

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

UNIVERSITE ABOU BEKR BELKAID – TLEMCCEN

FACULTE DES SCIENCES  
\*\*\*\*\*  
DEPARTEMENT DE CHIMIE

MEMOIRE

Présentée par :

M<sup>r</sup> Brahim GUEZZEN

Inscrit Sous le N°: \_\_\_\_\_

Date de: 26 MAI 2015

Code: 1318

En vue de l'obtention du diplôme de

MAGISTER

Option : Catalyse & Environnement

EXTRACTION PAR SOLVANT DU ZINC (II) EN MILIEU ACETATE  
PAR LE PhDBP, TBP et D2EHPA  
ETUDE DE L'EXTRACTION SYNERGIQUE DU ZINC (II) PAR LES  
MELANGES « D2EHPA – TBP » ET « D2EHPA – PhDBP »

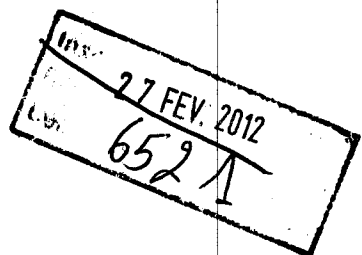
Soutenu à Tlemcen, le 05 / 06 / 2003 devant le jury composé de :

M <sup>r</sup> SM. TALEB BENDIAB	Président	Professeur Univ. AB.B de Tlemcen
M <sup>r</sup> A. MANSRI	Examineur	Professeur Univ. AB.B de Tlemcen
M <sup>me</sup> L. CHERIF	Examinatrice	Maître de Conf. Univ. AB.B de Tlemcen
M <sup>r</sup> A. CHOUKCHOU-BRAHAM	Examineur	Maître de Conf. Univ. ABB de Tlemcen
M <sup>r</sup> M. A. DIDI	Rapporteur	Professeur à l'Univ. AB.B de Tlemcen

BIBLIOTHEQUE SCIENCES



BFS1318



# DEDICACES

*Je dédie ce présent mémoire*

*A mes chers parents qui ont toujours veillés sur moi,*

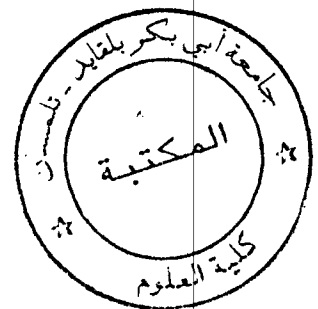
*A mes frères et sœurs,*

*A toute ma famille,*

**&**

*A tous mes amis,*

*A tous ceux qui me sont chers.*



# REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Catalyse et Synthèse en Chimie Organique LCSCO de la Faculté des Sciences de l'Université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen.

J'adresse mes plus sincères remerciements à mon directeur de thèse, Monsieur Mohamed Amine DIDI, Professeur à l'Université de Tlemcen. Je tiens à lui exprimer ma gratitude pour avoir accepté de m'encadrer.

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

Je tiens à remercier très sincèrement Monsieur S M. TALEB BENDIAB, Professeur à l'Université de Tlemcen, qui me fait l'honneur de présider le jury de mon mémoire de Magister.

Mes remerciements s'adressent à Monsieur le Professeur A. MANSRI, Madame L. CHERIF et Monsieur A. CHOUKCHOU-BRAHAM Maîtres de Conférences à l'Université de Tlemcen, qui ont bien voulu accepter de juger ce travail.

Je tiens à remercier également Monsieur Omar ABDERRAHIM, chargé de cours, pour son aide et ses précieux conseils pendant toute la durée de mon travail de recherche.

