'il possède des atomes ayant des doublets électroniques libres susceptibles d'être engagés dans des liaisons datives avec la substance à extraire. Le composé solvant organophosphoré le plus utilisé est l'oxyde de trioctylphosphine (TOPO).

### II.1.2. Propriétés physico-chimiques du TOPO

L'oxyde de trioctylphosphine est un solide sous forme de poudre blanchâtre, de structure chimique (figure 3):



C'est un produit très soluble dans les solvants organiques tels que le cyclohexane, l'alcool, le toluène, le benzène et le kérosène, et très peu soluble dans l'eau [20]. Les tableaux 4 et 5 regroupent quelques propriétés physiques du TOPO.

Tableau 4: Propriétés physiques du TOPO

<b>Formule chimique</b>	$(n\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{P}=\text{O}$
<b>Masse moléculaire</b>	386,65g
<b>Température d'ébullition</b>	180 – 205°C à P = 1 torr
<b>Température de fusion</b>	54 – 58 °C



**Tableau 5:** Solubilité et densités du TOPO dans le cyclohexane

Températures (°C)	Solubilité du TOPO (g/l)	Densité
6,5	81,42	0,771
11,0	164,90	0,791
25,0	356,1	0,806
35,0	60,8	0,798

Le TOPO est une substance stable qui ne subit aucune dégradation dans les milieux habituels d'extraction. Aucune décomposition chimique du TOPO n'est observée à température ambiante et cela même pour des temps de contact assez prolongés. Le TOPO est un agent de solvation très puissant grâce à la présence de la liaison phosphoryle P=O, son pouvoir extractant est dû à la basicité du groupement P=O.

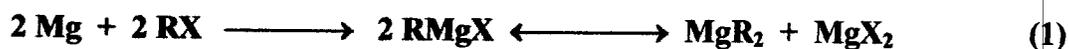
### II.1.3. Méthodes de synthèse du TOPO

Le TOPO appartient à la catégorie des oxydes de phosphines. Les principales méthodes de synthèses sont [21, 22]:

#### a- Réaction de Grignard

Le réactif de Grignard s'obtient en faisant réagir un halogénure d'alkyl avec du magnésium dans un solvant adéquat, en général on utilise l'éther anhydre. La nature du solvant joue un rôle très important dans et la réactivité du composé organomagnésien.

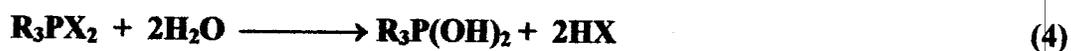
D'après les travaux de Schlenk en 1929 [23], on admet généralement l'existence d'un équilibre du type :



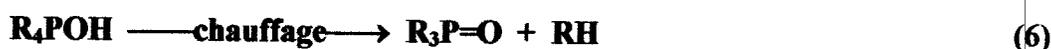
Par l'ajout du  $\text{PCl}_3$  ou du  $\text{POCl}_3$ , on obtient la phosphine ou la phosphine oxyde



Hydrolyse des halogénures de phosphines



Pyrolyse des hydroxydes de phosphonium

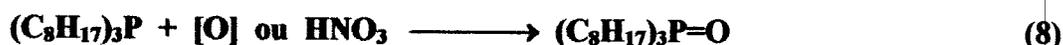


b- Réaction de Wittig



c- Oxydation d'une phosphine tertiaire :

L'oxydation des phosphines se fait en présence d'acide nitrique. Le phosphore, de l'état d'oxydation (+3), passe à l'état (+5), suivant la réaction:



Rozen & Co ont introduit le complexe HOF.CH<sub>3</sub>CN dans la synthèse d'époxydes à partir d'oléfines, de cétones à partir des éthers de méthyl et d'esters par la réaction de Baeyer-Villiger [24-29].

Ce complexe est utilisé dans l'oxydation de certains produits azotés dans la synthèse de composés nitro-organiques. Aussi, le HOF.CH<sub>3</sub>CN introduit dans la synthèse organique comme source d'oxydation rapide de certains produits, entre autres les réactions d'oxydation des phosphines en phosphines oxyde.

Les phosphines peuvent se combiner aux acides en donnant des sels de types : (PH<sub>3</sub>R)<sup>+</sup>X<sup>-</sup>, (PH<sub>2</sub>R<sub>2</sub>)<sup>+</sup>X<sup>-</sup>, (PHR<sub>3</sub>)<sup>+</sup>X<sup>-</sup> (88 =ma thèse). Elles peuvent être des réactions parasites qui se produisent dans le mélange réactionnel de synthèse.



Les ions phosphoniums tétrasubstitués s'obtiennent facilement en combinant les phosphines tertiaires avec un bromure d'alcoyle [30, 31] :



### II.1.4. Purification du TOPO

La purification est une étape importante dans l'obtention d'une substance chimique. Pour obtenir un corps pur, la chimie organique fait appel le plus souvent à des techniques rapides et efficaces. Parmi celles-ci, on utilise habituellement :

- La recristallisation fractionnée, fondée sur la différence de solubilité ou la température de fusion de deux solides.
- La distillation fractionnée, basée sur la différence de volatilité ou la température d'ébullition des liquides.
- La chromatographie, basée sur la différence d'affinité et de polarité pour un adsorbant formant une phase différente du mélange.

Le procédé le plus utilisé dans la purification du TOPO est la recristallisation [32] :

### II.1.5. Applications du TOPO

L'extraction des métaux est le domaine privilégié d'applications du TOPO [33]. Le tableau 6 en illustre quelques exemples de métaux extraits.

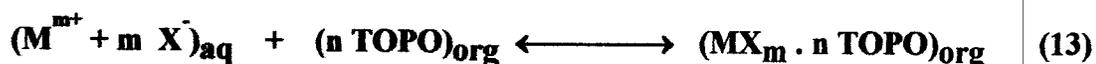
Tableau 6: Quelques exemples d'extraction par le TOPO

Eléments extraits	Conditions	Solvants	Observations
Actinides	0,1 - 0,5M HNO <sub>3</sub> ,	Benzène ou Cyclohexane	extraction de Am, Bk, Cf et Cm
Terres rares	pH > 3, β-dicétone	Benzène ou Cyclohexane	extrait sous forme de: Métal:(β-dicétone):(TOPO)
Co(II)	pH=5 à 9 β-dicétone	Hexane ou Cyclohexane	extrait sous forme de: Co(β-dicétone):TOPO: citrates de Cu, Fe, Ni
Ra(II)		Hexane ou Cyclohexane	Complexes Ra: TOPO
Cr, Fe, U, Mo, Bi, Zr, Th, Nb, Ta et Ti	milieux HCl, HNO <sub>3</sub> ou H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Cyclohexane, CCl <sub>4</sub> ou Nitrobenzène	

Dans l'extraction et la purification des sels d'uranium, le TOPO est souvent utilisé en mélange synergique avec le D<sub>2</sub>EHPA. Autre que le domaine d'extraction liquide – liquide, le TOPO est également utilisé dans la chromatographie liquide, comme phase mobile, pour l'analyse des composés aromatiques, aliphatiques et acides carboxyliques [34 – 41]. Dans l'électrochimie, l'électrode en film d'or peut être remplacé par une électrode en film de TOPO, dans la fluorométrie et dans l'extraction liquide- solide (SIR) [42– 46].



L'extraction par solvant, qui est le principal domaine d'utilisation du TOPO, est basée sur la distribution d'un soluté entre deux phases liquides non miscibles; l'une est en général une solution aqueuse de soluté à extraire, l'autre une solution organique du TOPO. Le mode d'extraction des sels de cations métalliques ( $M^{m+}X_m$ ) par le TOPO peut être décrit par l'équation à l'équilibre, suivante :



$M^{m+}$  est le cation ou entité à extraire,  $(n\text{TOPO})$  est le nombre de molécules de TOPO (dissout dans la phase organique) nécessaire à l'extraction d'un seul cation  $M^{m+}$  donné,  $(MX_m \cdot n\text{TOPO})_{org}$  est le complexe formé entre le TOPO et le sel dans la phase organique.

## II. 2. Revue bibliographique sur les acides aminophosphoniques

Les acides aminoalkylphosphoniques occupent une place de choix entre tous les acides fonctionnalisés. Le premier à être synthétisé est l'acide aminométhylphosphonique qui a été décrit en 1940 [47]. Ce n'est qu'au début des années 1970 que Kosolapoff et Maier ont synthétisés quelques composés de ce genre et que leurs importances biologiques ont été reconnues [48]. Par contre, durant les 25 dernières années, il y a eu un développement considérable de la chimie de ce groupe, concernant leur synthèse et leur signification biologique potentielle dans différentes formes de vie.

L'acide 2-aminoéthylphosphonique (AEP) a été isolé par Horiguchi et Kondatsu du protozoaire (tétrahymenapyriformis) : 13% du Phosphore total dans l'organisme humain [49, 50].

Smith et O'Malley ont trouvé que la présence de cet acide dans un milieu de culture augmente le contenu du phospholipide dans l'organisme, il est présent dans les poumons humain aux environs de 29% du phosphore total [51].

Les dérivées de l'acide  $\alpha$ -aminophosphonique continuent à susciter des intérêts dus à leur propriétés biologiques intéressantes, plus notablement les espèces ayant une liaison P-N directe sont investiguées comme un état de transition analogue à l'état de transition tétraédrique inclus dans une hydrolyse de peptide. La clé intermédiaire pour obtenir une liaison P-N sont les mono esters des acides  $\alpha$ -aminoalkylphosphoniques N-protégé. L'examen de la littérature montre qu'un nombre de chemins d'obtention des monoesters  $\alpha$ -aminophosphonates N substitué existent et sont obtenus directement à partir des composés carbonylés, aminés et phosphorés [52].



Les bactéries sont capables d'utiliser différents esters d'acides alkylphosphoniques comme sources de carbone, phosphore et même d'azote [53].

La majorité des insecticides connus sont dérivés des acides phosphoniques, ce sont des phosphonates tel que l'acide *o,o'*-diméthyl(2,2,2-trichloro-1-hydroxyéthyl) phosphonique [54].

L'acide phosphonique lui même contrôle la moisissure duveteuse dans les cailles du chou-fleur quand il est appliqué avant son durcissement (2,4kg / ha) [55].

Différents esters d'acides phosphoniques ont été reportés pour leurs effets antagonistes et inhibiteurs. Comme exemple, la fosfomycine (l'acide ((2R)-cis-(3méthylloxiranyl) phosphonique) a été isolé à partir des streptomyces de tensions et est utilisée comme un antibactérien [56].

De nombreux esters d'acides phosphoniques ont été préparés et testé contre des infections virales, incluant le SIDA. Des composés simples tels que l'acide phosphonoformique et l'acide phosphonoacétique sont des antiviraux et des inhibiteurs du virus Herpes [57, 58]; et sont actifs contre le cytomégalo virus rétinite chez les patients sidéens [59, 60].

La séparation de Nd (>96 % de Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), à partir d'un mélange contenant tous les éléments de terres rares légers (LREE) spécialement le Pr, est très difficile. Les acides Di--2-éthylhexylphosphonique et 2-éthylhexylphosphonique (PC88A) ont donné de bons résultats lors de sa séparation. Ces extractants sont des échangeurs de cations. LPC88A est un bon extractant pour la séparation des terres rares à cause des facteurs de séparation élevés entre n'importe quel deux terres rares adjacents.

Le procédé de l'extraction utilisant le PC88A est réalisé à l'échelle industrielle pour la séparation de 97% de Nd pur avec une récupération de 87% [61].

Les acides alkylphosphoniques sont devenus intéressants à cause de leurs multiples applications en industrie et en chimie. Ces composés sont utilisés comme : médicaments, herbicides, polymères additifs, retardateurs de flamme, extractants de métaux, etc... Quelques esters d'acides phosphoniques ont été trouvés dans des microorganismes et sont d'un intérêt biologique important [62].

Certains acides biphosphoniques ont montré des effets élevés contre le cancer par leurs effets retardateurs de l'évolution des tumeurs. Ils ont montré une très bonne activité thérapeutique contre la leucémie murine L-1210 [63].

Une combinaison de l'acide 4-{4-[bis(2-chloroéthyl)aminophényl]}-1-hydroxybutane-1,1-biphosphonique et l'aminotris (méthylphosphonato) diamminono-



platinum a montrée une bonne activité thérapeutique contre un ostéosarcome avec métastase dans les poumons [64].

L'acide méthane diphosphonique tétraéthylester est un intermédiaire très utilisé pour la synthèse des phosphonalcènes ou les diphosphonoalcènes. Il est aussi utilisé comme précurseur des composés bioactifs et des matériaux hybrides organiques - inorganiques. Une des méthodes de synthèse simple mais lente a été décrite par Horni (60 jours de réaction à température ambiante), comparée aux autres méthodes décrites dans la littérature [65].

Les acides polyphosphoniques sont devenus considérablement intéressants à cause de leur capacité chélatante pour des ions métalliques polyvalents, particulièrement pour les chélation de terres alcalines. Plusieurs méthodes de préparation des diphosphonates ont été reportées et la plupart de celles-ci sont collectées dans les revues de Kosolapoff<sup>1</sup> et de Freedman et Doak [66]. Par contre, seulement quelques méthodes synthétiques pour la préparation des composés contenant trois groupes « phosphoryle » ou plus existent.

Moedritzer et Irani ont reporté la synthèse de l'acide  $\alpha$ -aminométhylphosphoniques, incluant l'acide(nitrilotriméthylène)triphosphonique et l'acide éthylènebis(nitrilo-diméthylène)tétraphosphonique à partir de l'acide phosphoreux, du formaldéhyde et des amines [67].

### II.2.1. Synthèse d'acides aminodiméthylènediphosphoniques

#### a) Réaction de Moedritzer et Irani (réaction de type Mannich)

Cette méthode est basée sur la réaction d'une amine primaire avec le formaldéhyde et l'acide phosphoreux suivant l'équation 14 [68] :



L'utilisation d'une amine secondaire ou de l'ammoniac engendre respectivement la formation des acides monophosphonique et triphosphonique.

Moedritzer et Irani [69] constatèrent que les liaisons N-C-P peuvent être toutes générées par des réactions de type Mannich en utilisant divers réactifs possédant l'atome d'hydrogène, lié directement à l'atome de phosphore ; c'est



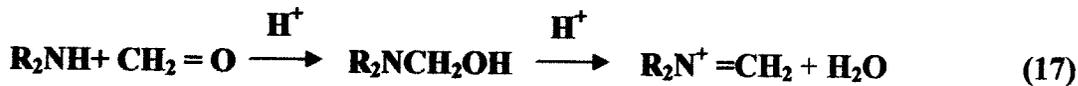
le cas des phosphines, des alkylalkylphosphinates, des acides hypophosphoreux, des oxydes de phosphines secondaires et des dialkylphosphonates.

Moedritzer considéra aussi que la réaction 17 qu'il proposait nécessiterait un milieu fortement acide, contrairement aux autres réactions de type Mannich qui peuvent s'effectuer dans les milieux neutre ou basique et dont la réactivité est assurée par les hydrogènes acides des liaisons P-H.

L'action des amines secondaires illustre de manière plus simple le schéma réactionnel de ce type de réactions qui peuvent suivre deux voies, comme c'est indiqué par les équations 15 et 16 [69].



Pour les sels d'ammonium dérivants d'acides plus forts que  $\text{H}_3\text{PO}_3$ , la première voie est prépondérante. L'acide HCl est évidemment plus fort que l'acide phosphoreux ( $\text{pK}_a = 1.3$ ); le schéma du mécanisme réactionnel dans ce cas est le suivant :



Ce même mécanisme a lieu dans le cas d'une amine primaire dont la réaction engendre, dans une première étape, la formation d'un acide monophosphonique. Ce dernier continue à réagir, dans une seconde étape, de façon extrêmement plus rapide que son précurseur l'amine primaire ( $\text{K}_2 \gg \text{K}_1$ ) pour former l'acide diposphonique (réaction 20) [69].





Cette réaction est d'ordre quantitatif et la séparation de l'acide diphosphonique est simple et quantitative. Les meilleurs rendements sont obtenus dans le cas des produits à longues chaînes hydrocarbonées peu solubles dans l'eau. Ils sont obtenus aussi aux faibles valeurs du PH, notamment en présence de 2 à 3 moles de HCl/mole de chlorohydrate d'amine ; les fortes acidités font accroître la vitesse de la réaction, inhibent la réaction secondaire de formation de phosphate par oxydation et engendrent ainsi l'augmentation du rendement en acide diphosphonique. L'acidité du mélange réactionnel doit se situer en dessous de 1.5 unités PH pour que la formation de l'imminium ait lieu [68, 69].

#### b) Réaction de Schwarzenbach

Cette méthode consiste à faire réagir une amine primaire avec l'acide chlorométhylphosphonique en solution alcaline suivant la réaction 21 [68].



Cette réaction est très lente. Elle nécessite plusieurs jours à des températures assez élevées (80°C) et un milieu basique dont le PH varie entre 10 et 11. Cette méthode implique des réactions secondaires qui forment des produits secondaires, parfois en quantités importantes et difficilement séparables du produit désiré ; c'est le cas de l'acide hydroxyméthylphosphonique (HO-CH<sub>2</sub>P(O)(OH)<sub>2</sub>), formé par la réaction d'hydrolyse de l'acide chlorométhylphosphonique sous l'action de la réaction de la solution alcaline [66].

### II.2.2. Propriétés spectrales

#### II.2.2.1. Spectrométrie RMN du <sup>31</sup>P

Les spectres RMN du <sup>31</sup>P des acides alkylaminodiméthylènediphosphoniques, réalisés sans découplage du proton dans les solutions aqueuses acides, présentent un triplet centré entre 8 et 11 ppm avec une constante de couplage J<sup>2</sup><sub>P-H</sub> = 13 cps. Les déplacements chimiques pour



divers acides de ce type sont proches ; la protection de l'atome du phosphore par les autres atomes plus éloignés que l'azote est négligeable. Ils sont plutôt influencés par l'acidité du milieu d'analyse [68- 73].

### II.2.2.2. Spectrométrie RMN du $^1\text{H}$ :

Les raies caractéristiques des acides alkylaminodiméthylènediphosphoniques, sont celles du doublet relatif aux protons des groupements méthyles voisins des atomes du phosphore. D'après K. Moedritzer et R. R. Irani [68], ce doublet est centré entre 4,1 et 4,3 ppm ( $J_{\text{P-H}}^2 = 13$  cps).

### II.2.2.3. Spectrométrie infrarouge :

En spectrométrie infrarouge, les bandes caractéristiques de l'acide alkylaminodiméthylènediphosphonique sont celles des différentes vibrations des liaisons : C-H à  $2924\text{ cm}^{-1}$  (al.  $\text{CH}_3$ ) et à  $2854\text{ cm}^{-1}$  (al.  $\text{CH}_2$ ) ; liaison O-H : à  $2570\text{ cm}^{-1}$  (allongement), liaison P=O à  $2364$  et  $1168\text{ cm}^{-1}$  (allongement), liaison P-O à  $942$  (allongement), liaison C-H à  $712\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{CH}_2$ ) [71 - 75].

## II.3. Aspect théorique sur la synthèse des alkylphosphates

Les moyens de préparation d'alkylphosphates sont assez nombreux, nous exposerons les plus en vue actuellement et donnerons leurs mécanismes.

### II.3.1. Synthèse à base du $\text{POCl}_3$

#### II.3.1.1. Action du $\text{POCl}_3$ sur un alcoyl de sodium (RONa)

Le trialkylphosphate peut être synthétisé à partir d'un RONA et de  $\text{POCl}_3$  [76]. L'avantage de cette méthode est qu'elle évite la complication due à l'intervention de HCl, grâce à la substitution de l'alcoyl de sodium par l'alcool (ROH). Dans ce cas, le chlore dégagé au cours de la réaction est fixé par le sodium au lieu de l'hydrogène (dans le cas de l'alcool). La réaction se résumerait au schéma :



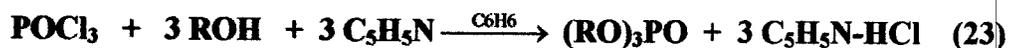
#### II.3.1.2. Action du $\text{POCl}_3$ sur l'alcool (ROH)

Une deuxième méthode de synthèse d'alkylphosphates consiste à faire réagir le  $\text{POCl}_3$  avec l'alcool (ROH) en présence de pyridine comme base. Cependant les



rendements probants sont obtenus si l'alcool est dissout dans le benzène. Celui-ci peut jouer le rôle de catalyseur.

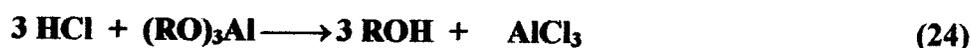
La réaction de synthèse peut être schématisée comme suit :



La molécule  $\text{POCl}_3$  possède une liaison P-O semi-polaire, les électrons de la paire de cette dernière étant fournis par le phosphore, l'oxygène en reçoit la moitié et s'attribue ainsi une charge négative [77]. Il se forme donc un dipôle, dont le champ est responsable des conditions d'affinité dans la molécule. Ainsi, dans la réaction citée plus haut, après le départ des trois atomes de chlore, trois charges positives sont libérées sur le phosphore, ce qui atténue l'action répulsive du phosphore avec l'atome d'oxygène. Les groupes  $\text{RO}^-$  issus du départ des protons, sont fixés par le phosphore donnant ainsi un triester. Quant au  $\text{HCl}$  formé suite à cette réaction, il est fixé par la pyridine grâce à son atome d'azote.

### II.3.1.3. Action du $\text{POCl}_3$ sur l'alcool (ROH) en l'absence de pyridine

De même que précédemment, mais cette fois en absence de pyridine, le triester peut être synthétisé par action du  $\text{POCl}_3$  sur l'alcool ROH. Cette synthèse est réalisée en deux étapes [76], la première étant la formation du trialkylphosphate et en l'évacuation du  $\text{HCl}$  formé par un courant d'air chaud ( $45-50^\circ\text{C}$ ) et ce pendant 4 heures. Après cette étape, le produit brut est traité par un alcoyl d'aluminium afin de précipiter l'acide restant, sous forme de chlorure d'aluminium [78]. L'alcool susceptible d'être formé est évacué par distillation sous vide. Le mécanisme réactionnel de la formation de l'ester est le même que celui exposé précédemment ; celui de l'élimination complète de l'acide serait comme suit :



L'avantage de cette méthode relève du rendement probant en triester. L'inconvénient majeur en est le temps relativement long pour la réalisation de la synthèse (près de 8 heures).

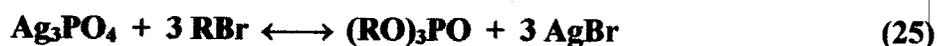


### II.3.2. Synthèse à base de phosphite

Les méthodes au  $\text{POCl}_3$  avaient comme inconvénient principal l'utilisation de pyridine comme accepteur de  $\text{HCl}$ . Cependant, il n'a pas été possible de purifier certains esters phosphoriques car leurs propriétés physiques et chimiques ne permettent pas d'utiliser des procédés de purification comme l'extraction, la distillation et la recristallisation [79]. Un autre procédé de préparation d'esters phosphoriques comporte l'oxydation directe des phosphites tri-substitués, par l'air ou l'oxygène. L'oxygène est utilisé en présence de catalyseur comme le peroxyde d'hydrogène ou organique. La manière selon laquelle les peroxydes réagissent comme catalyseur dans l'oxydation des esters phosphoreux n'est pas connue. Néanmoins, l'étape initiale est probablement la coupure de la liaison  $\text{R}_1\text{-O-O-R}_2$ , pour donner des radicaux libres  $\text{R}_1\text{-O}\cdot$  et  $\text{R}_2\text{-O}\cdot$ . Ces derniers peuvent réagir avec les phosphites pour donner des phosphates, ainsi que des radicaux libres moins complexes, qui réagissent alors avec l'oxygène pour recommencer le cycle.

### II.3.3. Synthèse à base de phosphate d'argent

Le trialkylphosphate peut être aisément préparé en chauffant à reflux un mélange de phosphate d'argent et de bromure d'alkyl en excès, pendant 8 heures. L'équation représentant cette réaction s'écrit [80]:

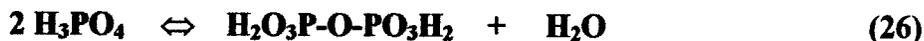


Le mécanisme de cette réaction est le même que celui de la réaction réalisée avec  $\text{POCl}_3$ . Le phosphate d'argent utilisé est préparé à partir d'un mélange d'acide phosphorique avec une solution aqueuse de nitrate d'argent. Cette méthode est délaissée au profit d'autres à cause des multiples inconvénients qu'elle engendre, entre autre un rendement faible, un prix de revient élevé (utilisation d'Ag).

### II.3.4. Préparation d'alkyl phosphates par estérification

Les alkylphosphates sont préparés par estérification des acides minéraux, en particulier l'acide orthophosphorique, avec les alcools. Pour les hydracides, le mécanisme de cette réaction, assez simple, comporte la formation d'un sel d'oxonium par addition d'un proton à l'oxygène de l'alcool [81].

L'estérification de l'acide phosphorique passe par la formation d'un anhydride, l'acide pyrophosphorique. En présence d'ion alcool, cet anhydride s'alcoolyse avec formation d'un phosphate et régénération d'une molécule d'acide :



A noter que la réaction 26 est nettement accentuée si on opère sous vide ; l'élimination progressive de l'eau favorise alors la formation de fonctions anhydres [76]. Le mécanisme de la réaction 28 serait la formation d'un cation complexe par fixation d'un proton sur une molécule d'acide phosphorique, le cation complexe subirait dans une deuxième phase lente une réaction de substitution (réaction 29).



Ce mécanisme est d'autant plus probable que l'acide orthophosphorique n'est pas détruit thermiquement [82].

Parallèlement à la réaction d'estérification, a lieu le phénomène d'acidolyse des esters phosphoriques par l'acide phosphorique.

L'intérêt de ce phénomène est qu'à partir d'un ester donné, un dérivé plus estérifié se déduit.



Cette formation de fonctions ester-phosphoriques par acidolyse n'est pas propre à la phosphorolyse d'esters phosphoriques, elle se fait aussi pour celle de fonctions esters d'acides carboxyliques.

### II.3.5. Autres procédés de préparation d'alkylphosphates

Selon Clayton et Jensen, il y a formation directe de phosphates à partir du  $\text{PCl}_3$  et d'hydrocarbures en présence d'oxygène [83]. Le rendement est faible, c'est essentiellement une oxydation des phosphites  $(\text{RO})_3\text{P}$ . Comme oxydant, sont utilisés le peroxyde de barium, le peroxyde de vanadium, les oxydes d'azotes et l'acide persulfurique.



La décomposition thermique des phosphates acides permet également de préparer des esters à bas poids moléculaires. La décomposition se fait généralement à partir de 300°C.



**Chapitre II**

**LES IRRADIATIONS  
SOUS MICRO- ONDES**



## I. INTRODUCTION

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

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

- Réactions en absence de solvant:

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

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

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

- Réaction en présence de solvant:

Une légère accélération des réactions puisse parfois être observée.

Par rapport au chauffage traditionnel, les micro-ondes constituent alors une solution séduisante et efficace pour de nombreuses applications [84, 85].

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

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

## II. DOMAINES D'APPLICATIONS

Les domaines où la synthèse au four à micro-onde est intéressante aussi bien en chimie organique ou organométallique sont [86]:

- Les réactions nécessitant des niveaux thermiques élevés et (ou) des temps de réactions longs.

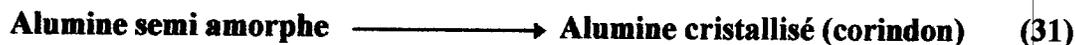


- Les réactions menant à des produits qui se décomposent par séjour prolongé à haute température.

- Les réactions équilibrées engendrant des molécules polaires volatiles (ex: H<sub>2</sub>O)

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

- Possibilité de changement de structure [87, 88]:



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

- Possibilité des réactions spontanées



- Synthèses inorganiques  $\longrightarrow$  Oxydes binaires :



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

### II.1. Les réactions en présence de solvant:

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

La réaction de cycloaddition (4+2) sous micro-ondes des dérivés du glyoxal avec le méthyl-2 pentadiène-1,3 [89], représenté selon la réaction 36 et tableau 7

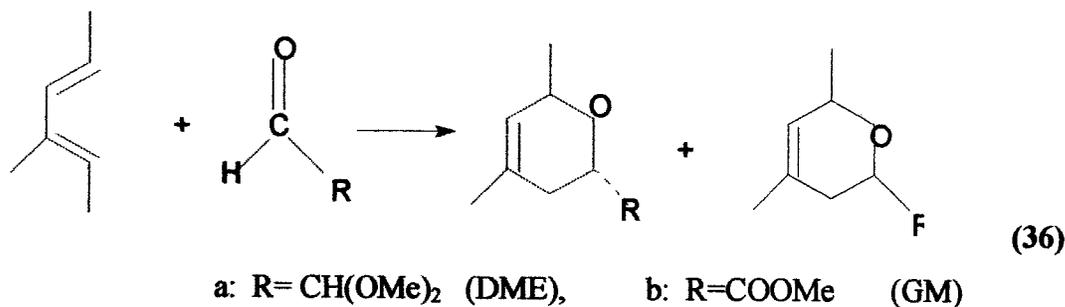
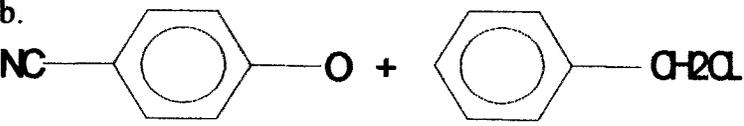
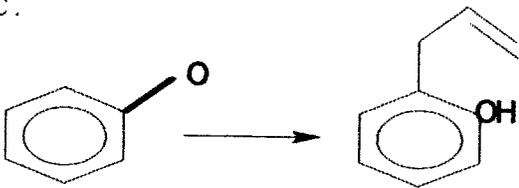
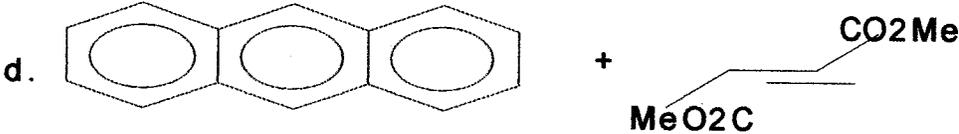


Tableau 7 : Réaction de cycloaddition(4+2) des dérivés du glyoxal

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

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

- Les Réactions d'estérification [90]
- Les Réactions d'alkylation de type SN 2 [91]
- Les Réactions de type réarrangement de CLAISEN [92]
- Les Réactions de DIELS-ALDER [93]

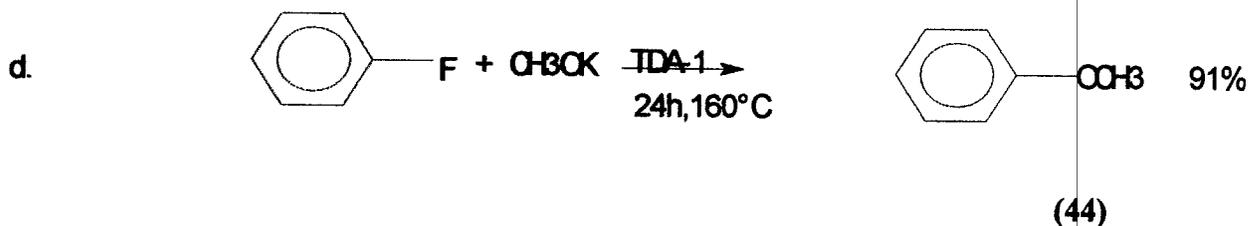
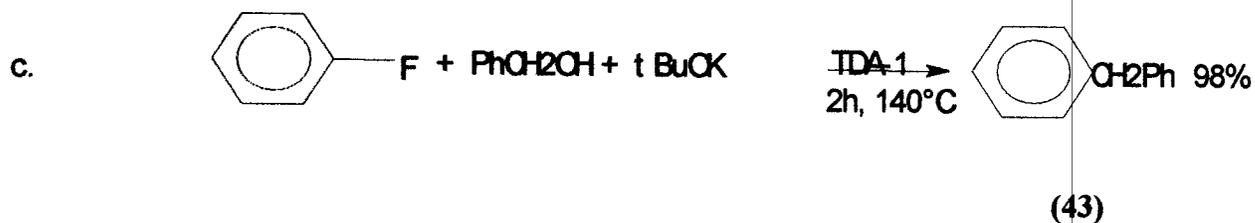
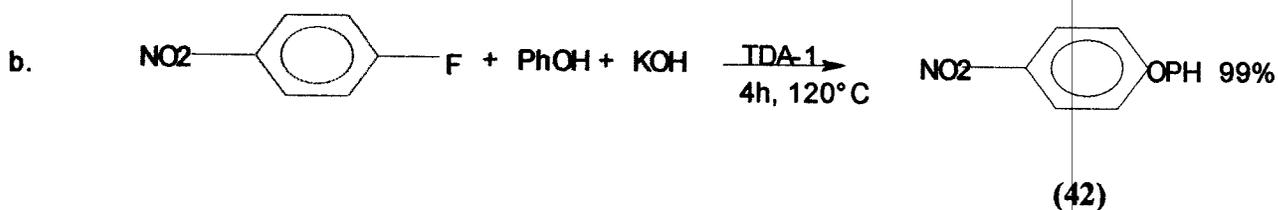
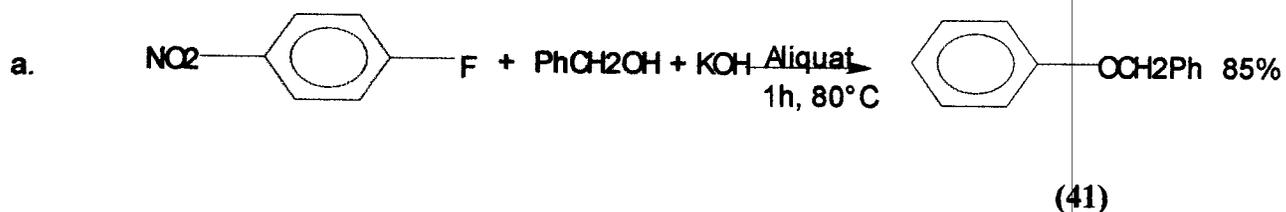
Réactions classique	Micro-ondes	chauffage
a. PhCOOH + CH <sub>3</sub> OH + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Catal.	5mn, 76%	8h, 74% (37)
b. 	6mn, 92%	6h, 85% (38)
c. 	10mn, 87%	4h, 57% (39)
d. 	4mn, 93%	10h, 89% (40)



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

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

Dans les exemples ci-dessous [92 – 94], il convient surtout de remarquer les rendements des réactions quand on connaît la quasi-impossibilité de réaliser ces réactions dans des conditions raisonnables par les méthodes classiques.



### III. CONCLUSION

L'utilisation de la méthodologie micro-ondes en synthèse organique se traduit par des réactions propres et performantes dans des temps réduits.

Quand elle est couplée aux techniques de réactions sans solvant, elle conduit à de nettes améliorations et simplifications de procédés par rapport aux méthodes classiques, la plus part des réactions sont très efficaces et fort séduisantes en matière de coût et de protection de l'environnement [95, 96].



**Chapitre III**

**REVUE SUR QUELQUES METAUX**



## I. LE ZINC

### I.1. Généralités

Le zinc est un élément essentiel et indispensable pour la santé de l'être humain et pour l'ensemble des organismes vivants, d'où l'interaction relativement complexe entre cet élément et l'environnement; du fait qu'il appartient à la famille des métaux lourds (densité =  $7,13\text{g/cm}^3$ ). Le terme « métaux lourds » se rapporte aux éléments de densité supérieure à  $5\text{g/cm}^3$ .

### I.2. Définition

Le zinc, représentant environ 0,02% de la croûte terrestre, se trouve presque exclusivement à l'état de sulfure de zinc. Celui-ci possède deux formes ; la plus commune est la blende cubique ou la **sphalérite** et la plus rare, la wurlzite hexagonale [97]. Il se trouve aussi sous forme de carbonates (**smithsonite**), et de silicates (**calamine**) [98]. Le fer et le cadmium sont presque toujours présents en quantités importantes sous formes d'impuretés. Ce minerai permet d'obtenir un grand nombre de corps, beaucoup plus rares, tels que l'Indium, le Gallium, et le Germanium.

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

Il est bon conducteur d'électricité, utilisé dans de nombreux alliages (laiton, maillechort, etc...), en galvanoplastie pour la protection de l'acier, et est un élément important des batteries électriques. Le sulfure est utilisé pour la réalisation de scintillateurs et d'écrans fluorescents [99].

Il est obtenu exclusivement par procédé électrolytique avec une très haute pureté (99,995%). C'est cette qualité qui a permis le développement des alliages de zinc. Il possède 15 isotopes et est constitué de 5 isotopes stables :  $^{64}\text{Zn}$  (48,87%),  $^{66}\text{Zn}$  (27,62%),  $^{67}\text{Zn}$  (4,12%),  $^{68}\text{Zn}$  (18,71%),  $^{70}\text{Zn}$  (0,69%).

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

Le sous groupe du zinc (IIB) diffère des éléments des autres sous groupes de cette partie du tableau périodique par la facilité avec laquelle ces corps simples

### I.3. Propriétés physico-chimiques

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

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

Le zinc forme également...

**I.4. Propriétés biochimiques :**

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

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

Les émissions de zinc dans l'atmosphère se chiffraient à env. 314.000 t en 1975, mais ces chiffres ont baissé depuis. Environ 100.000 tonnes migrent chaque année dans les eaux des océans. Un excès de dose ( $> 140 \mu\text{g/l}$ ) produit des effets nocifs, impliquant des tests d'écotoxicité sur les organismes atteints. L'inhalation de vapeurs d'oxyde de zinc peut provoquer la "fièvre des fondeurs" qui se manifeste par les symptômes suivants: excès fébrile, douleurs, fatigue, frissons, transpiration abondante. D'importantes quantités de sels de zinc provoquent des brûlures. L'intoxication aiguë peut être causée par des aliments aigres ayant séjourné trop longtemps dans des récipients en zinc. Il provoque aussi des nécroses, chloroses et inhibition de la croissance pour les végétaux [100].

**I.5. Applications :**

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



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

ZnCl<sub>2</sub> est extrêmement avide d'eau, d'où son emploi comme déshydratant en chimie organique. Il sert à fabriquer des couleurs minérales et à nettoyer les surfaces lors du brassage du laiton, du cuivre, du fer.

ZnSO<sub>4</sub> est le sel principal du zinc, il sert en teinture, et est la matière première pour la préparation du lithopone (BaSO<sub>4</sub>). Il sert à imprégner le bois (traitement fongicide).

Zn<sub>3</sub>P<sub>2</sub> (phosphure de zinc) produit toxique employé pour détruire des insectes comme les sauterelles, les courtilières et de petits rongeurs [97].

ZnS est utilisé dans le lithopone (peinture décorative composé de ZnS et de BaSO<sub>4</sub>), ainsi que pour confectionner des luminophores. Mélangé au sulfure de cadmium (CdS), il sert à fabriquer des écrans et des tubes cathodiques de télévision [97].

## L.6. Conclusion

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

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

de blindages.

Chaleur massique (J/Kg.K)	250
---------------------------	-----

### III.3. Application

L'addition d'une faible quantité de molybdène durcit l'acier. Plus des deux tiers de la production de molybdène est utilisé dans les alliages. L'utilisation du molybdène grimpa en flèche pendant la Première Guerre mondiale, lorsque la demande pour le tungstène rendit celui-ci rare et que les alliages haute résistance étaient très demandés.

- Le molybdène est utilisé de nos jours dans les alliages haute résistance et les aciers haute température. Des alliages spéciaux contenant du molybdène, comme l'Hastelloy, sont résistants et ne se corrodent pas à température élevée.
- Le molybdène est utilisé dans certaines parties d'avions et de missiles, et également comme filament. On utilise aussi le molybdène comme catalyseur, particulièrement dans l'industrie pétrolière, pour éliminer les composés organiques soufrés du pétrole.
- Le  $^{99}\text{Mo}$  est un radio-isotope utilisé dans l'industrie, en tant que précurseur du  $^{99}\text{Tc}$ .
- Les oranges de molybdène sont des pigments de la gamme de l'orange moyen au rouge-orangé vif, utilisés dans les peintures, les encres, les plastiques et les caoutchoucs.
- Le di-sulfure de molybdène est un bon lubrifiant, particulièrement à haute température.
- Le molybdène est couramment utilisé en laboratoire comme cible dans les tubes à rayons X pour la diffraction sur monocristal. La raie  $K\alpha$  du molybdène a pour longueur d'onde moyenne 7,1073 nm.
- Le molybdène est un élément important pour l'alimentation des plantes et on le trouve dans certains enzymes comme la xanthine oxydase.

## IV. L'URANIUM

### IV.1. Introduction

L'uranium a été mis en évidence en 1789 par le chimiste allemand Martin Heinrich Klaproth, en chauffant la pechblende ( $\text{UO}_2$ ), un minerai d'uranium. Klaproth donna le nom d'« urane » ou « uranite » au composé qu'il venait d'identifier, en référence à la découverte de la planète Uranus faite par William Herschel huit ans plus tôt (1781).



Ce n'est que cinquante ans plus tard que le chimiste français Eugène Péligot établit que l'urane était composé de deux atomes d'oxygène et d'un métal, qu'il isola et nomma uranium.

#### IV.2. Caractéristiques

De symbole U, l'uranium est le dernier élément naturel du tableau périodique de Mendeleïev. Chaque atome d'uranium possède 92 protons et entre 135 et 148 neutrons.

A l'état pur, l'uranium solide est un métal radioactif gris à blanc (voir argenté), qui rappelle la couleur du nickel. Il est dur et très dense. De plus, l'uranium est l'atome le plus lourd (qui contient le plus de nucléons) présent naturellement sur la Terre.

L'uranium a dix-sept isotopes, tous radioactifs, dont trois seulement sont présents à l'état naturel :  $^{238}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$  et  $^{234}\text{U}$ . Ces trois isotopes forment ce que l'on appelle l'uranium naturel.

##### IV.2.1. L'uranium naturel

L'uranium naturel est présent dans pratiquement tous les milieux naturels : roches et eau. Il y a en effet 3 mg/tonne d'uranium dans l'eau de mer ce qui représente tout de même 4,5 milliards de tonnes d'uranium dans les océans.

L'uranium est relativement répandu dans l'écorce terrestre, notamment dans les terrains granitiques et sédimentaires. La concentration d'uranium dans ces roches est de l'ordre de 3 g/tonne.

##### IV.2.1.1. Proportions

Quelles que soient les teneurs en uranium des milieux, les proportions entre les trois isotopes formant l'uranium naturel sont approximativement les mêmes :

99,28%  $^{238}\text{U}$     0,71%  $^{235}\text{U}$     0,0054%  $^{234}\text{U}$

On trouve donc dans une tonne d'uranium naturel pur 992,8 kg d'uranium 238, 7,1 kg d'uranium 235 et 0,054 kg d'uranium 234.

##### IV.2.1.2. Les isotopes de l'uranium naturel

L'uranium naturel est composé de trois isotopes : l'uranium 235, l'uranium 238 et l'uranium 234.



L'uranium 235 est le seul nucléide naturel qui soit fissile, ou fissionnable : il est donc susceptible de subir la fission nucléaire.

Au contraire de l'uranium 235, l'uranium 238, lorsqu'il capture un neutron, ne fissionne pas (sauf neutrons rapides). Il devient de l'uranium 239 instable, qui par désintégration  $\beta^-$ , va se transformer en neptunium 239. Or ce dernier est lui aussi radioactif  $\beta^-$ , et va alors donner naissance à un nouveau noyau, le plutonium 239. Ce radio-isotope est fissile, comme l'uranium 235. L'uranium 238 est un isotope fertile, qui peut conduire à des produits fissiles.

L'uranium 234 n'est lui ni fissile, ni fertile, et provient de la décomposition radioactive de l'uranium 238.

#### IV.2.1.3. Mine d'uranium

Le minerai d'uranium est broyé aux abords de la mine par concassage puis il est concentré lors de diverses opérations chimiques :

- Attaque chimique (oxydation, lixiviation) ;
- Extraction du métal (échange d'ions, extraction par solvant) ;
- Extraction de l'uranium (précipitation puis lavage, séchage et emballage).

Le résultat est une pâte jaune nommée yellowcake.

#### IV.2.1.4. Autres propriétés

En raison de son affinité pour l'oxygène, l'uranium s'enflamme spontanément dans l'air à température élevée, voire à température ambiante lorsqu'il se trouve sous forme de microparticules.

De plus, l'élément uranium se retrouve toujours en combinaison avec d'autres éléments tels l'oxygène, l'azote, le soufre et le carbone. On le trouve par exemple en combinaison avec l'oxygène dans l'uraninite et la pechblende, deux des principaux minerais d'uranium, constitués d'oxyde uraneux ( $UO_2$ ).