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

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

## SOMMAIRE

<b>INTRODUCTION GENERALE</b> .....	1
<b>PARTIE THEORIQUE</b> .....	
<b><u>CHAPITRE I : ASPECTS THEORIQUE SUR L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE</u></b>	
I. INTRODUCTION .....	2
II. DEFINITIONS .....	2
III. PRINCIPE DE L'EXTRACTION .....	2
IV. CINETIQUE D'EXTRACTION .....	3
V. DIFFERENTS TYPES D'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE .....	4
1. Simple extraction	
2. extraction multiple	
VI. CLASSIFICATION DES SYSTEMES D'EXTRACTION .....	4
1. Extraction par solvation	4
2. Extraction par échange cationique	5
3. Extraction par échange d'anion	5
4. Extraction par chélation	5
VII. PHENOMENE DE SYNERGISME .....	5
1. Définition	6
2. Système synergique	6
VIII. EVALUATION DU POUVOIR D'EXTRACTION D'UN SYSTEME .....	6
<b><u>CHAPITRE II : GENERALITE SUR LES EXTRACTANTS ORGANOPHOSPHORES</u></b>	
I. INTRODUCTION .....	8
II. CLASSIFICATION DES EXTRACTANTS ORGANOPHOSPHORES .....	8
III. REVUE SUR L'ACIDE DI (2-ETHYLHEXYL) PHOSPHORIQUE .....	9
III.1 Introduction	9
III.2 Propriétés physico-chimiques	9
III.3 Comportement du D2EHPA dans les solvants	10
IV. METHODE DE SYNTHESE .....	10
IV.1 Action d'alcools sur le pentoxyde de phosphore	11
IV.2 Action d'alcools sur le trichlorure de phosphore	11
IV.3 Action d'alcools sur l'oxychlorure de phosphore	11
IV.4 Action d'alcools sur le pentachlorure de phosphore	11
IV.5 Alkylation des acides monoalkylphosphoriques	12
V. APPLICATIONS .....	12
VI. APERCU SUR LE TRIBUTHYLPHOSPHATE (TBP) .....	15
Généralité	15
VI. 1 Propriétés physico- chimiques	15
VI. 2 Procédés de synthèse	17
VI. 2. 1 Synthèse à partir de POCl <sub>3</sub>	17
VI. 2. 2 Synthèse à partir de l'anhydride phosphorique	17
VI. 3 Procédés de purification	18

**CHAPITRE III : ASPECTS THEORIQUES SUR LE ZINC**

I. DEFINITION .....	19
II. ETAT NATUREL ET PREPARATION .....	19
III. PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES .....	20
IV. PROPRIETES BIOLOGIQUES.....	21

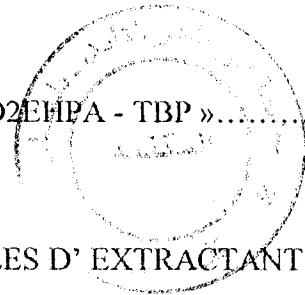
**PARTIE EXPERIMENTALE**

I. INTRODUCTION .....	22
II. SYNTHÈSE, PURIFICATION ET CARACTERISATION DE « PhDBP » .....	22
II.1 Réactifs utilisés .....	22
II.2 Réaction de synthèse .....	22
II.3 Mode opératoire .....	23
II.4 Analyse spectroscopique .....	23
II.4.1. Spectroscopie de résonance magnétique du proton .....	23
II.4.2. Spectroscopie de résonance magnétique du carbone 13 .....	23
II.4.3. Spectroscopie de résonance magnétique du phosphore 31 .....	23
II.4.4. Spectroscopie infrarouge .....	23
II.4.5. Spectroscopie U V- Visible .....	24
III. EXTRACTION LIQUIDE –LIQUIDE .....	24
III.1 Réalisation des extractions liquide – liquide .....	24
III.2 Réactifs et produits .....	24
III.3 Méthode de dosage .....	24
III.3.1 Dosage volumétrique .....	24
III.3.2 Courbe d'étalonnage .....	25
III.4 Mesure du pH .....	25
III.5 Extraction du Zn(II) par le " PhDBP " .....	25
III.6 Extraction du Zn(II) par le " TBP " .....	26
III.7 Extraction du Zn(II) par le " D2EHPA " .....	26
III.8 Extraction du Zn (II) par le mélange " D2EHPA + TBP " .....	27
III.9 Extraction du Zn (II) par le mélange " D2EHPA + PhDBP " .....	27