Enfin,  $UO_2$  se dissout très bien dans la plupart des acides, comme dans l'acide nitrique ou fluorhydrique en donnant des sels d'uranyle tel que le nitrate d'uranyle. L'équation de dissolution de l'ion uranyle en sel uranyle dans l'acide nitrique est la suivante :





### IV.3. Structure électronique et diagramme des orbitales moléculaires de $\text{UO}_2^{2+}$

Une description détaillée de la répartition des électrons dans les orbitales de liaison uranium-oxygène est nécessaire pour comprendre les propriétés de coordination de l'ion uranyle. Les configurations électroniques à l'état fondamental de l'oxygène ( $Z = 8$ ) et de l'uranium ( $Z = 92$ ) s'écrivent  $(1s)^2(2s)^2(2p)^4$  et  $[\text{Rn}](5f)^3(6d)^1(7s)^2$ , où  $[\text{Rn}]$  représente la configuration électronique du radon 86. Au degré d'oxydation +VI, la configuration électronique de l'uranium ( $\text{U}^{+6}$ ) devient  $[\text{Rn}](5f)^0(6d)^0(7s)^0$ , tandis que la configuration électronique de chaque ligand oxygéné ( $\text{O}^{2-}$ ) est  $(1s)^2(2s)^2(2p)^6$ .

D'un point de vue purement ionique, les orbitales atomiques de valence  $\text{U}(5f)$  et  $\text{U}(6d)$  de  $\text{U}^{+6}$  sont vides et ne peuvent donc pas participer à la liaison chimique U-O. Cependant, les calculs de chimie quantique entrepris dans le cadre de recherches sur la théorie des orbitales moléculaires de  $\text{UO}_2^{2+}$  [110 – 115] montrent que l'orbitale atomique  $\text{U}(5f)$  contribue à la formation de l'orbitale de liaison HOMO (orbitale moléculaire occupée la plus haute en énergie) de  $\text{UO}_2^{2+}$ . Si les auteurs s'accordent pour attribuer aux orbitales atomiques 5f de l'uranium un rôle prédominant dans la formation de la liaison U-O, ils sont en revanche partagés sur la participation des orbitales atomiques 6p de l'uranium à cette liaison. La description des orbitales moléculaires de  $\text{UO}_2^{2+}$  a donc donné lieu à de nombreux débats. C'est ainsi que Meinrath [116] a publié récemment une synthèse des études réalisées dans ce domaine dont les points principaux sont reportés ci-dessous :

- il a été établi sur la description des orbitales moléculaires de valence de l'ion uranyle que l'orbitale HOMO de l'ion uranyle était de symétrie  $\sigma_u$ ,
- que l'orbitale LUMO de l'ion uranyle est de symétrie  $u_g$  ; elle est formée à partir d'une orbitale atomique  $\text{U}(5f)$  vide,
- et que même si l'ordre énergétique et le caractère des orbitales moléculaires plus stables en énergie que la HOMO varient suivant les calculs, il existe un consensus : l'orbitale atomique de cœur  $\text{U}(6p)$  se combine avec les orbitales



atomiques O(2s) et O(2p) des ligands oxygénés pour former la liaison U-O. Ce résultat, issu de la théorie, a été confirmé par spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) : le déplacement chimique du signal associé aux électrons 6p de l'uranium de plusieurs minéraux uranyles a été relié à la longueur de la liaison U-O dans ces composés et a été interprété sur la base du recouvrement U (6p)-O (2s).

#### IV.4. Données structurales des espèces uranyle aqueuses

En solution aqueuse, l'ion uranyle est hydraté. Il est entouré de cinq molécules d'eau et se présente sous la forme  $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ . Les déprotonations successives de ces molécules d'eau donnent naissance à différents produits d'hydrolyse (l'ion uranyle se comporte comme un acide faible). A ce jour, de nombreuses études ont été consacrées à la caractérisation de la structure des espèces uranyle aqueuses hydrolysées [117 – 120]. Ces travaux s'intéressent plus particulièrement à l'étude des complexes  $[(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2]^{2+}$  (I) et  $[(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5]^+$  (II). Ces espèces possèdent des environnements de coordination différents autour du cation  $\text{UO}_2^{2+}$  (Figure 1).



**Schéma 1:** Représentation des structures des espèces uranyle hydrolysées  $[(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2]^{2+}$  (I) et  $[(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5]^+$  (II).

Les paramètres structuraux communs à ces deux espèces sont :

(i) Le nombre de coordination de chaque ion uranyle est égal à 5, le nombre de ligands hydroxo coordonnés au cation  $\text{UO}_2^{2+}$  est égal à 2 et 3 pour les complexes I et II, respectivement. Le nombre de ligands  $\text{OH}^-$  défini de façon à compléter l'environnement de coordination de chaque cation, et la coordination des ligands dans le plan équatorial de la molécule.

(ii) Cependant, les complexes I et II possèdent des caractéristiques structurales qui leur sont propres. Ainsi, dans le trimère (II), les trois cations uranyle forment un triangle équilatéral, les atomes d'uranium étant séparés de 3,86 Å. Ils sont reliés entre eux par des ponts oxygène, la distance U-O entre les atomes d'uranium et les atomes



d'oxygène qui forment le pont est égale à 2,23 Å. Les atomes d'oxygène qui forment les ligands aquo sont en revanche situés à une distance moyenne de 2,40 Å de l'atome d'uranium central. Dans le dimère (I), les atomes d'uranium sont distants de 3,94 Å.

#### IV.5. Extraction de l'Uranium

En raison du rôle majeur que joue l'uranium dans le programme d'énergie atomique à l'échelle mondiale en tant que combustible nucléaire, sa séparation et sa récupération sont d'une grande importance dans les étapes de sa production. Un intérêt croissant est observé quant aux diverses méthodes de sa séparation de divers rejets provenant de différentes étapes du Cycle de Combustible Nucléaire. De nombreux travaux réalisés (Tableau 10) montrent que la technique de séparation par membrane liquide supportée continue à être d'actualité par ses performances.

**Tableau 10 :** Récapitulation des principaux travaux réalisés sur l'extraction de l'uranium (VI) MLS

Type Membrane	de	Alimentation	Epuration	Extractant/Diluant	Ref
PTFE		6M HCl	Eau distillée	Aliquat336/CHCl <sub>3</sub>	P.K.Mohaparta 2006 [121]
PTFE		4 M HNO <sub>3</sub>	0,01 M HNO <sub>3</sub>	D2HIBA/n-dedocane	S.Shailesh 2005 [122]
PTFE		6M HCl	Eau distillée	Alamine 336/Toluene	D.S.Lakshmi 2003 [123]
Celgard 2400 polypropylene		0.1-5,5 M HNO <sub>3</sub> +0.1-1,9 M NaNO <sub>3</sub>	0,01 M HNO <sub>3</sub>	TBP/kerosene	Chaudry, 1995 [124]
Celgard 2400 polypropylene		3 M HNO <sub>3</sub>	0,01 M HNO <sub>3</sub>	TBP/kerosene	Chaudry, 1994b [125]
ENKA Accurel PP flat-sheet (2E HF-PP et BE-PP)		2 M HNO <sub>3</sub>	1 M (NH <sub>4</sub> )CO <sub>3</sub>	TBP/dodecane	Shukla, 1991 [126]
Polypropylene		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , pH 2.0	HEDPA	CYANEX272/n-dodecane	Chiarizia, 1990 [127]
Celgard 2400 polypropylene		1-8 M HNO <sub>3</sub>	Carbonate d'ammonium	TBP/ Kerosene	Chaudry 1987 [128]



**Chapitre IV**

**ASPECTS THEORIQUES SUR  
L'EXTRACTION LIQUIDE - LIQUIDE**



## I. INTRODUCTION

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

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

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

La flexibilité et les possibilités de la technique ont permis d'étendre l'extraction liquide-liquide au traitement des minerais "pauvres" ou complexes (cuivre - terres rares) et les effluents solides ou liquides [129-130].

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

Actuellement fonctionnent plus de 300 unités industrielles hydrométallurgiques assurant la séparation et la purification de très nombreux métaux.



## II. PRINCIPES

L'extraction liquide-liquide est basée sur le principe de partage d'un (ou plusieurs) soluté métallique entre une phase aqueuse (solution d'alimentation) et une phase organique, généralement constituée par un extractant ou un solvant dissous dans un diluant [131, 132].

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

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

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

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

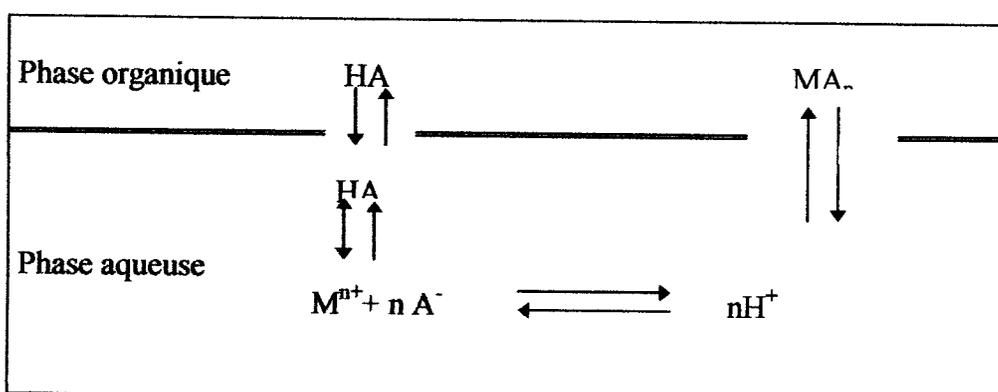


Schéma 2: Présentation d'une extraction liquide-liquide

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

La distribution peut être principalement de nature chimique ou physique, dépendante du système. Les procédés physiques sont ceux comportant l'extraction de simples molécules non chargées : tels que les halides de Ar(III), Sb(III), Ge(III), Hg(III) par des solvants organiques ( $CCl_4$ ). Excepté ce genre de système, des



réactions chimiques existent dans l'extraction des métaux et se passent entre le métal de la phase aqueuse et un ou plusieurs composés de la phase organique ou du solvant.

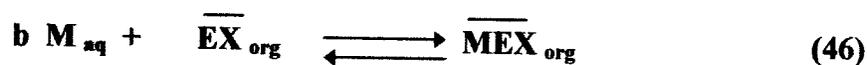
On peut considérer le procédé global en un procédé de conversion d'espèces hydrophiles en espèces hydrophobes.

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

- a) ceux qui comportent la formation de composé,
- b) ceux qui comportent l'association d'ion,
- c) ceux qui comportent la solvation de l'ion métallique.

Cette classification n'implique pas que ces systèmes sont mutuellement exclusifs. Quelques extractants peuvent appartenir à plus d'une classe dépendants des conditions expérimentales [133].

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 :

$$\mu_{i aq} = \mu_{i org} \quad (1)$$

### III. DEFINITIONS

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

#### III.1. Solvant

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



### III.2. Extractant

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

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

Les critères que doivent vérifier l'utilisation d'un bon extractant sont [129 – 134]:

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

### III.3. Diluant

Il s'agit d'un composé qui ne possède aucune affinité pour le soluté à extraire et qui a le grand avantage de former une phase organique continue non miscible avec une solution aqueuse.

On l'emploie généralement pour solubiliser les extractants, diluer les solvants et surtout pour stabiliser les propriétés physico-chimiques de la phase organique (viscosité, densité) [133 – 135].

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

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



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

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

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

#### IV. PARAMETRES D'EXTRACTION

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

##### IV.1. Coefficient de partition

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

$$P = \frac{a_{i\text{aq}}}{a_{i\text{org}}} = e^{(\Delta\mu_i / RT)} \quad (2)$$

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

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

$$a_i = \gamma \times C_i \quad (3)$$

avec :  $\gamma$  : coefficient d'activité et  $C_i$  : concentration de l'espèce i.

L'équation (2) devient :

$$P = \frac{a_{i\text{aq}}}{a_{i\text{org}}} = \frac{(\gamma_i C_i)_{\text{aq}}}{(\gamma_i C_i)_{\text{org}}} \quad (4)$$



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 :

$$P = \frac{C_{i, aq}}{C_{i, org}} \quad (5)$$

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

#### IV.2. Coefficient de distribution "E"

La mise en contact par brassage d'une phase organique (extractant + diluant) et d'une phase aqueuse contenant un soluté, permet à ce dernier de se distribuer entre les deux phases jusqu'à ce que les potentiels chimiques s'égalisent entre eux [136].

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

$$E = \frac{C_{M, aq}}{C_{M, org}} = \frac{m_i - m_f}{m_f} \times \frac{V_{aq}}{V_{org}} \quad (6)$$

$$\text{Avec : } C_M = \sum n_j C_j \quad (7)$$

Où :  $C_{M, aq}$ ,  $C_{M, org}$  : la concentration globale de l'élément métallique " M " dans les deux phases aqueuse et organique, "j" représente une des formes chimiques de M,  $C_j$  sa concentration,  $n_j$  coefficient stoechiométrique,  $m_i$  et  $m_f$  étant les masses initiale et finale du métal.

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

#### IV.3. Rendement

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

$$R = \frac{m_i - m_f}{m_i} \times 100 \quad (8)$$



soit:

$$R = \frac{C_{M.org} \times V_{org}}{C_{M.aq} \times V_{aq} + C_{M.org} \times V_{org}} \quad (9)$$

La relation entre E et R est donnée comme suit:

$$E = \frac{R}{100 \times \left( \frac{m_i}{m_f} \right) \times \frac{V_{aq}}{V_{org}}} \quad (10)$$

## V. CLASSIFICATION DES MECANISMES D'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE

Suivant la nature chimique de l'extractant et la composition de la phase aqueuse, les phénomènes d'extraction peuvent être classés en quatre catégories essentielles: l'échange d'anions, l'échange de cations, la solvation et la chélation [136, 137]. Toutefois, une cinquième catégorie existe mais elle est peu utilisée, appelée extraction par substitution [138].

### V.1. Extraction par échange d'anions

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



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



Les principaux extractants qui relèvent de ce mécanisme sont des cations ammoniums, arsoniums et phosphoniums substitués. Les plus utilisés restent les sels d'ammonium quaternaires et les amines tertiaires à longues chaînes carbonées [139].



les sites de coordination du métal [139]. Si le nombre de coordination du métal à extraire est le double de sa charge, ce dernier forme avec l'extractant un complexe très stable anhydre et organo-soluble donc très extractible.

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

## VI. PHENOMENE DE SYNERGISME

Dans l'extraction liquide - liquide d'un métal, l'utilisation de deux extractants à la fois dans la phase organique est intéressante. Elle permet parfois d'augmenter les rendements considérablement.

On pose  $E_1$  et  $E_2$  respectivement les coefficients de distribution d'un métal pour deux extractants  $Ex_1$  et  $Ex_2$ . Si dans les mêmes conditions d'extraction, le mélange des deux extractants produit une extraction de coefficient de distribution  $E_{1+2}$  différent de " $E_1+E_2$ ", on dit qu'il y a un phénomène de synergisme [140].

- **Système synergique**

Selon la classification de HEALY [141], basée sur la nature des deux extractants, on distingue 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 solvatants.



# *PARTIE EXPERIMENTALE*



**Chapitre V**

***SYNTHESE, CHARACTERISATION  
&  
EXTRACTION***



## I. INTRODUCTION

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

- La synthèse d'un tri-alkyl-phosphine oxyde : l'oxyde tri-octyl- phosphine TOPO
- La synthèse de l'acide alkylaminodiphosphonique : l'acide hexa-décy-amino-diméthyl-diphosphonique (AHDADMDP), ainsi que la caractérisation des deux organophosphorés.
- La synthèse de trialkylphosphates à différents alkyls
- L'extraction liquide-liquide des métaux : Zn(II), Fe(II), FeIII, U(VI) et Mo(II) par le TOPO et l'AHDADMDP.

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

## II. SYNTHÈSE ET PURIFICATION DES EXTRACATNTS ORGANOPHOSPHORES

### II.1. SYNTHÈSE ET PURIFICATION DE L'OXYDE TRIOCTYLPHOSPHINE

#### II.1.1. Réactifs et montages

Les réactifs utilisés pour la synthèse sont des produits MERK et FLUKA, notamment : l'oxyde de trichlorure de phosphore  $\text{POCl}_3$  (153.32g/mol), le trichlorure de phosphore  $\text{PCl}_3$  (137.32g/mol,  $T_{\text{éb}} = 76^\circ\text{C}$ ), le magnésium, le bromooctane ( $T_{\text{éb}} = 201^\circ\text{C}$ ), l'eau oxygénée ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) (30 %),  $\text{HCl}$  ( $M = 36,5$  g/mole,  $d_4^{20} = 1.16$ ,  $P = 32\%$ ),  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , catalyseurs : faujasite-Y ( $d = 8\text{Å}$ ,  $\text{Ac} = 0.71$  mmol  $\text{BuNH}_2/\text{g}$ ), ZSM-5 ( $d = 5.4$  Å,  $\text{Ac} = 1.09$  mmol  $\text{BuNH}_2/\text{g}$ ) (aluminosilicates), SAPO34 ( $d = 3.8\text{Å}$ ,  $\text{Ac} = 2.78$  mmol  $\text{BuNH}_2/\text{g}$ ) et SAPO11 ( $d = 3.9$  et  $6.3\text{Å}$ ,  $\text{Ac} = 1.29$  mmol  $\text{BuNH}_2/\text{g}$ ) (silicoaluminophosphates).

P : pureté, d : diamètre des pores ; Ac acidité de surface,  $d_4^{20}$  : densité

Dans les synthèses effectuées par voie classique et en présence de catalyseurs, le réacteur est un ballon tricol doté d'un réfrigérant et d'un thermomètre.



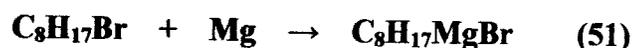
La réaction de synthèse sous irradiations micro-ondes, est réalisée dans un four domestique de marque Delonghi MW 715, doté d'un plateau tournant et fonctionnant à la fréquence de 2450 Mhz et à des puissances de 135, 270, 450, 630 et 900W.

Le réacteur utilisé dans ce type de synthèse est une enceinte cylindrique en verre de diamètre de 3cm et de longueur de 20cm, surmontée d'un réfrigérant. Le liquide utilisé pour la réfrigération est un solvant apolaire qui n'absorbe pas ou absorbe peu les irradiations micro-ondes, exemple les alcanes ; l'octane est utilisé dans le cas de notre synthèse.

La température du mélange de synthèse à la fin de l'irradiation par micro-ondes est mesurée par un thermomètre à mercure. La valeur de la température, à l'arrêt de l'irradiation est déterminée par extrapolation à l'origine de la droite donnée par les couples de points : température mesurée à partir de l'arrêt de l'irradiation en fonction du temps.

### II.1.2. Procédure de synthèse

La procédure de synthèse du TOPO passe nécessairement par la préparation du réactif de Grignard (organomagnésien) sous des conditions de synthèse sévères (les réactifs et le réacteur doivent être parfaitement anhydres). Cette étape de synthèse est effectuée dans un ballon tricol, elle consiste à additionner un volume de 3,56ml (1mol) de bromooctane dissout dans 10ml de diéthyler sur une masse de 0,5g de magnésium dans 5ml de diéthyler (rapport molaire Mg/ C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>Br =1) sous agitation, en chauffant légèrement (T ≈ 35 C°) afin d'amorcer la formation de l'organomagnésien, et cela pendant deux heures environ. La réaction de synthèse s'écrit comme suit :



En fin de cette réaction, des quantités appropriées de POCl<sub>3</sub> ou de PCl<sub>3</sub> (rapport molaire [POCl<sub>3</sub> ou PCl<sub>3</sub>] / [C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>MgBr] = 1/3 et 1/6) sont ajoutées. La synthèse à base de PCl<sub>3</sub> comprend la réaction de substitution puis une réaction d'oxydation de la phosphine formée. Ces synthèses sont réalisées sous agitation, pendant 0.5 et 6 heures et à des températures de 20 et 34°C. Pour la procédure à base de PCl<sub>3</sub> (réaction 3), la réaction d'oxydation est instantanée. Elle est effectuée par l'ajout de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> au



mélange réactionnel contenant la phosphine (réaction 4), pour un rapport molaire [phosphine]/[H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]=1, sous agitation.



Dans les réactions catalytiques du TOPO, le réactif phosphoréactif utilisé est le PCl<sub>3</sub>. Le catalyseur est introduit, juste avant l'addition de PCl<sub>3</sub> à un rapport molaire : ([PCl<sub>3</sub>]/ [C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>MgBr]=1/3) sur l'organomagnésien synthétisé comme précédemment. La masse du catalyseur est de 0,05g. Cette étape de formation de la phosphine est réalisée pendant 2h à T=25°C. L'oxydation de la phosphine formée est effectuée par l'ajout d' H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, dans un rapport molaire [phosphine]/ [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]= 1 , sous agitation et à température ambiante (T ≈ 25°C)

La procédure de synthèse sous micro-ondes, consiste à additionner d'abord le POCl<sub>3</sub> sur l'organomagnésien à un rapport molaire [POCl<sub>3</sub>]/[C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>MgBr] = 1/3, refroidit au préalable. A la fin de l'addition, le réacteur est introduit dans le four micro-ondes qui sera mis en marche après avoir pris soin de fixer la puissance (P =135 W) et le temps d'irradiation (2mn, 15s) donnant la température désirée (34-35°C).

### II.1.3. Purification

La purification du tri-n-octyl phosphine (TOPO) consiste essentiellement à le séparer des traces des mono-octyl et dioctylphosphine qui se forment au cours de l'addition du POCl<sub>3</sub> sur le C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>MgBr par substitution du chlore par le radical octyl, selon les réactions :



Elle consiste aussi à évacuer de ces produits l'eau contenant des sels formés au cours des lavages, le solvant (l'éther diéthylique) et les traces de POCl<sub>3</sub> ou de PCl<sub>3</sub>.

La phase organique séparée des eaux de lavage est soumise à une distillation dans un rotavapor à une température de 40°C afin d'évacuer l'éther, le POCl<sub>3</sub> ou PCl<sub>3</sub> non réagis.



### **II.1.3.1. Séparation du TOPO de ces impuretés : les oxydes mono et dioctylphosphine chlorure**

La séparation des oxydes mono et dioctylphosphine chlorure du TOPO est réalisée par extraction liquide-liquide. Avant d'entamer la procédure de purification du TOPO, trois paramètres d'extraction liquide-liquide sont optimisées à savoir la concentration du milieu d'extraction [HCl], le temps d'extraction (t) et le rapport molaire = extractant/métal (ce travail est effectué dans la partie II : Application du TOPO dans l'extraction de Zn, Fe...)

### **II.1.3.2. Précipitation du complexe TOPO-Fer dans la phase organique**

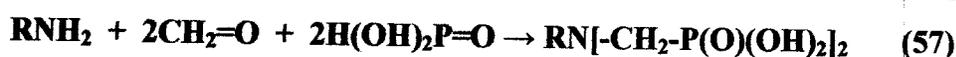
Après plusieurs essais d'extraction du ( $\text{FeCl}_3, 6 \text{H}_2\text{O}$ ) par le TOPO (Fluka) et produit brut de synthèse du TOPO, dans les conditions optimums d'extraction ( $[\text{HCl}] = 5\text{N}$ ,  $t = 35 \text{ mn}$  et  $[\text{TOPO}]/[\text{Fe}] = 10$ ), les phases organiques récupérées sont traitées avec des solutions d'ammoniaque ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) à différentes concentrations (0.1 à 7M) séparément. Les phases organiques récupérées après ce dernier traitement, sont mélangées chacune à un volume (rapport volumique = 1) de nitrate de plomb à 0,05M. Après agitation des mélanges, un précipité de couleur rouge brique apparaît à l'interface de l'échantillon traité avec la solution d'ammoniaque de faibles concentrations ( $< 0.2\text{M}$ ). Le produit récupéré par filtration est lavé à l'eau, à l'acide chlorhydrique (à faibles concentrations) et à l'hexane alternativement. La phase organique contenant le produit désiré dans l'hexane est séchée par distillation. Le produit obtenu en fin de traitement est analysé par CPG.

## **II.2. SYNTHÈSE ET PURIFICATION DE L'ACIDE HEXADECYL AMINODIMÉTHYLENEDIPHOSPHONIQUE :**

### **II.2.1. Introduction**

L'acide hexadécylaminodiméthylènediphosphonique est un agent extractant par chélation de divers métaux. Parmi les réactions de cet acide diphosphonique, on cite les réactions de type Mannich qui sont appliquées par Moedritzer et Irani à la synthèse des acides alkylaminodiméthylènediphosphoniques. Cette méthode est basée sur la réaction d'une amine primaire avec le formaldéhyde et l'acide phosphoreux selon la réaction 57 :





### II.2.2. Réactifs et montage :

Les réactifs utilisés pour la synthèse sont : le 1-hexadécylamine Alfa, 90%,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{NH}_2$ ,  $M = 241,46 \text{ g/mole}$ ,  $T_f = 43-45^\circ\text{C}$  ; l'acide phosphoreux BDH, 97.5%,  $\text{H}_3\text{PO}_3$ ,  $M = 82 \text{ g/mole}$  ; le formaldéhyde Panreak pour analyse, 37-38% massique dans le méthanol:  $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $M = 30.03\text{g/mole}$ ,  $d_4^{20} = 1.08$  et l'acide chlorhydrique Prolabo, 37%,  $\text{HCl}$ ,  $M = 36,5 \text{ g/mole}$ ,  $d_4^{20} = 1,179-1,188$ .

La synthèse est effectuée dans un ballon tricol doté d'un réfrigérant, d'un thermomètre est d'une ampoule à brome. Le chauffage est assuré par un bain d'huile thermostaté dans lequel le ballon tricol est plongé.

### II.2.3. Procédure de synthèse :

Dans le ballon tricol, on chauffe sous agitation jusqu'à fusion le 1-hexadécylamine (16,7g, 0,069mole) à une température de  $50-65^\circ\text{C}$ . On ajoute sur l'amine, lentement (1h), en petites quantités et sous agitation, un mélange d'acide phosphoreux (14ml, 0,14mole), d'eau (14ml) et d'acide chlorhydrique concentré (14ml). Dès les premières gouttes additionnées, le mélange réactionnel devient une pâte solide dense qui ne devient fluide qu'en le chauffant à une température de  $110-120^\circ\text{C}$ . Au mélange obtenu, on rajoute à reflux très lentement (1h50mn) et sous agitation, le formaldéhyde (22,4 ml, 0,28 mole) à environ  $110-120^\circ\text{C}$ . Le mélange réactionnel obtenu après l'addition de tous les réactifs, présente l'aspect d'une neige blanchâtre, il est maintenu encore à reflux ( $T=110-120^\circ\text{C}$ ) pendant deux heures. A ce dernier mélange, constitué d'une phase solide blanche et d'une phase liquide, est additionné 500ml d'acide  $\text{HCl}$  concentré sous agitation pendant 1h à  $80^\circ\text{C}$ . Les deux phases sont séparées par filtration. La phase liquide ne contient pas le produit car elle s'évapore totalement à une température de  $100-160^\circ\text{C}$ .

La phase solide est lavée par la suite à l'eau et à l'acétone (500ml) sous agitation à la température ambiante. Il est ensuite séché dans l'étuve à la température de  $50-80^\circ\text{C}$ . Le produit obtenu après séchage est une poudre blanche caractérisée par la suite, par différentes techniques d'analyse. Le rendement est de 73%.



### II.3. SYNTHÈSE DES TRIALKYLPHOSPHATES A DIFFERENTS ALKYL:

Les procédés de synthèse des trialkylphosphates sont multiples, notre choix est porté sur la procédure à base de  $\text{POCl}_3$  [142 - 145].

#### II.3.1. Réactifs et montage

Les réactifs utilisés dans la synthèse sont : l'oxyde de trichlorure de phosphore  $\text{POCl}_3$  ( $T_{\text{éb}}= 105,55^\circ\text{C}$ ,  $M= 153,33\text{g/mole}$ ), 3-méthyl-1-butanol (98%,  $d_4^{20}=0,81$ ,  $M=88,15\text{g/mole}$ ,  $T_{\text{éb}}= 131,1^\circ\text{C}$ ), 2-éthylhexanol (98%,  $d_4^{20}=0,833$ ,  $M=130,23\text{g/mole}$ ,  $T_{\text{éb}}= 182-185^\circ\text{C}$ ), octanol ( $d_4^{20}=0,82$ ,  $M= 130,23\text{g/mole}$ ,  $T_{\text{éb}}= 195,1^\circ\text{C}$ ), décanol (98%,  $d_4^{20}=0,83$ ,  $M=158,29\text{g/mole}$ ,  $T_{\text{éb}}= 228-232^\circ\text{C}$ ), tridécanol ( $M= 200,37\text{g/mole}$ ), 4-(1,1',3,3')-tétraméthyl butylphénol (90%,  $M=206,33$  g/mole), pyridine ( $T_{\text{éb}}=115,2^\circ\text{C}$ ,  $M= 76,1\text{g/mole}$ ) fournis par Merk.

Les réactions de synthèse sous micro-onde sont réalisées dans les mêmes fours et réacteurs utilisés dans la synthèse du TOPO.

La procédure utilisée dans la détermination des températures à la fin de chaque réaction est aussi la même que dans le cas de la synthèse du TOPO.

Dans les conditions classiques, le réacteur utilisé est un ballon tricol, doté d'un réfrigérant et d'un thermomètre, placé dans un bain thermostaté.

Plusieurs réactions de synthèse ont été effectuées dans différentes conditions opératoires, notamment :

- en présence et en absence de pyridine
- dans les conditions classiques de chauffage et sous irradiations micro-onde.
- En utilisant différents alcools ayant :
  - \* des chaînes hydrocarbonées longues et ramifiées (3-méthyl-1-butanol, 2-éthyl-hexanol)
  - \* des chaînes hydrocarbonées linéaires (n-octanol, n-décanol et n-tridécanol)
  - \* des chaînes hydrocarbonées comportant des cycles aromatiques (4(1,1',3,3'-tétra-méthylbutyl) phénol)

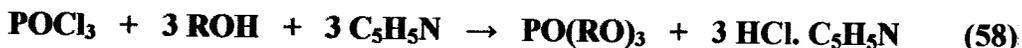
#### II.3.2. Procédure de synthèse

Des quantités adéquates d'alcool R-OH (ou R est varié) dans l'heptane, sont placées dans un réacteur agité et thermostaté. Le mélange ainsi préparé est refroidi à



une faible température avoisinant 0°C. Une masse désirée de POCl<sub>3</sub> dans l'heptane, correspondant au rapport molaire ROH/ POCl<sub>3</sub> = 3, est ajoutée goutte à goutte, à une vitesse telle que la température du mélange réactionnel n'excède pas 10°C. Après cette addition, le mélange est porté à une température de 80 °C, pendant 2h.

Dans le cas de synthèse en présence de pyridine, le gaz chlorhydrique est fixé à l'aide de la pyridine, selon la réaction :



Le chlorhydrate de pyridine est éliminé par lavage à l'eau.

En l'absence de pyridine, ce gaz est évacué du milieu réactionnel grâce à un courant de gaz inerte (argon). Ce gaz est absorbé à contre courant dans une colonne d'eau, ce qui permet de doser l'acidité du milieu.

La procédure de synthèse sous irradiation micro-onde consiste à additionner, à environ 0°C et sous agitation, une masse (1mole) de POCl<sub>3</sub> dans l'heptane, sur 3 moles d'alcool (ROH à différents R) dans l'heptane. La pyridine est ajoutée après l'addition du POCl<sub>3</sub>, dans le cas de la synthèse en présence de pyridine. D'autres réactions sont réalisées en absence de pyridine.

A la fin de l'addition, le réacteur est introduit dans le four micro-onde. La puissance et le temps d'irradiation sont fixés de telle façon à donner une température avoisinant 80°C pour toutes les synthèses effectuées.

### III. CARACTERISATION

Les produits synthétisés sont caractérisés par plusieurs techniques d'analyse spectrales notamment :

#### III.1. Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (rmn):

L'analyse par spectrométrie RMN de l'AHDADMDP et des alkylphosphates a été réalisée dans un spectromètre Bruker AC 250 multi-nucléaires en mode transformée de Fourier, aux fréquences : 250, 101.26 et 62.9 MHz respectivement pour les noyaux du <sup>1</sup>H, <sup>31</sup>P et <sup>13</sup>C, à l'ENSICAEN-France.

En spectrométrie RMN du <sup>1</sup>H, <sup>31</sup>P, le solvant utilisé est le CO<sub>3</sub>Na<sub>2</sub> dilué dans le D<sub>2</sub>O et en RMN du <sup>13</sup>C, le solvant utilisé est le D<sub>2</sub>O contenant CO<sub>3</sub>K<sub>2</sub>. Les analyses de



spectrométrie RMN du  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$  ont été réalisées avec découplage large bande du proton.

### **III.2. Spectrophotométrie infra-rouge :**

L'analyse du TOPO, de l'AHDADMDP et des trialkylphosphates, par spectrophotométrie infra-rouge est effectuée dans un appareil de type Perkin-Elmer 16 PC à l'ENSICAEN-France.

### **III.3. Spectrophotométrie UV-Visible :**

L'uranium a été analysé par UV-Visible sur un appareil de type Perkin Elmer Lamda800, au sein du laboratoire de catalyse et synthèse en chimie organique – Tlemcen.

### **III.4. Chromatographie en phase gazeuse :**

L'analyse par CPG du TOPO et des trialkylphosphates est réalisée dans un appareil de type Perkin-Elmer G.C 9000, muni d'un détecteur à ionisation de flamme (FID) et d'une colonne capillaire apolaire de type PE-1 100% méthysilicone, dont la longueur est de 25m et le diamètre est de 320 $\mu\text{m}$  (épaisseur du film de la phase stationnaire est égale à 0.5 $\mu\text{m}$ ). Les températures d'injection, du détecteur et de la colonne sont fixées respectivement à 250, 300 et 250 °C. Le débit du gaz vecteur (azote est fixé à 50ml/mn. La deuxième colonne utilisée est de type SE30. Le produit analysé est dilué dans l'hexane.

### **III.5. pH-métrie :**

Le dosage pH-métrique de l'AHDADMDP est effectué par un pH-mètre de type Tacussel, muni d'une électrode au calomel. L'échantillon d'abord dilué dans une solution eau-acétone (rapport volumique acétone/eau =4), puis titré par une solution de NaOH de concentration égale à 0,01N.

### **III.6. Point de fusion :**

Les températures de fusion du TOPO et de l'AHDADMDP sont déterminées à l'aide d'un appareil de marque Heirbank system Kofler, type WME.



### III.7. Microanalyse :

La microanalyse de l'échantillon de l'AHDADMDP synthétisé et purifié est réalisée sur un analyseur carbone - soufre de marque CS200. L'analyse est effectuée en utilisant l'acide palonique comme référence.

### III.8. Spectroscopie d'absorption Atomique (analyse du fer et du zinc) :

Les analyses ont été effectuées par Absorption atomique sur un appareil de marque Parkin Elmer AAnalyst 300, au laboratoire de catalyse et synthèse en chimie organique de l'Université de Tlemcen.

## IV. EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE

Plusieurs testes d'extraction de métaux tel que le fer, le zinc, le molybdène et l'uranium, ont été effectués, en utilisant le TOPO et l'AHDADMDP comme extractant seul ou en synergie.

### IV.1. EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE DU FER

#### IV.1.1. Réactifs utilisés:

Les réactifs utilisés dans l'opération d'extraction sont : le chlorure de fer hexahydraté  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $M=270.3\text{g/mol}$  et  $P=99.5\%$ ) (Panreac); nitrate de fer nanohydraté  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  ( $M=403.88\text{g/mol}$  et  $P=99.5\%$ ) (Merk); sulfate de fer hexahydraté  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $M=507.90\text{g/mol}$ ;  $P=99.7\%$ ) (Merk), sulfate ferreux  $\text{FeSO}_4$  ( $M=151.91\text{g/mol}$ ;  $P=99.8\%$ ) (GmbH); l'acide chlorhydrique  $\text{HCl}$  ( $d_4^{20}=1.16$ ,  $P=32\%$ ) (Riedel-deHaen), cyclohexane ( $d=1.16$ ,  $T(\text{éb})=79-81^\circ\text{C}$ ).

Les phases aqueuses avant et après extraction sont analysées par spectrophotométrie d'absorption atomique dans un appareil de type Perkin Elmer.

#### IV.1.2. Extraction du fer par le TOPO :

Les expériences sont effectuées comme suit : une première série concerne l'effet du temps de contact sur l'extraction du fer par le TOPO; à cet effet, le temps est varié de 5 à 60mn, le rapport volumique des phases et la concentration de l'acide chlorhydrique sont fixés respectivement à 1 et 6mol/l. Une seconde série concerne l'effet de la concentration du fer sur l'extraction ; des essais d'extraction du fer par le TOPO ont été effectués en faisant varier le rapport des concentrations  $[\text{FeCl}_3]/[\text{TOPO}]$  de 0.5 à 7, la concentration du TOPO est prise égale à  $10^{-2}\text{M}$ . Le complexe



formé de couleur jaune est dosé par spectrométrie UV/visible, la longueur d'onde est fixée à 365nm. Le rapport volumique des phases, le temps de contact et la concentration de l'acide chlorhydrique sont fixés respectivement à 1, 35mn et 6M.

La troisième série d'expériences se rapporte à l'influence du rapport volumique des phases aqueuse et organique v/V (ml/ml) ; il est varié de 1/4 à 5/1, le temps de contact et la concentration de l'acide chlorhydrique sont fixés respectivement à 35 mn et 6 mol/l. Une dernière série concerne l'influence de la concentration de l'acide chlorhydrique et ainsi que l'effet des anions liés au fer et de son degré d'oxydation. A ce propos, différents sel ferriques et ferreux sont testés à savoir :  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{FeSO}_4$ , la concentration de l'acide est variée de 2 à 6 mol/l, le temps de contact et le rapport volumique des phases sont fixés respectivement à 35 mn et 4.

Les phases aqueuses préparées à partir des sels ferriques à  $10^{-3}\text{M}$  dans l'acide chlorhydrique sont misent en contact avec la phase organique constituée de TOPO à  $10^{-2}\text{M}$  dans le cyclohexane. L'extraction est effectuée sous agitation.

#### **IV.1.3. Extraction du fer par l'AHDADMDP :**

Des solutions organiques de l'AHDADMDP sont préparées à différentes concentrations de 0,002 à 0,01mol/l, dans le cyclohexane. Ces phases ainsi préparées sont mises en contact, sous agitation pendant 35mn, avec des phases aqueuses, préparées par dilution du  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  à  $10^{-3}\text{M}$  dans l'acide chlorhydrique à 6N.

#### **IV.1.4. Extraction du fer par le mélange (TOPO – AHDADMDP) :**

Des solutions de Fe(III) et Fe(II) de concentration  $10^{-3}\text{M}$  sont préparées par dissolution du  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{FeSO}_4$  dans l'acide chlorhydrique à différentes concentrations (2-6M). L'extraction est effectuée par le mélange TOPO et AHDADMDP à des concentrations de  $10^{-2}\text{M}$  et  $5 \cdot 10^{-3}\text{M}$ , respectivement, dans le cyclohexane.

#### **IV.1.5. Extraction du fer en présence du zinc par le mélange (TOPO – AHDADMDP) :**

Une solution de Fe(III) et Zn(II) à la concentration de  $10^{-3}\text{M}$  (pour les deux métaux) est préparée par dissolution du  $\text{ZnCl}_2$  et  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  dans l'acide chlorhydrique à différentes concentrations (2 à 6M). L'extraction est effectuée par le



mélange TOPO - AHDADMDP à des concentrations de  $10^{-2}M$  et  $5.10^{-3}M$  respectivement, dans le cyclohexane. Dans cette expérience, l'élément dosé est le fer.

## IV.2. EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE DU ZINC

### IV.2.1. Réactifs utilisés :

Les produits utilisés lors de cette expérience sont : Chlorure de zinc :  $ZnCl_2$  ( $M=136.28g/mol$ ,  $P>97\%$ ), Fluorure de zinc :  $ZnF_2$  ( $M=103.38$ ,  $P>97\%$ ), iodure de zinc :  $ZnI_2$  ( $M=319.18$ ,  $P>97\%$ ), bromure de zinc :  $ZnBr_2$  ( $M=225.19$ ,  $P>98\%$ ) (tous ces sels sont des produits Fluka). Le TOPO et l'AHDADMDP sont des produits de synthèse.

### IV.2.2. Extraction du zinc par le TOPO :

En premier lieu, une cinétique d'extraction a été effectuée ; dans ce cas, le  $ZnCl_2$  est extrait par le TOPO en faisant varier le temps de contact de 5 à 60mn, le rapport volumique des phases aqueuse et organique et la concentration de l'acide chlorhydrique sont fixés respectivement à 1 et 6M. En second lieu, les expériences concernent l'effet du rapport volumique des phases aqueuse et organique [ $R = v/V$  (ml/ml)]. A ce propos, R est varié de 1/2 à 6/1, le temps de contact et la concentration sont fixés respectivement à 20mn et 6mol/l. La troisième série porte sur l'étude de l'effet de l'acide chlorhydrique et du rapport molaire  $[TOPO]/[ZnCl_2]$  qui sont testés ; à cet effet, deux concentrations de  $ZnCl_2$  sont choisies :  $10^{-2}$  et  $10^{-3}$  mol/l, la concentration de l'acide est variée de 2 à 10mol/l, le temps de contact et le rapport volumique sont fixés respectivement à 30mn et 3. Le dernier test concerne l'effet des anions liés au zinc, sur l'extraction ; dans ce cas, différents sels sont utilisés à savoir :  $ZnCl_2$ ,  $ZnF_2$ ,  $ZnI_2$  et  $ZnBr_2$ , la concentration de l'acide est variée de 2 à 6 mol/l, le temps de contact et le rapport volumique des phases sont fixés à 25mn et 3 respectivement.

Les phases aqueuses et organiques constituées respectivement de sels de zinc à  $10^{-3}M$  dans l'acide chlorhydrique et de TOPO à  $10^{-2}M$  dans le cyclohexane sont misent en contact. L'extraction est faite sous agitation.

### IV.2.3. Extraction du zinc par l'AHDADMDP :

Des tests d'extraction du  $ZnCl_2$  ( $10^{-3}M$ ) par le TOPO et par l'AHDADMDP sont effectués en faisant varier le rapport molaire extractant / métal de 2 à 10. La concentration de l'acide chlorhydrique est de 5N et le temps d'agitation est de 35mn.



#### IV.2.4. Extraction du zinc par le mélange TOPO- AHDADMDP :

Les tests d'extraction sont réalisés en utilisant le mélange TOPO-AHDADMDP comme extractant. Ce dernier est préparé par dissolution de TOPO et de AHDADMDP à des concentrations de  $10^{-2}$ M et  $5 \cdot 10^{-3}$ M respectivement, dans le cyclohexane. Les phases aqueuses sont préparées à partir des sels  $ZnCl_2$  ( $10^{-3}$ M) et  $ZnF_2$  ( $10^{-3}$ M), dissout séparément dans l'acide chlorhydrique à différentes concentrations (2 à 6N).

#### IV.2.5. Extraction du zinc en présence du fer par le mélange TOPO-AHDADMDP :

L'extraction du Zinc par le mélange TOPO-AHDADMDP ( $10^{-2}$ - $5 \cdot 10^{-3}$ M) dans le cyclohexane est effectuée à partir d'une solution préparée par la dissolution des sels :  $ZnCl_2$  et  $FeCl_3$  à  $10^{-3}$ M chacun, dans l'acide chlorhydrique à différentes concentrations (2 à 6M). L'élément dosé est le Zinc.

### IV.3. EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE DU MOLYBDENE

#### IV.3.1. Réactifs utilisés

Les réactifs utilisés sont : le molybdate de sodium monohydraté :  $Na_2MoO_4 \cdot H_2O$  (M= 223.92g/mol., P>97%), PAR (indicateur : pyridyl-2-azo)-4-résorcinol), nitrate de plomb ( $Pb(NO_3)_2$ ) ( M= P>98%), Nitrate de plomb 0.05mol/l : Dissoudre 4.14g de nitrate de plomb(II) pour analyse dans 50ml d'eau distillée. Le facteur de la solution est déterminé par titrage avec EDTA à 0.05mol/l en utilisant la solution de PAR (comme indicateur spécial, pH : 4 - 7.0. Après extraction, l'analyse de la phase aqueuse est effectuée par dosage volumétrique [146].

#### IV.3.2. Procédure d'extraction :

Une cinétique d'extraction est effectuée où la concentration en acide et le rapport molaire sont fixés à 5N et 1. Une série d'expériences concernant l'effet du rapport volumique des phases sur l'extraction du molybdène par le TOPO est effectuée ; à cet effet, une solution aqueuse préparée par dissolution de  $Na_2MoO_4 \cdot H_2O$  à  $10^{-3}$ M dans l'acide chlorhydrique et mise en contact avec une solution organique de TOPO ( $10^{-2}$ M) dans le cyclohexane à différents volumes. L'extraction est effectuée sous agitation, le temps de contact et la concentration de l'acide sont fixés respectivement à 35mn et 6mol/l. Une dernière série d'expériences concerne



l'influence de la concentration de l'acide chlorhydrique ; à ce propos, la concentration de l'acide est variée de 0.5 à 9 mol/l, le rapport volumique est de 1 et le temps de contact est fixé à 20mn.

#### IV.3.3. Dosage volumétrique :

##### a) Dosage de la solution de molybdate

Une solution de 5ml de molybdate ( $10^{-2}$ M) dans 50ml d'eau distillée (pH  $\approx$ 6) est portée à ébullition. On ajoute 3 à 5 gouttes d'indicateur (pyridyl-2-azo)-4-résorcinol (PAR). Le mélange de couleur jaune est titré avec une solution de nitrate de Plomb (0.05M) en agitant énergiquement jusqu'au virage vers une couleur rouge.

1ml de nitrate de plomb 0.05mol/l dose 4.797mgde Mo et 7.997mg de  $\text{MoO}_4^{2-}$ .

#### IV.4. EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE DE L'URANIUM

##### IV.4.1. Réactifs utilisés

Les réactifs utilisés sont : le nitrate d'uranyl hexahydraté :  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (M= 502,13g/mol, P $\approx$ 97%), Acide chlorhydrique : HCl (36.46g/mol, P=36%, d= 1.18), Chlorure de sodium : NaCl (58.44g/mol), nitrate de sodium :  $\text{KNO}_3$  (101.09g/mol), sulfate de sodium :  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$  (322,19g/mol), Acétate de sodium :  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (105.99g/mol), Acide nitrique :  $\text{HNO}_3$  (M= 63.01g/mol, P= 60%, d= 1.38), Acide sulfurique  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (M= 98.08g/mol, P= 95-97%, d= 1.83) fourni par Chiminova Internacional.S.A, Acide phosphorique  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (M= 98g/mol, P= 85%, d= 1.71). Le TOPO et l'AHDADMDP sont des produits de synthèse. Après extraction, la phase aqueuse est complexée par une solution d'Arsenazo et est analysée par spectrophotométrie UV-Visible dans un appareil de type Perkin Elmer Lambda800, fonctionnant entre 200 et 900 nm.

##### IV.2.2. Extraction de l'uranium par l'AHDADMDP :

En premier lieu, une cinétique d'extraction a été effectuée ; dans ce cas, l'uranium  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  est extrait par l'AHDADMDP en faisant varier le temps de contact de 5 à 30mn, le rapport volumique des phases aqueuse et organique est fixé à 1 et la concentration de l'acide chlorhydrique est variée de pH=6.5 (milieu neutre) jusqu'à une concentration en acide de 6M. L'effet de la nature de l'acide est effectuée ; pour cela, différents acides sont testés dans l'extraction de l'uranium par l'AHDADMDP à savoir : HCl,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  et  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . La concentration en acide est



fixée à 6M, le temps est varié de 5 à 30mn, le rapport volumique des phases est fixé à 1. L'effet de l'ajout de sel (modification de la force ionique) a été effectué aussi, à ce propos, différents sels sont ajoutés séparément dans le milieu à savoir, NaCl, KNO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.10 H<sub>2</sub>O et Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. La concentration du sel ajouté est prise égale à 1M, le milieu d'extraction choisi est le HCl à 6M, le temps est varié de 5 à 30mn et le rapport volumique des phases aqueuse sur organique est égal à 1. Par la suite des extractions ont été effectuées en faisant varier la concentration de NaCl. La concentration de l'extractant dans le cyclohexane est fixée à 10<sup>-3</sup> M et celle de l'uranium à 10<sup>-4</sup>M pour toute les expériences.

D'autre types d'expériences sont effectuées en faisant varier la concentration de l'AHDADMDP de 10<sup>-3</sup>, 3.10<sup>-3</sup> et 5.10<sup>-3</sup> M. La concentration de l'uranium est fixée à 10<sup>-4</sup> M et celle de l'acide chlorhydrique (milieu d'extraction) est fixée à 6M, le rapport volumique des phases est pris égal à 1.

#### IV.2.3. Extraction de l'uranium par le TOPO :

Un test d'extraction de l'uranium par le TOPO est effectué en faisant varier le temps d'extraction de 5 à 30mn, le rapport volumique des phases est fixé à 1. La concentration de l'uranium est prise égale à 10<sup>-4</sup>M dans l'acide chlorhydrique à 6M. La phase organique se compose de TOPO à 10<sup>-3</sup>M dans le cyclohexane.

#### IV.2.4. Extraction de l'uranium par le mélange TOPO- AHDADMDP :

Les tests d'extraction sont réalisés en utilisant le mélange TOPO-AHDADMDP comme extractant. Ce dernier est préparé par dissolution de TOPO et de L'AHDADMDP dans le cyclohexane à des rapports molaires AHDADMDP /TOPO de 0 : 1, 1 : 0, 1 : 1, 2 : 1, 4 : 1, 8 : 1. Les phases aqueuses sont préparées à partir du sel UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 6H<sub>2</sub>O dissout dans l'acide chlorhydrique à 6M.

- **Méthode d'analyse**

La quantification de l'Uranium (VI) présent dans les échantillons à analyser a été faite par spectrophotométrie UV- Visible en utilisant l'ArsenazoIII comme agent complexant.

Une solution de 50 ml d'ArsenazoIII à 10<sup>-4</sup>M a été préalablement préparée, 0,5ml de cette solution a été ajoutée à 0,5ml de chaque prélèvement des solutions d'uranium à analyser suivie d'une dilution jusqu'à un volume total de 5 ml à pH = 2,3 après ajout de la solution tampon. Enfin les échantillons sont analysés par UV visible.



# RESULTATS ET DISCUSSION



**Chapitre VI**

**SYNTHESE ET CARACTERISATION DES  
EXTRACTANTS ORGANOPHOSPHORES**



**I. Synthèse, purification et caractérisation du TOPO****I.1. Etude de la réaction de synthèse du TOPO**

Dans tout procédé de synthèse, il existe une influence des conditions opératoires sur les rendements. Dans le cas de la synthèse par voie classique du TOPO, des essais de simulation des effets des paramètres opératoires sont effectués. A cet effet, différentes expériences selon la méthode du plan factoriel  $2^n$  sont programmées. Ainsi, pour mettre en évidence les effets de trois paramètres : température (T), temps (t) et rapport molaire des réactifs de départ ( $R = C_8H_{17}MgBr /$  Réactif phosphoractif), il s'agissait d'effectuer  $2^3$  expériences en se basant sur toutes les combinaisons possibles des valeurs minimales et maximales des paramètres considérés dans leurs domaines respectifs de variation. A l'issue de chaque expérience, le mélange réactionnel est analysé par chromatographie en phase gazeuse. Les résultats donnant les rendements ( $\eta$ ) de synthèse des deux procédés étudiés (à base de  $POCl_3$  et à base de  $PCl_3$ ), sont donnés au tableau 11 et 12.

**Tableau .11. Rendements en TOPO obtenus par le procédé à base de  $POCl_3$** 

T (°C)	t (mn)	R (mol/mol)	$\eta$ (%)
20	30	3	28.14
34	30	3	32.98
20	360	3	10.14
34	360	3	23.18
20	30	6	23.99
34	30	6	66.05
20	360	6	05.6
34	360	6	48.67

D'après le tableau 1, on constate que pour une température maximale de  $34^\circ C$  et un temps minimum de réaction de 30mn, il suffit d'augmenter la quantité de  $C_8H_{17}MgBr$  de 3 à 6 moles pour que le rendement augmente considérablement de 32.98 à 66.05%. Mais pour une température minimale de  $20^\circ C$  et un même temps (30mn), l'excès de  $C_8H_{17}MgBr$  diminue le rendement de 28.14 à 23.99%. Si toute fois le temps de réaction est prolongé de 30 à 360 mn, une diminution du rendement est constatée, dans le cas des faibles températures. A la température de  $34^\circ C$ , une augmentation du rendement est constatée (de 23.18 à 48.67%) pour un excès d'organomagnésien.



Les rendements donnés par les synthèses effectuées à la température de reflux du solvant ( $T = 34^{\circ}\text{C}$ ) sont nettement meilleurs, comparés à ceux donnés par les réactions à basses températures ( $20^{\circ}\text{C}$ ), surtout dans le cas de l'excès d'organomagnésien ( $R=6$ ).

**Tableau.12. Rendements en TOPO obtenus par le procédé à base de  $\text{PCl}_3$**

T ( $^{\circ}\text{C}$ )	t (mn)	R (mol/mol)	$\eta$ (%)
20	30	3	48.08
34	30	3	41.55
20	360	3	40.76
34	360	3	41.12
20	30	6	68.48
34	30	6	63.63
20	360	6	56.99
34	360	6	41.34

On constate sur le tableau, que pour une même température de  $20^{\circ}\text{C}$  et un temps de 30mn, l'augmentation du nombre de moles de  $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{MgBr}$  de 3 à 6 moles, accroît le rendement de 48.08 à 68.48%. Néanmoins, une prolongation du temps de réaction (30 à 360mn) diminue le rendement même avec un excès d'organomagnésien (56.99%), cela est peut être dû aux réactions de dégradation de la phosphine. Les plus probables sont celles de l'acidolyse :



Et celle de l'halogénure d'alkyl  $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{Br}$  sur la phosphine (alkylation) :



Généralement pour ce procédé, les rendements donnés pour les synthèses à basses températures sont meilleurs que ceux donnés par la température de reflux du solvant. Cependant, les rendements ont tendance à se stabiliser, lorsque les réactions sont effectuées à un rapport stoechiométrique des réactifs  $R=3$  et à des temps de réaction prolongés ( $t=360\text{mn}$ ).

D'une façon globale, le procédé à base de  $\text{PCl}_3$  donne des rendements meilleurs, comparés à ceux donnés par le procédé à base de  $\text{POCl}_3$ .



On constate d'après ce qui est présenté dans les deux tableaux, que les températures élevées favorisent la formation du TOPO dans le cas du procédé à base de POCl<sub>3</sub>, contrairement à la procédure au PCl<sub>3</sub>. On remarque aussi qu'une prolongation du temps de réaction de 30 à 360mn est défavorable au premier procédé, cela est probablement dû à la dégradation du produit synthétisé dans son mélange réactionnel ou à celle de l'organomagnésien qui peut se transformer en sel de magnésium :



En général, l'excès d'organomagnésien est favorable pour les deux procédés. Pour la procédure à base de POCl<sub>3</sub>, le rendement peut atteindre des valeurs allant jusqu'à 66%, une simple variation des paramètres diminue considérablement le rendement (5.6%). Dans le cas du procédé au PCl<sub>3</sub>, le rendement le plus élevé est de 68.48%, néanmoins, la variation des paramètres influe peu sur les rendements (le plus bas rendement est de 40.76%) contrairement au premier procédé.

Les effets du rapport molaire, de la température et du temps de réaction peuvent être estimés, en exprimant le rendement par la relation :

$$\eta = A_0 + A_1X_1 + A_2X_2 + A_3X_3 + A_{12}X_1X_2 + A_{13}X_1X_3 + A_{23}X_2X_3 + A_{123}X_1X_2X_3$$

Cette expression est déterminée par la méthode de la régression linéaire dite « des moindres carrés » à partir des résultats expérimentaux des tableaux 1 et 2. X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub> et X<sub>3</sub> sont des variables codées, calculées à partir des variables réelles par les équations :

$$X_1 = \frac{T - (T_M + T_m)/2}{(T_M - T_m)/2} ; \quad X_2 = \frac{t - (t_M + t_m)/2}{(t_M - t_m)/2} ; \quad X_3 = \frac{R - (R_M + R_m)/2}{(R_M - R_m)/2} \quad (12)$$

Les indices m et M, désignent respectivement les valeurs minimales et maximales des paramètres T, t et R dans le domaine étudié [147].

Dans ce domaine de conditions opératoires, les valeurs des variables codées X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub> et X<sub>3</sub> varient entre -1 et +1. Les expressions de X<sub>1</sub>(T), X<sub>2</sub>(t) et X<sub>3</sub>(R) et η(X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub>, X<sub>3</sub>) pour chaque mélange réactionnel des deux procédés de synthèse sont données



dans le tableau 13. Les coefficients  $A_1$ ,  $A_2$  et  $A_3$  représentent, respectivement l'importance et la nature de l'effet exercé.

Un coefficient de signe positif indique que l'augmentation du paramètre correspondant engendre celle de la fonction étudiée (rendement) et inversement dans le cas du signe négatif. Les coefficients  $A_{12}$ ,  $A_{13}$ ,  $A_{23}$  et  $A_{123}$  sont des termes d'interactions qui montrent l'influence combinée de deux ou plusieurs paramètres ( $T$ ,  $t$  et  $R$ ).

**Tableau.13. Expressions des rendements du TOPO de synthèse par les deux procédés**

Procédé :	Expressions de $X_1(T)$ , $X_2(t)$ et $X_3(R)$ et $\eta(X_1, X_2, X_3)$
$\text{POCl}_3$	$X_1 = (T - 32)/7$ ; $X_2 = (t - 195)/165$ ; $X_3 = (R - 4.5)/1.5$ $\eta = 31.12 + 14.09X_1 - 9.16X_2 + 7.45X_3 - 0.13X_1X_2 + 9.69X_1X_3 - 2.28X_2X_3 - 2.11X_1X_2X_3$
$\text{PCl}_3$	$X_1 = (T - 32)/7$ ; $X_2 = (t - 195)/165$ ; $X_3 = (R - 4.5)/1.5$ $\eta = 50.24 - 3.33X_1 - 5.19X_2 + 7.37X_3 - 0.49X_1X_2 - 1.79X_1X_3 - 3.25X_2X_3 - 2.21X_1X_2X_3$

L'expression du rendement, dans le cas du procédé à base de  $\text{POCl}_3$ , montre que le paramètre le plus influent est la température et à moindre importance, le rapport molaire (voir coefficients de  $X_1(T)$  et de  $X_3(R)$ ) dont l'accroissement engendre celle du rendement. Le coefficient  $X_2(t)$  est négatif ; cela révèle la diminution du rendement à des temps de réaction prolongés. L'effet des paramètres combinés  $T$  et  $R$  est assez important par rapport au reste des effets d'interactions qui sont négatifs.

Dans le cas du procédé au  $\text{PCl}_3$ , le paramètre le plus influent est le rapport molaire  $R$ . Les effets des autres paramètres,  $T$  et  $t$  ainsi que les effets combinés de tous les paramètres sont négatifs.

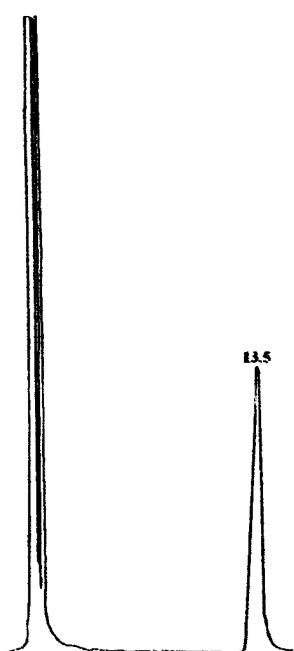
Cette étude de simulation des paramètres montre bien qu'il y a une grande influence des conditions de synthèse sur le rendement. A cet effet, une synthèse du TOPO sous micro-ondes est effectuée dans des conditions bien déterminées. Le phosphoréactif est le  $\text{POCl}_3$  et la température de réaction choisie d'après les résultats précédents est fixée à  $34^\circ\text{C}$ , cette dernière est donnée pour une puissance d'irradiation de 135W et un temps de 3mn, 15s ; le rapport molaire est de 3mol/mol. Le rendement obtenu pour ces conditions de synthèse est de 25 %.



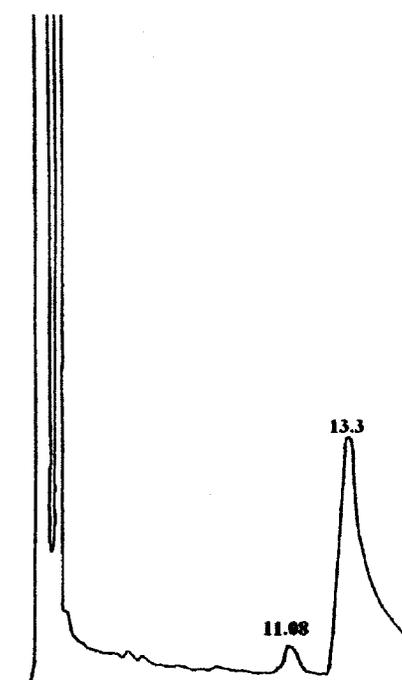
Dans les conditions classiques, la température est le paramètre le plus important qui influe sur le rendement. La température de reflux du solvant utilisé (éther) est recommandée, dans le cas de la synthèse du TOPO à base de  $\text{POCl}_3$ .

Sous micro-onde, on constate qu'à la température de reflux, le rendement donné (25%) correspond aux rendements obtenus par les conditions de synthèse par voie classique (23.18 et 32.98 %).

L'avantage de la synthèse du TOPO sous micro-ondes, par rapport à la méthode de chauffage classique est la diminution de la durée de la réaction et des risques de dégradation du produit (TOPO), qui est un agent extractant parmi les plus utilisés à l'échelle industrielle. Aussi, le produit obtenu est pur comme le montre la figure 2 (l'analyse est effectuée par CPG).



**Fig.1. Chromatogramme du produit commercial (Merck)**



**Fig.2. Chromatogramme du TOPO synthétisé sous activation M.O.**

La pureté du produit synthétisé est déterminée à partir des figures 1 et 2, elle est aux environs de 88 % environ.

D'autres synthèses du TOPO sont effectuées, elles concernent la catalyse de la réaction de synthèse du réactif de GRIGNARD (organomagnésien) (réaction 51) et



celle du  $\text{PCl}_3$  sur le GRIGNARD (réaction 53) qui donne la phosphine, qui est par la suite oxydée pour donner le TOPO (réaction 54). La synthèse de l'organomagnésien dure deux heures à température de reflux du solvant ( $34^\circ\text{C}$ ), quant aux conditions de synthèse de la phosphine, elles sont choisies selon les résultats de la synthèse classique. Nous avons choisie celles qui donnent les meilleurs rendements:  $T = 20$  à  $25^\circ\text{C}$ ,  $R = 6$  et un temps minimal de réaction de la phosphine de  $\frac{1}{2}$  à  $\frac{3}{4}$  d'heure.

Les rendements de synthèse du TOPO par la catalyse du GRIGNARD et de la phosphine en présence de catalyseurs sont donnés au tableau 14.

**Tableau.14. Rendements en TOPO synthétisé par voie catalytique**

Catalyseurs	d ( $\text{A}^\circ$ )	Ac(mmolBuNH <sub>2</sub> /g)	$\eta_1$ (%)	$\eta_2$ (%)
SAPO-34	3.8	2.78	09.24	31.77
SAPO-11	3.9 et 6.3	1.29	02.74	24.76
ZSM-5	5.4	1.09	06.87	08.88
Faujasite-Y	8.0	0.71	02.81	08.48

d : diamètre des pores, Ac : acidité de surface ;  $\eta_1$  : rendement de synthèse catalytique de l'organomagnésien ;  $\eta_2$  : rendement de synthèse de la phosphine.

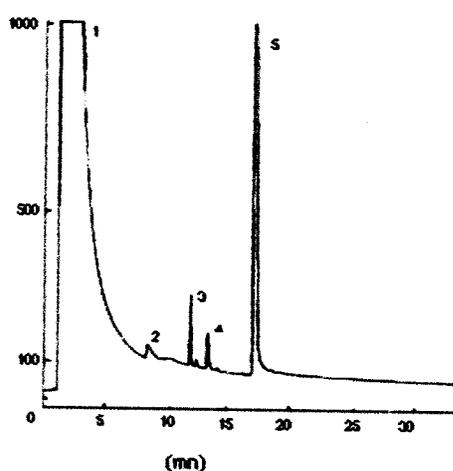
Les résultats du tableau 4, montrent que l'utilisation des catalyseurs inhibe la formation du réactif de Grignard, cela peut s'expliquer par le fait que la synthèse de l'organomagnésien exige des conditions sévères (un milieu complètement anhydre). Dans le cas de la synthèse catalytique de la phosphine, les rendements sont meilleurs, surtout dans le cas de l'utilisation des silicoaluminophosphates (SAPO-34 et SAPO-11) ; cela est probablement dû à l'acidité de surface qui est plus importante comparée à celle des aluminocilicates. La dimension des pores joue aussi un rôle dans la catalyse. On constate que pour les catalyseurs dont les pores sont moins importants, les rendements de synthèses sont meilleurs (31.77% et 24.76%). Cela est probablement dû à la sélectivité de forme. Néanmoins, les rendements ne sont pas améliorés par rapport aux synthèses par voie classique sans catalyseurs.

## I.2. Purification du TOPO

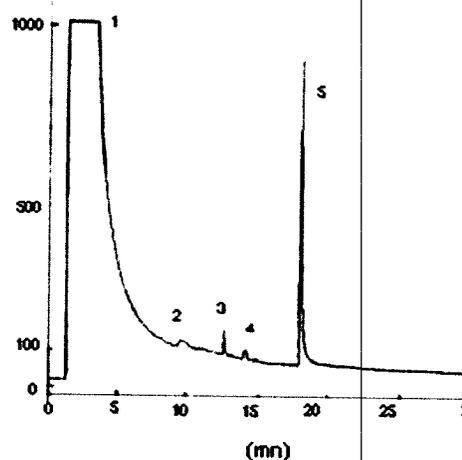
La purification du mélange réactionnel de synthèse du TOPO consiste d'abord en un lavage à l'eau et à l'acide chlorhydrique (de faible concentration), afin de solubiliser les sels qui se forment au cours de la synthèse. La phase étherée récupérée,



est évaporée à sec. Le produit brut obtenu subit une purification basée sur l'extraction liquide-liquide. Cette procédure consiste en la détermination des conditions optimums donnant un bon rendement d'extraction du fer par le TOPO. Ces conditions sont : une concentration en acide chlorhydrique égale à 5 M, un temps d'agitation de 35 mn, un rapport molaire extractant / extrait égal à 10 et un rapport volumique des phases égal à 4. Le complexe TOPO-Fe formé après extraction, est précipité en ajoutant aux solutions organiques contenant ce produit, des solutions d'ammoniac ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) à différentes concentrations : 0.2, 0.4, 0.7, 1.5, 3, 4.5, 6 M. La meilleure précipitation est donnée pour des concentrations en ammoniac inférieures ou égale à 0.2 M. Le précipité isolé par filtration, est lavé à l'eau ou à l'acide très dilué et à l'hexane. La phase organique qui comporte l'hexane et le TOPO est soumise à une distillation pour évacuer le solvant. Le produit récupéré est analysé par CPG.



**Fig.3. Chromatogramme du TOPO non traité**



**Fig.4. Chromatogramme du TOPO traité**

(1 : hexane ; 2,3 et 4 : impuretés ; 5 : TOPO commercial)

La figure 3 représente le chromatogramme du produit commercial (Fluka) non traité et la figure 4 le chromatogramme du même produit traité par la méthode de purification précitée (le produit analysé est dissout dans l'hexane).

D'après les deux figures, l'hexane apparaît au temps de rétention 1.60mn, les impuretés aux temps 9.6mn, 12.33mn et 14.2mn et le TOPO apparaît à 17.4mn. On



constate qu'après purification les pics des impuretés ont presque disparus (figure 4), cela prouve que cette méthode de purification est très efficace.

La figure 5 représente le chromatogramme du produit brut de synthèse et la figure 6 celui du produit obtenu après purification.

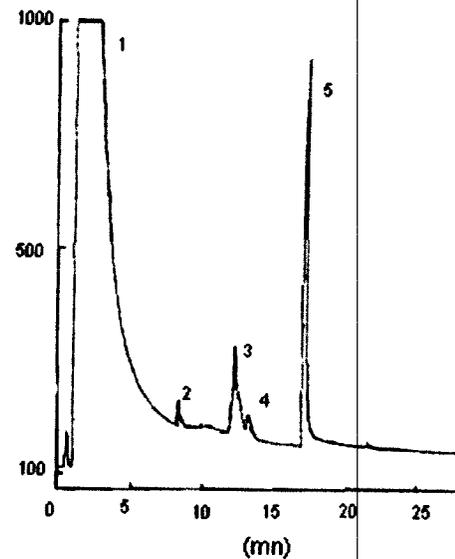
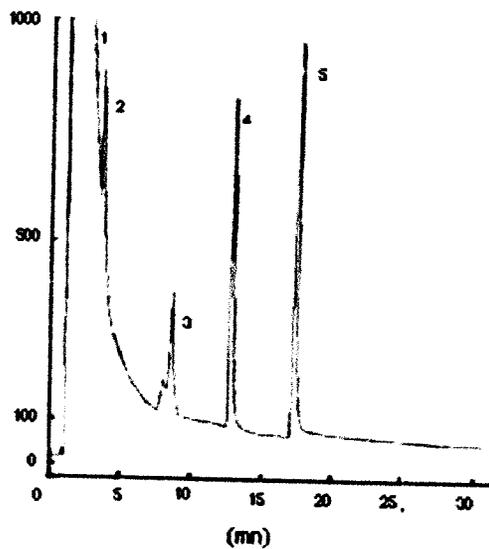


Fig.5. Chromatogramme du TOPO brut synthétisé

Fig.6. Chromatogramme du TOPO brut, après purification

(1 : hexane ; 2, 3 et 4 : impuretés ; 5 : TOPO synthétisé)

D'après les deux figures (5 et 6), le pic correspondant à l'hexane est situé à  $t_r = 1,75\text{mn}$ , les impuretés apparaissent aux temps de rétention  $3,7\text{mn}$ ,  $8,03\text{mn}$ ,  $12,73\text{mn}$  et le pic caractérisant le TOPO, se trouve au temps de rétention  $t_r = 17,5\text{mn}$ . L'efficacité de la procédure de purification apparaît clairement en comparant ces deux figures. En effet, les pics des impuretés du produit brut (figure 5) ont nettement diminué (figure 6).

La pureté du produit est déterminée en établissant une courbe d'étalonnage (figure 7) qui permet de donner les concentrations du TOPO dans son mélange brut et celui purifié.



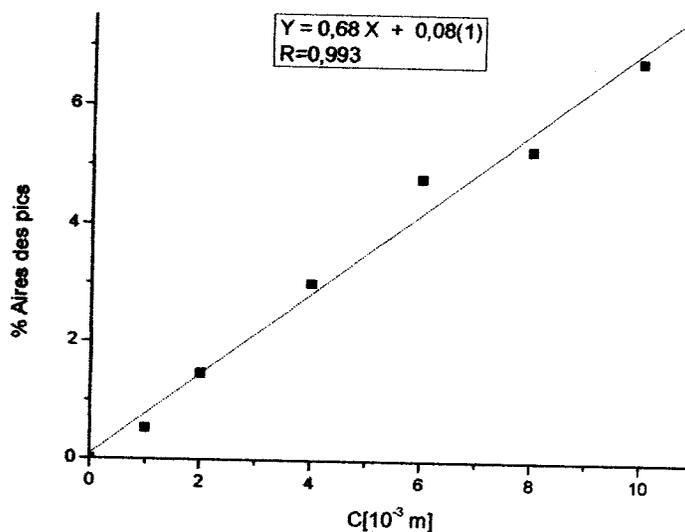


Fig.7. Courbe d'étalonnage du TOPO par CPG

R : coefficient de corrélation

La courbe d'étalonnage est tracée à partir des aires des pics, donnés par chromatographie en phase gazeuse, en fonction de différentes concentrations du TOPO dans l'hexane. La pente « a » est déterminée par la méthode des moindres carrées  $a = 0,68 \text{ M}^{-1}$ .

D'après la courbe, l'aire du pic du TOPO dans le mélange brut de synthèse correspond à une concentration de  $9,88 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ , pour une masse de produit brut de 0.5g dissoute dans 40ml d'hexane et l'aire du pic du TOPO purifié correspond à une concentration de  $9,31 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ , pour une masse de produit analysé de 0.20g. La pureté du produit brut a augmenté de 27.8 à 72 %.

### I.3. Caractérisation du TOPO

L'oxyde de tri-n-octyl phosphine (TOPO) est un produit très connu dans le domaine de l'hydrométallurgie. Il se présente sous la forme :

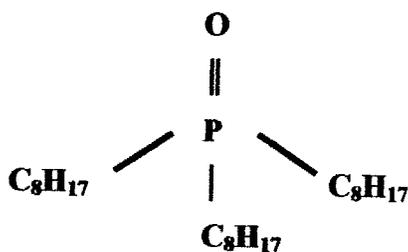


Schéma (3)



Le produit est obtenu sous forme de solide blanc, de température de fusion de 54 à 56 °C. Le TOPO est très stable, il ne se dégrade pas au cours du temps.

### L3. 1. Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (RMN)

La spectrométrie RMN du  $^{31}\text{P}$ , révèle la présence d'une seule raie. Ce singulet est observé aux environs de 50.4 ppm.

La spectrométrie RMN du proton confirme la formation du TOPO, par le biais de raies caractéristiques de la structure du produit, comme celles des protons adjacents du phosphore ( $\text{CH}_2\text{-P}$ ) à  $\delta = 1.53$  ppm.

La spectrométrie RMN du carbone, présente les huit raies correspondantes aux huit carbones des trois chaînes carbonées liées au phosphore. La dernière raie présente un doublet dû au couplage de l'atome de carbone proche du phosphore ( $\text{C-P=O}$ ) à  $\delta = 32$  ppm [147].

### L3. 2. Spectrophotométrie Infrarouge

La spectrophotométrie infrarouge met aussi en évidence la présence des bandes de vibrations des liaisons qui caractérisent le TOPO. Ces bandes sont celles dues aux allongements  $\text{P=O}$  ( $\nu = 1140\text{-}1150\text{cm}^{-1}$ ),  $\text{P-CH}_2$  ( $\nu = 1430\text{cm}^{-1}$ ) [148].

Tableau.15. Bandes caractéristiques (IR) du TOPO

Nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ )	Liaisons correspondantes
2927	Vibration de C-H antisymétrique
2855	Vibration de C-H symétrique
1465-1413	Déformation de C-H
1140 - 1150	Vibration de P=O
1430	Vibration de P-CH <sub>2</sub>

Le tableau 16 résume les différentes propriétés physico-chimiques du TOPO déterminés par les différentes techniques d'analyse effectuées au par avant dans le cadre de la thèse de magister.



Tableau 16 . Propriétés physiques de l'oxyde trioctylphosphine

Formule chimique : $n(C_8H_{17})_3PO$	
Propriétés	Valeurs
M(g/mol)	386.68
Tf (C°)	56
Teb (C°)	180-205 à p=1torr
$d_4^{25}$	0.88
S	35.6g/100moles à 25C°
tr (min)	17.4
Rf	0.46
$\delta (^{31}P)$	50.45

M :masse molaire, Tf : température de fusion, Teb : température d'ébullition,  $d_4^{25}$  : densité à 25C°, S :solubilité dans le cyclohexane, tr : temps de rétention (CPG ; conditions : colonne capillaire, T(colonne)=250C°, T(injecteur)=250C°, T(détecteur)=300C°, débit de gaz vecteur =50ml/mn d'Azote), Rf : rapport frontal CCM ; conditions : Acétone/hexane 30/70,  $\delta (^{31}P)$  : déplacement chimique RMN du phosphore.

#### L4. Conclusion

Dans le présent travail, nous avons testé des conditions opératoires de synthèse (T et t) ainsi que divers procédés tels que la synthèse sous micro-onde et la synthèse catalytique et aussi nous avons purifié le produit de synthèse en appliquant un nouveau procédé basé sur la propriété extractible du TOPO.

Les résultats obtenus sont assez importants :

- La synthèse du produit passe par deux étapes : la première étape consiste en la préparation du Grignard qui exige des conditions sévères de synthèse. Ce fait ne nous a pas encouragés à tester l'activation sous irradiation micro-ondes. Dans la deuxième étape, qui consiste à synthétiser la phosphine oxyde par l'ajout du  $POCl_3$  au réactif de Grignard, l'activation par micro-ondes est effectuée. Le produit est bien obtenu avec un rendement de 25% qui peut, probablement, être amélioré en jouant sur les paramètres t, P et T. L'avantage de cette procédure est que le produit est obtenu pur (88%) sans passer par la purification.

La synthèse catalytique ne donne pas de bons rendements. Néanmoins, si on joue sur la dimension des pores des catalyseurs et l'acidité des catalyseurs (en prenant par exemple, des catalyseurs de dimensions de pores moins importantes et de fortes acidités), on peut, probablement, obtenir de meilleurs résultats.



---

Quelques conclusions concernant le procédé de purification sont tirées, à savoir :

- L'addition d'une solution ammoniacale de 0.2M et de nitrate de plomb à la solution organique contenant le complexe Fe-TOPO (après extraction) a permis, la formation d'un précipité facilement récupérable par filtration.
- La chromatographie en phase gazeuse a permis l'identification et le dosage du TOPO dans son mélange réactionnel ainsi que la détermination de sa pureté.

Par conséquent, cette technique de purification est efficace quant à l'élimination d'un maximum d'impureté contenue dans le produit commercial du TOPO et/ou celui synthétisé.



## II. Synthèse et caractérisation de l'AHDADMDP

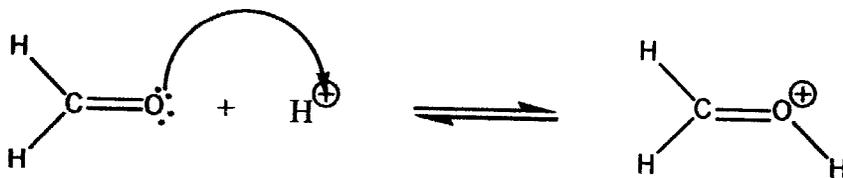
### II.1. Synthèse

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

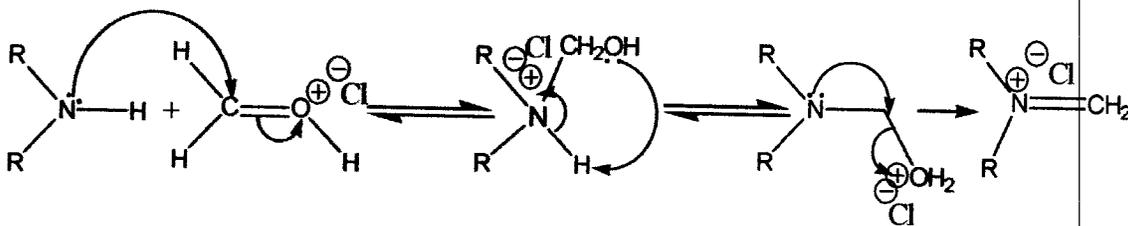


Elle suit le mécanisme suivant :

\*Protonation du formaldéhyde :



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



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

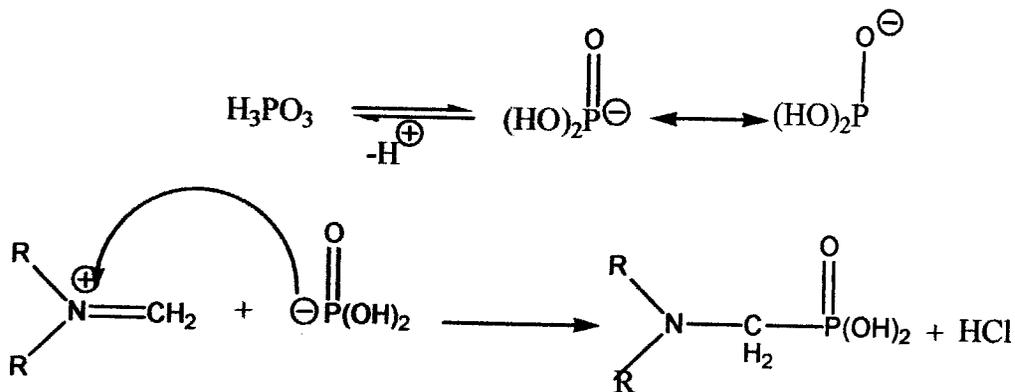


Schéma (4)



Dans notre cas où on utilise une amine primaire, la réaction continue selon:



Cette réaction est quantitative et la séparation de l'acide diphosphonique est simple et quantitative aussi. Les meilleurs rendements sont obtenus, dans le cas des produits à longues chaînes hydrocarbonées, peu solubles dans l'eau (comme dans le cas du présent travail où  $\text{R} = \text{C}_{16}\text{H}_{33}$ ), où le rendement a atteint les 73 %.

## II.2. Caractérisation

L'acide aminohexadécylidiméthylènediphosphonique « AHDADMDP » est un agent extractant non encore commercialisé. Il appartient à la famille des acides diphosphoniques de formule:

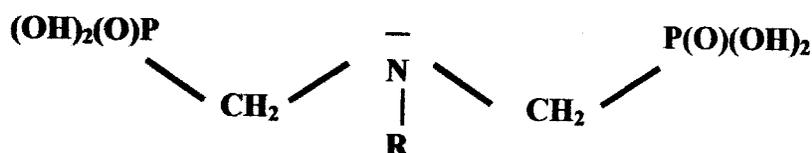


Schéma (5)

R est une chaîne hydrocarbonée de type  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ . Dans le cas du présent travail,  $n=16$ , ce qui donne un produit peu soluble dans l'eau et dont la formule est:

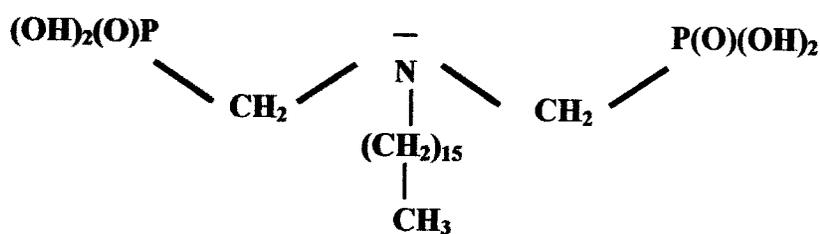


Schéma (6)

Le produit obtenu se présente sous forme d'un solide blanc, sa température de fusion se situe à  $262^\circ\text{C}$ . Sa pureté, obtenue par microanalyse est de 99,5%.



### II.2.1. Analyse par spectrométrie de résonance magnétique nucléaire

#### ▪ Spectrométrie RMN de $^{31}\text{P}$

Le spectre RMN  $^{31}\text{P}$  révèle la présence d'une seule raie, au déplacement chimique correspondant à la valeur +8.29 ppm. Ce pic caractérise le phosphore contenu dans l'AHDADMDP.

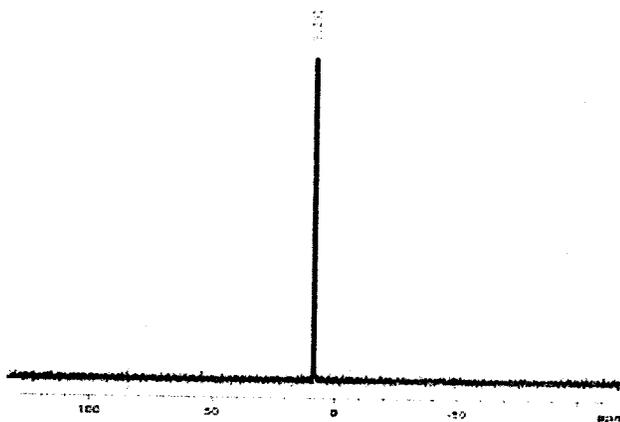


Fig. 8. Spectre RMN  $^{31}\text{P}$  du "AHDADMDP"

#### ▪ Spectrométrie RMN de $^1\text{H}$

En spectrométrie RMN du proton, l'AHDADMDP est caractérisé par une raie relative aux protons des groupements méthyles entre l'atome du phosphore et celui de l'azote, elle correspond aux déplacements chimiques de 3.128-3.173 ppm. Le tableau 17, donne les déplacements chimiques correspondants aux différents protons constituant la molécule de l'AHDADMDP.

Tableau 17. Différents déplacements chimiques des protons de l'AHDADMDP

Protons	$\delta$ (ppm)
$\text{CH}_3$	(0.735-0.76); t; 3H
$-(\text{CH}_2)_{13}-$	(1.161); m; 26 H
$-\text{CH}_2-(\text{CH}_2\text{N})$	(1.626) t, 2H
$\text{N}-\text{CH}_2-\text{P}$	(3.128, 3.173) d, 2H
$\text{CH}_2-\text{N}$	(3.338) t, 2H

d: doublet, t: triplet, m: multiple



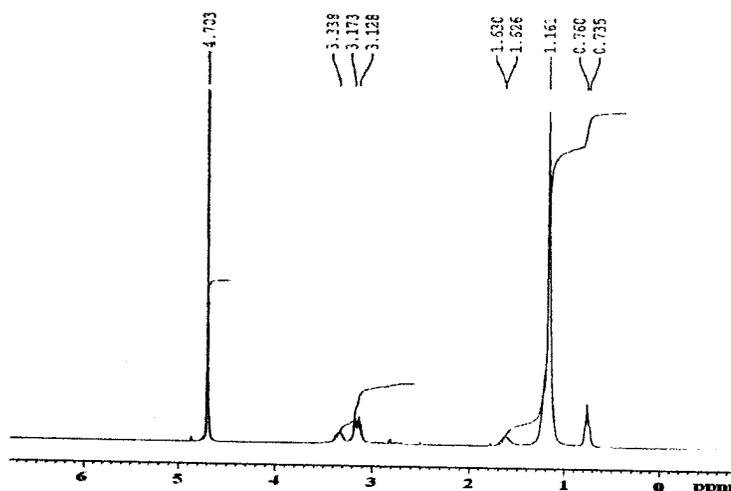
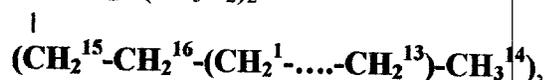


Fig. 9. Spectre RMN  $^1\text{H}$  du "AHDADMDP"

▪ Spectrométrie RMN de  $^{13}\text{C}$

Le spectre de l'AHDADMDP a été effectué de 0 à 225 ppm avec découplage large bande du proton et dilué dans le solvant  $\text{D}_2\text{O} / \text{CO}_3\text{K}_2$ .

La molécule est de la forme:  $(\text{PO}_3\text{H}_2)_2\text{CH}_2^{17}\text{-N-CH}_2^{18}(\text{PO}_3\text{H}_2)_2$



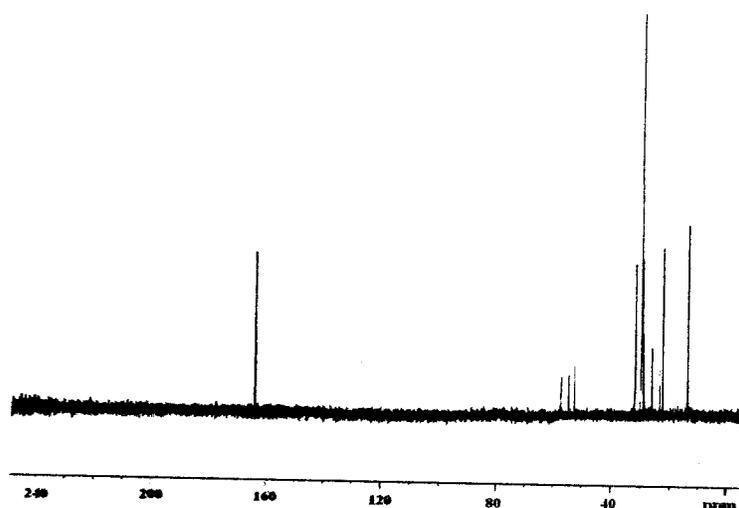
Le spectre RMN du carbone présente un pic aux environs de 13.87 ppm, caractéristique du seul groupement  $\text{CH}_3$  ; une multitude de pics aux positions: 22.60, 23.59...31.92, caractéristiques des  $\text{CH}_2$  dans le groupement ( $\text{C}_{16}\text{H}_{33}$ ). Deux autres pics, l'un à 53.51 et l'autre à 54.58, caractérisent respectivement des carbones des groupements  $\text{CH}_2\text{-P}$  et  $\text{CH}_2\text{-N}$ .

Tableau .18. Différents déplacements chimiques de l'AHDADMDP par RMN  $^{13}\text{C}$

Carbones	$\delta$ (ppm)	multiplicité
$\text{CH}_3$	13.87	S
$\text{-(CH}_2\text{)}_{14}\text{-}$	22.6 -31.9	S
$\text{P-CH}_2\text{-N}$	53.5 - 54.5	D
$\text{-(CH}_2\text{)}_{14}\text{-CH}_2\text{-N}$	56.5	S

S : singulet ; D : Doublet



Fig. 10. Spectre  $^{13}\text{C}$  RMN de l'AHDADMDP

### II.2.2. Identification par spectrophotométrie infrarouge "IRTF"

La spectrophotométrie infrarouge confirme bien la présence des bandes caractéristiques du produit synthétisé, à savoir la vibration d'allongement de la liaison P=O ( $1160\text{ cm}^{-1}$ ), la vibration d'allongement de la liaison N-C ( $\approx 1450$  et  $1063\text{ cm}^{-1}$ ) et les vibrations de déformation et d'allongement de P-OH ( $2750-2550$  et  $2380-2100\text{ cm}^{-1}$ ). La figure 11, ainsi que le tableau 19 représentent respectivement le spectre IRTF et les bandes caractéristiques de l'AHDADMDP.