**RESULTATS ET DISCUSSION**

A. CARACTERISATION DE L'ESTER PHOSPHORIQUE « PhDBP » .....	28
A. I. Introduction .....	28
A. II. Présentation du « PhDBP » .....	28
A. III. Analyse spectroscopique .....	28
A. III.1 Identification par spectrométrie RMN .....	28
A. III.1.1 Spectrométrie RMN de <sup>31</sup> P .....	28
A. III.1.2 Spectrométrie RMN de <sup>1</sup> H .....	30
A. III.1.3 Spectrométrie RMN de <sup>13</sup> C .....	32
A. III.2 Identification par spectrophotométrie infrarouge .....	34
A. III. 3 Analyse par UV – Visible .....	35
B. EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE DU ZINC (II) PAR LE « PhDBP » .....	35
B. I. Mécanisme général d'extraction liquide- liquide d'un métal par un ester phosphorique .....	35
B. II. Dosage volumétrique .....	36

B. III. Effet du rapport volumique $V_{aq} / V_{org}$	37
B. IV. Cinétique d'extraction	37
B. V. Influence de la concentration en extractant	38
B. VI. Influence du rapport molaire Q	40
B. VII. Effet de l'ajout d'acide acétique	42
B. VIII. Effet de l'ajout de sel	44
<b>C. EXTRCTION LIQUIDE-LIQUIDE DU ZINC (II) PAR LE « TBP »</b> .....	46
C. I. Effet du rapport volumique $V_{aq} / V_{org}$	46
C. II. Cinétique d'extraction	46
C. III. Influence de la concentration en extractant	47
C. IV. Influence du rapport molaire Q	48
C. V. Effet de l'ajout d'acide acétique	50
C. VI. Effet de l'ajout de sel	52
<b>D. ETUDE COMPARATIVE ENTRE LES DEUX EXTRACTANTS</b> .....	53
D.I. Influence de la concentration en extractant	53
D. II. Effet de la concentration en zinc	54
D. III. Effet d'ajout d'acide	55
D. IV. Effet de sel	56
<b>E. EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE DU ZINC (II) PAR LE D2EHPA</b> .....	56
E.I. Effet du rapport volumique ( $V_{aq} / V_{org}$ )	56
E.II. Cinétique d'extraction	57
E.III. Influence de la concentration en extractant	58
E.IV. Influence du rapport molaire Q	60
E.V. Effet de l'ajout d'acide acétique	61
E.VI. Effet de l'ajout de sel	65
E.VII. Récapitulatif des extractions de Zn (II) dans les différents milieux	67
<b>F. SYSTEMES MIXTES A EXTRACTION SYNERGETIQUE</b> .....	68
F.I. EXTRACTION DU ZINC (II) PAR LE MELANGE « D2EHPA - PhDBP » .....	68
F.I.1. Milieu neutre	68
F.I.2. Milieu acide	71
F.I.3. Milieu d'acétate de sodium	73
F.II. EXTRACTION DU ZINC (II) PAR LE MELANGE « D2EHPA - TBP ».....	75
F.II.1. Milieu neutre	75
F.II.2. Milieu acide	78
F.II.3. Milieu d'acétate de sodium	80
F.III. ETUDE COMPARATIVE ENTRE LES DEUX COUPLES D' EXTRACTANTS	82
<b>CONCLUSIONS GENERALE</b> .....	83
<b>BIBLIOGRAPHIE</b> .....	85



**INTRODUCTION  
GENERALE**

## INTRODUCTION GENERALE

Les méthodes d'extraction sont parmi les plus utilisées en analyse immédiate. Elles sont utilisées depuis de nombreuses années à des fins de séparation et de purification au laboratoire et dans les domaines de l'industrie chimique, pharmaceutique et nucléaire [1].