Tableau .19. Bandes caractéristiques de l'AHDADMDP"

Nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ )	Type de vibration
2900	Al. asy. C-H ( $\text{CH}_3$ et $\text{CH}_2$ )
2800	Al. sy. C-H ( $\text{CH}_3$ et $\text{CH}_2$ )
1600	Déformation OH
1466	Al. C-N
1385-1360	Déformation de $(\text{CH}_2)_n$ : $n > 4$
1180	Vibration de P=O
950	Déformation de P-OH



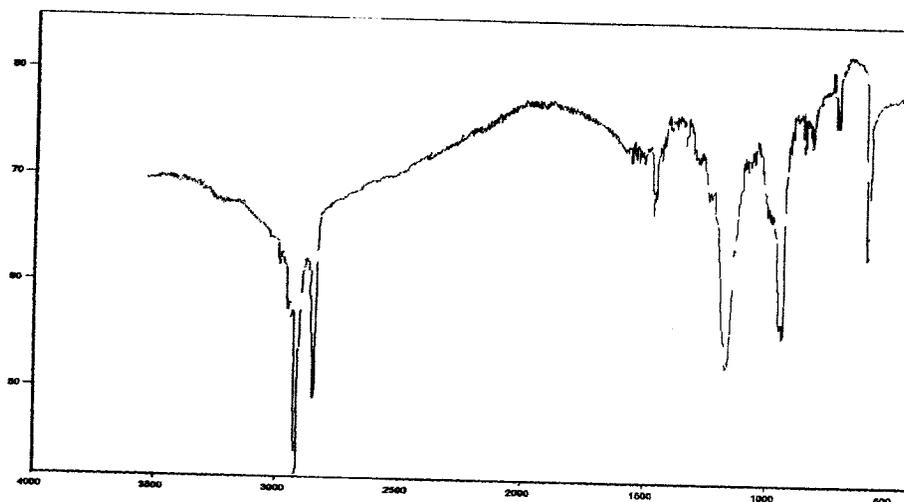
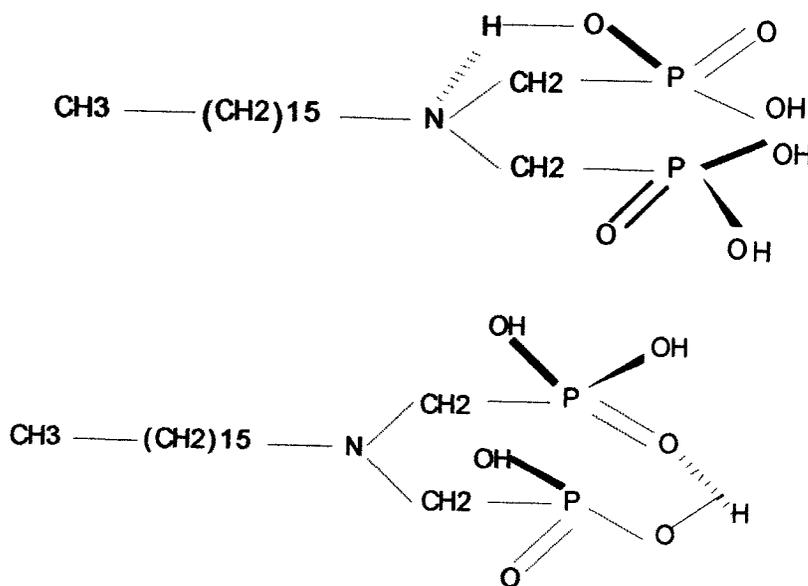


Fig.11. Spectre Infra-rouge de l'AHDADMDP

Le déplacement de  $\nu_{P=O}$  de  $1280\text{cm}^{-1}$  à  $1180\text{cm}^{-1}$  indique l'existence de liaisons hydrogènes intramoléculaires  $P=O \cdots H-OP$ . La bande apparaissant à  $1500\text{cm}^{-1}$  indique l'existence de la liaison  $N \cdots H-O-P$ . La molécule en présence de liaisons hydrogènes intramoléculaires est représentée ci-dessous [149].



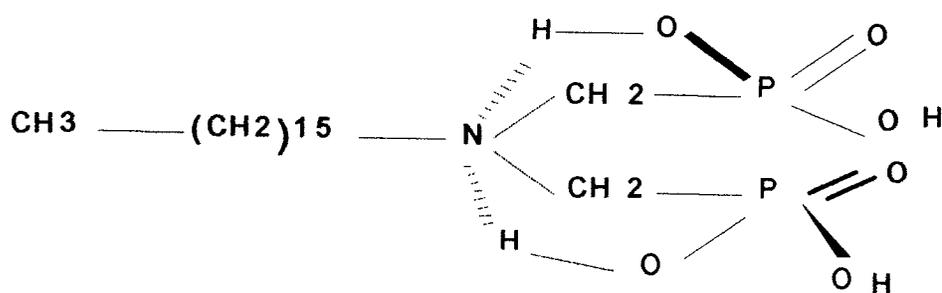


Schéma (7)

### II.2.3. Analyse pH-métrique

Le dosage pH-métrique permet de déterminer les pKa de notre produit et de vérifier sa force d'acidité. Les résultats sont présentés dans la figure 12.

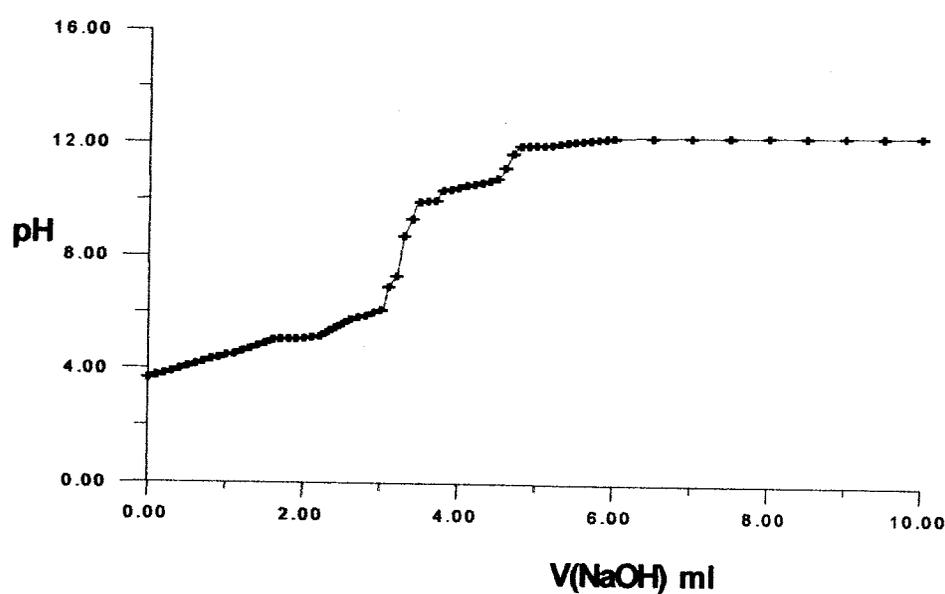


Fig.12. Analyse pH-métrique de l'AHDADMDP

Au vu des résultats obtenus, on observe trois paliers correspondant aux valeurs de pKa 4.35, 5.9 et 11.3. Le quatrième palier n'est pas atteint, il correspond à une acidité très faible. Les deux premières acidités sont importantes.



Le tableau 20 présente quelques propriétés physico-chimiques, déterminées au cours de cette étude.

**Tableau.20. Quelques propriétés physiques de l'acide hexadécyl-amino-di-méthylène-di-phosphonique**

Formule chimique : $C_{16}H_{33}N(CH_2)_2(P(O)(OH)_2)$	
Propriétés	Valeurs
M (g/mole)	413.46
Tf (°C)	262
* %C mesuré %C calculé	59.14 58.85
Pureté (%)	99.5
$\delta$ ( $^{31}P$ ) (ppm)	8.29
$\delta$ ( $^1H$ ) (ppm)	0.735-0.76 (t, $CH_3$ ), 1.161(m, $(CH_2)_{14}$ ), 1.626(t, 2H), 3.128-3.17(d, P- $CH_2$ -N), 3.338 (t, N- $CH_2$ )
$\nu$ ( $cm^{-1}$ )	2925 (al $CH_3$ ) ; 2850 (al $CH_2$ ) ; 2580 (OH) ; 2370 et 1160 (al P=O) ; 950 (P-O) ; 1450 et 1063 (al N-C).

Tf : température de fusion ; %C : pourcentage du carbone déterminé par microanalyse ;  
 $\delta$  déplacement chimique (RMN) ;  $\nu$  : nombre d'onde donné par spectroscopie infra-rouge.

Les résultats d'analyse par RMN ( $^{31}P$ ,  $^{13}C$ ,  $^1H$ ), la spectroscopie IR et  $T_f$  révèle que le produit synthétisé est bien l'hexadécylaminodiméthylènediphosphonique acide avec une pureté de 99.5% donnée par la microanalyse.



### III. Réaction de synthèse des trialkylphosphates

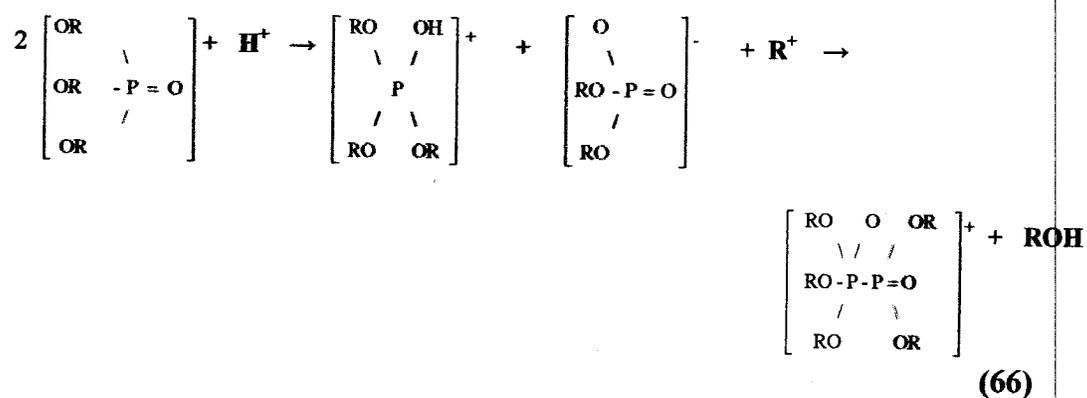
La réaction de l'alcool (R-OH) avec l'oxychlorure de phosphore (POCl<sub>3</sub>) sont très utilisées pour la préparation des trialkylphosphates [150, 151]. Elles s'effectuent par étape en substituant successivement le chlore dans la molécule d'oxychlorure par les groupements alkoxy de l'alcool suivant la réaction globale :



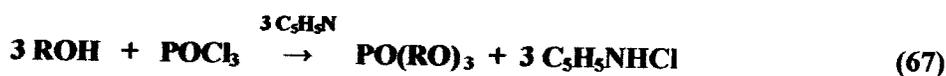
L'acide chlorhydrique formé par cette réaction, constitue l'inconvénient majeur de cette procédure de synthèse, car il réagit avec le trialkylphosphate pour former l'acide dialkylphosphorique suivant la réaction 7 [152, 153]. Cela engendre la diminution du rendement de synthèse en trialkylphosphates.



D'autres réactions secondaires sont possibles à savoir ; la réaction de condensation laquelle à partir de monophosphates forme des pyrophosphates :



Aussi, pour éviter la réaction de désalkylation (réaction 65), la réaction de synthèse (réaction 64) est souvent réalisée en présence de pyridine qui fixe l'acide HCl suivant la réaction 67 :



85°C est recommandé pour la synthèse des trialkylphosphates ; la température optimale qui favorise la formation des trialkylphosphates se situe aux environs de 80°C.

Sous irradiation micro-ondes, on constate aussi que la température est un paramètre très influant et que le domaine de température, adéquat pour l'obtention quantitative des trialkylphosphates, est plus large ; il se situe entre 72 à 97°C.

La température à la fin d'irradiation est fixée en choisissant la puissance et la durée d'irradiation. Une même température pour un mélange réactionnel donné peut être obtenue avec différentes puissances et durées d'irradiations. Cependant, les mêmes conditions n'engendrent pas la même température pour des mélanges différents. Ainsi les puissances et les durées d'irradiation sont choisies de manière à obtenir les températures des mélanges réactionnels en fin d'irradiation, proches de celles appliquées dans les conditions classiques de synthèse ( $\approx 80 - 95^\circ\text{C}$ ).

Les résultats du tableau 21, montrent que la présence de la pyridine n'améliore pas, de manière générale, les rendements de synthèse en trialkylphosphates. Cela implique que les réactions secondaires de désalkylation et celle qui forme la pyridine phosphate sont de même importance.

Dans le cas des synthèses sans pyridine, l'effet de la longueur de la chaîne hydrocarbonée (effet inducteur donneur) est apparent et semble favoriser la substitution de Cl par le groupement alcoxy. La fixation de trois groupements alcoxy sur l'atome de phosphore ne semble pas créer un encombrement stérique important qui défavoriserait la formation de trialkylphosphates à longues chaînes hydrocarbonées.

Les rendements en trialkylphosphates sont ainsi plus importants dans le cas des produits à longues chaînes hydrocarbonées. Cet effet est moins apparent dans le cas des synthèses en présence de pyridine, probablement en raison de l'existence des réactions secondaires.

La comparaison des résultats obtenus, montre que les rendements de synthèse, donnés par la synthèse sous MO, sont proches que se soit en présence ou en absence de pyridine dans le cas des produits dont la longueur de la chaîne est moyenne (chaînes ramifiée). Cependant, les rendements sont légèrement supérieurs dans ce dernier cas (absence de pyridine), bien qu'aucune précaution n'est prise pour éviter les réactions secondaires de désalkylation (réaction 65). Cela implique que ces



dernières ne sont pas favorisées en raison de la courte durée de la réaction de synthèse sous irradiation micro-ondes. De ce fait, l'exposition du mélange réactionnel aux températures élevées, qui favorisent la réaction de désalkylation est minimisée.

Par ailleurs, les rendements obtenus sous irradiations micro-ondes sont légèrement inférieurs à ceux obtenus dans les conditions classiques de chauffage, mais les durées des réactions sont nettement abaissées sous irradiations micro-ondes ; notamment de 2 heures à quelques secondes.

L'utilisation de fours micro-ondes monomode, qui offrent une distribution homogène du champ électrique, une meilleure agitation du milieu réactionnel et un meilleur contrôle de la température, permettrait nécessairement d'améliorer cette procédure de synthèse.

### III.2. Etude qualitative

Les mélanges réactionnels obtenus sous irradiations micro-ondes sont analysés par différentes techniques d'analyse, qui montrent que les produits formés sont de même nature que ceux obtenus dans les conditions classiques de chauffage.

En effet, l'analyse par spectrométrie RMN du  $^{31}\text{P}$  [158], montre que les produits de synthèse sont les trialkylphosphates et l'acide dialkylphosphorique formés par les réactions 64 et 65, comme c'est illustré par les exemples de spectre RMN du  $^{31}\text{P}$  suivants :

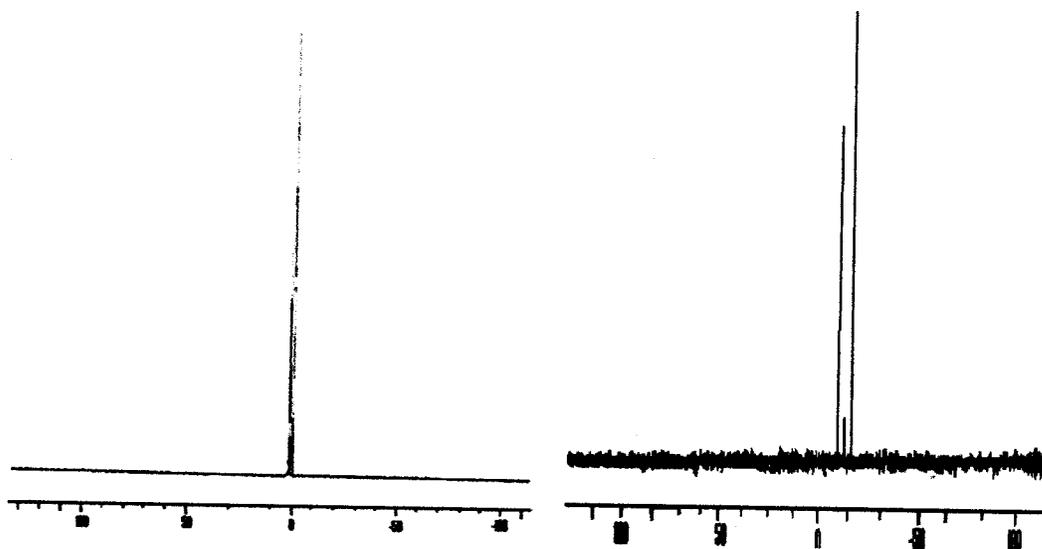


Fig.13. Spectre RMN du  $^{31}\text{P}$  des mélanges de synthèse  
Alcools utilisés : méthylbutanol et 1,1',3,3', tétraméthylbutylphénol



Dans le cas où on utilise le 1,1',3,3', tétraméthylbutylphénol, une raie à  $\delta = -16.10$  ppm, correspondant au TOPPA et une autre à  $\delta = -9.11$  ppm correspond au DOPPA. On observe aussi une petite raie aux environs de  $\delta = -12$  ppm, qui est probablement due à la formation des pyrophosphates.

Les spectres RMN du proton confirment les résultats précédents. Ils présentent des raies correspondants aux protons :  $\text{CH}_3$  ( $\delta \approx 0.9$  ppm),  $(\text{CH}_2)_n$  ( $\delta \approx 1.2 - 1.6$  ppm),  $\text{CH}_2\text{-O-P}$  ( $\delta \approx 3.8 - 4.1$  ppm),  $\text{PO-H}$  ( $\delta \approx 7 - 8$  ppm), C-H aromatique ( $\delta \approx 7$  ppm) [158].

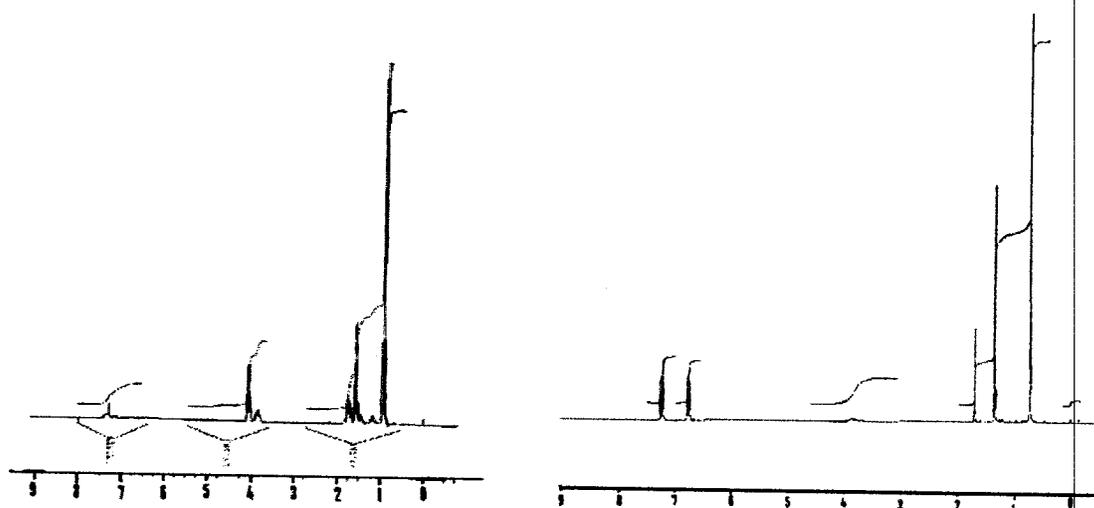


Fig.14. Spectres RMN du  $^1\text{H}$  des mélanges réactionnel  
Alcool utilisé : 3- méthylbutanol et 1,1',3,3', tétraméthylbutylphénol

Ces résultats sont confirmés aussi par les bandes de vibrations caractéristiques observées dans les spectres infrarouges [159], à savoir celles : d'allongement P-O-C à  $\nu = 1030-1040 \text{ cm}^{-1}$  ; allongement P=O à  $\nu = 1260 - 1265 \text{ cm}^{-1}$  ; allongement PO-H ( $2300 - 2400 \text{ cm}^{-1}$ ).



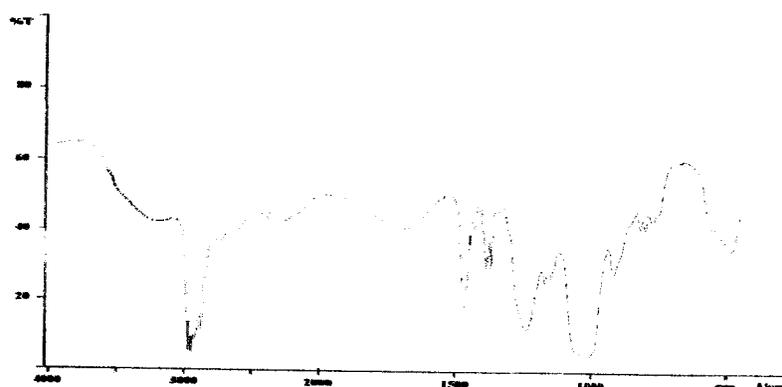


Fig.15. Spectre FTIR du mélange réactionnel  
Alcool utilisé : 3- méthylbutanol

Tableau.22. Bandes caractéristiques (IR) du trialkylphosphate

Nombres d'ondes (cm <sup>-1</sup> )	Liaisons correspondantes
2928-2950	Vib. Asy de C-H
2873	Vib. Sy. de C-H
1463.4	Déf. de C-H
1260-1265	Vib. de P=O
1032-1040	Vibration de P-O-CH <sub>2</sub>
1387-1361	Al. C=C et C-C aryl
1002-1092	Al. Asy. PO-C aryl
912	Al. Sy. PO-C aryl
2445-2353	Absence (vibration P-H)

Les vibrations relatives aux autres liaisons (C-C, C-H) dans les chaînes carbonées alkyls et (C-C, C=C) dans les chaînes carbonées aryls de ces produits, sont localisées dans les régions habituelles comme pour les autres substances organiques [160-164].

## CONCLUSION

Les produits des réactions d'alcools avec l'oxychlorure de phosphore sous micro-ondes (avec et sans pyridine), sont identiques à ceux obtenus par chauffage classique ; ce sont essentiellement des trialkylphosphates, prévus par la réaction 64. L'effet de la température (important) est comparable dans les deux méthodes de chauffage. L'activation par micro-ondes, permet la synthèse des trialkylphosphates

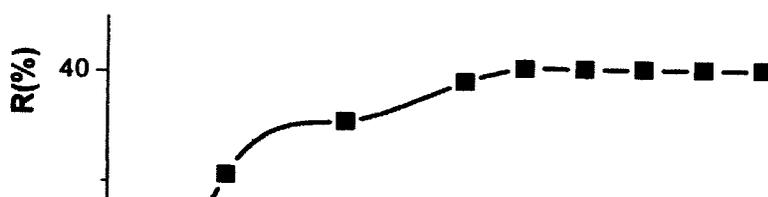
avec des rendements aussi importants que ceux obtenus dans les conditions classique de chauffage. Elles présentent d'autres avantages, notamment : la diminution du temps de réaction qui peut être abaissé avec un rapport de 40 à 120 fois (2h → 25s à 3min) et la diminution du risque de dégradation du produit désiré.

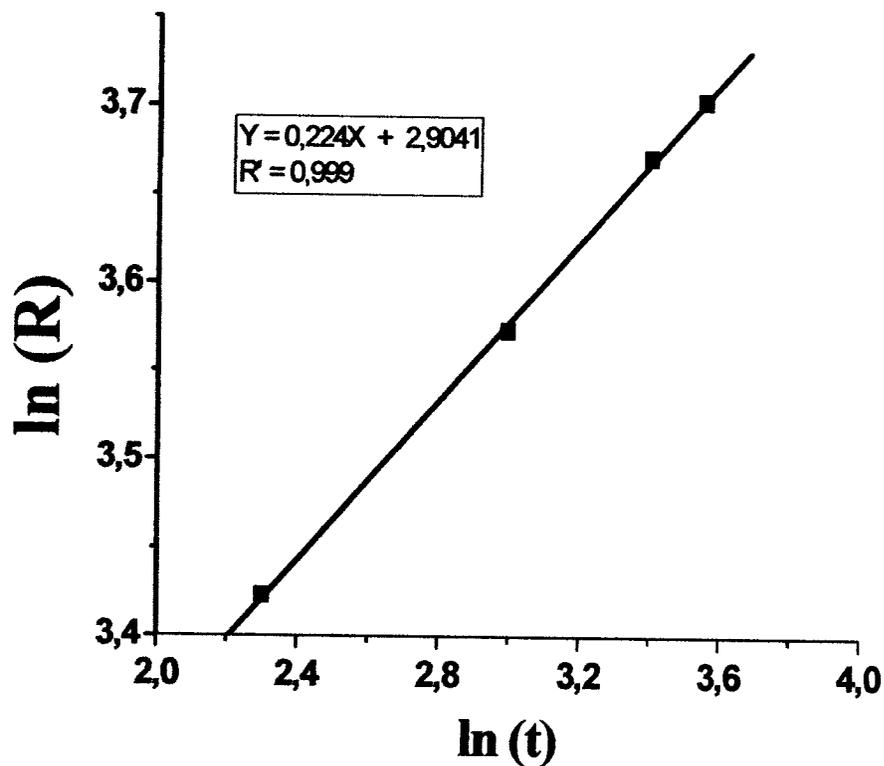
Chapitre VII

**EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE DU FER, ZINC,  
MOLYBDENE ET URANIUM**

- 95 -

respectivement. Les solutions aqueuses de chlorure de fer ont été préparées dans l'acide chlorhydrique à 6M. Les résultats obtenus sont présentés par la courbe (figure 16).





**Fig.17. Evolution de ln(R) en fonction de ln t**

$V_{aq} / V_{org} = 1$ ,  $T=20-25^{\circ}C$ , phase organique:  $[TOPO] = 10^{-2} M$ ,  
phase aqueuse:  $[Fe^{3+}] = 10^{-3} M$  dans  $[HCl] = 6M$ .

L'équation cinétique est de la forme:  $\ln R = 0.244 \ln t + 2.90$ , le coefficient de corrélation  $R^2 = 0.999$ . Soit  $R(\%) = 18.15 t^{0.244}$ , dans l'intervalle de t compris entre 0 et 40mn,  $V_{aq}/V_{org}=1$  et  $T=20^{\circ}C$ . L'extraction suit un processus continu sans phénomène d'inflexion avec  $k = 18,15$ .

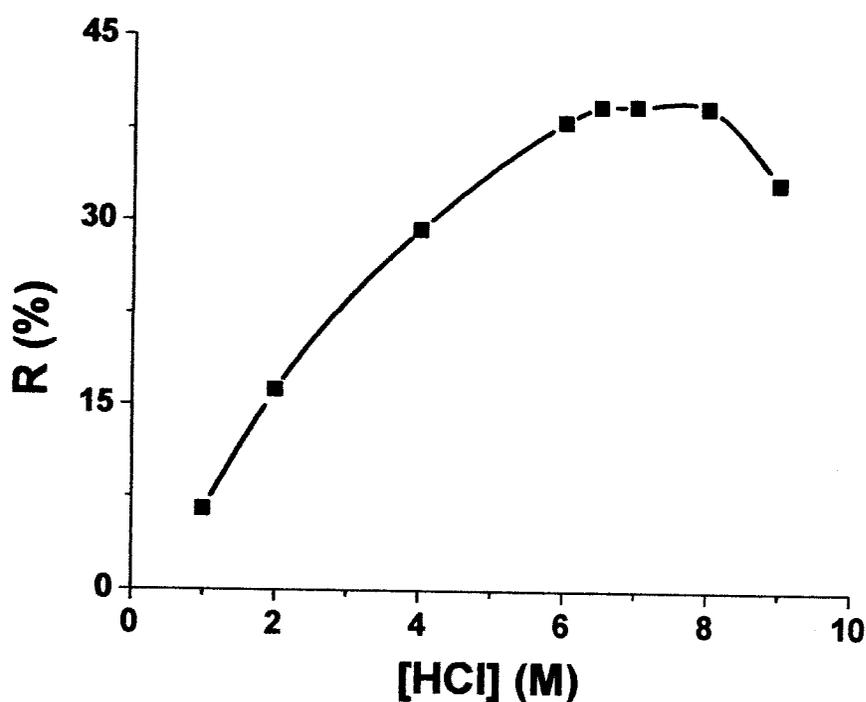
## **I.1.2. Etude des effets sur l'extraction**

### **I.1.2.1. Effet de la concentration de l'acide chlorhydrique**

Les concentrations en acide varient entre 1 et 9M, les concentrations en Fer et TOPO sont prises respectivement à  $10^{-3}$  et  $10^{-2}M$ , le rapport volumique des phases est



fixé à 1 et  $T \approx 22^\circ\text{C}$ . La présente figure illustre le rendement d'extraction en fonction de la concentration de l'acide chlorhydrique (milieu d'extraction).



**Fig.18. Rendement d'extraction du Fe(III) par le TOPO  
en fonction de la concentration de HCl**

$t = 35\text{mn}$  ;  $T = 22-25^\circ\text{C}$  ; phase organique:  $[\text{TOPO}] = 10^{-2}\text{ M}$  ; phase aqueuse:  
 $[\text{Fe}^{3+}] = 10^{-3}\text{ M}$  et  $r = 1$ .

D'après la figure 18, on constate une nette influence du milieu sur l'extraction. En effet, aux faibles concentrations en acide chlorhydrique (1- 3M), les rendements sont faibles ( $< 30\%$ ), néanmoins, ils augmentent jusqu'à atteindre l'équilibre (saturation) au domaine de concentration en acide [6 – 8 M]. Au delà de ce domaine de concentration ( $> 8\text{M}$ ), les rendements diminuent. Cela est probablement dû au phénomène de compétition entre le HCl et le métal extrait.

L'allure de la courbe représentant l'évolution du rendement d'extraction du fer en fonction de la concentration de l'acide, est probablement due à l'influence du milieu où se trouve le métal extrait.

Pour expliquer ce phénomène, nous nous sommes basés sur une étude faite par Bernard Marin & Co [165], concernant l'extraction de l'acide chlorhydrique par le TOPO dans un large domaine de concentration de cet acide allant de 0.01 M aux



concentrations supérieures à 10 M. Ils ont constaté que le TOPO a un comportement différent dans trois intervalles de concentrations de l'acide à savoir :  $0 < [\text{HCl}] \leq 3\text{M}$ ,  $3 \leq [\text{HCl}] \leq 6\text{M}$  et  $[\text{HCl}] > 6 \text{ M}$ .

Au premier domaine de concentrations, la quantité de TOPO totale est égale à :

$$\overline{\text{TOPO}}_t = \overline{\text{TOPO}}_{(\text{libre})} + \overline{2\text{TOPO.H}_2\text{O.HCl}}$$

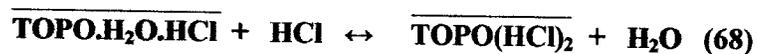
Ceci dit, pour les faibles concentrations en acide, il y a une compétition dans l'extraction entre le métal et les molécules d'eau et d'acide présent dans le milieu. Par conséquent, la quantité de TOPO libre dans la phase organique, pouvant extraire le métal, diminue et aussi, le métal peut être extrait avec des molécules d' HCl.

Pour les acidités moyennes ( $3 \text{ M} < [\text{HCl}] < 6 \text{ M}$ ), la quantité du TOPO total sera égale à:

$$\overline{\text{TOPO}}_t = \overline{\text{TOPO}}_{(\text{libre})} - \overline{\text{TOPO.H}_2\text{O.HCl}}$$

Dans ce cas, une seule molécule de TOPO se lie à une molécule d'eau et d'acide. Donc il y aura plus de molécules de TOPO libre dans le milieu d'extraction apte à faire des liaisons avec le métal.

Pour les acidités élevées ( $[\text{HCl}] > 6 \text{ M}$ ), la quantité d'acide extraite va augmenter, ce qui correspond à une diminution d'eau en phase organique. Il y aura donc remplacement d'une molécule d'eau par une molécule d'acide, dans le complexe extrait (TOPO lié à l'acide), suivant une relation du type



La quantité de TOPO totale sera alors égale :

$$\overline{\text{TOPO}}_t = \overline{\text{TOPO}}_{(\text{libre})} - \overline{\text{TOPO.}(\text{HCl})_2}$$

Pour ce dernier cas, l'augmentation brusque de la conductivité équivalente des phases organiques prouverait que le complexe  $\text{TOPO}(\text{HCl})_2$  serait moins associé que  $\text{TOPO.H}_2\text{O.HCl}$ .

En conclusion, le TOPO extrait de trois manières différentes le métal dans un milieu d'acide chlorhydrique à différentes concentrations.



Aux faibles concentrations en acide, le TOPO au lieu d'extraire le métal, il extrait l'acide en mobilisant deux molécules ; par conséquent le nombre de molécules de TOPO libres, aptes à extraire le métal, diminue ; ce qui donne de faibles rendements d'extraction du fer (figure 16) dans cet intervalle de concentrations.

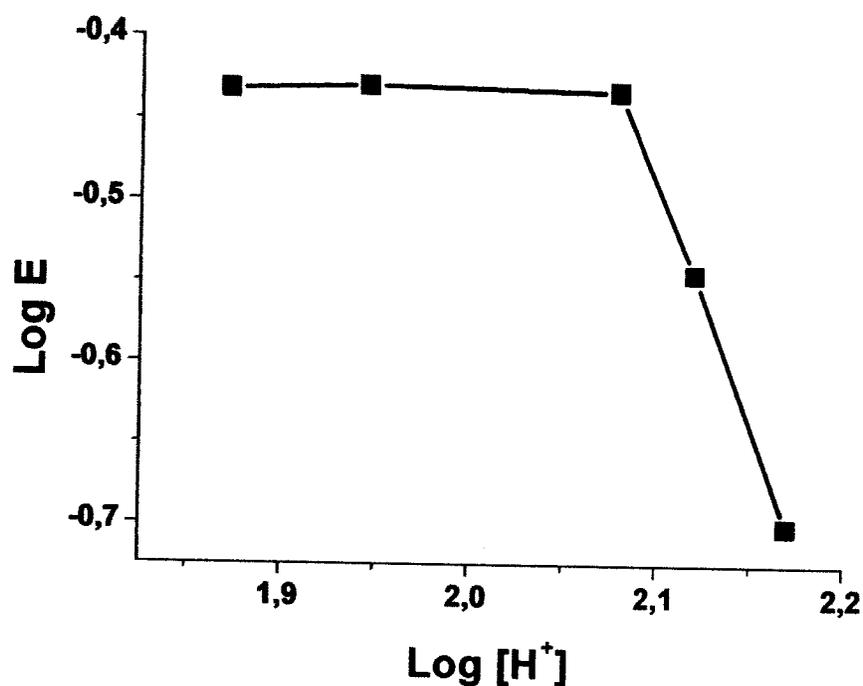
Aux moyennes concentrations en acide, une molécule de TOPO lié à l'acide se libère ; ce qui augmenterait le TOPO libre dans la phase organique, d'où l'augmentation des rendements d'extraction du métal (figure 18) aux acidités moyennes du HCl entre 3 et 6 M.

Aux fortes concentrations en acide, le TOPO extrait un nombre important de molécules d'acide qui vont provoquer une augmentation brusque de la conductivité équivalente de la phase organique ; par conséquent une diminution du pouvoir d'extraction du TOPO libre, est constatée ce qui explique la diminution dans les rendements d'extraction du métal aux fortes concentrations en acide.

▪ **Détermination du nombre de  $[H^+]$  extrait avec le Fer par le TOPO**

Comme il est dit précédemment, le métal est extrait complexé avec les espèces de HCl :  $H^+$  et  $Cl^-$ . Dans cette partie, nous allons déterminer le nombre d'ions  $H^+$  extraits avec le fer (le sel utilisé est le  $FeCl_3$ ) par le TOPO. Ce nombre est obtenu à partir de la courbe  $\log(E)$  (coefficient de partage du fer) en fonction de  $\log[H^+]$ .

La figure 19, donne l'évolution du coefficient de partage du métal entre les deux phases en fonction de la concentration d'acide présente dans la phase aqueuse à l'intervalle de concentration 1 – 6M.

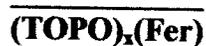


**Fig.20. Evolution de Log de E en fonction de Log de [H<sup>+</sup>]**

$t = 35\text{mn}$  ;  $T = 22\text{-}25^\circ\text{C}$  ;  $[\text{HCl}] < 6 \text{ M}$ . phase organique:  $[\text{TOPO}] = 10^{-2} \text{ M}$  ;

phase aqueuse:  $[\text{Fe}^{3+}] = 10^{-3} \text{ M}$  et  $r = 1$ .

D'après la courbe, dans la figure 20, la pente est nulle aux concentrations en acide entre 6 et 8 M. Donc à cet intervalle, l'acide n'est pas extrait avec le fer, le métal est solvatoé seul par le TOPO libre. La forme du complexe extrait est probablement :



La molécule ou l'ion moléculaire du Fer extrait sera déterminé ultérieurement par une étude des espèces existantes dans le milieu d'extraction choisi. La valeur de  $x$  peut être déterminée par l'étude de l'influence de la concentration de l'extractant sur le métal (Fer) qui sera effectuée ultérieurement.

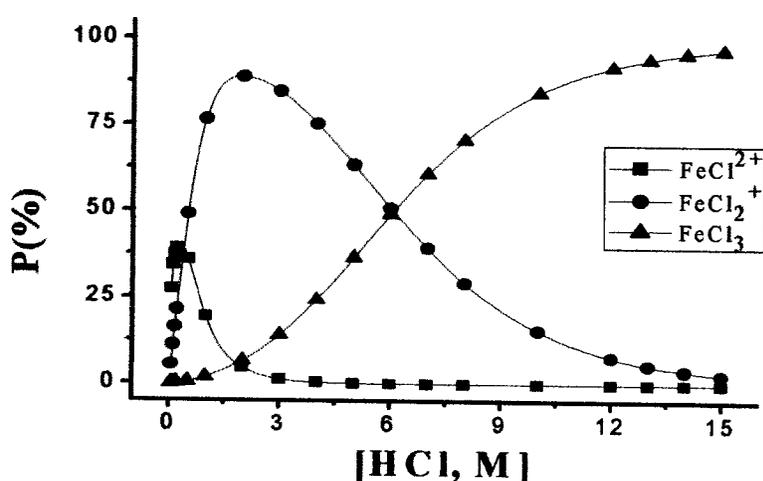
Aux fortes concentrations en acide (supérieures à 8 M), la pente de la droite, dans la figure 20, révèle qu'il y a une réextraction du métal.

molécule de Fer est extraite par le TOPO, aux concentrations du métal  $\geq 10^{-2}$  M. Et aussi, au delà d'un rapport molaire du métal sur l'extractant égal à 1, quelque soit la concentration du fer, le facteur de distribution ne varie pas, ce qui indique que le degré de polymérisation du complexe est le même dans les deux phases aux conditions expérimentales citées au-dessus.

Le Fer extrait par le TOPO n'a pas la forme de son sel du départ ( $\text{FeCl}_3$ ). Dans les trois domaines de concentration de HCl, déterminés au dessus, il est extrait sous trois espèces différentes, selon sa disponibilité dans l'intervalle de concentrations de l'acide chlorhydrique. Dans ce qui suit, nous allons déterminer le type et le pourcentage de l'espèce extraite dans chaque domaine de concentrations. A partir de là, nous allons donner les équilibres d'extraction.

### I.1.2.3. Détermination de l'espèce extraite

D'après le logiciel Cheaqs v. L20.1 (A Program for Calculating Chemical Equilibria in Aquatic Systems (2004), RIVM, Bilthoven, The Netherlands) [166], nous avons déterminé les espèces existantes dans le milieu d'extraction étudié. Cette étude révèle trois types d'espèces extractibles dans le milieu d'acide chlorhydrique de concentrations comprises entre 0 et 15M ; la concentration de sel ferrique ( $\text{FeCl}_3$ ) étant égale à  $10^{-3}$ M.



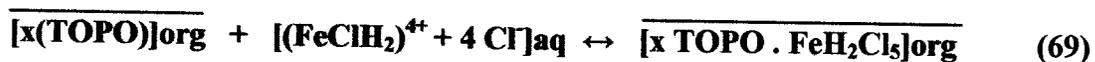
**Fig.22. Pourcentage des espèces moléculaires du sel de fer ferrique ( $\text{FeCl}_3$ ) en fonction de la concentration de HCl**

D'après la courbe, il y a trois domaines de concentrations du HCl à considérer ; Aux concentrations inférieures à 1 M ; deux espèces : ( $\text{FeCl}^{2+}$ ,  $\text{FeCl}_2^+$ )

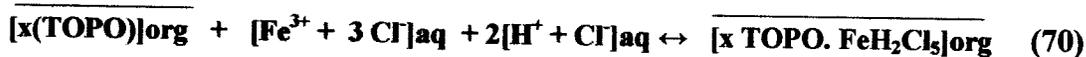
sont formées et se trouvent à des proportions plus ou moins importantes. Le pourcentage de l'ion moléculaire  $\text{FeCl}_2^+$  se situe entre 30 – 40%. Cette proportion décroît et s'annule au delà de la concentration en acide de 1.5M. L'ion moléculaire  $\text{FeCl}_2^+$  se trouve avec des proportions très importantes (90%), au domaine de concentrations en acide 1 – 6M. Au delà de cette concentration, la prédominance revient à l'espèce  $\text{FeCl}_3$  qui atteint les 100% aux concentrations très élevée > 8M. De là, nous pouvons déterminer la forme des complexes dans chaque domaine. En effet, dans le domaine de concentration de  $\text{HCl} < 1 \text{ M}$ , deux types de complexes peuvent se former. Le premier peut être de la forme:



On sait que le TOPO solvate des molécules neutres, donc le complexe formé ne peut pas porter de charge ; ce qui nous amène à l'équilibre d'extraction suivant :



Le mécanisme peut s'écrire autrement :



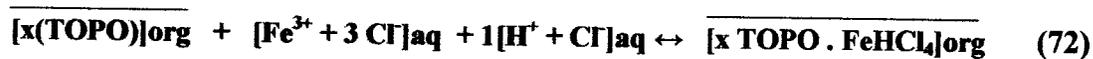
Le second complexe coexiste avec le premier dans le domaine de concentration considéré. Sa structure peut être comme suit :



Ce complexe est majoritaire au domaine de concentrations [1 – 6 M] de l'acide chlorhydrique. A cet intervalle, nous avons un maximum d'extraction du Fer. L'équilibre d'extraction s'écrit alors pour ce deuxième complexe:



Autrement :



Aussi, dans ce domaine de concentration, le complexe  $(\text{TOPO})_x(\text{FeCl}_3)$  peut se former en petites quantités, qui augmentent progressivement jusqu'à atteindre un maximum aux concentrations en acide supérieures à 8 M.

Le mécanisme d'extraction s'écrit alors :



### Conclusion

Le comportement du TOPO dans le milieu d'acide chlorhydrique joue un rôle très important dans l'extraction des métaux. En effet, nous l'avons bien constaté dans l'allure de la courbe du rendement d'extraction du Fer par le TOPO. Les complexes qui se forment dans les trois domaines sont différents ; surtout pour les faibles et les moyennes concentrations ( $\leq 6\text{M}$ ), où les complexes prennent les formes :



Aux fortes concentrations ( $\geq 6 \text{ M}$  et  $< 8\text{M}$ ), deux complexes peuvent se former :



Aux concentrations supérieures à 8M, le seul complexe existant est de la forme :



On constate que les équilibres d'extraction, dans le milieu acide chlorhydrique et quelque soit le domaine, ont la forme :

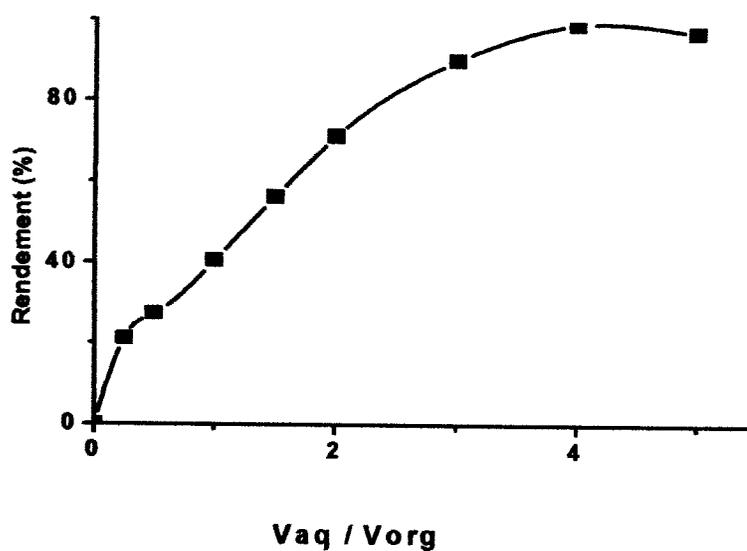


La différence dans les équilibres, par rapport aux trois domaines de concentrations, réside dans la valeur de « a ». En effet pour le domaine des faibles et moyennes concentrations, « a » peut prendre la valeur de 1 et 2 (probablement, aux très faibles concentrations (0 -1M); aux fortes concentrations  $a = 0$ . Donc, dans le sens de l'augmentation de la concentration en acide, on constate une diminution dans le nombre de molécules de ce dernier, liées au fer.

Une étude concernant l'influence du rapport volumique des phases sur le rendement d'extraction est effectuée afin de tester l'influence du rapport volumique des phases aqueuse sur organique sur l'extraction.

**I.1.2.4. Effet du rapport volumique des phases**

Les rapport volumiques des phases aqueuse / organique sont pris de 1 / 4 jusqu'à 5 / 1, avec  $[Fe^{3+}] = 10^{-3} M$ ,  $[TOPO] = 10^{-2} M$ , la concentration de l'acide chlorhydrique est prise à 6M et  $T \approx 22-25^{\circ}C$ . La figure 23, représente les rendements d'extraction en fonction du rapport volumique des phases aqueuse et organique.



**Fig.23. Rendement d'extraction en fonction du rapport volumique des phases**

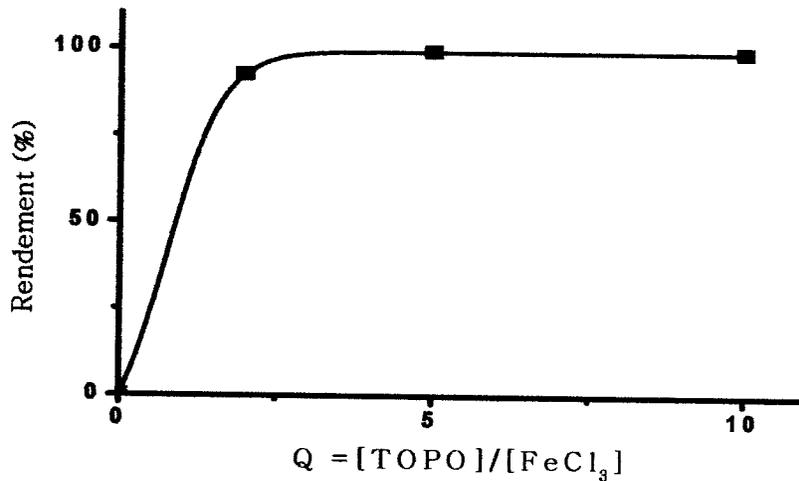
$t = 35mn$  ;  $T = 22-25^{\circ}C$  ; phase organique:  $[TOPO] = 10^{-2} M$  ; phase aqueuse:  
 $[Fe^{3+}] = 10^{-3} M$  dans  $[HCl] = 6M$ .

Au vu des résultats obtenus, représentés sur la figure 23, on remarque que le rendement croît avec l'augmentation du rapport volumique des phases. Il atteint un maximum (99%) à  $r = Vaq/Vorg = 4$ .

La courbe E en fonction de r est tracée en calculant E par la formule :

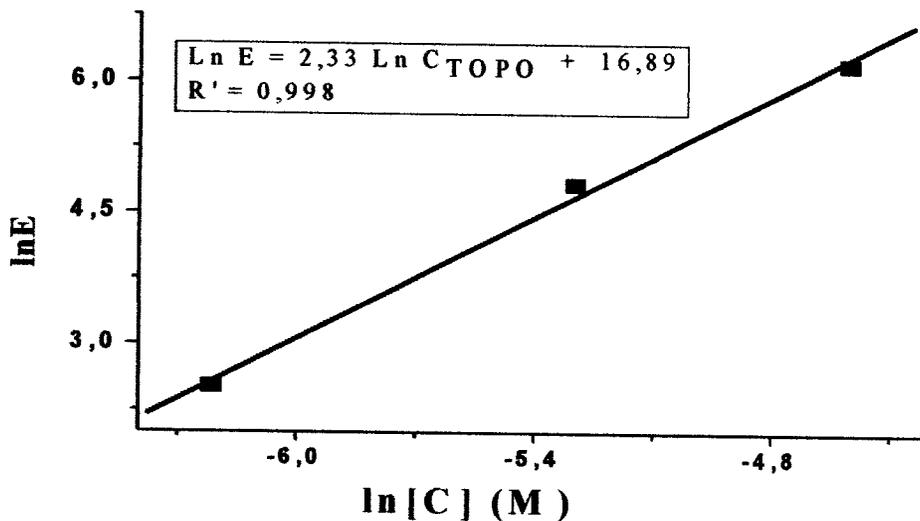
$$E = \frac{R \times r}{100 - R} \quad (13)$$

où:  $x$  est le nombre de molécules de TOPO qui solvantent le Fer et  $a$  : le nombre de molécules d'acide extraites avec le Fer par le TOPO.



**Fig. 25. Variation du rendement d'extraction en fonction du rapport molaire Q**

T=22°C, [Fe<sup>3+</sup>]=0.001M, v/V=4, [HCl]=6M, t=35mn, C : concentration du TOPO



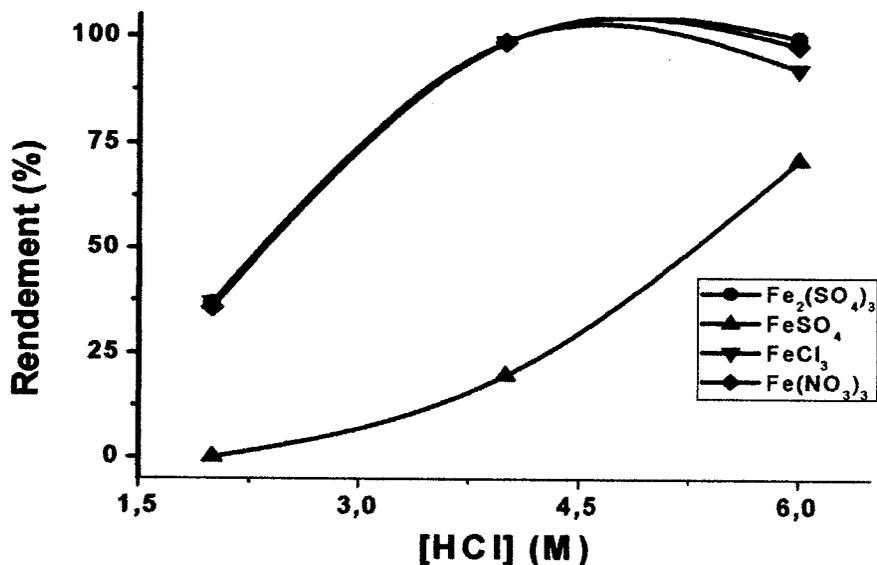
**Fig. 26. Log du coefficient de distribution du Fe(III) en fonction de log de la concentration du TOPO**

T=22°C, [Fe<sup>3+</sup>]=0.001M, v/V=4, [HCl]=6M, t=35mn, C : concentration du TOPO

La valeur de  $x$  est déterminée à partir du coefficient de distribution  $E$ , qui comme le rendement d'extraction, varie en fonction de la concentration de l'agent extractant.

La pente de la droite  $\ln E$  en fonction de  $\ln [\text{TOPO}]$  représente le nombre de ligand ( $x$ ), qui est égal à 2 (valeur tirée de la courbe, figure 26).

L'expression de l'équilibre d'extraction du Fe(III) par le TOPO dans le milieu acide chlorhydrique aux domaines de concentrations variant 0 à 12M (faibles, moyennes et



**Fig.27. Rendement d'extraction de Fe<sub>a</sub>(X)<sub>b</sub> en fonction de [HCl]**

t = 35mn ; r = 4 (ml/ml) ; T= 22-25°C ; phase organique: [ TOPO ] = 10<sup>-2</sup> M ;  
phase aqueuse: [ Fe<sup>3+</sup> ] et [ Fe<sup>2+</sup> ] = 10<sup>-3</sup> M

D'après les courbes dans la figure 27, on voit que pour les trois sels Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, FeCl<sub>3</sub> et Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, dont le degré d'oxydation du Fer est de (+3), l'influence de l'anion est pratiquement nul aux concentrations du HCl considérées. En se rapprochant de la concentration [HCl] = 6M, on constate un léger décalage dans les courbes correspondantes aux rendements d'extraction des sels Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, FeCl<sub>3</sub> et Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> en fonction de la concentration en HCl. Cela nous a poussés à chercher, l'influence des anions liés au fer dans les différents sels sur l'extraction.

Des courbes ont été tracées à partir du pourcentage des espèces ferriques existantes dans le milieu d'HCl. Les espèces sont FeCl<sub>2</sub><sup>+</sup> et FeCl<sub>3</sub>, pour les trois sels étudiés (quelques soit l'anion) et aux conditions choisies :

2.5 ≤ [HCl] ≤ 6.5M et [Fe<sub>a</sub>X<sub>b</sub>] = 10<sup>-3</sup>M avec X = SO<sub>4</sub><sup>2+</sup> ; NO<sub>3</sub><sup>-</sup> et Cl<sup>-</sup> et a = 1 ou 2 et b=3.

Dans les figures 28, 29 et 30, sont représentées des courbes tracées à partir de la variation du pourcentage de l'espèce (FeCl<sub>2</sub><sup>+</sup>) (parmi les espèces existantes en grand pourcentage) en fonction de la variation de la concentration du HCl. Ces courbes sont tracées, afin de voir l'influence de l'ajout des ions SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ; NO<sub>3</sub><sup>-</sup> et Cl<sup>-</sup>, dans le milieu d'extraction.

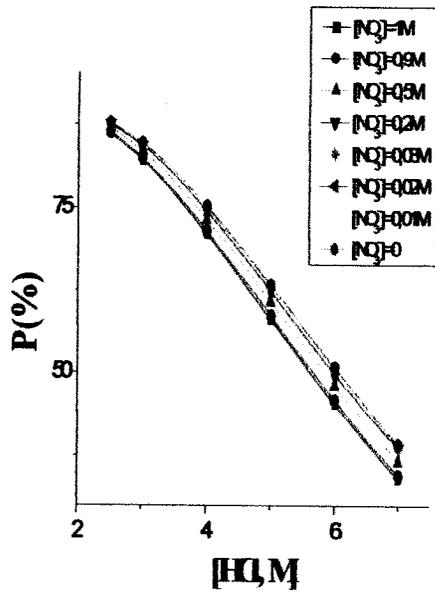


Fig.28. Variation du pourcentage de  $\text{FeCl}_2^+$  dans un milieu nitré ( $\text{NO}_3^-$ ) ;  $2.5 \leq [\text{HCl}] \leq 6.5\text{M}$

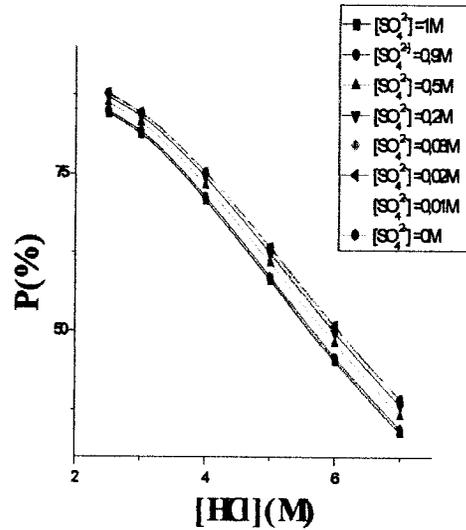


Fig.29. Variation du pourcentage de  $\text{FeCl}_2^+$  dans un milieu sulfuré ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) ;  $2.5 \leq [\text{HCl}] \leq 6.5\text{M}$

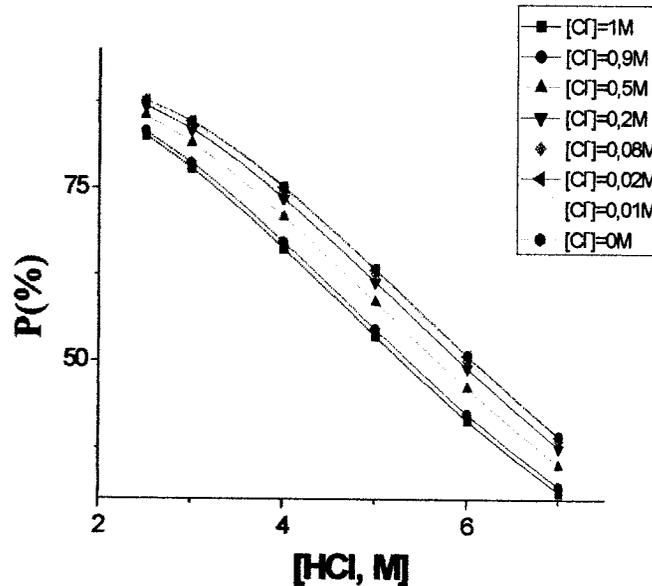


Fig.30. Variation du pourcentage de  $\text{FeCl}_2^+$  dans un milieu chloré ( $\text{Cl}^-$ ) ;  $2.5 \leq [\text{HCl}] \leq 6.5\text{M}$

Le pourcentage en espèce est affecté pour des concentrations en anions  $> 0.5\text{M}$ . Pour des concentrations inférieures, les courbes de la variation du pourcentage de l'espèce en fonction de  $[\text{HCl}]$ , se confondent. Par conséquent, dans le cas de notre travail, où la concentration est égale à  $3 \cdot 10^{-3}\text{M}$  pour chaque anion, l'influence sur le rendement d'extraction est pratiquement nulle. Cela a été constaté dans la figure 27.

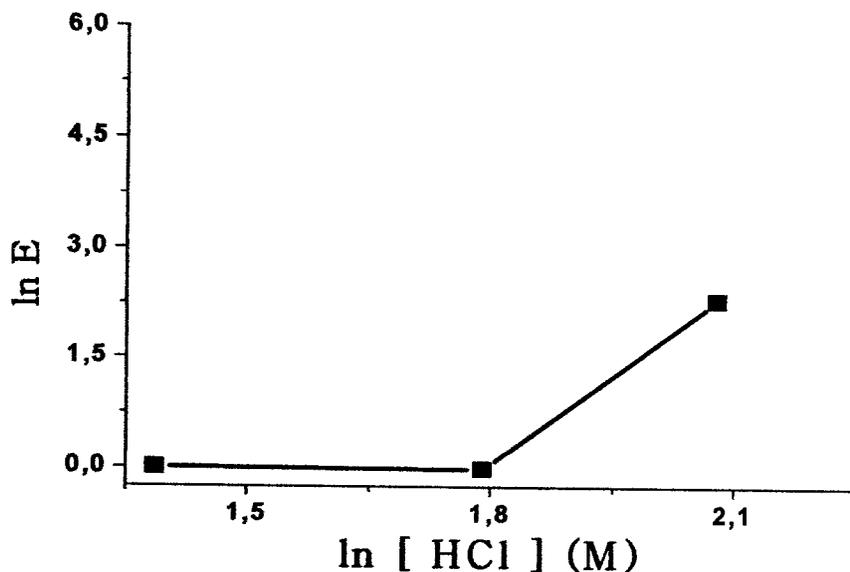
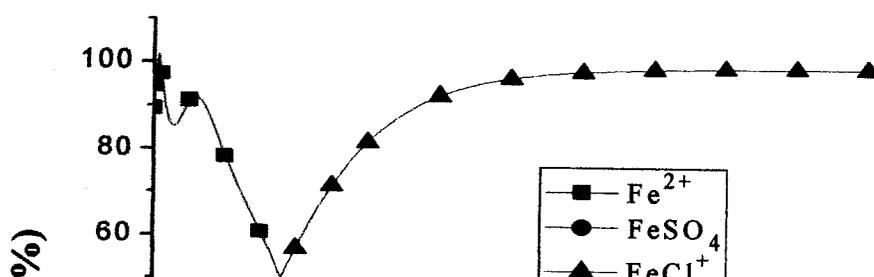


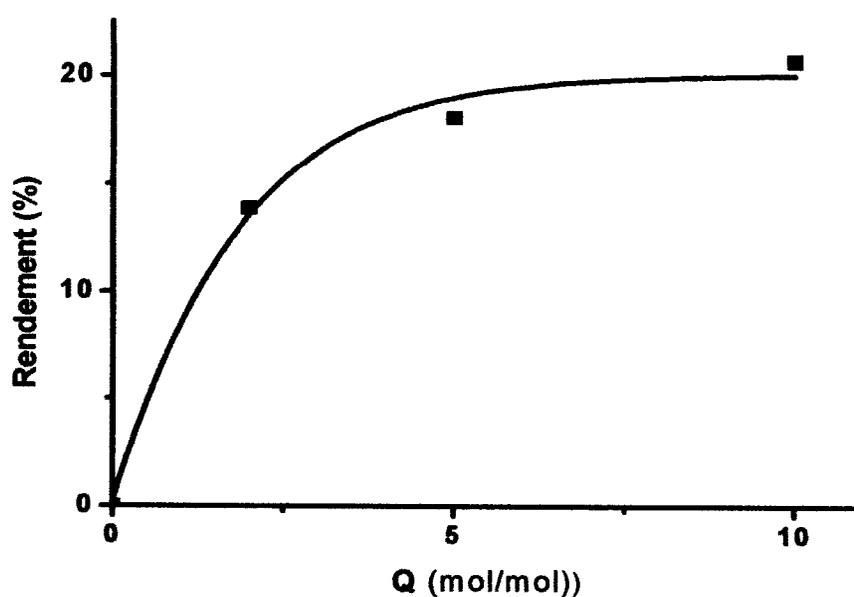
Fig.32. Ln du coefficient de partage de FeSO<sub>4</sub> en fonction de ln[HCl]

t = 35mn ; r = 4 (ml/ml) ; T= 22-25°C ; phase organique: [ TOPO ] = 10<sup>-2</sup> M ;  
phase aqueuse: [ Fe<sup>3+</sup> ] et [ Fe<sup>2+</sup> ] = 10<sup>-3</sup> M

D'après les courbes, on constate une différence dans le coefficient de partage. En effet, aux concentrations en acide < 4M, le coefficient de partage du Fer issu du sel FeSO<sub>4</sub> (degré d'oxydation +2) tend vers 0. Par conséquent, à cet intervalle de concentration en HCl, le Fer dont le degré d'oxydation est égal +2, n'est pas extrait. Au delà de ce domaine ([HCl] > 4), c'est à dire, aux moyennes et aux fortes concentrations en acide, le fer ferreux s'extrait de la même façon que le fer ferrique dont le degré est de +3.

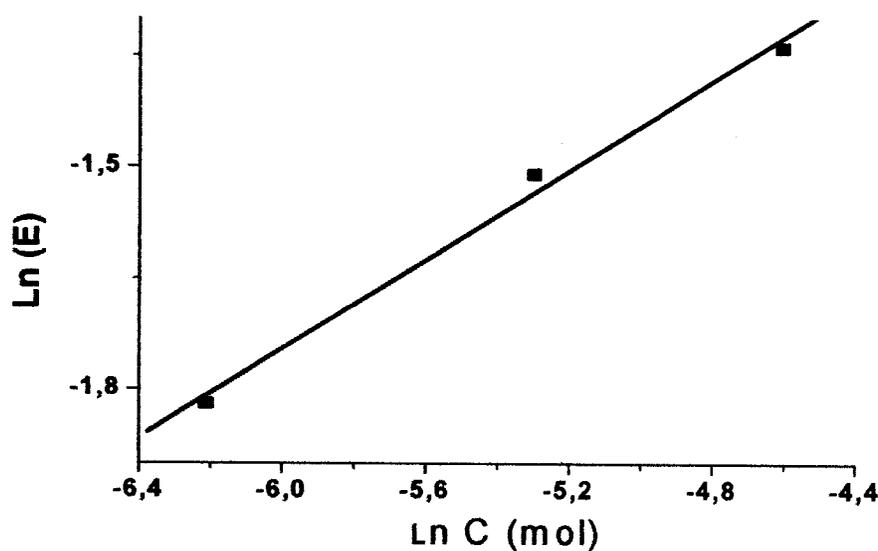
La courbe (figure 33) représente les pourcentages des espèces du sel ferreux (FeSO<sub>4</sub>) qui peuvent exister aux conditions suivantes : [FeSO<sub>4</sub>] = 10<sup>-3</sup>M et [HCl] comprise entre 0 et 10 M.





**Fig.34. Rendement d'extraction du Fe(III) en fonction de Q**

T=23°C, [Fe<sup>3+</sup>]=0.001M, v/V=4, [HCl]=6M, t=35mn  
Q : [AHDADMDP]/[FeCl<sub>3</sub>] ; C : concentration de l'AHDADMDP

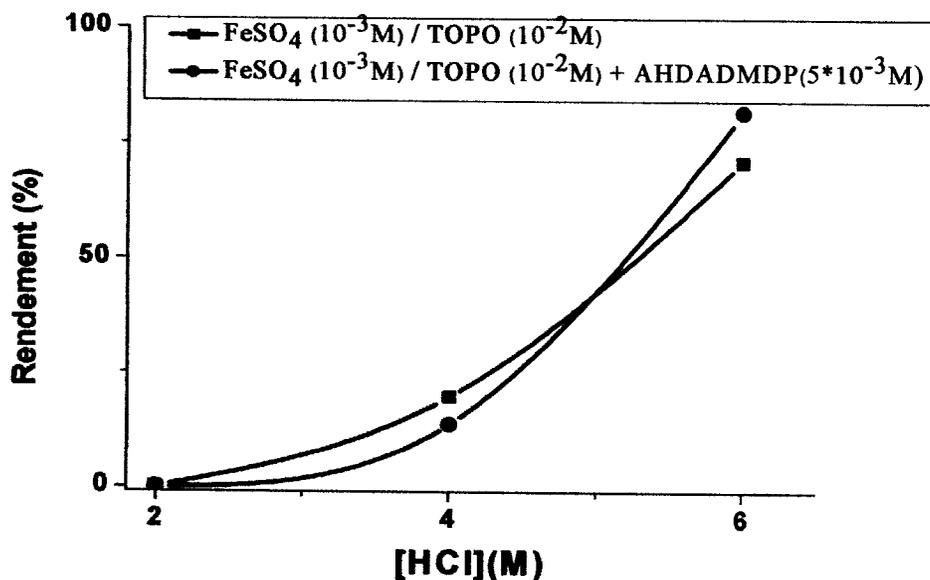


**Fig.35. log de E en fonction de log de la concentration de l'AHDADMDP**

T=23°C, [Fe<sup>3+</sup>]=0.001M, v/V=4, [HCl]=6M, t=35mn  
Q : [AHDADMDP]/[FeCl<sub>3</sub>] ; C : concentration de l'AHDADMDP

D'après la figure 34, on constate que les rendements d'extraction du Fe(III) par l'AHDADMDP ne dépassent pas 25% même en augmentant la concentration de

l'extractant. Ce qui est vérifié par la courbe de la figure 35. En effet, cette courbe révèle une équation  $\ln E = 0.0573 + 0.3004 \ln C$  et  $R = 0.9962$ . La pente est pratiquement nulle. Par conséquent, ce fait, nous a poussé à faire des essais d'extraction par les deux extractants mélangés ( TOPO et AHDADMDP).



**Fig.37. Rendements d'extraction du Fe(II) par le TOPO et par le mélange TOPO-AHDADMDP en fonction de HCl**

T=23°C, [Fe(III)] et [Fe(II)]=10<sup>-3</sup>M, v/V=4, t=35mn, [TOPO]=10<sup>-2</sup>M  
[AHDADMDP]=5.10<sup>-3</sup>M.

Dans la figure 36, un petit effet synergique positif est observé à la concentration en acide égale à 2 M, qui s'annule au delà de cette valeur. Puis devient négatif aux concentrations en acide HCl > 3M. Dans la figure 37, l'effet synergique positif est observé aux concentrations en acide supérieures à 5M, cet effet s'annule et devient négatif aux concentrations inférieures.

Donc, aux faibles concentrations en acide (< 3 M), le mélange TOPO –AHDADMDP, améliore les rendements d'extraction du Fe(III), par rapport à son extraction par le TOPO seul. Par contre, ce même mélange défavorise l'extraction aux fortes concentrations en acide (effet synergique négatif). Le cas contraire est observé dans l'extraction du Fe(II).

### I.3.1. Calcul du coefficient de synergie

Le coefficient de synergie est calculé pour les concentrations en HCl : 2, 4 et 6 M. Le Tableau 13, présente les différents coefficients de distribution de Fe(III) extrait par le TOPO, l'AHDADMDP et le mélange TOPO- AHDADMDP, ainsi que les coefficients de synergie calculés par la formule [169] :

$$S.C. = \log [E_{\text{mix}}/(E_1 + E_2)] \text{ et } \Delta E = E_{\text{mix}} - (E_1 + E_2) \quad (14)$$

Où  $E_1$ ,  $E_2$  et  $E_{\text{mix}}$  représentent les coefficients de partage du fer extrait respectivement par le TOPO, l'AHDADMDP et le mélange TOPO- AHDADMDP.

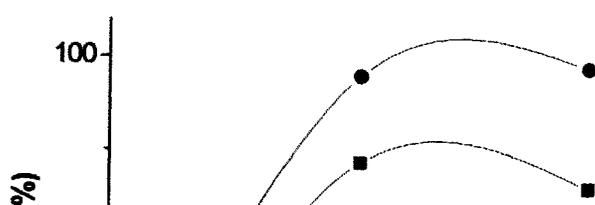
**Tableau .23. Coefficients de distribution et de synergie dans extraction du Fe(III) par le TOPO, l'AHDADMDP et leur mélange à différentes concentrations en HCl**

[HCl] (M)	$E_1$	$E_2$	$E_{\text{mix}}$	$\Delta E$	S.C.
2	2.32	0.42	3.08	0.34	0.05
4	359.64	0.88	24.05	-336.47	-1.17
6	49.32	0.77	18.84	-31.25	-0.42

D'après le tableau 23, on constate que le coefficient de synergie positif est donné pour une concentration en HCl égale à 2M. Pour les concentrations 4 et 6M l'effet synergique est négatif. D'une façon générale, si on compare les coefficients de distribution du fer extrait par les deux extractants seuls et mélangés, on constate que la meilleure distribution du métal est donnée par le TOPO seul, puis le mélange et pratiquement il n'y a pas d'extraction pour l'AHDADMDP. Toute fois la conclusion à tirer est que le pouvoir extractible de ce dernier est amélioré en le mélangeant avec le TOPO.

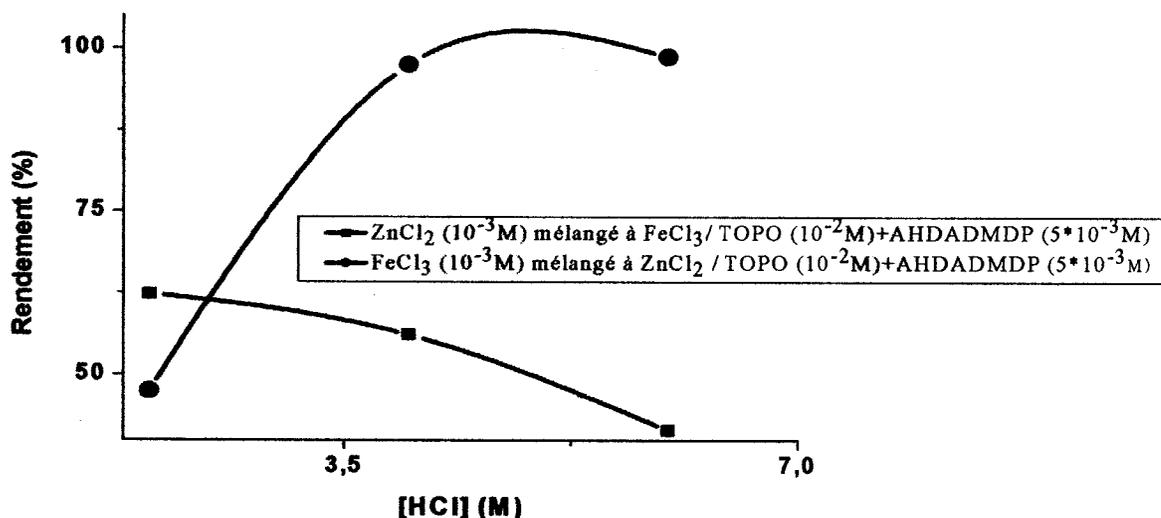
### I.3.2. Effet de la présence du zinc dans le milieu d'extraction du Fe(III)

Des essais d'extraction du Fe (III) par le mélange TOPO-AHDADMDP, en présence du Zn(II), ont été effectués en faisant varier la concentration de l'acide chlorhydrique de 2 à 6 M. La concentration de l'extractant est de (TOPO-AHDADMDP) =  $(10^{-2} - 5.10^{-3})$  M, le temps d'agitation est fixé à 35mn.



D'après le tableau 24, représentant les coefficients de distribution du Fer extrait par le mélange synergique TOPO-AHDADMDP, une très bonne distribution du fer est constatée dans le cas où il est extrait en présence du zinc.

Par conséquent, dans le milieu où se trouve le Zn(II), le Fe (III) se comporte différemment que lorsqu'il est seul dans son milieu d'extraction. Le Zn (II) joue le rôle de catalyseur dans l'extraction du Fe (III) par le mélange d'extractants TOPO-AHDADMDP. Ce qui nous a incités à effectuer une étude de sélectivité et à déterminer le facteur de séparation des deux métaux par le mélange d'extractants (TOPO-AHDADMDP).



**Fig.39. Rendements d'extraction du Fe(III) et du Zn par le mélange TOPO-AHDADMDP**

$T=23^{\circ}\text{C}$ ,  $[\text{Fe(III)}]$  et  $[\text{Zn(II)}]=10^{-3}\text{M}$ ,  $v/V=4$ ,  $t=35\text{mn}$ ,  $[\text{TOPO - AHDADMDP}]= (10^{-2} - 5.10^{-3})\text{M}$

La figure 39, représente la courbe du rendement du Fe(III) et celle du Zn(II) extrait à partir d'une solution constituée des deux métaux ( $[\text{Fe(III)}]= [\text{Zn(II)}] = 10^{-3}\text{M}$ ), par le mélange d'extractants TOPO-AHDADMDP ( $10^{-2} - 5.10^{-3}\text{M}$ ). D'après les courbes, la sélectivité est claire, on voit bien que le Fe(III) est mieux extrait par rapport au Zn(II). Ce résultat nous a incités à déterminer le facteur de séparation des deux métaux.

### I.3.3. Séparation du Fe(III) en présence du Zn(II)

Dans le tableau qui suit, nous allons représenter les facteurs de séparation des deux métaux (Fe et Zn) par le TOPO et par le mélange d'extractant (TOPO-AHDADMDP), correspondant à chaque concentration en acide chlorhydrique (milieu d'extraction).

Le facteur de séparation est calculé de la façon suivante [169] :

$$\beta = E_1 / E_2, \text{ Facteur de séparation} = \log \beta \quad (15)$$

Tableau.25. Facteurs de séparation ( $\log\beta$ ) du TOPO et du TOPO-AHDADMDP

[HCl] (M)	$\beta_1$	$\beta_2$	$\log \beta_1$	$\log \beta_2$
2	0.21	0.57	-0.67	-1.26
4	12.49	30.5	1.09	1.48
6	3.60	106.93	0.55	2.03

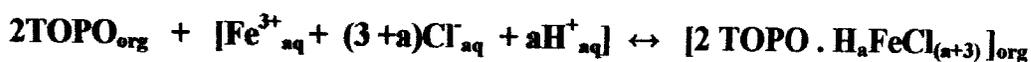
$\beta_1 = E_{Fe}/E_{Zn}$   $\beta_2 = E_{Fe}/E_{Zn}$  représentent les facteurs de séparation dans le cas du TOPO et du mélange TOPO-AHDADMDP respectivement.

D'après le tableau 25, on constate que les facteurs de séparation des métaux Fe(III) et Zn(II) obtenus dans le cas du mélange d'extractants sont meilleurs que ceux donnés par le TOPO seul, surtout dans un milieu d'extraction fortement acide : 6 M ( $\beta = 106.93$ ). Par conséquent, la séparation des deux métaux peut être aisément effectuée à cette concentration en acide par le mélange d'extractant TOPO-AHDADMDP pour un rapport molaire de 2.

### CONCLUSION

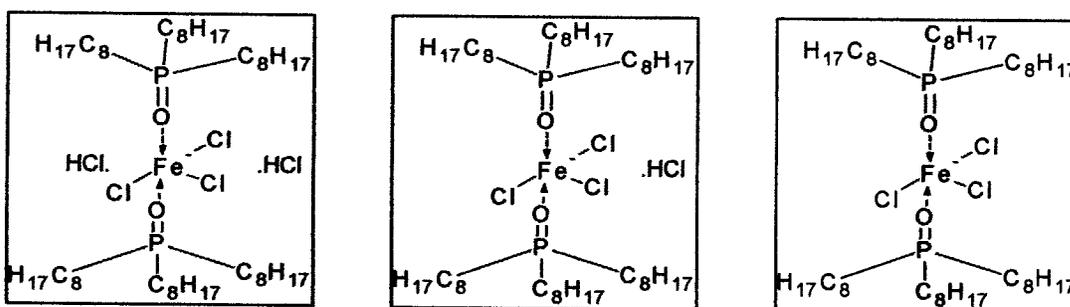
D'après les résultats précédents les conclusions les plus importantes sont :

- ❖ L'équilibre d'extraction du Fer par le TOPO est atteint aux environs de 35mn. Le milieu d'extraction étant l'acide chlorhydrique, les meilleurs rendements sont donnés dans l'intervalle de concentration du HCl de 2 à 6M.
- ❖ L'effet du rapport volumique des phases aqueuses sur organique est aussi étudié. Ce dernier influe d'une façon considérable sur le rendement d'extraction. En effet, on constate que pour un rapport de 1, le rendement est aux environs de 47% à 48% et lorsque le rapport est augmenté (> 3), la valeur du rendement est doublée ( $\approx 98\%$ ).
- ❖ L'équilibre chimique de la réaction d'extraction est :



❖ Il est obtenu après étude de certains effets de paramètres influant sur l'extraction tels que : la nature et la concentration du milieu d'extraction, la concentration de l'extractant et celle de l'extrait. Le facteur « a » peut prendre les valeurs 0, 1 et 2 selon le domaine de concentration de l'acide chlorhydrique. Il diminue avec l'augmentation de la concentration de HCl.

❖ Les structures des complexes formés se présentent comme suit:



❖ Les espèces du Fer existantes dans le milieu de moyennes et fortes concentrations en acide chlorhydrique sont  $\text{FeCl}^{2+}$ ,  $\text{FeCl}_2^+$  et  $\text{FeCl}_3$  et ceux quelques soit le sel utilisé ( $\text{FeX}_3$ , X= anions).

❖ Aussi, nous avons constaté l'influence du degré d'oxydation du Fer sur son rendement d'extraction par le TOPO et par le mélange d'extractants TOPO-AHDADMDP ; le Fe(III) est mieux extrait que le Fe(II) dans un milieu de HCl de 2 à 6M.

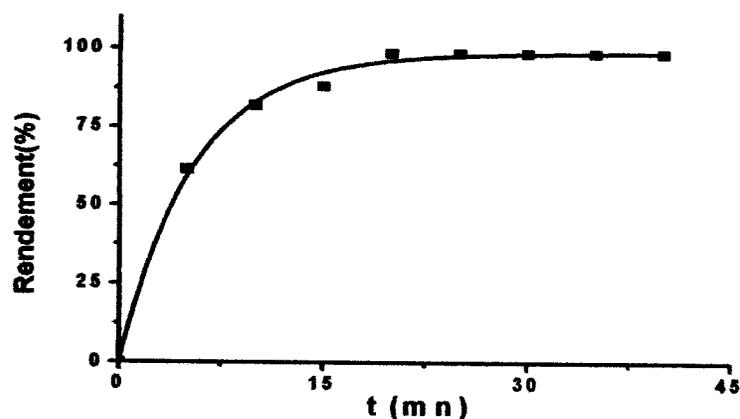
❖ Le meilleur rendement d'extraction du Fe (III) par l'AHDADMDP ne dépasse pas 22%, malgré l'augmentation de la concentration de l'extractant.

❖ Le mélange d'extractant TOPO-AHDADMDP augmente ce rendement et peut atteindre 86% pour une concentration en acide de 6M.

❖ A cette même concentration en acide, ce mélange d'extractant peut séparer le Zinc et le Fer, s'ils se trouvent dans le même milieu d'extraction.

**II. Extraction du Zinc****II.1. Extraction du Zinc par le TOPO****II.1.1. Cinétique d'extraction**

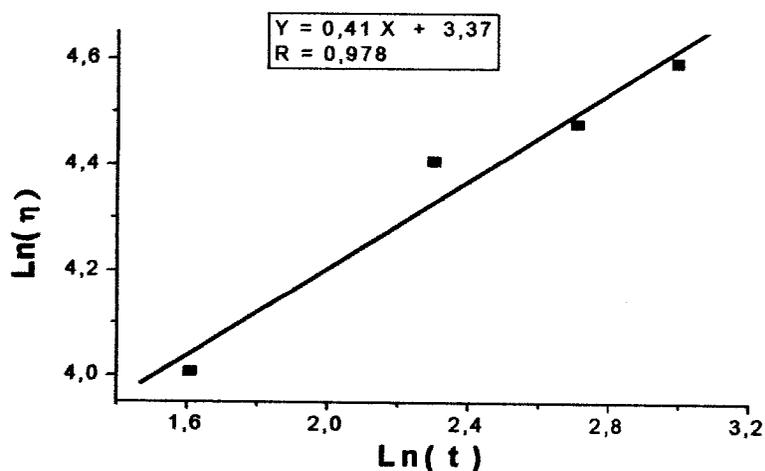
Les concentrations du Zn(II) et du TOPO sont prises égales à  $10^{-3}\text{M}$  et  $10^{-2}\text{M}$  respectivement. Les solutions aqueuses de chlorure de Zinc sont préparées dans l'acide chlorhydrique à 6.5M. Le temps d'extraction est varié de 5 à 40 mn. Les résultats de l'extraction sont représentés par la figure 40.



**Fig.40. Cinétique d'extraction du zinc**

T = 20-25°C, phase organique : [TOPO] =  $10^{-2}\text{M}$  dans le cyclohexane,  
Phase aqueuse : [Zn(II)] =  $10^{-3}\text{M}$  dans [HCl] = 6.5M.

La variation de la concentration finale de Zn(II) en fonction du temps peut être effectuée à partir de la courbe  $\ln(\eta)$  en fonction de  $\ln(t)$  portée dans la figure 41.



**Fig.41. Evolution de  $\log(\eta)$  en fonction de  $\log(t)$**

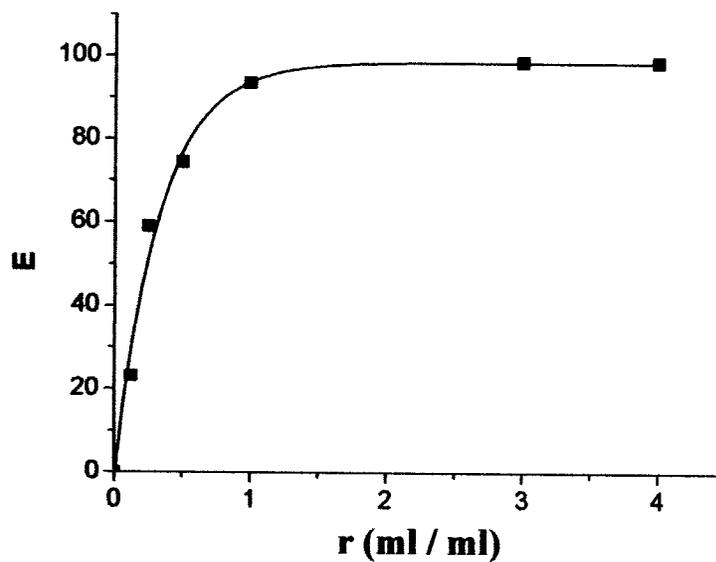
$\eta$  : Rendement, T = 20-25°C, phase organique : [TOPO] =  $10^{-2}\text{M}$  dans le cyclohexane  
Phase aqueuse : [Zn(II)] =  $10^{-3}\text{M}$  dans [HCl] = 6.5M.

L'équation cinétique est de la forme :  $\log(\eta) = 0.41 \log(t) + 3.37$ , le coefficient de corrélation  $R = 0.978$ . Soit  $\eta = 29.07(t)^{0.41}$ , dans l'intervalle de temps compris entre 0 et 20 mn,  $V_{aq}/V_{org} = 1$  et  $[HCl] = 6.5M$ . Le temps d'équilibre de l'équation est pris égal à 30 mn.

## II.1.2. Etude des effets de quelques paramètres sur l'extraction

### II.1.2.1. Effet du rapport volumique des phases

On fait varier les rapports volumiques des phases aqueuse / organique de 1/2 jusqu'à 4/1, les concentrations du Zn(II) et du TOPO sont prises égales à  $10^{-3} M$  et  $10^{-2} M$  respectivement, la concentration de l'acide chlorhydrique est fixée à 5M et  $T \approx 22-25^{\circ}C$ . La figure 42, représente les rendements d'extraction en fonction du rapport volumique des phases aqueuse et organique

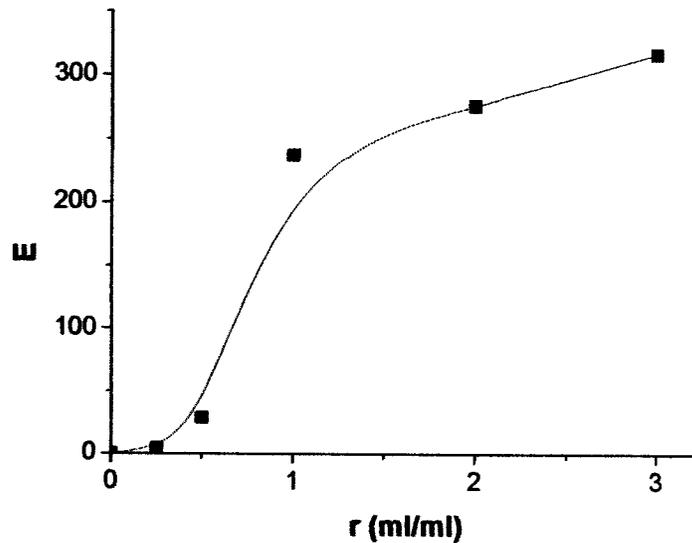


**Fig.42. Rendement d'extraction du Zn(II) par le TOPO en fonction du Rapport volumique des phases**

$t = 30mn$  ;  $T = 22-25^{\circ}C$  ; phase organique:  $[TOPO] = 10^{-2} M$  ;

phase aqueuse:  $[Zn^{2+}] = 10^{-3} M$  dans  $[HCl] = 5M$ .

D'après la figure 42, on constate que le rendement augmente en augmentant le rapport volumique des phases. Il atteint un maximum (98,7 %) à  $r = V_{aq}/V_{org} = 3$ .

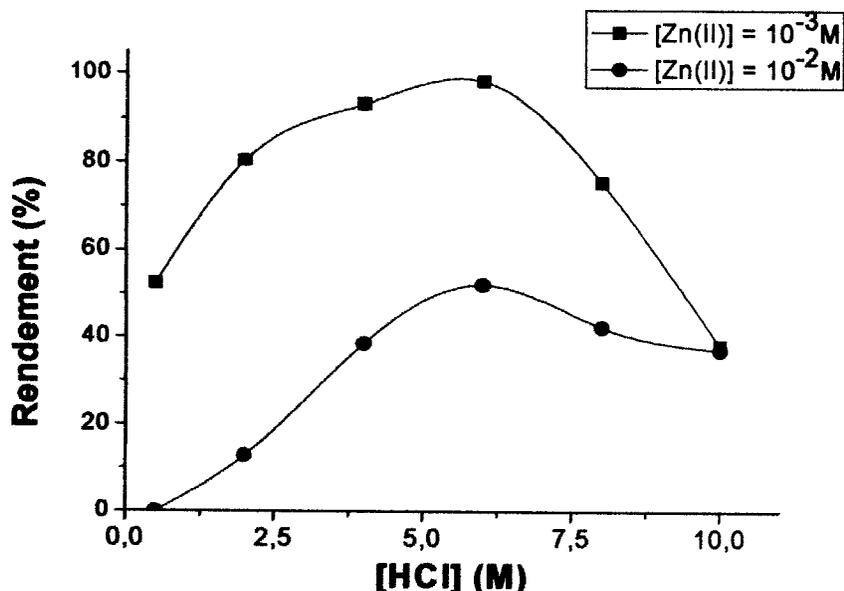


**Fig.43. Coefficient de partage en fonction du rapport volumique des phases**  
 $t = 30\text{mn}$  ;  $T = 22\text{-}25^\circ\text{C}$  ; phase organique:  $[\text{TOPO}] = 10^{-2}\text{ M}$  ; phase aqueuse:  
 $[\text{Fe}^{3+}] = 10^{-3}\text{ M}$  dans  $[\text{HCl}] = 5\text{M}$ .

D'après la figure 43, on constate qu'à partir d'un rapport volumique égal à 2, le coefficient de partage augmente d'une façon considérable. Donc, pour avoir une bonne extraction du Zinc par le TOPO, il faut travailler à des rapports volumiques des phases, supérieurs ou égal à 2.

#### II.1.2.2. Effet de la concentration de l'acide chlorhydrique

Afin de déterminer l'effet de la concentration en acide chlorhydrique, nous avons effectué des essais d'extraction du Zn(II) (issu du sel  $\text{ZnCl}_2$ ) à  $10^{-3}$  et  $10^{-2}\text{M}$  dans l'acide chlorhydrique, dont la concentration varie de 0.5 à 10M. La concentration du TOPO dans le cyclohexane est prise égale à  $10^{-2}\text{M}$ , le rapport volumique des phases et le temps d'agitation sont fixés respectivement à 3 et 30mn.