Dans le cas où on extrait un soluté dans une solution par un solvant, on parle d'extraction liquide-liquide. C'est une méthode de séparation physico-chimique qui connaît un développement important. C'est une méthode simple, rapide, de mise en œuvre facile et s'appliquant à de très nombreuses substances. En outre, ce procédé peut être utilisé tant pour l'isolement de quantités importantes de substance, que pour celui de traces infimes [1, 2]. Enfin, cette méthode connaît un nouvel essor dans le domaine de l'hydrométallurgie, consécutif à la hausse des coûts des matières premières et du souci généralisé de protection de l'environnement.

L'effet combiné d'extractants a connu un développement important durant ces dernières années [3], car il a permis d'améliorer par effet synergique les procédés d'extraction.

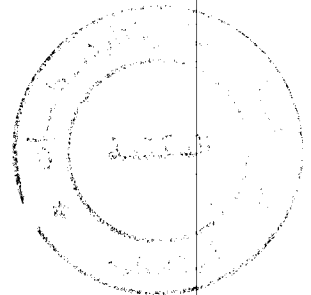
Les principaux objectifs de ce mémoire se situent dans ce cadre. Ainsi, nous nous proposons de synthétiser et de caractériser un extractant organophosphoré puis l'utiliser dans l'extraction liquide-liquide de zinc (II) en milieu acétate.

Nous réaliserons également l'extraction liquide-liquide du zinc (II) par le tributyl phosphate « TBP » et par l'acide diéthylhexyl phosphate « D2EHPA » puis nous étudierons un effet de synergisme, afin de présenter une comparaison entre ces types d'extractants.

Les meilleures conditions d'extraction ont été déterminées en faisant varier différents paramètres physico-chimiques tels que les concentrations en extractants et en zinc (II), le pH et la concentration en ion commun acétate.



PARTIE  
THEORIQUE



## CHAPITRE I

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

#### I. Introduction

L'extraction liquide - liquide (L - L) [4] a été utilisée depuis de nombreuses années à des fins de séparation et de purification au laboratoire et dans les domaines de l'industrie chimique, pharmaceutique et nucléaire.

#### II. Définitions

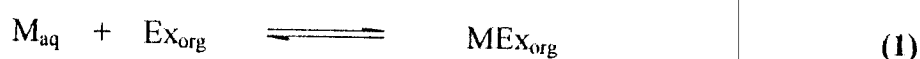
- **Extraction** : l'extraction liquide - liquide des métaux est un procédé de transfert de matière d'une ou de plusieurs espèces métalliques (solutés), jouant sur leur distribution inégale entre deux phases liquides non miscibles.
- **Extractant** : c'est un composé qui possède le pouvoir de former avec le soluté métallique de la phase aqueuse un complexe organométallique soluble dans la phase organique [5].
- **Diluant** : c'est un composé qui n'aurait d'influence sur l'extractibilité des ions métalliques que par ses propriétés physiques conformément à la règle de **Taube** [6]. Le diluant stabilise les propriétés physico-chimiques de la phase organique, diminue la viscosité de l'extractant, minimise et stabilise la formation d'émulsions [7]. Le diluant peut aussi changer la nature chimique de l'extractant. Comme exemple, les acides organophosphorés sont dimères dans les hydrocarbures saturés et sont monomères dans les solvants polaires, ce qui leur confère des propriétés extractives différentes suivant le diluant utilisé.

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

#### III. Principe de l'extraction :

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

- 2 -



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

## V. Différents types d'extraction liquide- liquide

Il existe plusieurs manières de réaliser un système d'extraction liquide-liquide [10.11]

### 1. simple équilibre :

On réalise l'équilibre entre deux phases liquides non miscibles par agitation, puis séparation des deux liquides mécaniquement. Cet équilibre peut être une simple extraction, une dés extraction ou un lavage.

### 2. extraction multiple :

La réalisation de ce mode d'extraction peut être soit continue soit discontinue.