**Fig.44. Rendement d'extraction du Zn(II) par le TOPO en fonction de la concentration de HCl**

$t=30\text{mn}$  ;  $T=22-25^{\circ}\text{C}$  ;  $r = 3$  ; phase organique : [TOPO]/cyclohexane =  $10^{-2}\text{M}$  ;

Dans la figure 44, on voit que la concentration de l'acide influe sur l'extraction du Zn(II) par le TOPO. D'après le graphe, le rendement augmente dans le domaine de concentration en acide de 0 à 6M, il atteint le maximum 6M, puis diminue au delà de cette concentration. Aussi, la concentration du Zn(II) influe sur le rendement d'extraction. En effet, à la concentration du Zn(II)= $10^{-2}\text{M}$ , les rendements en fonction de [HCl], ne dépassent pas 50%. Par contre pour une concentration de Zn(II) =  $10^{-3}\text{M}$ , les rendements dépassent 98%. Pour expliquer ce phénomène, nous avons tenté une expérience où les pH des solutions de ZnCl<sub>2</sub> à différentes concentrations dans l'eau sont mesurés.

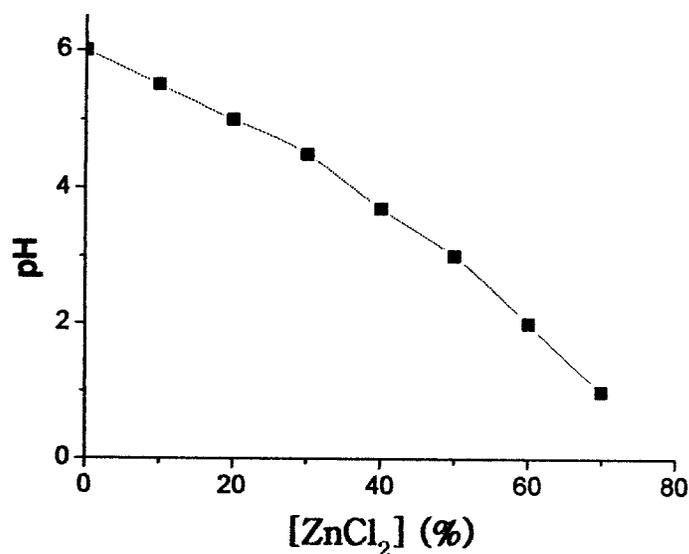


Fig.45. pH en fonction de la quantité de ZnCl<sub>2</sub> dans l'eau

D'après la courbe (figure 45), on constate que plus la quantité de ZnCl<sub>2</sub> augmente, plus le pH de la solution diminue. Il y a probablement dissociation du sel ZnCl<sub>2</sub> en hydroxyde de Zinc et acide chlorhydrique selon la réaction :



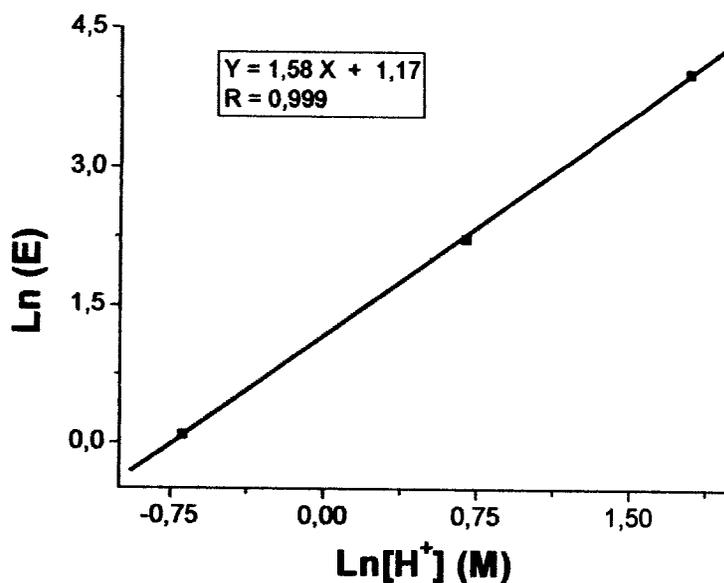
Ce qui augmenterait la quantité de HCl dans la solution d'où l'augmentation de l'acidité.

D'après ces résultats, on constate que les fortes concentrations du milieu ne sont pas favorables à l'extraction du Zn(II). Aussi, le rapport molaire Extractant/extrait doit être supérieur à 1 ( $[\text{TOPO}]/[\text{Zn(II)}] > 1$ ).

Comme il est dit au chapitre précédent, dans l'extraction du fer par le TOPO, le métal est extrait accompagné de molécules de HCl et leur nombre dépend de la concentration de l'acide. Dans ce qui suit, nous allons déterminer le nombre d'ions H<sup>+</sup> extrait avec le Zn(II). Pour cela, nous allons porter  $\ln(E)$  en fonction de  $\ln[\text{HCl}]$  dans différents domaines de concentration de HCl.

#### - Détermination du nombre de [H<sup>+</sup>] extrait avec le Zinc par le TOPO

La figure 46, donne l'évolution de  $\ln(E)$  en fonction de  $\ln[H^+]$ , dans le domaine de concentration de HCl [0 – 6M]. Les valeurs de E sont calculées à partir des rendements.



**Fig.46. Variation de Ln(E) en fonction de Ln[HCl]**

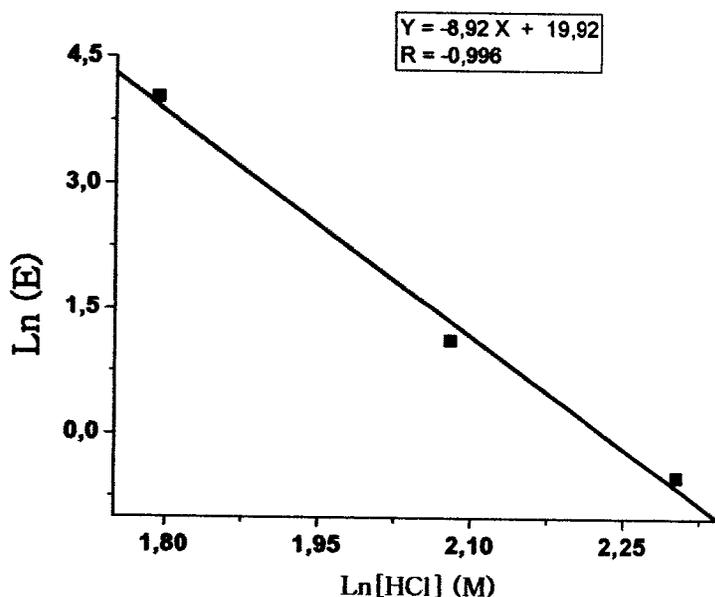
t=30mn ; T=22-25°C ; r = 3 ; phase organique : [TOPO]/cyclohexane = 10<sup>-2</sup>M ;  
[Zn(II)]=10<sup>-3</sup>M, [HCl]<6M.

D'après la courbe (figure 46), la pente de l'équation  $\text{Ln}(E) = 1.58 \text{Ln}[\text{HCl}] + 1.17$  révèle qu'il y a au plus deux ions  $[\text{H}^+]$  extraits avec le Zn(II) par le TOPO. Dans ce domaine, deux complexes sont formés, après extraction :



x représente le nombre de molécules de TOPO qui sera déterminé ultérieurement avec l'espèce extraite du Zinc.

La figure 47, représente l'évolution de Ln (E) en fonction de Ln [H<sup>+</sup>] dans l'extraction du Zinc, aux concentrations supérieures à 6 M.



**Fig.47. Variation de Ln(E) en fonction de Ln [HCl]**

$t=30\text{mn}$  ;  $T=22-25^\circ\text{C}$  ; phase organique : [TOPO]/cyclohexane =  $10^{-2}\text{M}$  ;  
[Zn(II)] =  $10^{-3}\text{M}$ , [HCl]  $\geq 6\text{M}$ .

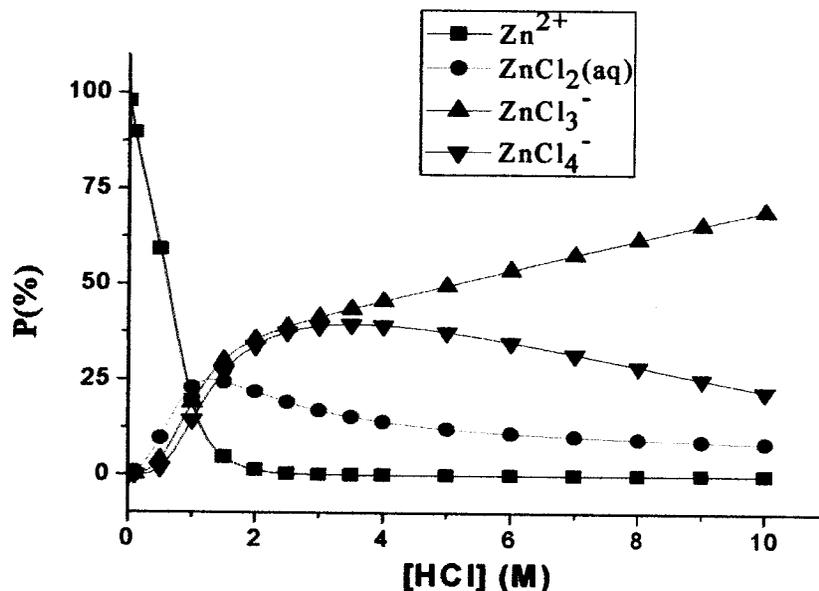
La courbe (figure 47), d'équation  $\text{Ln}(E) = -8.92 \text{Ln}[\text{H}^+] + 19.92$ , révèle une pente négative. Par conséquent, aux concentrations  $> 6\text{M}$ , le métal et les ions  $\text{H}^+$ , sont ré-extraits.

Le zinc comme le fer, n'est pas extrait sous sa forme de départ ( $\text{ZnCl}_2$ ). Dans ce qui suit, nous allons déterminer les espèces de zinc existantes dans le domaine de concentration de l'acide chlorhydrique choisi.

### II.1.2.3. Identification de l'espèce extraite

D'après la figure 48 (les courbes sont tracées d'après les calculs réalisées par le logiciel Cheaqs v. L20.1 (A Program for Calculating Chemical Equilibria in Aquatic Systems (2004), RIVM, Bilthoven, The Netherlands), on constate que plusieurs espèces coexistent à différents pourcentages, dans le domaine de concentration de l'acide chlorhydrique de 0.01 à 10 M. En Effet, à l'intervalle de concentration  $< 0.5\text{M}$ , la prépondérance revient à l'ion  $\text{Zn}^{2+}$  et aussi à l'espèce  $(\text{ZnCl}_2)_{\text{aq}}$ , les pourcentages de ces derniers diminuent. Ces espèces disparaissent aux concentrations en acide supérieures ou égales à 2M.

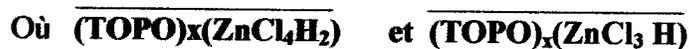
Au delà de cette concentration, la prépondérance revient aux autres espèces :  $ZnCl_3^-$  et  $ZnCl_4^{2-}$ . Ces ions moléculaires évoluent pratiquement avec un même pourcentage jusqu'à la concentration en acide supérieure à 4M, où le pourcentage de la première espèce augmente alors que celui de la seconde diminue.



**Fig.48. Pourcentage des espèces moléculaires du  $ZnCl_2$  en solution dans l'acide chlorhydrique à différentes concentrations.**

$0 < [HCl] \leq 10M$  ;  $[ZnCl_2] = 10^{-3}M$  ; P : pourcentage de l'espèce

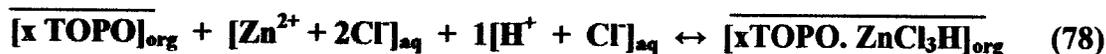
D'après les résultats tirés de la figure 48, le Zinc peut être extrait sous deux formes principales :  $ZnCl_3^-$  et  $ZnCl_4^{2-}$ . Les structures finales des deux complexes formés après extraction sont :



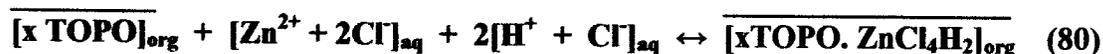
Les équilibres d'extraction probables de se produire sont :



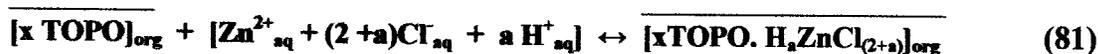
Autrement :



Autrement :



L'équilibre peut s'écrire d'une façon générale :



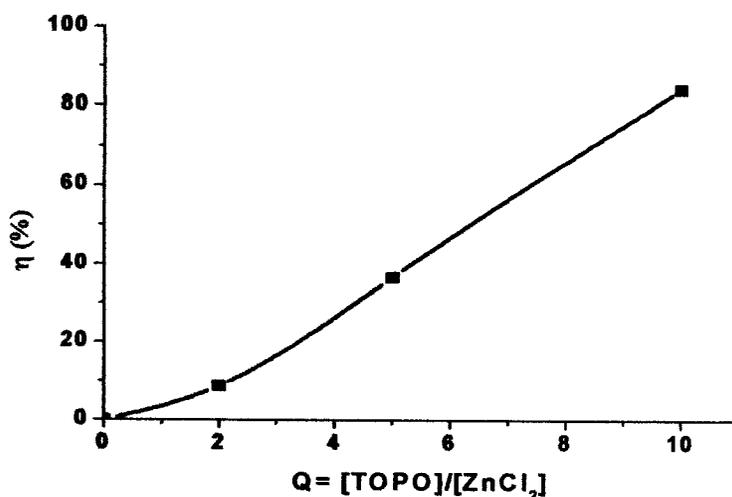
Où "a" prend les valeurs 1 et 2.

Dans ce qui suit, nous allons déterminer la valeur de x, qui représente le nombre de molécules de TOPO mises en jeu dans l'extraction du zinc. Cette valeur est déterminée à partir de la courbe représentant l'effet de la concentration de l'extractant (TOPO) sur l'extraction du zinc.

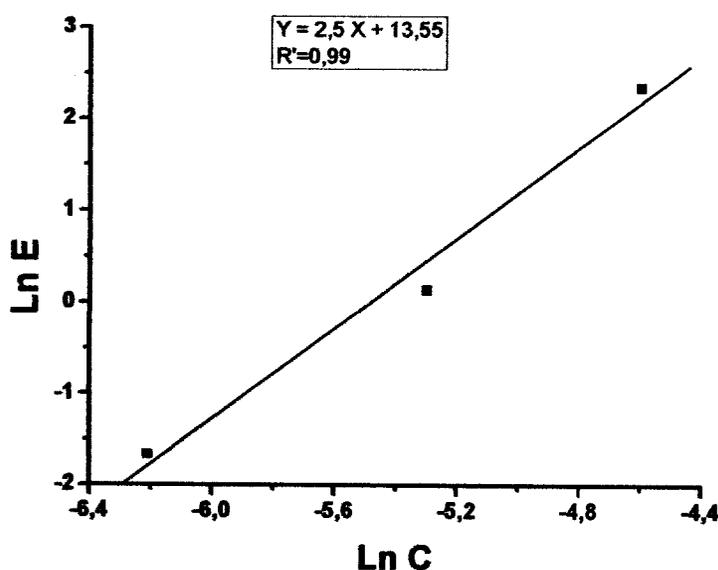
#### II.1.2.4. Effet de la concentration de l'extractant

La concentration du  $\text{ZnCl}_2$  est prise égale à  $10^{-3}\text{M}$ , celle du TOPO est variée :  $2 \cdot 10^{-3}$ ,  $5 \cdot 10^{-3}$  et  $10^{-2}\text{M}$ . La concentration de l'acide chlorhydrique et le temps de contact sont fixés respectivement à 5M, 30mn.

Les résultats obtenus montrent que les rendements d'extraction augmentent avec le rapport molaire Q, ils atteignent 84%. D'après la courbe (figure 49), le rendement peut dépasser cette valeur en augmentant la concentration du TOPO (extractant).



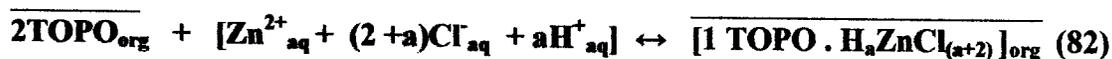
**Fig.49. Variation du rendement d'extraction en fonction du rapport molaire extractant / Zn (Q)**  
T=23°C, [Zn<sup>2+</sup>]=10<sup>-3</sup>M, v/V=2, [HCl]=5M, t=30mn



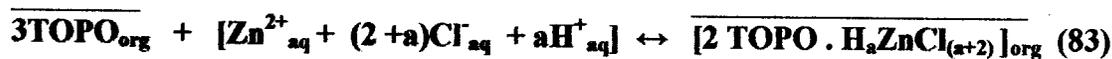
**Fig.50. Log du coefficient de distribution du Zn(II) en fonction de log de [TOPO]**  
T=23°C, [Zn<sup>2+</sup>]=10<sup>-3</sup>M, v/V=2, [HCl]=5M, t=30mn

D'après la figure 50 qui donne la variation de Log rendement en fonction du log de la concentration en TOPO, la pente représente le nombre de ligands (nombre de molécules de TOPO mises en jeu dans l'extraction), sa valeur est 2.5.

L'expression des équilibres d'extraction du Zn(II) par le TOPO dans le milieu acide chlorhydrique aux concentrations variant 2 à 10 M, s'écrivent :



Et



Où « a » peut prendre la valeur de 1 et 2 selon le domaine de concentration du HCl.

### II.1.2.5. Influence des anions liés au Zinc

Des essais de l'influence de l'anion lié au Zn(II) sur l'extraction, ont été effectués, pour cela différents sels sont utilisés, à savoir : ZnF<sub>2</sub>, ZnBr<sub>2</sub>, ZnI<sub>2</sub> et ZnCl<sub>2</sub>. La concentration de l'acide HCl est variée de 2 à 6 M, celles des sels de Zinc et du TOPO sont fixées respectivement à 10<sup>-3</sup>M et 10<sup>-2</sup>M, le temps de contact est de 30 mn le rapport volumique égale à 2 et la température est d'environ 23°C.

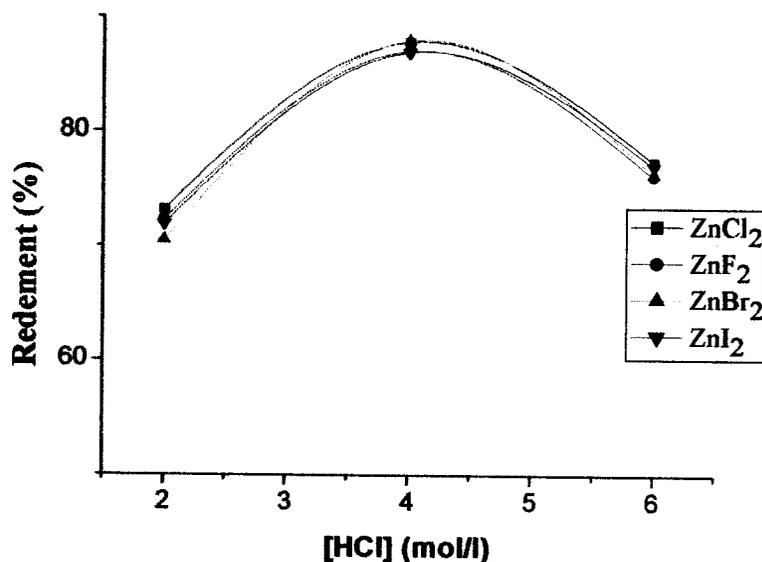


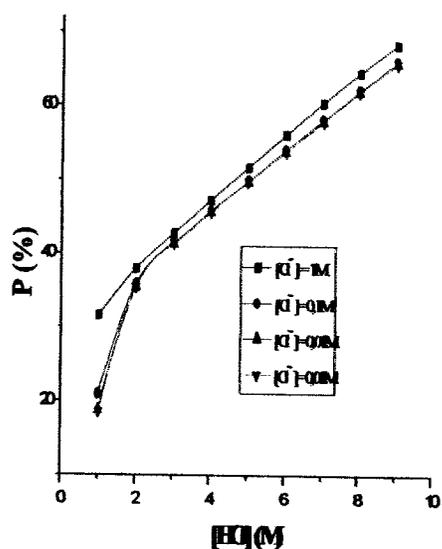
Fig.51. Rendement d'extraction de ZnX<sub>2</sub> en fonction de [HCl]

t = 30mn ; r = 2 (ml/ml) ; T= 22-25°C ; phase organique: [ TOPO] = 10<sup>-2</sup> M ;  
phase aqueuse: [Zn<sup>2+</sup>] = 10<sup>-3</sup> M

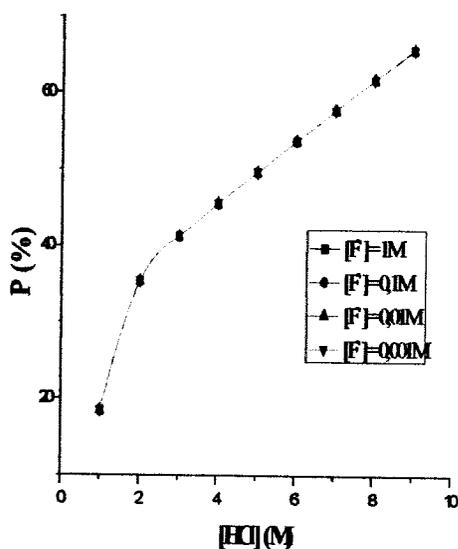
D'après la figure 51, on voit que, pour les mêmes conditions d'extraction du Zn(II) issue de quatre sels différents, les courbes représentant les rendements en

fonction de la concentration en HCl, sont presque identiques. Par conséquent, les anions liés au Zn(II) n'ont pratiquement pas d'influence sur l'extraction.

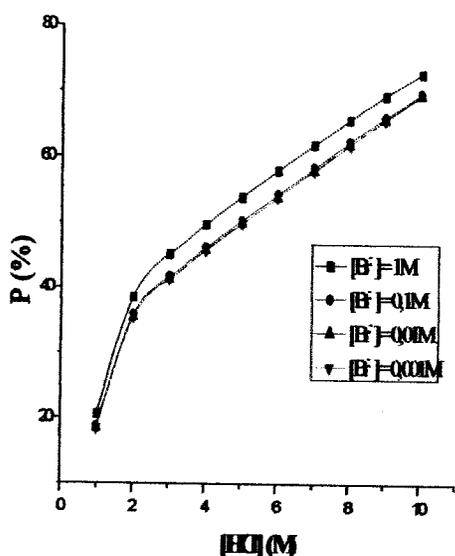
Nous avons essayé de prouver cette conclusion en traçant des courbes de l'influence des ions  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Br}^-$  et  $\text{I}^-$  sur le pourcentage de l'espèce  $\text{ZnCl}_3^-$  (dans le milieu HCl, quel que soit les anions liés au Zinc, les espèces existantes sont les mêmes que celles du sel  $\text{ZnCl}_2$ ) pouvant être extraite par le TOPO au domaine de concentration en acide de 2 à 10 M.



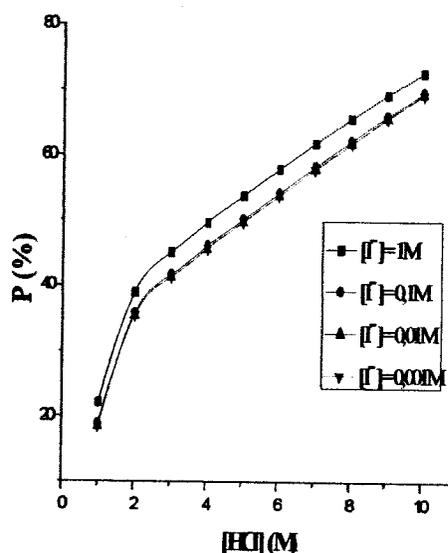
1



2



3



4

Fig.52. Influence des ions  $\text{Cl}^-$  (1),  $\text{F}^-$  (2),  $\text{Br}^-$  (3) et  $\text{I}^-$  (4) sur le pourcentage en  $\text{ZnCl}_3^-$ , ( $2 \text{ M} \leq [\text{HCl}] < 10 \text{ M}$ ).

D'après les courbes 1, 2, 3 et 4 (figure 52), l'influence des ions sur le pourcentage de  $ZnCl_3^-$  est pratiquement nulle aux faibles concentrations en anions ( $[Cl^-]$ ,  $[F^-]$ ,  $[Br^-]$  et  $[I^-] < 1M$ ). Dans le cas du présent travail, les concentrations en anions ne dépassent pas  $2 \cdot 10^{-3} M$  (concentration initiale de  $ZnX_2 = 10^{-3} M$ ). Cela a été constaté dans la figure 51, qui représente l'influence des anions sur l'extraction du  $ZnX_2$  par le TOPO.

## II.2. Extraction du Zinc par l'AHDADMDP

Le Zinc est extrait par l'acide hexadécylaminodiméthylènediphosphonique en faisant varier la concentration de l'extractant de 0 à  $10^{-2} M$  et en gardant constante celle de l'extrait  $Zn(II)$ . Le sel utilisé dans cette étude est le  $ZnCl_2$  à  $10^{-3} M$  dans l'acide chlorhydrique à 5 M, temps d'agitation est de 30mn et  $T=23^\circ C$ .

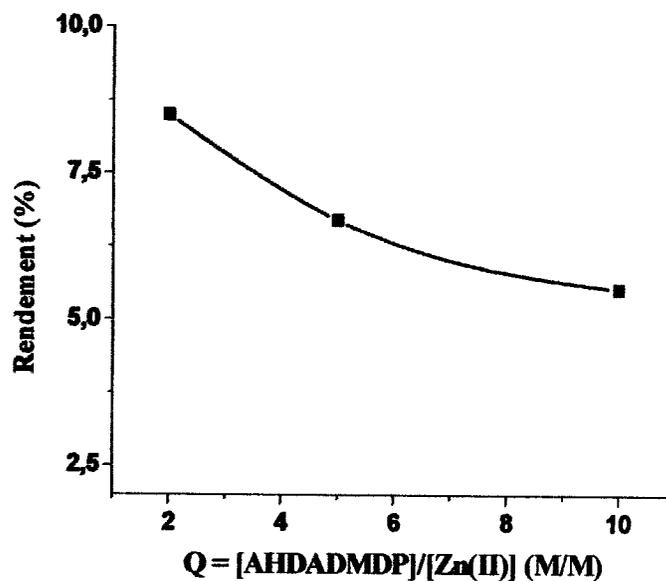
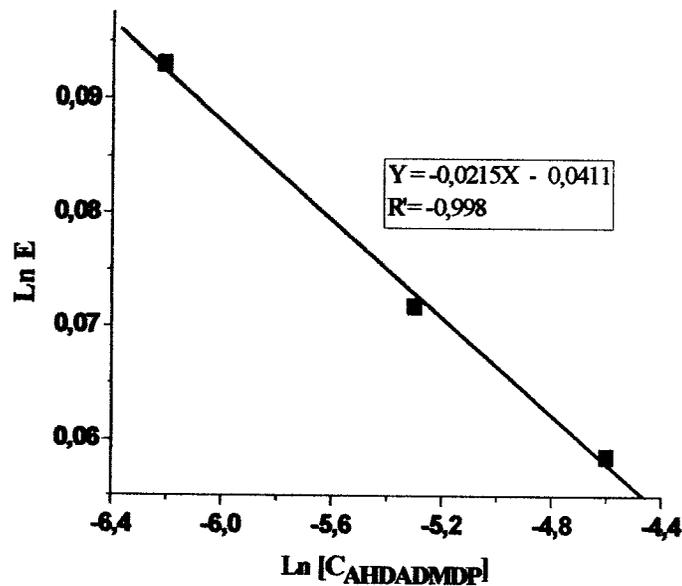


Fig.53. Rendement d'extraction du Zn(II) en fonction de Q

$[Zn(II)]=0.001M$  ;  $v/V=2$  ;  $[HCl]=5M$  ;  $t=30mn$  ; Q : rapport molaire ; C : concentration



**Fig.54. log de E en fonction de log de la concentration de l'AHDADMDP**

$[Zn(II)] = 10^{-3}M$  ;  $v/V = 2$  ;  $[HCl] = 5M$  ;  $t = 30mn$  ; Q : rapport molaire ; C : concentration

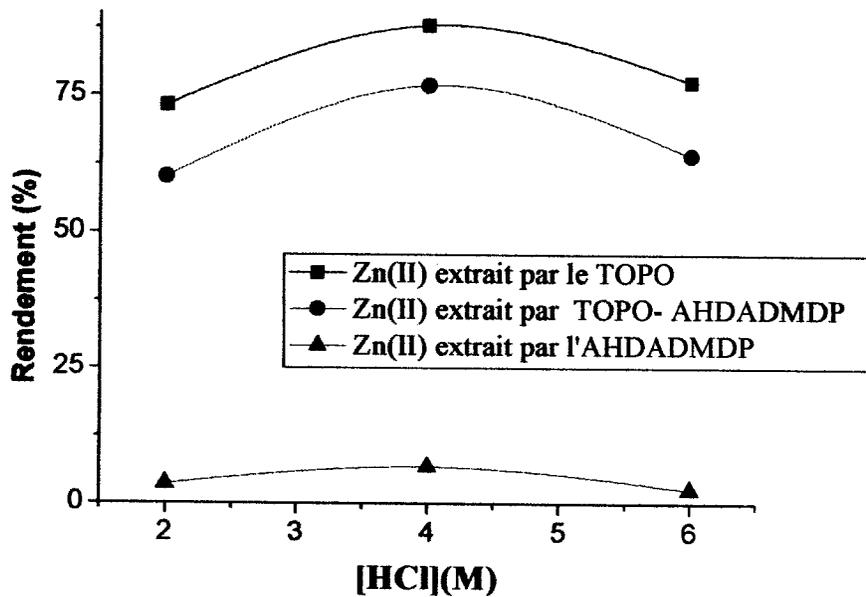
D'après la figure 53, qui représente le rendement d'extraction du Zn(II) par l'acide hexadécylamino-di-méthylène-di-phosphonique, on constate que le rendement d'extraction diminue avec l'augmentation de la concentration en extractant. Ce qui est vérifié par la courbe de la figure 54. En effet, cette courbe révèle une équation

$$\ln E = -0.0215 \ln C - 0.0411 \quad \text{et} \quad R = -0.998 \quad \text{où la pente est négative.}$$

Par conséquent, ce fait, nous a poussé à faire des essais d'extraction par le mélange synergique des deux extractants : TOPO et AHDADMDP.

### II.3. Extraction du Zn(II) par le mélange synergique TOPO-l'AHDADMDP

Des essais d'extractions par le mélange synergique (TOPO-AHDADMDP), de Zn (II) issu de  $ZnCl_2$ , ont été effectués en faisant varier la concentration de l'acide HCl (milieu d'extraction) de 2 à 6M, la concentration du TOPO est prise égale à  $10^{-2}M$  et celle de l'AHDADMDP à  $5 \cdot 10^{-3}M$ .



**Fig.55. Comparaison des courbes représentant le rendement d'extraction du Zn(II) par le TOPO, le mélange synergique TOPO-AHDADMDP et par l'AHDADMDP en fonction de la concentration en HCl**  
 $[Zn(II)] = 10^{-3}M$  ;  $v/V = 3$  ;  $t = 30mn$  ;  $[TOPO] = 10^{-2}M$  ;  $[AHDADMDP] = 5 \cdot 10^{-3}M$

Dans la figure 55, l'effet synergique est clair. Il est négatif par rapport au TOPO et positif par rapport à l'AHDADMDP. En effet, la courbe représentant l'extraction du Zn(II) par le TOPO est meilleure que celle qui représente l'extraction par le mélange synergique. Néanmoins, si on compare les résultats donnés par l'extraction du Zn(II) par l'AHDADMDP seul, on voit que lorsqu'il est mélangé au TOPO, il donne de très bons résultats.

### II.3.1. Calcul du coefficient de synergie

Le coefficient de synergie est calculé pour les concentrations en HCl : 2, 4 et 6 M. Le Tableau 16, présente les différents coefficients de distribution de Zn(II) extrait par le TOPO, l'AHDADMDP et le mélange TOPO- AHDADMDP, ainsi que les coefficients de synergie calculés par la formule (14) décrite dans le chapitre précédent [169].

Tableau.26. Extraction du Zn(II) par le TOPO, l'AHDADMDP et leur mélange à différentes concentrations en HCl

[HCl] (M)	E <sub>1</sub>	E <sub>2</sub>	E <sub>mix</sub>	Δ E	S.C.
2	5.46	0.06	3.02	-2.50	-0.26
4	14.26	0.15	7.29	-7.12	-0.29
6	6.84	0.04	3.59	-3.29	-0.28

Où E<sub>1</sub>, E<sub>2</sub> et E<sub>mix</sub> représentent les coefficients de partage du zinc extrait respectivement par le TOPO, l' AHDADMDP et le mélange TOPO- AHDADMDP.

D'après le tableau 26, on constate une même synergie négative pour les trois concentrations de HCl.

### II.3.2. Effet de la présence du Fer dans le milieu d'extraction du Zn(II)

Le zinc(II) est extrait par le mélange TOPO-AHDADMDP, en présence du Fe(III), en faisant varier la concentration de l'acide chlorhydrique de 2 à 6 M. La concentration du mélange d'extractants TOPO - AHDADMDP est de  $10^{-2} - 5.10^{-3}$  M, rapport molaire = 2, le temps d'agitation est fixé à 35mn.

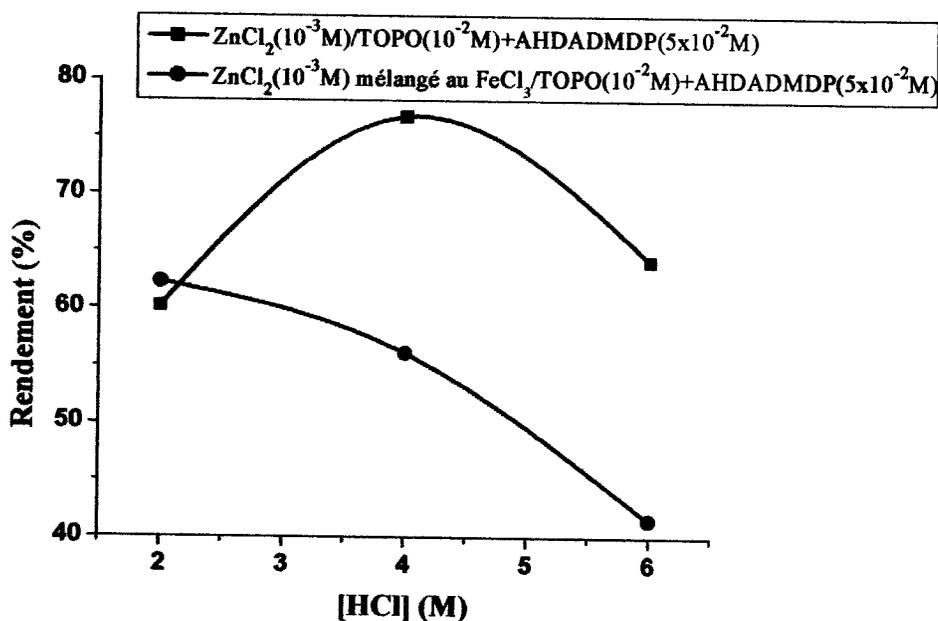


Fig.56. Rendements d'extraction du Zn(II) par le mélange TOPO-AHDADMDP En présence et en absence de Fe  
T=23°C, [Fe(III)] et [Zn(II)]= $10^{-3}$ M, v/V=4, t=30 mn, [TOPO - AHDADMDP]=  $10^{-2} - 5.10^{-3}$  M

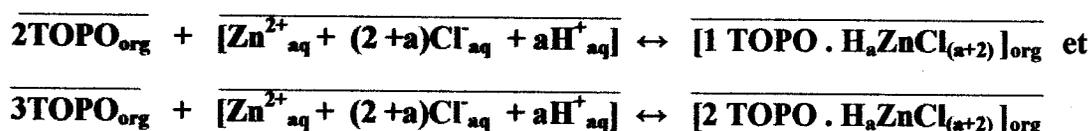
D'après la figure 56, le Fe(III) dans l'extraction du Zn(II) par le mélange TOPO-AHDADMDP joue le rôle d'inhibiteur dans le processus d'extraction. En effet, aux concentrations moyennes du HCl [2 - 6 M], le rendement d'extraction du Zn(II), extrait seul par le mélange AHDADMDP-TOPO, augmente et dépasse les 75%, puis diminue. Par contre, le rendement d'extraction en Zn(II) mélangé au Fe(III), diminue dans tout le domaine de concentration en HCl.

**CONCLUSION**

Les conclusions qu'on peut tirer des résultats précédents sont :

- ❖ Le temps d'équilibre d'extraction du Zinc par le TOPO est à 30mn. Un maximum d'extraction est atteint aux concentrations en acide chlorhydrique comprises entre 4 et 6M. Le rapport molaire extractant/extrait est pris égal à 10.

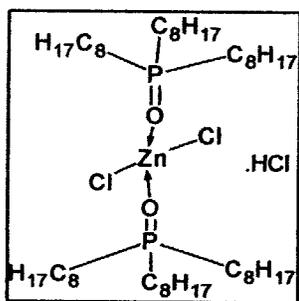
- ❖ Les équilibres chimiques de la réaction d'extraction sont :



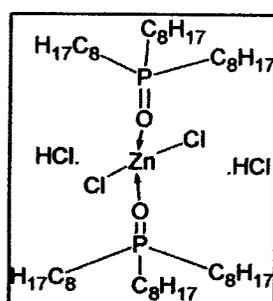
Dans l'intervalle de concentration en acide chlorhydrique entre 4 et 6M, deux espèces du zinc peuvent exister :  $\text{ZnCl}_3^-$  et  $\text{ZnCl}_4^{2-}$ . Donc, le Zinc peut être extrait sous les deux formes et d'après les équilibres chimiques, « a » prend les deux valeurs 1 et 2.

- ❖ Les complexes qui se forment après extraction sont :

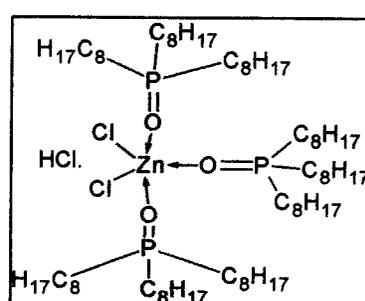
2 TOPO . HCLZnCl<sub>2</sub>

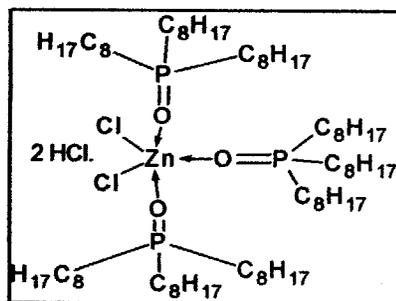


2 TOPO .2 HCLZnCl<sub>2</sub>



3 TOPO . HCLZnCl<sub>2</sub>



**3 TOPO .2 HCl.ZnCl<sub>2</sub>**

❖ L'effet du rapport volumique des phases aqueuses sur organique est aussi étudié. On constate que le rendement maximum est atteint pour un rapport volumique supérieur ou égal à 2. Même pour un rapport de 1, les rendements sont assez probants aux concentrations en acide chlorhydrique moyennes (4 - 6M).

❖ Les espèces du Zinc susceptibles d'être extraites dans le milieu de HCl considéré sont celle citées précédemment quelque soit le sel du Zinc (ZnX<sub>2</sub>) choisi.

❖ L'AHDADMDP n'est pas un bon extractant pour le Zinc, les rendements d'extraction de ce dernier ne dépassent pas 10%. Plus on augmente le rapport molaire extractant / métal, le rendement diminue.

❖ Par contre, lorsque cet extractant est mélangé au TOPO, le rendement d'extraction du Zinc augmente d'une façon considérable (77% à [HCl]=6M). Par conséquent, pour le mélange synergique TOPO-AHDADMDP, un effet positif est observé par rapport à l'AHDADMDP, lorsqu'il est utilisé seul. Par contre un effet antagoniste est constaté par rapport au TOPO.

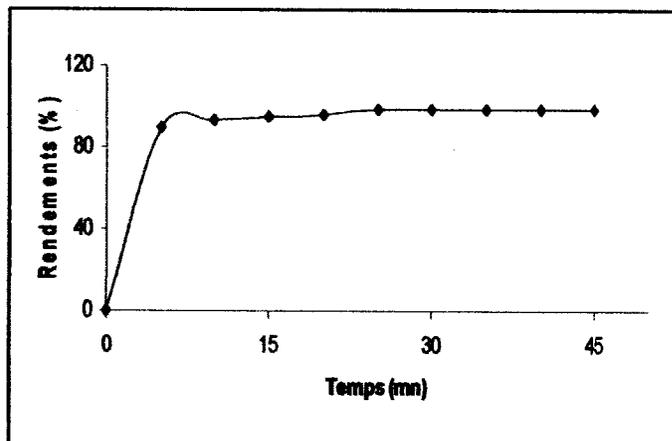
❖ La présence du Fer dans le milieu d'extraction du Zinc par le mélange TOPO-AHDADMDP inhibe le mécanisme d'extraction. Ce mélange d'extractant a une préférence pour le Fer, surtout aux fortes concentrations en HCl.

### III. Extraction du molybdène

#### III.1. Extraction du molybdène par le TOPO

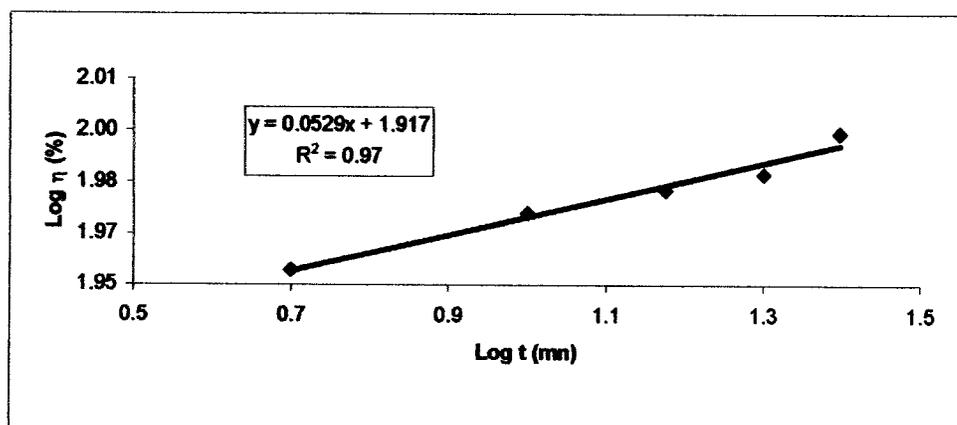
##### III.1.1. Cinétique d'extraction

Les concentrations du Mo (issue de  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) et du TOPO sont prises égales à  $10^{-3}\text{M}$  et  $10^{-2}\text{M}$  respectivement. Les solutions aqueuses du molybdate de sodium sont préparées dans l'acide chlorhydrique à 5M. Le temps d'extraction est varié de 5 à 45 mn. Les résultats de l'extraction sont représentés par la figure 57.



**Fig.57. Cinétique d'extraction de Mo par le TOPO**  
 $T = 23^\circ\text{C}$ , phase organique :  $[\text{TOPO}] = 10^{-2}\text{M}$  dans le cyclohexane,  
 Phase aqueuse :  $[\text{Mo(VI)}] = 10^{-3}\text{M}$  dans  $[\text{HCl}] = 5\text{M}$ .

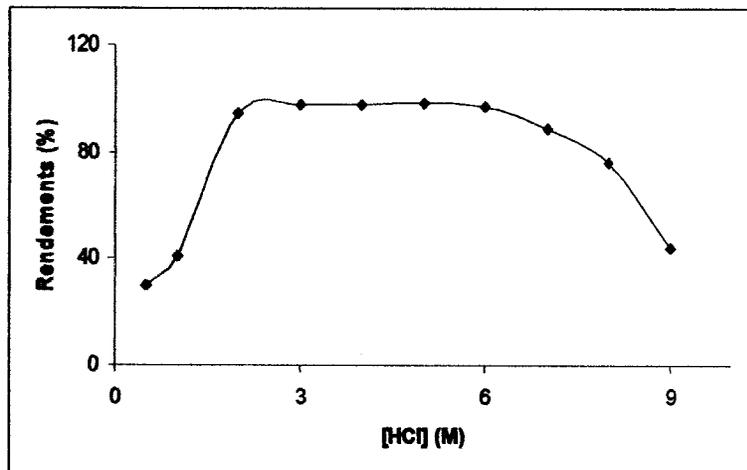
La concentration finale de Mo(VI) en fonction du temps peut être déterminée à partir de la droite  $\text{Log}(\eta)$  en fonction de  $\text{Log}(t)$ , portée dans la figure 58.



**Fig.58. Evolution de  $\text{Log}(\eta)$  en fonction de  $\text{Log}(t)$**   
 $\eta$  : Rendement,  $T = 23^\circ\text{C}$ , phase organique :  $[\text{TOPO}] = 10^{-2}\text{M}$  dans le cyclohexane  
 Phase aqueuse :  $[\text{Mo(VI)}] = 10^{-3}\text{M}$  dans  $[\text{HCl}] = 5\text{M}$ .