- Extraction discontinue : on fait subir à la phase aqueuse des extractions successives, on utilise à chaque fois une phase organique neuve.
- Extraction continue : elle peut être réalisée par le passage continu du solvant organique à travers la solution aqueuse immobile.
- Extraction chromatographique : la phase liquide mobile est une phase aqueuse. Elle est plus polaire que la phase stationnaire qui est une phase organique adsorbée par un support hydrophobe et poreux.

## VI. Classification des systèmes d'extraction

Le mode d'action d'un extractant dépend de ses propriétés chimiques et de la nature des interactions avec le métal à extraire. Il existe quatre modes d'extraction [12.13] :

### 1. Extraction par solvataion

Un composé organique est dit solvatant s'il possède un atome d'oxygène, de soufre, de phosphore ou d'azote susceptible d'engager un doublet électronique dans une liaison. Les plus utilisés sont les éthers, les cétones, les alcools et les composés phosphorylés.

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



Ou  $Ex$  : le composé organique extractant.

$M^{+m}$  : l'ion métallique à extraire.

$X^{-}$  : l'anion qui lui est associé.

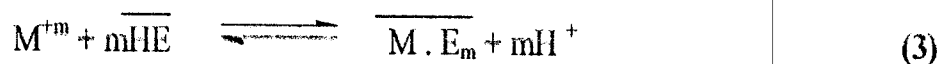
$\overline{\quad}$  : phase organique

Le coefficient stœchiométrique 'n' peut être déterminé par une étude pratique de cette réaction.

## 2. Extraction par échange cationique

Cette extraction fait intervenir l'échange d'un ou de plusieurs protons entre l'extractant acide et un cation métallique présent dans la phase aqueuse.

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

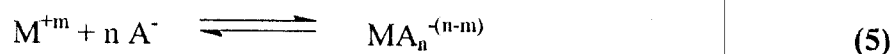


et le coefficient de distribution s'écrit:

$$\text{Log } E = \text{Log } K + m \text{Log } \overline{HE} + m \text{pH} \quad (4)$$

## 3. Extraction par échange d'anion

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



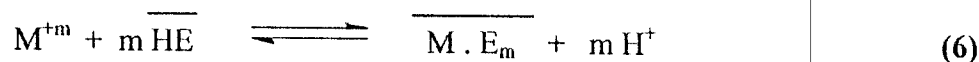
avec:  $n > m$

Ce mode d'extraction intervient avec les extractants basiques, telles que les amines et les sels d'ammonium.

## 4. Extraction par chélation

Dans ce système, l'extractant fonctionne à la fois comme échangeur de cations et comme solvant. Il s'agit d'un composé comportant un groupement fonctionnel acide d'une part et un atome donneur de doublets électroniques d'autre part.

L'équilibre est décrit comme suit :



## VII. Phénomène de synergie

L'utilisation de deux extractants à la fois dans la phase organique est intéressante dans le système d'extraction liquide-liquide d'un métal. Il permet parfois d'augmenter les rendements considérablement.

### 1. Définition

Si on pose  $E_1$  et  $E_2$  respectivement les coefficients de distribution d'un métal pour deux extractants  $Ex_1$  et  $Ex_2$  et si dans les mêmes conditions d'extraction, le mélange des deux extractants produit une extraction de coefficient de distribution  $E_{1+2}$  supérieur de ' $E_1+E_2$ ', on dit qu'il y a un phénomène de synergie [14].

Le phénomène de synergie est lié à l'apparition d'un complexe, comprenant l'espèce métallique et des molécules des deux extractants [15,16].

### 2. Système synergique :

Selon la classification de HEALY [17], 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 solvants.