L'équation cinétique est de la forme :  $\text{Log} \eta = 0.053 \text{Log} t + 1.92$   
 le coefficient de corrélation  $R = 0.97$ . Soit  $\eta = 83.17 t^{0.05}$ , dans l'intervalle de temps compris entre 0 et 20 mn,  $V_{aq}/V_{org} = 1$  et  $[\text{HCl}] = 5\text{M}$ . Le temps d'équilibre de l'extraction est pris égal à 20 mn.

dans le cyclohexane est prise égale à  $10^{-2}M$ , le rapport volumique des phases et le temps d'agitation sont fixés, respectivement à 1 et 20mn.



**Fig.60. Rendement d'extraction du Mo(VI) par le TOPO en fonction de la concentration de HCl**

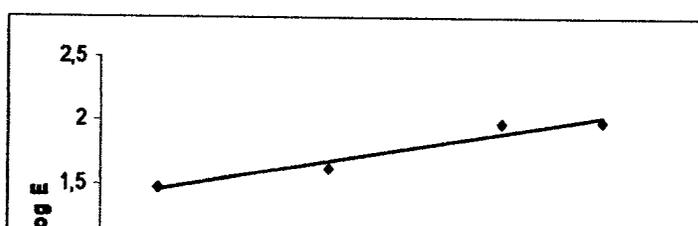
$t=20mn$  ;  $T=23^{\circ}C$  ;  $r = 1$  ; phase organique :  $[TOPO]/cyclohexane = 10^{-2}M$  ;  $[Mo(VI)]=10^{-3}M$

D'après la figure 60, la concentration de l'acide chlorhydrique influe sur l'extraction du Molybdène par le TOPO. Le graphe montre que le rendement augmente dans le domaine de concentration en acide de 0 à 1M, il atteint le maximum (98.5%) aux concentrations comprises entre 1 et 6M, puis diminue au delà de ces concentrations.

Comme il est dit aux chapitres précédents, dans l'extraction du Fer et du Zinc par le TOPO, le métal est extrait accompagné de molécules de HCl et leur nombre dépend de la concentration de l'acide. Par conséquent, le nombre d'ions  $H^+$  extrait avec le Mo(VI) est déterminé. Pour cela, nous allons porter  $\log E$  en fonction de  $\log[HCl]$  dans différents domaines de concentration de HCl.

**- Détermination du nombre de  $[H^+]$  extrait avec le molybdène par le TOPO**

La figure 61, donne l'évolution de  $\log (E)$  en fonction de  $\log [H^+]$ , dans le domaine de concentration de HCl [0 – 3M]. Les valeurs de E sont calculées à partir des rendements.



### III.1.2.3. Identification de l'espèce extraite

Les courbes (figure 63) sont tracées d'après les calculs réalisés par le logiciel Cheaqs v. L20.1 (A Program for Calculating Chemical Equilibria in Aquatic Systems (2004), RIVM, Bilthoven, The Netherlands). D'après la figure 63, on constate que le molybdate dans le milieu HCl, dans le domaine de concentration de 0 à 7M, existe sous trois formes :  $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{HMoO}_4^-$  et  $\text{H}_2\text{MoO}_4$ . La prédominance revient à la dernière. La structure finale du complexe formé après extraction est de la forme:

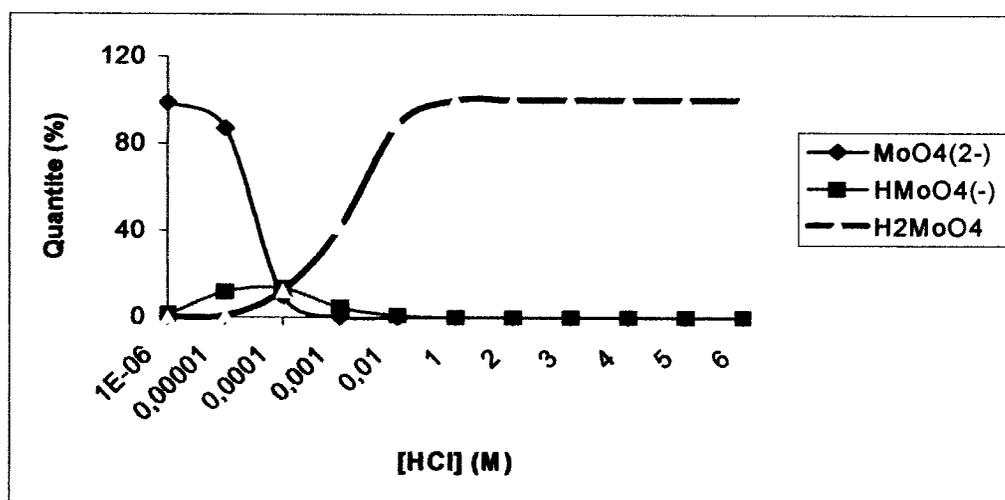


Fig.63. Quantité des espèces du molybdate en %, en fonction de [HCl]  
 $0 < [\text{HCl}] \leq 10\text{M}$ ,  $[\text{MoO}_4^{2-}] = 10^{-3}\text{M}$

Cette structure est obtenue selon l'équilibre d'extraction suivant :



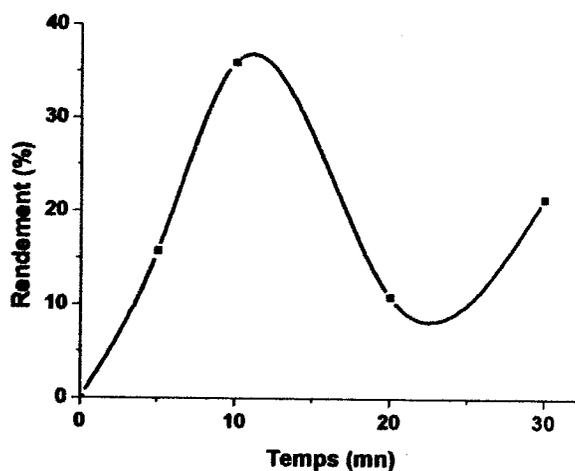
En conclusion, d'après les résultats précédents, le molybdène est extrait sous forme de molybdate avec un ion  $\text{H}^+$ , dans le domaine de concentration de l'acide chlorhydrique variant de 0 à 3M, pour un rapport molaire TOPO/Mo(VI) de 10 et un rapport volumique des phases aqueuse sur organique de 1. Les rendements d'extraction dépassent 97%.

## IV. Extraction de l'uranium

### IV.1. Extraction de l'uranium par l'AHDADMDP

#### IV.1.1. Cinétique d'extraction

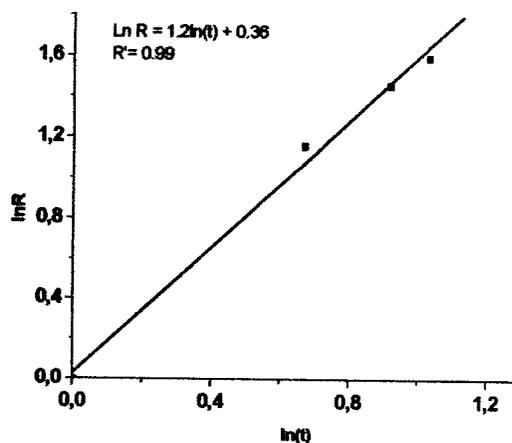
Les concentrations du  $\text{UO}_2(\text{II})$  et de l'AHDADMDP sont prises égales à  $10^{-4}\text{M}$  et  $10^{-3}\text{M}$  respectivement. Les solutions aqueuses de nitrate d'uranyle sont préparées dans l'acide chlorhydrique à 6M. Le temps d'extraction est varié de 5 à 30 mn. Les résultats de l'extraction sont représentés par la figure 64.



**Fig.64. Cinétique d'extraction de l'uranium par l'AHDADMDP**

T = 25°C, phase organique : [AHDADMDP] =  $10^{-3}\text{M}$  dans le cyclohexane,  
Phase aqueuse : [UO<sub>2</sub>(II)] =  $10^{-4}\text{M}$  dans [HCl] = 6 M.

D'après la courbe représentée dans la figure 64, on constate que le meilleur rendement d'extraction de l'uranium par l'AHDADMDP dans le milieu d'acide chlorhydrique est donné à 10 mn de temps et aux fortes concentrations en HCl.



**Fig.65. Evolution de log R en fonction de log t**  
 T = 25-27°C, phase organique : [AHDADMDP] = 10<sup>-3</sup>M dans le cyclohexane  
 Phase aqueuse : [UO<sub>2</sub>(II)] = 10<sup>-4</sup>M dans [HCl] = 6M.

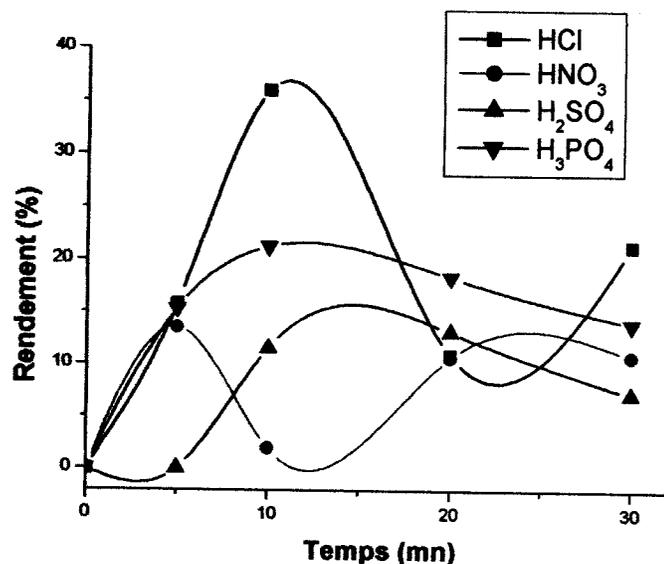
L'équation cinétique est de la forme :  $\log R = 1.19 \log t + 0.36$ , le coefficient de corrélation  $r = 1$ . Soit  $R(\%) = 2.3 (t)^{1.19}$ , dans l'intervalle de temps compris entre 0 et 10 mn,  $V_{aq}/V_{org} = 1$  et  $[HCl] = 6M$  (figure 65). D'après l'équation  $R = f(t)$ , l'ordre de la réaction est égal à 1. Dans ce qui suit, nous allons faire des extractions dans le temps, afin de mieux voir l'évolution du processus d'extraction.

#### IV.1.2. Etude des effets sur l'extraction de l'uranium par l'AHDADMDP

##### IV.1.2.1. Effet de la nature du milieu d'extraction

Pour cette étude, différents acides sont testés. Les acides utilisés sont : HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, leurs concentrations sont fixées à 6M. La concentration de l'Uranium dans l'acide (phase aqueuse) est fixée à 10<sup>-4</sup> M et celle de l'AHDADMDP à 10<sup>-3</sup> M dans le cyclohexane (phase organique). Le temps est varié de 5 à 30 mn et le rapport volumique est pris égal à 1.

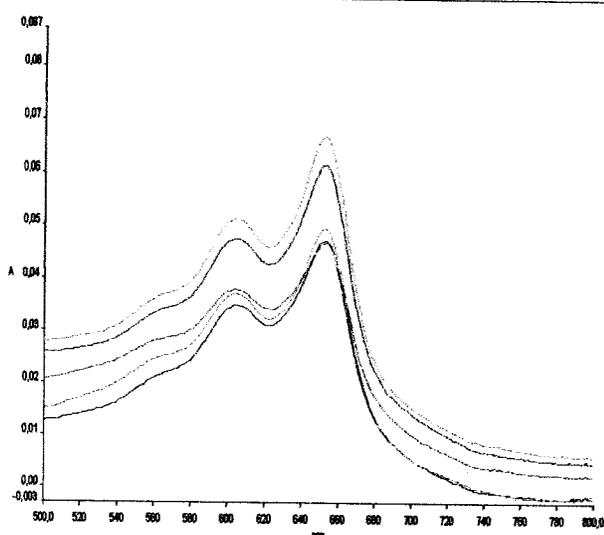
D'après la figure 66, on constate que le meilleur rendement est donné par l'acide chlorhydrique bien qu'il ne dépasse toujours pas 36 %. Donc l'acide choisi pour le reste du travail est l'acide chlorhydrique.



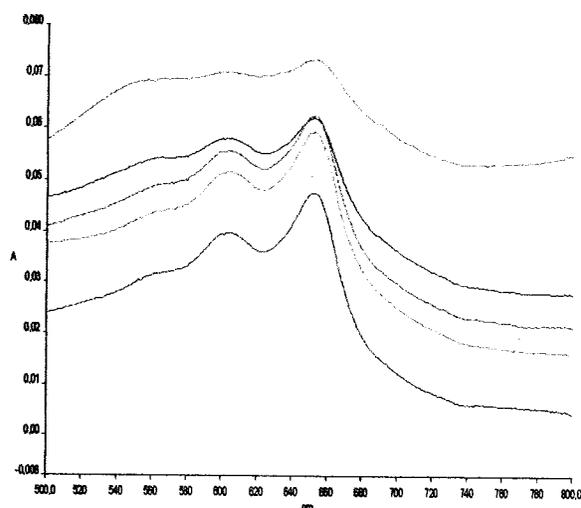
**Fig.66. Rendement d'extraction de  $UO_2(II)$  en fonction du temps dans différents milieux acides.**  
 $[UO_2^{2+}] = 10^{-4}M$ ,  $[AHDADMDP] = 10^{-3}M$ ,  $V_{aq}/V_{org} = 1$ ,  $T = 25-27^\circ C$ ,  $[\text{milieu d'extraction acide}] = 6M$

#### IV.1.2.2. Effet de la force ionique

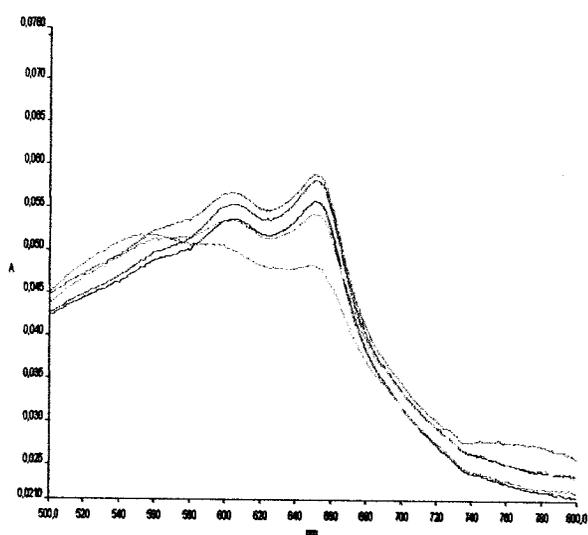
A cet effet, différents sels sont ajoutés, à savoir :  $KNO_3$ ,  $Na_2SO_4$ ,  $NaCl$ ,  $Na_2CO_3$  à une concentration de 1M. L'extraction de  $UO_2(II)$  à  $10^{-4}M$  dans HCl à 6M, est effectuée dans le temps, par l'AHDADMDP à  $10^{-3}M$  dans le cyclohexane. Le rapport volumique des phases est fixé à 1. L'analyse des phases aqueuses avant et après extraction est faite par spectrophotométrie UV-Visible. Les spectres et l'interprétation sont représentés ci-dessous.



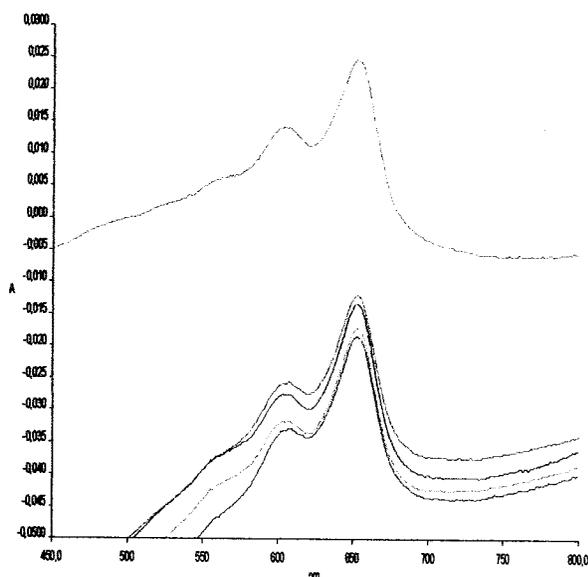
Ajout de  $[KNO_3] = 1M$  ; — Spectre à  $t = 5mn$



Ajout de  $[Na_2SO_4] = 1M$  ; — Spectre à  $t = 10mn$

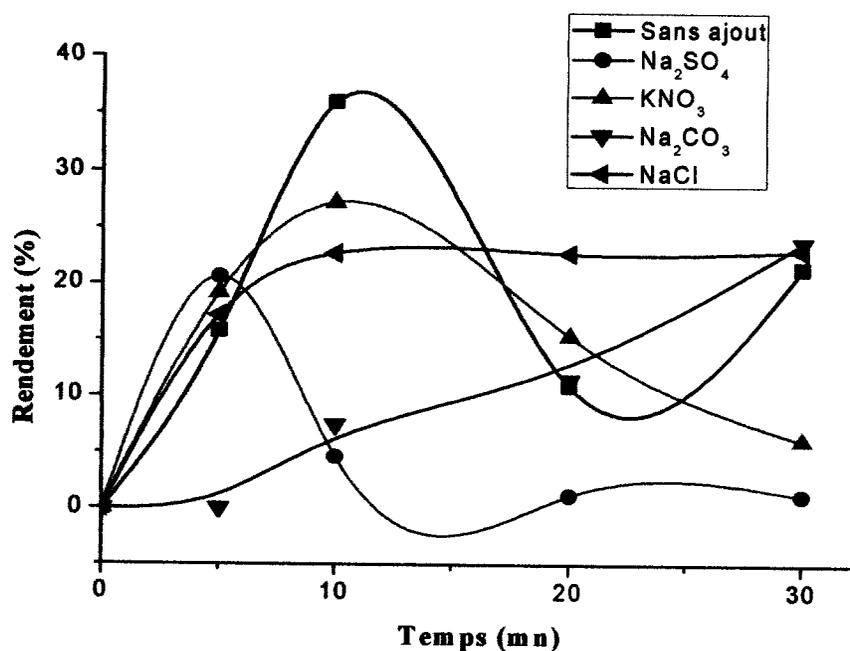


Ajout de  $[Na_2CO_3] = 1M$  ; — Spectre à  $t = 20mn$



Ajout de  $[NaCl] = 1M$  ; — Spectre à  $t = 30mn$

**Fig.67. Spectres UV-Visibles ( $A = \lambda(nm)$ ) des solutions aqueuses de  $UO_2(II)$  en fonction du temps ( $t = 5 ; 10 ; 20 ; 30 mn$ ) ; Ajout de différents sels  $KNO_3, Na_2SO_4, Na_2CO_3$  et  $NaCl$  [ $UO_2(II)$ ] =  $10^{-4}M$  dans l'acide chlorhydrique à 6M, [ $AHDADMDP$ ] =  $10^{-3}M$  dans le cyclohexane,  $V_{aq}/V_{org} = 1$  ; [sel] = 1M.**

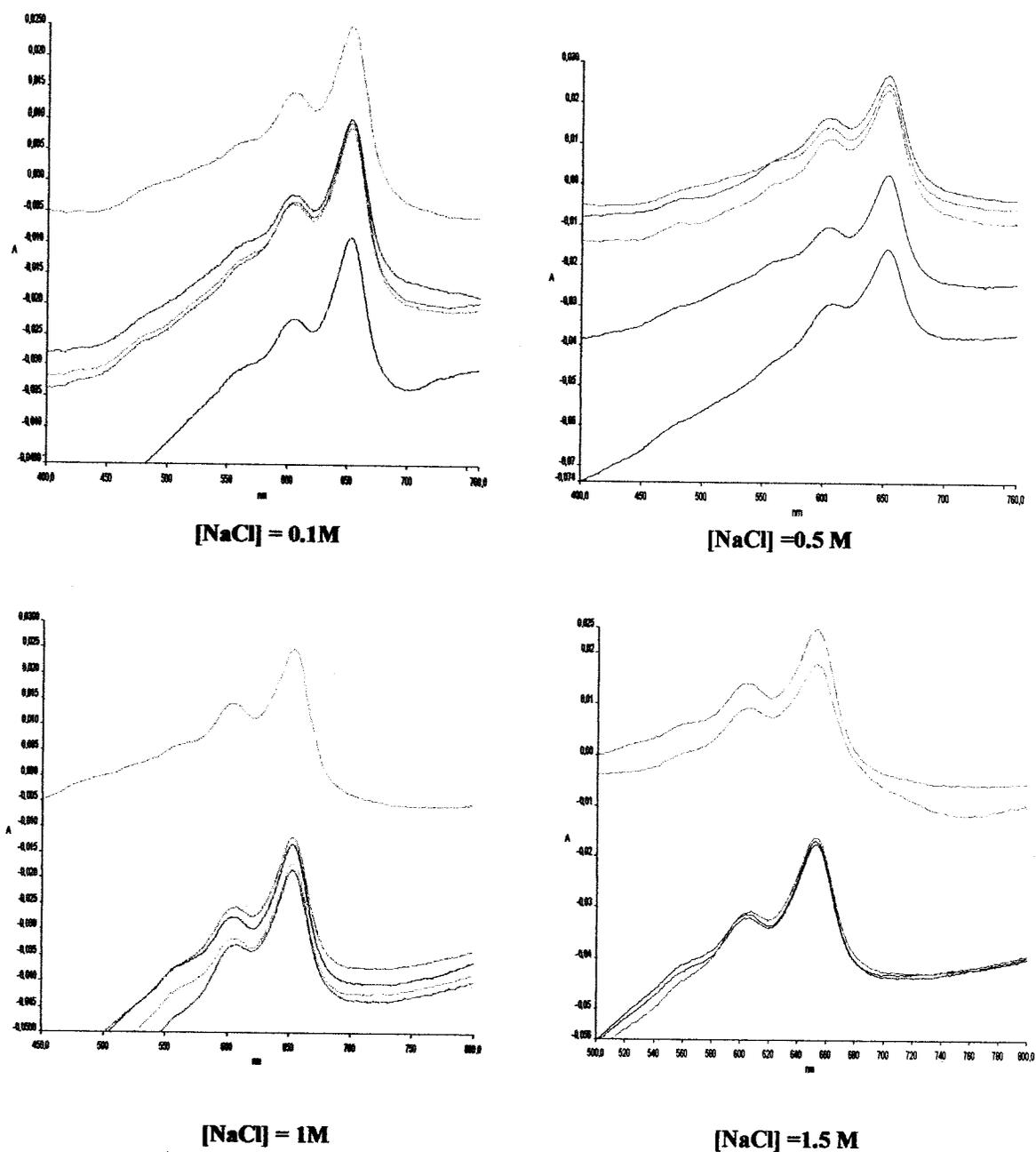


**Fig.68. Rendement d'extraction de UO<sub>2</sub>(II) en fonction du temps (effet de l'ajout de sels)**  
 $V_{aq} / V_{org} = 1$  ; phase organique : [AHDADMDP]/cyclohexane =  $10^{-3}$ M, [HCl]=6M,  
 [UO<sub>2</sub>(II)] =  $10^{-4}$ M ; T=25-27 °C.

D'après les résultats des rendements d'extraction de l'uranium par l'AHDADMDP, l'ajout des sels n'a pas d'effet positif quant à l'augmentation du rendement maximum qui est donné par l'extraction de UO<sub>2</sub>(II) sans l'ajout de sel. Néanmoins, nous avons constaté une petite amélioration dans l'équilibre d'extraction en ajoutant le NaCl. En effet, l'équilibre est stabilisé par l'ajout de NaCl à un rendement de 22.8% (Nous avons un palier) (figure 68).

Ce résultat nous a incités à étudier l'effet de la concentration de NaCl sur le rendement. La concentration de NaCl est variée de 0.1 à 1.5 M. La concentration de UO<sub>2</sub>(II) et celle de l'AHDADMDP sont fixées respectivement à  $10^{-4}$  et  $10^{-3}$  M. Nous avons fait des prélèvements dans le temps. Les spectres UV-Visibles correspondants à l'analyse de la phase aqueuse avant et après extraction sont donnés ci-dessous.

Les courbes donnant les rendements, calculés à partir des spectres UV-Visibles (figure 69), en fonction du temps, pour différentes concentrations de NaCl, sont représentées dans la figure 70.



**Fig.69. Spectres UV-Visibles des solutions aqueuses de  $UO_2(II)$  en fonction du temps ( $t= 5 ; 10 ; 20 ; 30$  mn) ; Ajout de NaCl à différentes concentrations  $[UO_2(II)]= 10^{-4}M$  dans l'acide chlorhydrique à 6M,  $[AHDADMDP] = 10^{-3}M$  dans le cyclohexane,  $V_{aq}/V_{org}= 1$ ,  $[NaCl] : 0.1, 0.5, 1$  et  $1.5M$**

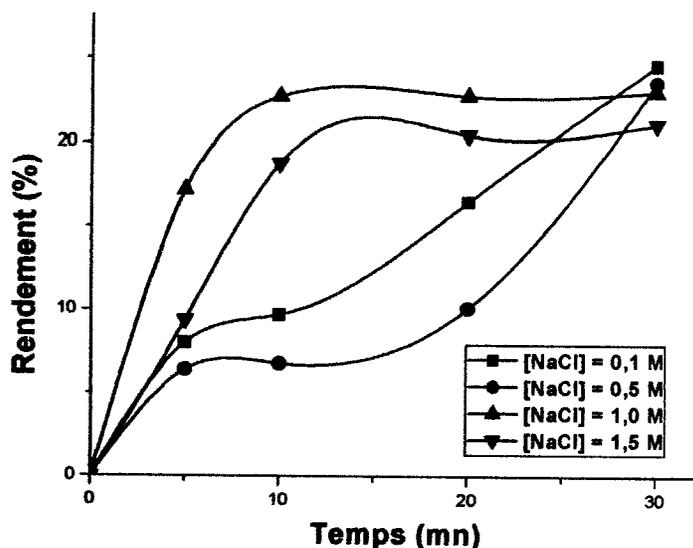


Fig.70. Cinétique d'extraction de  $UO_2(II)$  en présence de NaCl  
 $[NaCl]= 0.1, 0.5, 1$  et  $1.5M$ ,  $[HCl]= 6M$ ,  $[UO_2(II)]= 10^{-4}M$ ,  
 $[AHDADMDP]= 10^{-3}M$  dans le cyclohexane,  $V_{aq}/V_{org} = 1$

D'après les résultats, on constate que les courbes correspondantes aux fortes concentrations en NaCl ont la même allure, de même pour les courbes qui correspondent aux faibles concentrations. Pour les concentrations en NaCl supérieures ou égales à 1, les courbes tendent vers un équilibre stable. Par contre pour les concentrations inférieures à 1, l'équilibre n'a pas cessé d'augmenter. Néanmoins, dans cet intervalle de temps, le rendement maximum (36%) n'a pas été atteint. En présence des sels et quelque soit la concentration de ce dernier, le rendement ne dépasse pas 24 %.

Toute fois nous avons tracé le coefficient de distribution en fonction de la force ionique afin de vérifier son influence sur le rendement d'extraction. Nous avons modifié la force ionique dans la phase aqueuse par l'addition de chlorure de sodium. Elle est déterminée suivant la formule de D. Huckel :

$$\mu = 1/2 \sum C_i Z_i^2 \tag{16}$$

avec :  $\mu$  : la force ionique de la phase aqueuse ;  $C_i$  : la concentration de l'ion "i" ;  $Z_i$  : sa charge.

Nous avons tracé la courbe E en fonction de  $\mu_0/\mu$  ;

avec :  $\mu_0$  : la force ionique sans NaCl. ;  $\mu$  : la force ionique avec NaCl.

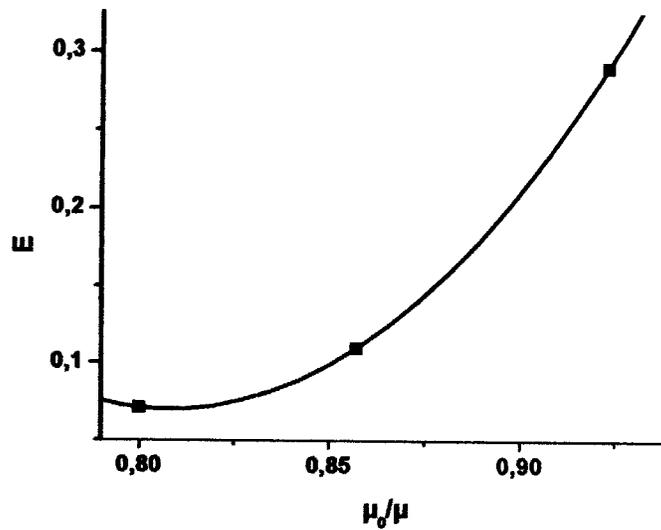


Fig.71. Influence de la force ionique sur le coefficient de distribution

D'après la figure qui représente l'influence de la concentration de NaCl sur le coefficient de distribution (E), on remarque que plus la force ionique augmente plus le coefficient de distribution augmente.

Nous avons tracé log du coefficient de distribution en fonction de log de la concentration de NaCl.

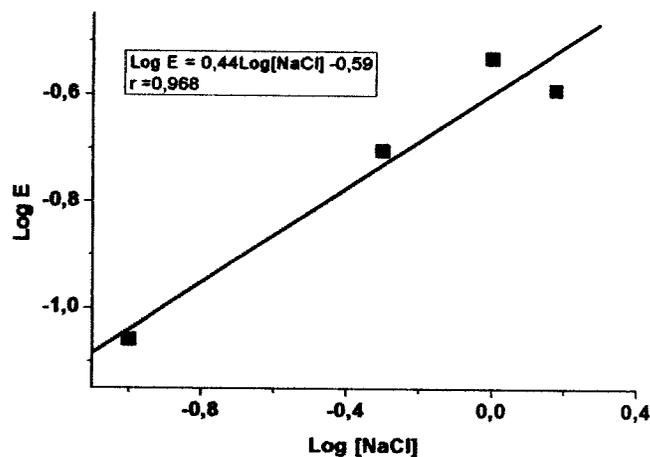


Fig.72. Log du coefficient de distribution en fonction de log de la concentration de NaCl

[NaCl]= 0.1, 0.5, 1 et 1.5M, [HCl]= 6M, [UO<sub>2</sub>(II)]= 10<sup>-4</sup>M,  
[AHDADMDP]= 10<sup>-3</sup>M dans le cyclohexane, Vaq/Vorg = 1, t=10mn.

D'après l'évolution de la courbe (la figure 72), l'extraction de UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> entre en concurrence avec le sodium (Na<sup>+</sup>). L'extractant va extraire Na<sup>+</sup> au lieu de UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> [170]. D'après la valeur de la pente, deux molécules d'extractant extraient un seul ion Na<sup>+</sup>.

Le complexe métallique formé dans la phase organique, est de type  $\text{RH}_3\text{NaH}_4\text{R}$  et le mécanisme de réaction d'extraction peut être donné par la réaction :



La structure du complexe peut être représentée comme suit:

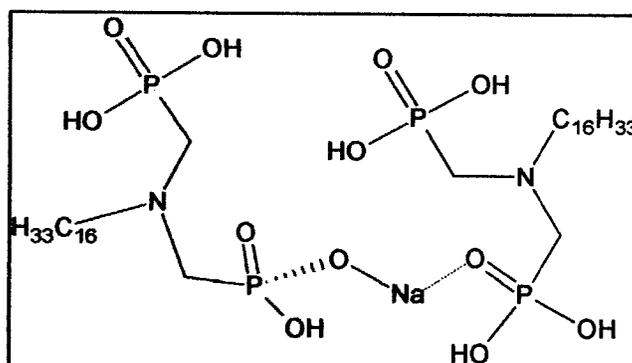
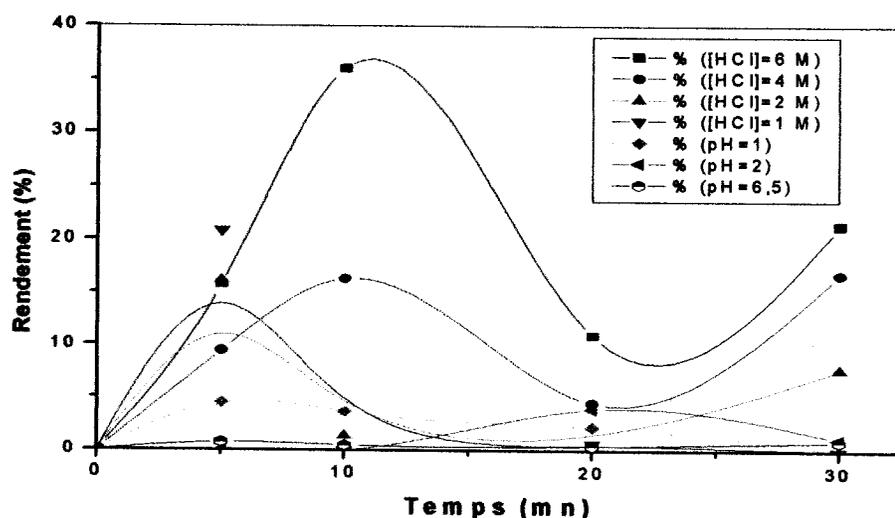


Schéma.8. Complexe de  $\text{Na}^+$  avec deux molécules d'AHDADMDP

En conclusion, le rendement d'extraction de l'Uranium n'a pas dépassé 36 % quelque soit les conditions. Nous avons étudié l'influence de la nature du milieu d'extraction (l'acide), celle de la nature des sels ajoutés et aussi la force ionique, les conditions qui ont donné le meilleur rendement sont : le temps d'extraction est 10mn, le rapport volumique des phases est de 1. Dans ce qui suit, nous allons voir l'effet des concentrations de l'acide (HCl), du métal (uranium) et de l'extractant (AHDADMDP).

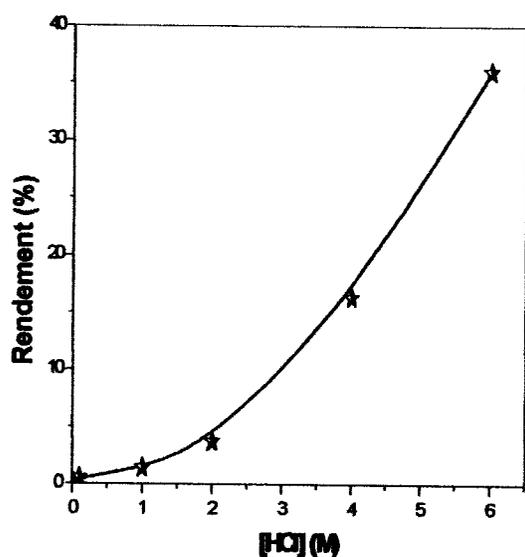
#### IV.1.2.3. Effet de la concentration de l'acide chlorhydrique

Afin de déterminer l'effet de la concentration en acide chlorhydrique [169, 172], nous avons effectué des essais d'extraction de  $\text{UO}_2(\text{II})$  à  $10^{-4}$  M dans l'acide chlorhydrique à différentes concentrations et dans un milieu neutre ( $\text{pH} \approx 6.5$ ). La concentration de l'AHDADMDP dans le cyclohexane est prise égale à  $10^{-3}$  M, le rapport volumique des phases est fixé à 1 et le temps d'agitation est varié de 5 à 30mn.



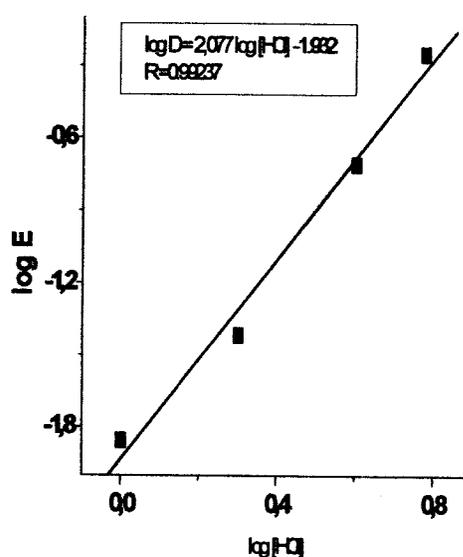
**Fig.73. Rendement d'extraction de  $UO_2(II)$  en fonction du temps d'extraction et à différentes concentrations en acide chlorhydrique**  
 $T=25^{\circ}C$  ;  $V_{aq}/V_{org} = 1$  ; phase organique :  $[AHDADMDP]/cyclohexane = 10^{-3}M$  ;  $5mn \leq t \leq 30mn$

D'après la figure 73, l'influence de la concentration de l'acide sur l'extraction de  $UO_2(II)$  par l'AHDADMDP est claire. Le rendement d'extraction dans le temps évolue de la même façon pour toutes les concentrations de HCl, choisies (fortes ou faibles). Pour les faibles concentrations, les meilleurs rendements sont donnés à 5mn (ils ne dépassent pas 20 %). Aux fortes concentrations (4 et 6M), le rendement le plus important est de 36 %, il est donné à 10 mn d'extraction.



**Fig.74. Rendement de  $UO_2(II)$  en fonction de [HCl]**

$V_{aq}/V_{org} = 1$  ;  $t = 10mn$  ;  $[AHDADMDP] = 10^{-3}M$  ;  $[UO_2(II)] = 10^{-4}M$  ;  $T = 26^{\circ}C$ .



**Fig.75. Evolution de log E en fonction de log [HCl]**

La courbe de la figure 74, représente l'évolution du rendement d'extraction de  $UO_2(II)$  en fonction de la concentration du HCl. D'après l'allure de la courbe, le rendement croît avec l'accroissement de la concentration de l'acide. A une concentration en acide de 6M, on est arrivé à un rendement de 36 % qui, probablement, peut être plus important au delà de cette concentration.

La figure 75, donne l'évolution de  $\log E$  en fonction de  $\log [HCl]$ , d'équation :  $\log E = 2,07[HCl] - 1,98$ , dans le domaine de concentration de HCl [0 – 6M]. Les valeurs de E sont calculées à partir des rendements. D'après la valeur de la pente qui est égale à 2, on peut conclure qu'il y a eu extraction de deux molécules d'acides par échange ionique (le milieu est fortement acide). D'où le faible rendement d'extraction d'uranium.

#### IV.1.2.4. Etude de l'influence de la concentration de l'Uranium

A cet effet, différentes concentrations d'Uranium dans l'acide chlorhydrique à 6M, sont testées à savoir :  $10^{-4}$ ,  $2.10^{-4}$ ,  $5.10^{-4}$  et  $10^{-3}M$ , la concentration de l'AHDADMDP est fixée à  $10^{-3}M$  (les concentrations d'uranium choisies correspondent aux valeurs de  $Q \leq 10$ ). Le temps d'agitation, le rapport volumique des phases et la concentration de l'acide (milieu d'extraction), sont pris respectivement égal à 10mn, 1 et 6M.

Les figures 76 et 77, représentent respectivement le rendement d'extraction de  $UO_2(II)$  en fonction de la concentration de U et  $\log$  du coefficient de distribution en fonction de  $\log$  de la concentration de l'uranium.

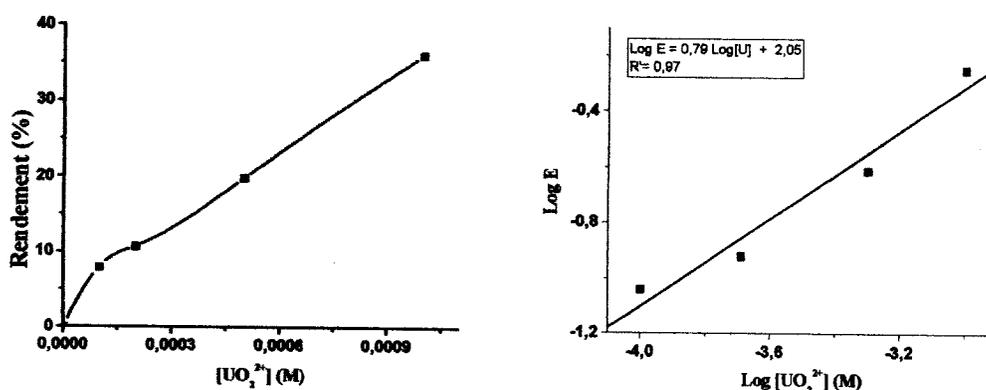


Fig.76. Rendement de  $UO_2(II)$  en fonction de  $[UO_2^{2+}]$  Fig.77. Evolution de  $\log E$  en fonction de  $\log[UO_2^{2+}]$   
 $V_{aq}/V_{org} = 1$  ;  $t = 10mn$  ; phase organique : [AHDADMDP]/cyclohexane =  $10^{-3}M$ ,  
 $[HCl] = 6M$  ;  $T = 26^\circ C$ .

D'après la figure 76, l'AHDADMDP extrait l'Uranium, mais les rendements ne dépassent pas 36%. L'allure de la courbe (figure 77) est une droite de pente 0.79. Cette courbe révèle qu'une molécule d'uranium est complexée par échange de protons de l'AHDADMDP.

#### IV.1.2.5. Etude de l'influence de la concentration de l'AHDADMDP

L'Uranium est extrait par l'acide hexadécylaminodiméthylènediphosphonique en faisant varier la concentration de l'extractant de  $10^{-3}$ ,  $3.10^{-3}$  et  $5.10^{-3}$ M et en gardant constante celle de l'extrait ( $[UO_2(II)] = 10^{-4}$ M). Le sel  $UO_2(NO_3)_2.6H_2O$  est dissout dans l'acide chlorhydrique à 6 M, le temps d'agitation est de 10mn,  $V_{aq}/V_{org} = 1$  et  $T = 25^\circ C$ .

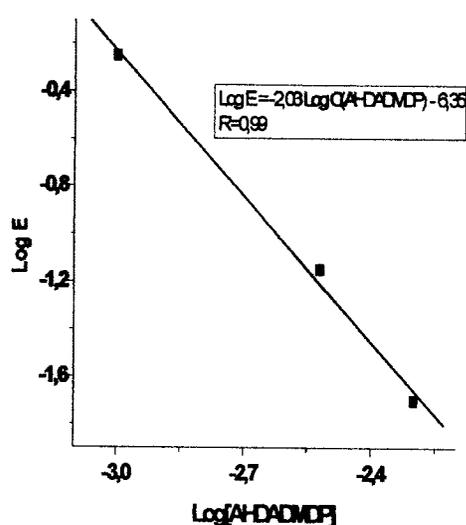
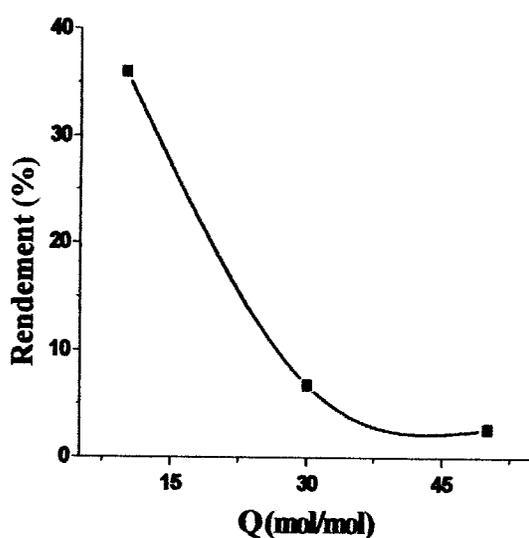


Fig.78. Rendement d'extraction de  $UO_2(II)$  en fonction de  $Q([AHDADMDP]/[UO_2(II)])$

Fig.79. Log de E en fonction de Log de la concentration de l'AHDADMDP

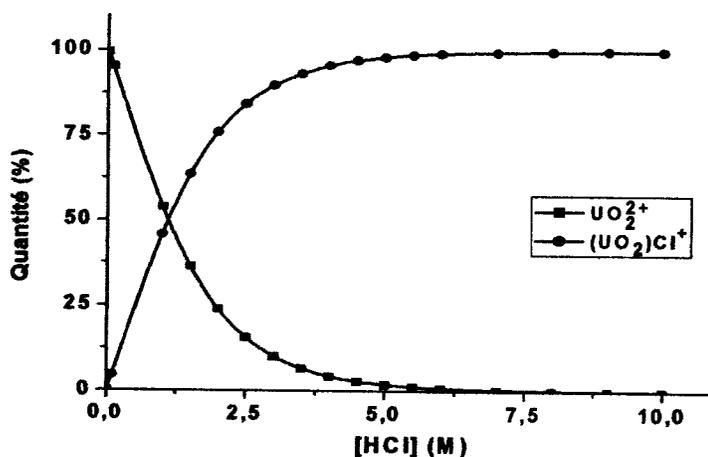
$[UO_2(II)] = 10^{-4}M$  ;  $v/V = 1$  ;  $[HCl] = 6M$  ;  $t = 30mn$  ; Q : rapport molaire ; C : concentration

D'après la figure 78, qui représente le rendement d'extraction de  $UO_2(II)$  par l'AHDADMDP en fonction de Q, on constate que le rendement d'extraction diminue avec l'augmentation du rapport molaire extractant/métal. En effet, d'après l'équation  $Log E = -2,03 Log C - 6,35$  et  $R' = -0,92$ , où la pente est négative (figure 79), pour des valeurs de  $Q > 10$ , on constate qu'il y a deux molécules d'extractant qui se dégagent en libérant l'ion  $UO_2^{2+}$  extrait révélé par l'équation :

$\log E = 0.79 \log[UO_2^{2+}] + 2.05$  ; Cette ion moléculaire est probablement remplacé par les deux acides d'après l'équation  $\log E = 2.07 \log[HCl] - 1.98$  (figure 75) [173] .