## VIII. Evaluation du pouvoir d'extraction d'un système

Pour évaluer le degré d'extraction d'une espèce par un système d'extraction, on utilise le coefficient de partition 'P' qui est donné par la relation suivante :

$$P = a_{i\text{aq}}/a_{i\text{org}} = (\gamma_i \cdot c_i)_{\text{aq}} / (\gamma_i \cdot c_i)_{\text{org}} \quad (7)$$

Avec,  $a_i$  : l'activité de l'espèce  $i$

$\gamma_i$  : coefficient d'activité

$c_i$  : concentration de l'espèce  $i$

On utilise aussi le coefficient de distribution noté 'E' ou 'D'. Il est défini comme le rapport des concentrations du métal dans la phase organique et dans la phase aqueuse :

$$E = C_{\text{Maq}} / C_{\text{Morg}} = (m_i - m_f) / m_f \cdot V_{\text{aq}} / V_{\text{org}} \quad (8)$$

où  $C_M$  la concentration de Métal et  $m_i$  et  $m_f$  : les masses initiale et finale du métal dans la phase aqueuse.

Le coefficient de distribution 'E' dépend de plusieurs facteurs, comme :

- La température,
- Le rapport de volume  $V_{aq} / V_{org}$ ,
- La concentration de l'extractant,
- Le pH,
- La complexation du métal dans la phase organique, et
- La concentration du métal dans la phase aqueuse.

La notion la plus utilisée dans le pratique est celle du rendement d'extraction 'R'.

Le rendement R d'une extraction est la fraction de la quantité de métal qui est passé dans un volume ( $V_{org}$ ) sur la quantité de métal initialement présente dans un volume ( $V_{aq}$ ).

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

$$R = C_{m_{org}} \cdot V_{org} / (C_{m_{aq}} \cdot V_{aq} + C_{m_{org}} \cdot V_{org}) \quad (10)$$

La relation entre E et R est la suivante:

$$E = R / (100 - R) \cdot V_{aq} / V_{org} \quad (11)$$

**CHAPITRE II**  
**GENERALITE SUR LES EXTRACTANTS**  
**ORGANOPHOSPHORES**

**I. Introduction**

Dans la technologie de l'extraction liquide-liquide, l'extractant joue un rôle caractéristique pour la séparation des ions métalliques. Le choix approprié de l'extractant décide du succès du procédé d'extraction. Plusieurs extractants ont été développés et leurs propriétés d'extraction ont été évaluées pour différents ions métalliques [18.19].

**II. Classification des extractants organophosphorés**

Les agents extractants organophosphorés les plus utilisés à l'échelle industrielle sont classés comme suit (tableau 1) :

**Tableau (1) : Classification des extractants organophosphorés [20.21].**

Classe	Nom chimique	Abréviation	Fabricant	Utilisation
A) Extractants Solvatants 1-Ester phosphorique 2-Ester phosphonique	Tributylphosphate Di-butyl butyl phosphate	TBP DBBP	Mobil Daihachi Mobil	U,Zn/HF,Fe Terre rare Th
B) Extractants acides : 1-Acides phosphoriques	-Acide di(2-éthylhexyl) phosphorique	D2EHPA	Mobil Hoechst Daihachi	Uranium dans H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
	-Acide di-p-octyl phenyl phosphorique	O.P.P.A	Mobil	Uranium dans H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
	-Acide mono-2-éthyl hexyl phosphorique	M2EHPA	Mobil Hoechst	Co/Ni,Zn Be,Cu,In Ger,V Terre rare
2-Acides phosphoniques	-Acide 2-éthylhexyl phosphonique mono-2- éthylhexyl ester	PC-88A SME 418 (RD577) P-507	Daihachi Shell Chinese	Co/Ni, Terre rare, Zn, Ag, Ge, Mo, Nb, Ti, Zn
3-Acides phosphiniques	Acide di-2,4,4-triméthyl pentyl phosphonique -Acide di-éthylhexyl phosphinique	Cyanex 272  P-229	Cyanamid  Chinese	Co/Ni, Terre rare

### III. Revue sur l'acide di (2-éthylhexyl) phosphorique

#### III. 1 Introduction

Les acides phosphoriques sont utilisés depuis l'année 1949 [22] pour la récupération et la séparation de plusieurs métaux tels que l'uranium, les terres rares ainsi que beaucoup d'autres métaux et substances chimiques [21].