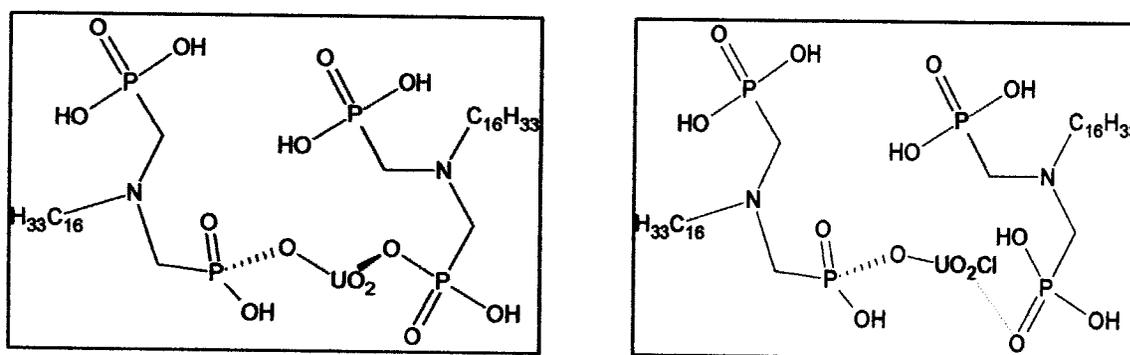
#### IV.1.2.6. Détermination de l'espèce ionique d'uranium extrait

Les courbes dans la figure 80, sont tracées d'après les calculs réalisés par le logiciel Cheaqs v. L20.1 (A Program for Calculating Chemical Equilibria in Aquatic Systems (2004), RIVM, Bilthoven, The Netherlands). Ces courbes représentent le pourcentage de l'espèce uranyl dans le milieu d'acide chlorhydrique à différentes concentrations, des plus faibles concentrations aux plus fortes (0 - 10M).



**Fig.80. Pourcentage des espèces moléculaires de UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> en solution dans l'acide chlorhydrique à différentes concentrations.**

D'après la figure 80, les espèces existantes et susceptibles d'être complexées par l'AHDADMDP sont (UO<sub>2</sub>)Cl<sup>+</sup> et UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>. Dans ce cas, les composés métalliques formés dans la phase organique sont de type UO<sub>2</sub>R<sub>2</sub>H<sub>6</sub> et UO<sub>2</sub>ClR<sub>2</sub>H<sub>7</sub>.



**Schéma.9. Complexes d'uranium avec l'AHDADMDP dans le HCl de 0 à 10M**

Dans le milieu neutre et faiblement acide, la prédominance revient à l'ion  $\text{UO}_2^{2+}$  avec des quantités assez importantes ( $> 95\%$  aux  $[\text{HCl}] \leq 0.1\text{M}$ ). La dissociation de  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  par hydrolyse est susceptible de produire comme réaction secondaire le  $\text{UO}_2^{2+}$  en milieu neutre et en milieu faiblement acide en acide chlorhydrique.

Quand le milieu devient plus acide, le cation  $\text{UO}_2^{2+}$  se complexe avec un anion  $\text{Cl}^-$  pour donner l'ion  $\text{UO}_2\text{Cl}^+$ . Aux environs de  $[\text{HCl}] = 1\text{M}$ , nous avons le même pourcentage pour les deux ions. Au delà de cette concentration, l'ion  $(\text{UO}_2)\text{Cl}^+$  est prédominant avec un pourcentage de presque 100% aux concentrations en  $\text{HCl}$  dépassant 5M.

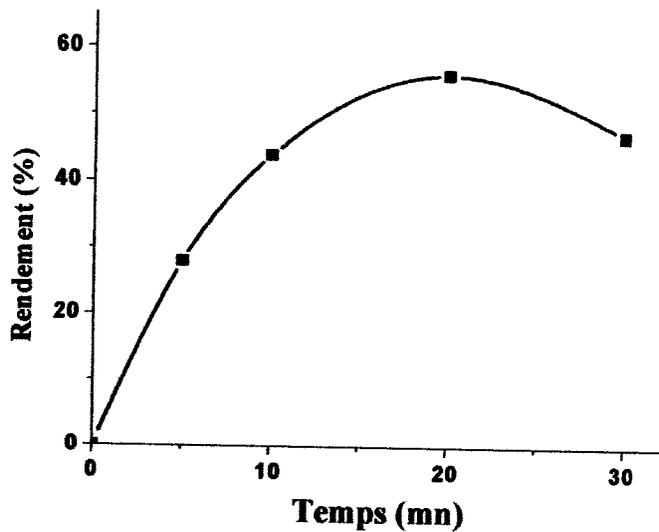
Deux équilibres sont admis dans la complexation de l'uranium par l'AHDADMDP dans le milieu neutre au milieu fortement acide en acide chlorhydrique, à savoir:



Dans le cas du présent travail, les extractions sont effectuées à la concentration en acide égale à 6M (milieu fortement acide), donc l'équilibre chimique donné par la réaction 31 est probable pour des rapports molaires  $Q = \text{extractant}/\text{métal}$  inférieurs à 10.

#### IV.1. Extraction de l'Uranium par le TOPO

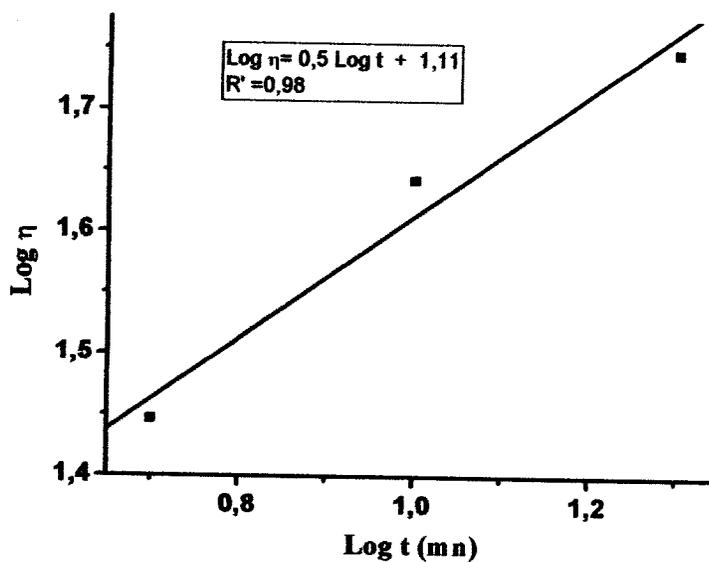
Une cinétique d'extraction de l'Uranium par le TOPO est effectuée, en faisant varier le temps d'extraction de 0 à 30mn, le rapport volumique  $V_{aq}/V_{org}$  est égal à 1. La phase organique est constituée de TOPO à  $10^{-3}\text{M}$  dans le cyclohexane et la phase aqueuse de sel  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  dissout dans l'acide chlorhydrique à 6M.



**Fig.81. Cinétique d'extraction de l'uranium par le TOPO**

T = 25°C, phase organique : [TOPO] = 10<sup>-3</sup>M dans le cyclohexane,  
Phase aqueuse : [UO<sub>2</sub>(II)] = 10<sup>-4</sup>M dans [HCl] = 6M, Vaq/Vorg = 1.

D'après la courbe représentée dans la figure 81, on constate que le meilleur rendement d'extraction de l'uranium par le TOPO dans le milieu d'acide chlorhydrique est donné à 20 mn, il atteint les 52%. Une cinétique d'extraction est effectuée.



**Fig.82. Evolution de log R en fonction de log t**

T = 25°C, phase organique : [TOPO] = 10<sup>-3</sup>M dans le cyclohexane  
Phase aqueuse : [UO<sub>2</sub>(II)] = 10<sup>-4</sup>M dans [HCl] = 6M.

L'équation cinétique est de la forme :  $\log \eta = 0.5 \log t + 1.11$ , le coefficient de corrélation  $R' = 0.98$ . Soit  $\eta(\%) = 12.3 (t)^{0.5}$ , dans l'intervalle de temps compris entre 0 et 20 mn,  $V_{aq}/V_{org} = 1$  et  $[HCl] = 6M$ . Cette cinétique est effectuée afin de déterminer la valeur maximale que peut atteindre le rendement d'extraction de l'uranium dans ces conditions. Une étude de l'effet synergique sur l'extraction de  $UO_2(II)$  par les deux extractants TOPO et AHDADMDP a été effectuée.

#### IV.3. Extraction de l'Uranium par le mélange d'extractant TOPO-AHDADMDP

Des essais d'extractions par le mélange synergique (TOPO-AHDADMDP), de  $UO_2(II)$  ont été effectués en faisant varier la concentration du TOPO de  $1,25 \cdot 10^{-4} M$  jusqu'à  $10^{-3} M$  et en gardant fixe celle de l'AHDADMDP à  $10^{-3} M$  dans le cyclohexane. La concentration de l'acide HCl est fixée à 6M, le temps d'agitation et le rapport volumique sont pris égal à 10mn et 1 respectivement.

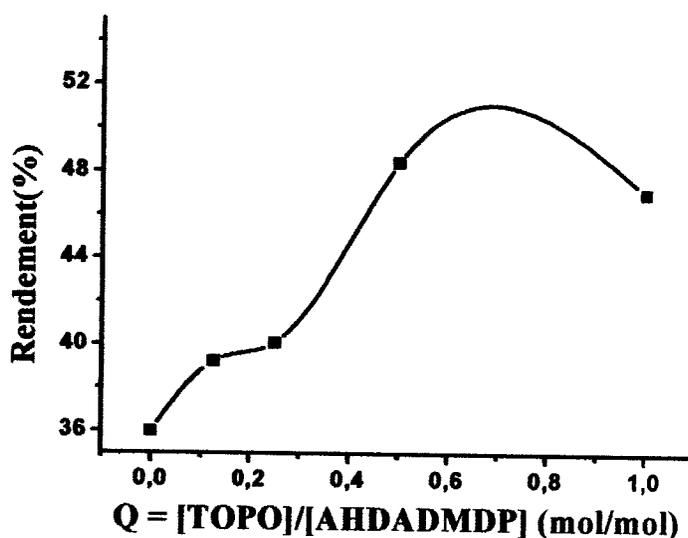
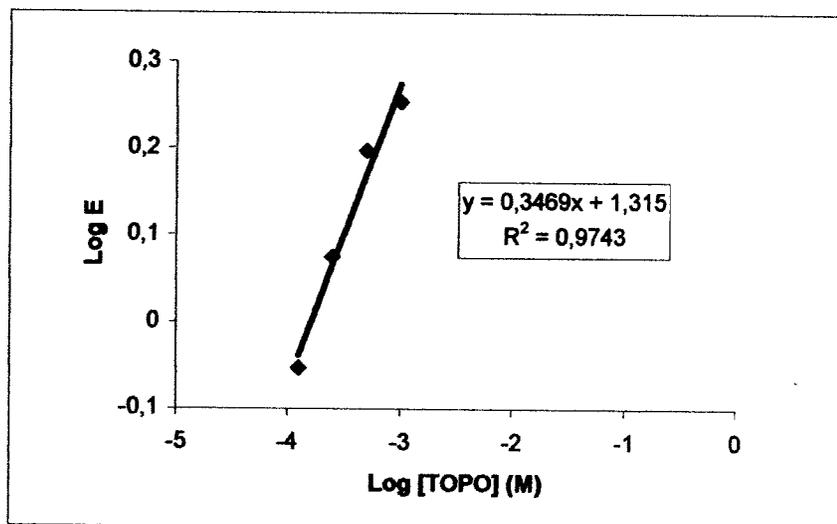


Fig.83. Rendements d'extraction en fonction de Q (mol/mol)

$[AHDADMDP] = 10^{-3} M$  et  $[TOPO]$  est variée dans le cyclohexane, Phase aqueuse :  
 $[UO_2(II)] = 10^{-4} M$  dans  $[HCl] = 6M$ .

D'après la figure 83, on constate un effet synergique positif [174-175] aux concentrations en TOPO entre  $1,25 \cdot 10^{-4} M$  et  $5 \cdot 10^{-4} M$ , au-delà, un effet antagoniste est observé.

La courbe de la figure 84, est tracée à partir de log du coefficient de distribution de l'uranium extrait par le mélange TOPO-AHDADMDP en gardant constante la concentration de l'AHDADMDP à  $10^{-3}$ M.



**Fig.84. Evolution de Log de E en fonction de log de [TOPO]**

[AHDADMDP]= $10^{-3}$ M et [TOPO] est variée dans le cyclohexane,  
Phase aqueuse : [UO<sub>2</sub>(II)] =  $10^{-4}$ M dans [HCl] = 6M

D'après la courbe d'équation  $\text{Log } E = 0.3469 \text{ Log [TOPO]} + 1.315$ , on constate qu'une molécule de TOPO est utilisée pour extraire deux molécules d'uranium. Par conséquent, d'après les résultats précédents, afin d'extraire deux molécules d'Uranium, une molécule de TOPO et quatre molécules d'AHDADMDP sont mises en jeu. Probablement, le complexe obtenu a la forme : (UO<sub>2</sub>CIR<sub>2</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>.TOPO, selon le schéma réactionnel suivant :



### Conclusion

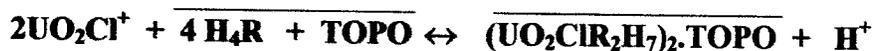
Les conclusions tirées de cette étude sont:

- ❖ Le rendement maximum d'extraction de U(VI) par l'AHDADMDP) est donné après 10mn d'extraction, il est de 36%.

- ❖ Le milieu chloré (acide chlorhydrique) est le meilleur milieu d'extraction par rapport aux autres milieux (nitré, sulfuré et phosphoré).
- ❖ La force ionique augmente le rendement quelque soit le sel ajouté. Néanmoins, l'étude a montré qu'il y a compétition dans l'extraction entre l'ion  $\text{UO}_2^{2+}$  et  $\text{Na}^+$ , ce qui diminue, probablement, le rendement d'extraction de l'Uranium.
- ❖ Dans un milieu fortement acide, il y a deux  $\text{H}^+$  du milieu qui peuvent être échangés contre les deux ions  $\text{H}^+$  de l'AHDADMDP, ce qui diminuerait aussi le rendement d'extraction.
- ❖ Un ion  $\text{UO}_2\text{Cl}^+$  est complexé par deux molécules de l'AHDADMDP.
- ❖ Aux fortes concentrations en acide, l'espèce d'Uranium prédominante est  $\text{UO}_2\text{Cl}^+$ . L'équilibre admis à la concentration en HCl égale à 6M est :



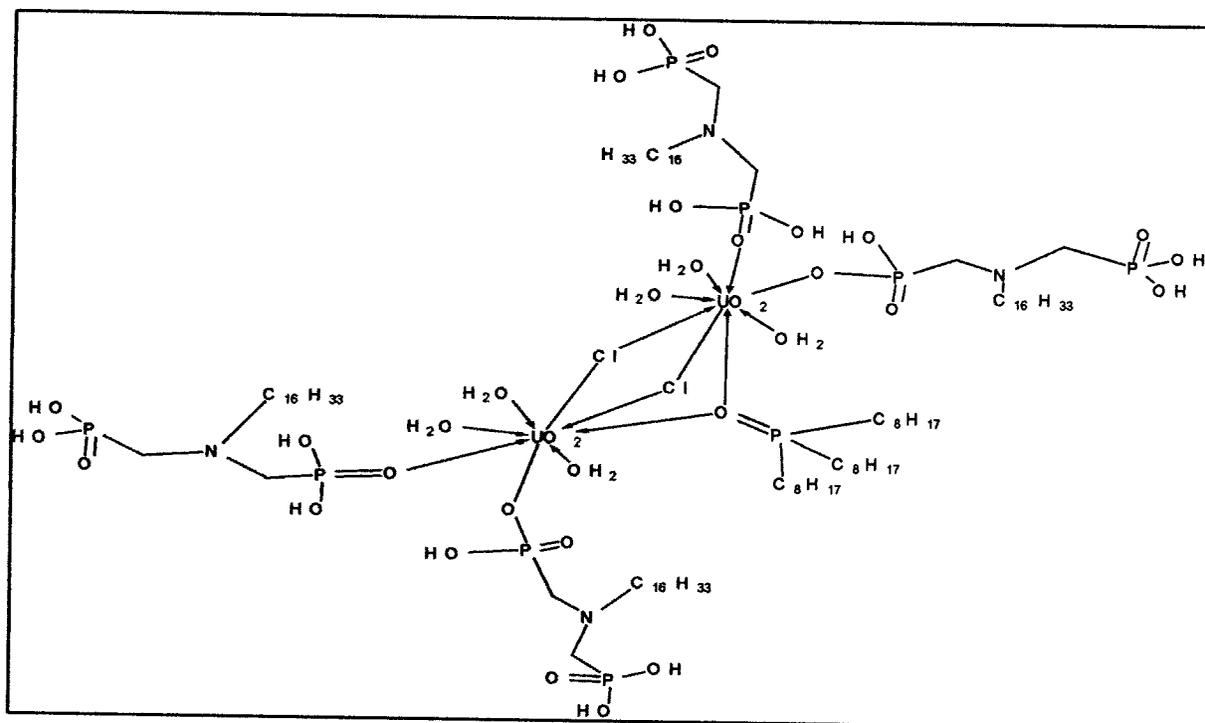
- ❖ L'extraction de l'uranium par le mélange TOPO-AHDADMDP révèle l'équilibre chimique suivant :



- ❖ L'effet synergique est positif par rapport à l'extraction par l'AHDADMDP seul.



❖ La forme du complexe est :



# *CONCLUSION*



## CONCLUSION GENERALE

Au terme de ces études, les diverses observations tout au long des expériences effectuées nous ont permis de mettre en valeur les principales conclusions se rapportant dans une première étape à la synthèse du TOPO, de l'AHDADMDP et de quelques trialkyls phosphates par voie classique et sous irradiations micro-ondes et en présence de catalyseurs dans le cas du TOPO. Dans une seconde étape, le TOPO et l'AHDADMDP ont été testés dans l'extraction liquide-liquide du Fer, du Zinc, du molybdène et de l'uranium.

Dans le but d'améliorer le rendement de synthèse par voie classique du TOPO qui ne dépasse 70%, nous avons effectué cette synthèse en présence de catalyse et aussi une autre synthèse sous irradiation micro-ondes. D'après les résultats, les rendements ne sont pas améliorés pour autant, néanmoins, le produit obtenu par activation sous irradiations micro-ondes a une pureté dépassant 88% sans purification préalable. La synthèse catalytique du TOPO est à éviter.

Vu la propriété extractible du TOPO, la purification par extraction liquide-liquide est révélée être un bon procédé. Elle permet d'améliorer la pureté du TOPO commercial et synthétisé.

La synthèse de l'AHDADMDP est effectuée par voie classique, le produit se présente sous forme d'une poudre blanche.

Le spectre RMN  $^{31}\text{P}$  révèle la présence d'une seule raie, au déplacement chimique correspondant à la valeur 8.29 ppm (positive). Ce pic caractérise le phosphore contenu dans l'AHDADMDP. La RMN du proton, l'AHDADMDP donne une raie caractéristique des protons des groupements méthyles entre l'atome du phosphore et celui de l'azote, elle correspond au déplacement chimique de 4.7 ppm.

La courbe pH-métrique du produit présente trois paliers correspondant aux valeurs de pKa 4.35, 5.9 et 11.3. La spectroscopie infra-rouge révèle que le produit synthétisé est bien l'hexadécylaminodiméthylènediphosphonique acide avec une pureté de 99.5% donnée par la microanalyse.

Dans le cas de la synthèse des trialkylphosphates l'effet de la température (effet très important) est comparable dans les deux méthodes de chauffage. L'activation par micro-ondes, permet la synthèse des trialkylphosphates avec des rendements aussi importants que ceux obtenus dans les conditions classique de chauffage. Elles présentent d'autres avantages, notamment : la diminution du temps de réaction qui peut être abaissé avec un rapport de 40 à



## Conclusion générale

---

120 fois (2h → 25 s à 3 min) et la diminution du risque de dégradation du produit désiré ainsi que l'obtention de produits purs.

La seconde étape du présent travail, concerne l'application des extractants TOPO et AHDADMDP synthétisés, dans l'extraction liquide-liquide du Fer, du Zinc, du Molybdène et de l'Uranium.

D'après les résultats obtenus, on constate que le TOPO a un très bon pouvoir extractible par rapport aux métaux de transition, et moins bon par rapport à l'uranium, pratiquement dans les mêmes conditions.

D'après les résultats, le rendements d'extraction de 98% est atteint dans le cas du Fer aux conditions opératoires :  $[\text{HCl}] = 6\text{M}$ ,  $t = 35\text{mn}$ ,  $[\text{TOPO}]/[\text{Fe(III)}] = 10$  et  $v/V = 4$ . Pour le Zinc, aux conditions :  $[\text{HCl}] = 5\text{M}$ ,  $t = 30\text{mn}$ ,  $[\text{TOPO}]/[\text{Zn(II)}] = 10$  et  $v/V = 3$ . Concernant le molybdène, les conditions opératoires ne sont pas très sévères, à :  $[\text{HCl}] > 1\text{M}$ ,  $t = 20\text{mn}$ ,  $[\text{TOPO}]/[\text{Mo}] = 10$  et  $v/V = 1$ , on peut avoir un rendement de 98,5 %. Pour l'uranium, dans presque les mêmes conditions :  $[\text{HCl}] = 6\text{M}$ ,  $t = 20\text{mn}$ ,  $[\text{TOPO}]/[\text{Uranium}] = 10$  et  $v/V = 1$ , le rendement ne dépasse pas 52%.

L'AHDADMDP est un produit nouvellement synthétisé et non commercialisé. Nous avons essayé de le valoriser dans l'extraction du Fer, du Zinc et de Uranium. D'après les résultats, nous avons constaté que ce produit a le même comportement vis-à-vis des deux métaux de transition et de l'uranium concernant leurs extractions dans les mêmes conditions opératoires. Le rendement d'extraction de ces éléments dans le milieu d'acide chlorhydrique concentré (6M) est très faible et ne dépasse pas 40%.

L'extraction de ces métaux par le mélange synergique AHDADMDP-TOPO est meilleure par rapport à leurs extractions par l'AHDADMDP seul.

Ce mélange synergique a permis la séparation des deux métaux le Fer et le Zinc mélangés dans une même solution, aux conditions opératoires :  $[\text{HCl}] = 6\text{M}$ ,  $t = 35\text{mn}$ ,  $[\text{TOPO}]/[\text{AHDADMDP}] = 2$ ,  $[\text{Zn(II)}] = [\text{Fe(III)}] = 10^{-3}\text{M}$ ,  $[\text{TOPO}] = 10^{-2}\text{M}$  et  $v/V = 4$ .

L'effet synergique du mélange AHDADMDP-TOPO dans l'extraction de l'Uranium est positif comparé à son extraction par l'AHDADMDP seul. Néanmoins, cet effet est antagoniste comparé à l'extraction du métal par le TOPO seul.

## BIBLIOGRAPHIE

- [1]. M.A. Didi, Thèse de Doctorat d'état, Université de Tlemcen, 1996.
- [2]. A. Elias, Thèse de Doctorat d'état, Université de Tlemcen, 2003.
- [3]. Pesticide Handbook, McKenna Long & Aldridge LLP (MLA) and Technology Sciences Group Inc. (TSG), 4<sup>ième</sup> édition, 2007.
- [4]. R. Engel, Synthesis of Carbon-Phosphorus Bonds, CRS Press, Fla. ;1987.
- [5]. J. Balzarini, Z. Hao, P. Herdewijin, D. G. Johns et E. De Clerq; Proc. Nat. Acad. Sci. USA ; 88, 1499, (1991).
- [6]. L. Rodehuser, P. R. Rubini, K. Bokolo, N. Laakel et J. J. Delpuech, Solvent Extraction and Ion Exchange, 10(4), 559-577, (1992).
- [7]. A. Azzouz, M. A. Didi, M. Attou, A. Elias, D. Dorohoi-Morariu, L. Meddour et B. Zaoui ; Physico-Chimie des extractants, Edition Gamma (Lasy-Roumanie), ISBN 973-979, (1998).
- [8]. E. A. Mezhev, S. D. Nikilin, L. V. Troynovsky, V. S. Shmidt, Radiokhimiya 28 (2), 201-204, 1986.
- [9]. A. K. Moutsatsou, S. G. Tsivilis, S. G. Tsimas, Hydrometallurgy, 38, 205-213 1995.
- [10]. M. X. Meng, Yu Shuqiu, C. Y. Chen, Hydrometallurgy, 41, 55-70, 1996.
- [11]. B. r. Reddy, P. V. R. Bhaskara Sarma, Hydrometallurgy, 43, 299-306, 1996.
- [12]. R. K. Biswas, D. A. Begum, Hydrometallurgy, 50, 153-168, 1998.
- [13]. K. M. Rawajfeh, A. Kh. Al-Matar, Hydrometallurgy, 56, 309-322, 2000.
- [14]. M. Saidi, H. Khalaf, Hydrometallurgy, 74, 85-91, 2004.
- [15]. M. Krea, H. Khalaf, Hydrometallurgy, 58, 215-225, 2000.
- [16]. K. Nazari, M. G. Maragheh, A. Jabbari-Rad, Hydrometallurgy, 71, 371-377, 2004.
- [17]. A. Dahdouh, H. Shlewit, S. Khorfan, Y. Koupsi Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 221, 183-187, 1997.
- [18]. J. Stas, A. Dahdouh, H. Shlewit, S. Khorfan, Hydrometallurgy, 65, 23-30, 2002.
- [19]. C. V. S. Brahmmananda Rao, A. Suresh, T. G. Srinivasan, P. R. Vasudeva Rao, Solvent Extr. And Ion Exch., 21(2), 221-238, 003.
- [20]. D. Muraviev, J. Noguerolet et M. Valiente, Hydrometallurgy 44, p.331, (1997).
- [21]. M. A. Didi, A. Elias, L. Meddour, A. Azzouz, .; Science & Technologie des agents extractants organophosphorés; Edition OPU; Algérie, (2004).
- [22]. D; Phillips, J. Scotney et col.; Coloration Technology 118 (6), p. 277, (2002).
- [23]. Brevet français N° 1.378.71, (1964).
- [24]. S. Rosen, Acc. Chem. Res., 29, 243-248, . (1996)



- [25]. S. Rozen, *Pure Appl. Chem.* 71, 481-487, (1999).
- [26]. S. Rozen, M. Carmeli, *J. Am. Soc.* 125, 8118-8119, (2003).
- [27]. G.K.S. Prakash, M. Etzkorn, *Angew. Chem. Int. Ed* 43 26-28, (2004).
- [28]. E. Golan, A. Hagooly, S. Rosen, *Tetrahedron Lett.* 45, 3397-3399, (2004).
- [29]. M Carmeli, S. Rosen, *J. Org. Chem.* 70, 2131-2134, (2005).
- [30]. A.E.ARBUZOV ; *J.Russ.Phys.Chem. SOC.* 38, 61, 293,687. (1906).
- [31]. N. P. Gleichman, *Ber.* 15-199, 804, (1882).
- [32]. D. Perrin, *Purification of laboratory chemical*, Ed Elsevier, Amsterdam, oxford, Newyork, 454, (1969).
- [33]. D. Muraviev, *Anal. Chem.*, 69, p. 4234, (1997).
- [34]. M. K. Umarakhunov, *Russian Journal of Physical Chemistry*, 68(1), p.159, (1994).
- [35]. A. Seubert, *Journal of Chromatography A*, 782, p. 149, (1997).
- [36]. M. Murakami, *Anal. Commun.* 36, p. 185, (1999).
- [37]. H. Egawa, *Journal of Applied Polymer Science* 33, p. 1993, (1987).
- [38]. A. I. Vogel, *A Text Book of Analysis, Quantitative Inorganic Analysis, Chapter IV*, Longmans, London, p. 433, (1961).
- [39]. A. Tsuguchi, A. Ohashi, S. Y. Choi et col.; *Analytical sciences* 18, p. 1227, (2002).
- [40]. V. Hatzistavros, P. Koulouridakis et N. kallithrakas-Kontos *Analytical sciences* 21, p. 823, (2005).
- [41]. Y. S. Kim, G. In et J. M. Choi; *Bull. Korean Chem. Soc.* 24(10), p. 1495, (2003).
- [42]. J. Jiang, T. D. Krauss et L. E. Brus; *J. Phys. Chem. B*, 104, p. 11936, (2000).
- [43]. G. M. Lowman, S. L. Nelson, S. M. Graves, G. F. Strouse et col.; *Langmuir*, 20, p. 2057, (2004).
- [44]. J. R. McBride, T. C. Kippeny, S. J. Pennycook et S. J. Rosenthal; *Nano Letters* 4(7), p. 1279, (2004).
- [45]. Y. C. Tseng, M. Tzolov et E. H. Sargenta *Applied Physics Letters* 81(18), P. 3446, (2002).
- [46]. J. L. Cortina; *Reactive & Functional Polymers* 32, p. 221, (1997).
- [47]. L. D. Quin, *Top.Phosphorus Chem.*4,23(1967).
- [48]. R. L. Hildebrand, *Top.Phosphorus Chem.* 11,297(1983).
- [49]. M. Horigushi, *Nature(London)*,184,901(1959).
- [50]. M. Horigushi, *agric.Biol.Chem,Biophys.Acta*,26,721(1962).
- [51]. J. D. Smith, *Biochim, Biophys.Acta*,528,380(1978).
- [52]. S. W. Annie Brigh. *School of applied chemistry, university of North London, N78D8, UK*(1996).

- [53]. Benson D.A., Karsch-Mizrachi I., Lipman D.J., Ostell J., Rapp B.A., Wheeler D.L. Genbank. Nucl. Acids Res. 28(1),15-18 (2000)
- [54]. S. Budavari (Ed), Merk Index, 11<sup>th</sup>, Merk, Rahway, NJ, p.1514, (1989).
- [55]. A.G. Mc Cay, R. M. Floyd, Aust. J. Exr. Agric., 32,127(1992).
- [56]. S. Budavari (Ed), Merk Index, 11<sup>th</sup>, Merk, Rahway,NJ , p.666, (1989).
- [57]. B.Oeberg, pharmacol. Ther., 40,213(1989).
- [58]. K. Shiraki, T.Okuna, Antiviral Res.,12, 311(1989).
- [59]. K. S. Ehrlich, M. A. Jackson, Ann. Int. Med., 110, 710 (1989).
- [60]. M A. Jackson, J. J. O'Donnell. Antimicrob. Agents chemother., 33, 736(1989).
- [61]. N.V.Thakur. Uranium and rare earths extraction Division. Bhabha atomique research center. Trombay, Bombay 400085. India, (1992).
- [62]. Ignacio Sain, Diaz, Instituto de estructura de la Materia (CSCI) C/Serano 123,28006 Madrid. Spain. (1995).
- [63]. S.Tognella, PCT Int. Appl., W09218512,1992, Chem.Abstr,118,102246 (1993)
- [64]. S. Budavari (Ed), Merk Index, 11<sup>th</sup>, Merk, Rahway, NJ, 8128, (1989).
- [65]. R. Dumon; " Le phosphore et les composés phosphorés"; Edition Masson, (1980).
- [66]. L.D.Freedman and G.O.Doak, Chem. Rew.,57,479(1957).
- [67]. W.A.Cilley, Contribution from the protector and Gamble company, Miami Valley Laboratories. Cincinnati, Ohio, 45239 (1969).
- [68]. K. Moedritzer et R. R. Irani, J. Org. Chem ., 31, 1603, (1966).
- [69]. F. Simeon, Thèse de Doctorat, Université de Caen, (1998).
- [70]. O. T. Quimby, J. D. Curry, D. A. Ncholson, J. B. Prentice et C. H. Roy, J. Organometal. Chem., 13, 199, (1968).
- [71]. M. Didi, A. Elias et D. Villemin, Solvent Extraction and Ion Exchange, 20(03),407, (2002).
- [72]. A. Elias, Thèse de doctorat, Université de Tlemcen, 107, (2003).
- [73]. M. M. Crutchfield, C. H. Dungan, <sup>31</sup>P Nuclear Mgnetic Resonance, Ed. Interscience Publishers, New York, 260, (1967).
- [74]. E. Pretsch, J Seibl, W. Simon et T. Clerc, Spectral Data for Structure Determination of Organic Compounds, Ed. Springer- Verlag, Berlin, (1983).
- [75]. G. Socrates, Infrared Characteristic Group Frequencies, Ed ; John Wiley, 121, New York, (1990).
- [76]. L. F. Fiezer ; M. Fiezer, Advanced Organic Chemistry, Reinhold Publishing corporation, Chapman and Hall itd. London (1965)

- [77]. D. P. Evans, W. C. Davies, *J. Chem. Soc.* 1310 (1930)
- [78]. M. Nowak, *Radiochem. Radioanal. Lett* 8(3), 165-73 (1971). *C. A.* 76(6), 29844 (1972).
- [79]. W. Allan, Ashrcock. *Anal. Chim. Acta.* 24, 504-508 (1981).
- [80]. L. J. Nehmsmann, L. Grey Nunn, Jr et Leslie Millard Schenck, Brevet N°1.390.090, C07f, ( ).
- [81]. V. H. Baldwin et C. E. Higgins, The preparation of TBP ORNL-887(1951)
- [82]. J. B. Senderens, *Traité de chimie organique de Grignard*, 5, 1011 (1937).
- [83]. L. L. Burger, *The Chemistry of TBP*, Richland Waschinton .H.W. 40910, *Chemistry general. M.* 3679. Ed 17, (1950).
- [84]. D. Abenhaim, A. Shanchez, *Heterocycles.* 38, 793, (1994).
- [85]. Gasgnir, Jacquault p. J. *Alloys and compounds*, 198, 73, (1993).
- [86]. Gedyer, Smith.F *Tetrahedrom lett*, 27, 279. (1986).
- [87]. A. loupy, *Bulletin de l'institut de chimie moléculaire d'Orsay N°19*, CNRS, URA 478, (1995).
- [88]. A. Loupy, P. Pigcon, R. Mohamed, *Synthetic communication*, 24(2), 159-165, 1994.
- [89]. S. Caddick *Tetrahedron Vol. 51*, N°. 38. pp. 10432-10432. (1995).
- [90]. L.T. Biegler, "Chemical process simulation", *Chem. Eng. Progr.*, (1989 ).
- [91]. D. Villemin B. Labiad and Y. Ouhilal, *Chem. Ind. London*, 607, (1989).
- [92]. A. Petit, D. Villemin. *Can. J. chem.* 71, 90, (1993).
- [93]. D. Villemin, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 870, (1985).
- [94]. Takeko Matsumura-Inoue, Masahiro Tanabe. *Chmistry letters*, pp. 2443-2446, (1994).
- [95]. A. Loupy, G. Bram et J. Sansoulet, *New J. Chem.* 16, 233 (1992).
- [96] K. Ohashi-K, Matsuta-N, Imura-H, *Bunseki-kagaku*, 50(7): 493-499, (2001).
- [97] Sato K., Akama K., Nakai T, *Analytica chimica Acta*, 207(1-2): 367-372, (1988).
- [98]. L.Dommange, J.Flahaud. *Précis de chimie générale et minérale. Tome 2. Zn.*, 494.
- [99]. R.B. Heslop et Robinson. *Chimie inorganique. Zn.*, 789.
- [100]. C. Lion, *SOC.Chim. Belges*, 104,515, (1995)
- [101]. M. Pétrou, L. Mikhilev, *Chimie Minérale; Traduction Française*, Ed. Mir, (1984).
- [102]. D. M. Roundhill, *Journal of Chemical Education* 81(2), p. 275, (2004).
- [103]. J. R. Hunt, Z. K. Roughead, *Journal of the American Dietetic Association* 99(9), p. A12, (1998).
- [104]. A. Ursula, *Nutrition, Food Science* 96(4), p. 5, (1996).
- [105]. M. Olivares, F. Pizarro, T. Walter, M. Arredondo et col.; *Nutrition Research* 19(2), p. 179, (1999).

- [106]. C. A. Swanson, *Alcohol* 30(2), p. 99, (2003).
- [107]. L. Hallberg, L. Hulthén, *Blood Cells, Molecules, and Diseases* 29(3), p. 562, (2002).
- [108]. G.D. Ladevez, M.J. Azzad, L. Rodez, P. Robini et J.J. Delpuech, *Nouveau Journal de Chimie*, 8, 83, (1984).
- [109]. P.Pascal, *Nouveau traité de Chimie minérale*, Vol X, Edition Masson et Cie, Paris, 933, (1958).
- [110]. Walch, P.F. and D.E. Ellis, *The journal of chemical physics*, 65, 2387, (1976).
- [111]. Tatsumi, K. and R. Hoffmann, *Inorganic chemistry*, 19, 2656, (1980).
- [112]. Boring, M. and J.H. Wood, *The journal of chemical physics*, 71, 392, (1979)
- [113]. Pykkö, P. and L. Laaksonen, *Journal of physical chemistry*, 88, 4892, (1984)
- [114]. Wood, J.H., M. Boring, and S.B. Woodruff, *The journal of chemical physics*, 74, 5225, (1981).
- [115]. R.E. Connick, and Z.Z. Hugus, *Journal of the american and chemical society*, 74, 6012, (1952).
- [116]. Meinrath, G. a review focusing on aspects of environmental chemistry. 1, Technische universität-Bergakademie Freiberg, (1998).
- [117]. A.J. Dent, J.D.F. Ramsay, S.W. Swanto, *Journal of colloid and interface science*, 45, 150, (1992).
- [118]. C. Chisholm-Brause, C.T. Buscher, P.G. Eller, D.E. Morris, S.D. Conradson. *Geochimica. cosmochimica acta*, 58, 3625, (1994).
- [119]. H. Moll, T. Reich, Z. Szab, *Radiochimica acta*, 88, 411, (2000).
- [120]. Jr. H.T. Evans, *Uranyl ion coordination Science*, 141, 154, (1963).
- [121]. P.K. Mohapatra, D.S. Lakshmi, D. Mohan and V.K. Manchanda, *Sep. Purif. Sci. Technol*, 198, 166, (2006).
- [122]. S.Shailesh, P.N. Pathak, P.K.Mohapatra and V.K. Manchanda, *Membr. Sci.* 100, 87, (2005).
- [123]. D.S.Lakshmi, P.K.Mohapatra, D. Mohan and V.K. Manchanda, *Desalination*. 163, 13, (2004).
- [124]. M. A. Chaudry, N. Ul-Islam, N. Ur-Rehman, Z. Yasin, *J.Radioanal.Nucl.Chem* 189, 207, (1995).
- [125]. M.A.Chaudry, N. Ul-Islam, N. Ur-Rehman, *J.Radioanal.Nucl.Chem*, 185, 387, (1994).
- [126]. J.P.Shukla and S.K. Misra, *J. Membr. Sci.*, 64, 93, (1991).
- [127]. R.Chiarizia, E. P. Horwitz, *Solvent Ext.Ion Exch*, 8, 65, (1990).
- [128]. M.A.Chaudry, N.Ul-Islam, D Mohammad.*J.Radioanal.Nucl.Chem*, 109, 11, (1987).

- [129]. A. Leblanc, Phosphorus, Sulphur and silicon, 80,141, (1993).
- [130]. A. Hamdi, thèse de Magister «milieu phosphonitrique et extraction de l'uranium», Université Houari boumédiene, Alger (1985)
- [131]. C. Poitrenaud, Technique de l'ingénieur, Extraction liquide-liquide, P1425-1-1426-13, 10-(1987).
- [132]. D.S.Fleitt, D.R.Spink, Solvent extraction of non ferrometals, hydrometallurgy,1, 207,1974.
- [133]. G.M.Ritcy and A.W. Ashbook, " Solvent Extraction principles and Applications to process Metallurgy", Vol.1, Part I, Ed: Elsevier (1984).
- [134]. J. Starry and E. Hlardky, Anal. Chem. Acta, 28, 227, (1963).
- [135]. A. Hanni, thèse de Magister «milieu phosphochlorhydrique et extraction de l'uranium », Alger, (1984).
- [136]. Y. Marcus, Kertes, " ion exchange and solvent extraction of metal complexes", Wiley Interscience, Ed: New York (1969).
- [137]. T. Hirooko, Yakuri to Chiryō, 20,459(1992).Chem. Abstr.,117.869(1992)
- [138]. H. Fleish, Handbook of experimental pharmacology, (Eds. G.R.Mundy and T.J.Martin), Springer, Berlin, 107, 377-418, (1993).
- [139]. P. M. Boonekamp, Bone Miner, 2, 29, (1987).
- [140]. M. Taube et Siekierskis, Nucléonica 6, 489, (1961).
- [141]. T.V. Healy, G. melin, Handbuch, Band 21 Teil D2 . N° 21, Springer Verlag Berlin, 360, (1975).
- [142]. C.E.Higginsand W.H. Baldwin, J. Org. Chem.26, 846, (1961).
- [143]. W.H. Baldwin, C.E.Higginsand, J. Org. Chem.30(9), 3230, (1965).
- [144]. U. S, Sant ; H. Sandar Das, Anal. Chim. Acta. 19, 202, (1958).
- [145]. A. H. Ford-Moore, J. Mowwarth Williams, J. Chem. Soc.,1465-67, (1947).
- [146] R. Purschel, E. Lassner, R. Scharf ; Zeitschr.anal.Chem.163, 104 (1958).
- [147]. L. Meddour, Thèse de magister, C. D.M, HCR, Alger, (1993).
- [148]. R. Perrin, J.P. Schaff, Chimie industrielle, Ed. Masson Paris, 1, 259, (1993).
- [149]. C. I. Saint. Diaz, New J. chem; 20, pp 1195-1211, (1996).
- [150]. A. Elias, M.A. Didi, D. Villemin, Phosphorus, Sulfur, and Silicon, 179, 1-9 (2004).
- [151]. Ya.A. Dorfman, R.R. Abdreimova, Zh. Obshch. Khim. 63, 289 (1993).
- [152]. N.E. Belkhouche, M. A. Didi, R. Romero, J. A. Jonsson, D. Villemin, Journal of Membrane Science, 284, 398-405 (2006).
- [153]. M. Krea and H. Khalaf; Hydrometallurgy, 58, 215-225 (2000).



- [154]. A. Elias, A. Azzouz, L. Rodehuser, *J. Soc. Alger. Chim.*, 5, 89 (1995).
- [155]. A. Elias, A. Azzouz, L. Rodehuser, *Phosphorus Sulfur and Silicon*, 27, 2055 (1993).
- [156]. A. Elias, A. Azzouz, L. Rodehuser, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, 85, 91, (1993).
- [157]. K. Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, Ed. John Wiley, 18, 745, New York, (1996).
- [158]. D. Villemin, A. Elbilali, F. Caillot, F. Siméon, P.A. Jaffrès, M. Mosaddek, A. Hakiki, *J. Chem. Res.*, 433 (2003).
- [159]. M.M. Crutchfield, C.H. Dungan, J.H. Letcher, V. Mark, and J.R. Van Wazer, *Topics in Phosphorus Chemistry*, Interscience Publishers, New York, 5, 333-335 (1967).
- [160]. G. Socrates, *Infrared Characteristic Group Frequencies* Ed: John Wiley, New York, 121 (1990)
- [161]. L. I. Katzin, G. W. Mason, D. F. Peppard, *Spectrochimica Acta*, 34A, 57-61 (1978).
- [162]. N. B. Colthup, L. H. Daly, S. E. Wiberley, *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, Academic press, Inc, New york, U.S.A., 298-305, (1964).
- [163]. I. L. J. Bellamy, L. Beecher, *J. Chem. Soc.*, 475-83, (1952), C. A. 43i, 47, (1953).
- [164]. E. S. Stoyanov, V. M. Popov, V. A. Mikhailov, *Zh. Prikl. Spektrosk.*, 40(1), 77-84, (1984), C. A. 111342R, 100, (1984).
- [165]. B. Marin, *Bulletin de la société chimique de France*, BSCFAS, (3-4)353-452, (1974).
- [166]. Wilko Verweij, *Chemical Equilibria in Aquatic Systems*, The Nertherlands, (2004).
- [167]. J. Saji, T. Prasada Rao, C.S.P. Iyer, M.l.p. Reddy, *Hydrometallurgy* 49, 289-296, (1998).
- [168]. Mehmet Yaman, Gokça Kaya, *Analytica Chimica Acta* 540, 77-81, (2005).
- [169]. P. Behera, S. Mishra, I. Mohanty, V. Chakravortty, *Journal of Radioanalytical and Nuclear*, 178 (1), 179-192, (1994).
- [170]. I. Kojima, J. Fkuta et M. Tanaka. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 31, 1815-1820, (1969).
- [171]. L. Rodehuser, P.R. Rubini, K. Bokolo, N. Laakel, J.J. Delpuech, *Solvent extraction and Ion Exchange*, 10(4), 559-577, (1992).
- [172]. S. Girgin, N. Acarkan, A. Ali Sirkeci, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 215(2), 263-271, (2002).
- [173]. H. Singh, S.L. Mishra, R. Vijayalakshmi, *Hydrometallurgy* 73, 63-70, (2004).
- [174]. H. Singh, S. L. Mishra M. Anita, A.B. Giriwalker, R. Vijayalakshmi et M.K. Kotekar. *Hydrometallurgy* 70, 197-203, (2003).
- [175]. H. Singh, R. Vijayalakshmi, S.L. Mishra, *Hydrometallurgy* 59, 69-76, (2001).