En 1955, le D2EHPA a été utilisé comme premier extractant de l'uranium à partir de ses minerais [23].

Dans ce chapitre il sera présenté les propriétés physico-chimiques, les procédés de synthèse des alkylphosphates en général et de l'acide di (2-éthylhexyl) phosphorique (D2EHPA) en particulier.

#### III. 2 Propriétés physico-chimiques

L'acide di(2-éthylhexyl) phosphorique est un liquide visqueux, transparent et incolore.

Le tableau (2) [22, 24] résume quelque propriétés physiques de cet acide.

Tableau (2) : Propriétés physiques du D2EHPA

Caractéristiques	Valeurs
Masse molaire (g/mole)	322.43
Masse volumique (g/ml) à 25°C	0.976-0.977
Indice de réfraction à 25°C	1.4418
pKa (Ka : constante d'acidité)	1.72
Constante de dimérisation (Kd)	$5.01 \cdot 10^4$
Viscosité dynamique (poise) à 20°C	0.56
Température d'ébullition (°C) à 0.015 torr	155
Point flash (°C) (méthode à capsule ouverte)	171
Solubilité du D2EHPA dans l'eau (% mas) à 20°C	0.01
Solubilité de l'eau dans le D2EHPA (% mas) à 20°C	2.4

Le D2EHPA est connu comme produit dangereux car il cause de très graves brûlures de la peau et des muqueuses. C'est un agent très stable à des températures relativement basses ( $\leq 60^\circ\text{C}$ ). Il peut être utilisé ainsi pendant plusieurs mois dans des opérations d'extraction par solvant sans risque de décomposition [21].



### III. 3 Comportement du D2EHPA dans les solvants

Le D2EHPA est une substance très soluble dans les solvants organiques. Ses molécules se lient entre elles par des liaisons hydrogènes et forment des polymères dont le degré dépend de la polarité du liquide environnant [25, 26]. Dans les solvants non polaires le D2EHPA est, généralement présent sous forme d'un dimère selon la structure suivante (schéma 2).

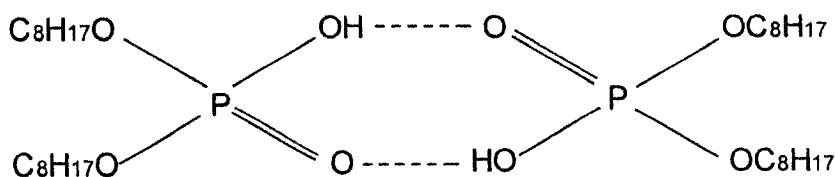


Schéma 2 : Structure dimère du D2EHPA [27]

Dans les solvants polaires, tels les alcools ou les acides organiques, les interactions des molécules du solvant et celles du D2EHPA s'opposent à l'association des molécules de ce dernier, se trouvant alors sous forme de monomère.

Par ailleurs, le D2EHPA est très peu soluble dans les solutions aqueuses. Il se comporte comme un surfactant. Son groupement polaire (OH), très hydrophile baigne dans le milieu aqueux ; quant à sa chaîne hydrocarbonée (hydrophobe), elle se maintient à l'extérieur de cette phase aqueuse [28].

Dans les solutions aqueuses alcalines, la solubilité du D2EHPA varie largement avec la concentration et la nature des sels ou des ions contenus dans ces solutions. En général, la solubilité du D2EHPA diminue avec une importante augmentation de la concentration des sels et croît avec l'augmentation de la température [29].

Dans les solutions aqueuses acides, la solubilité du D2EHPA est inférieure à 30 ppm et varie peu avec le pH de celles ci [21].

### IV. Méthodes de synthèse

Plusieurs méthodes de synthèse des acides dialkylphosphoriques ont été appliquées à la préparation du D2EHPA. Les procédures de synthèse les plus utilisées sont basées généralement sur les réactions d'alcools avec les substances phosphoréactives, telles le pentoxyde de phosphore ( $P_2O_5$ ), l'oxychlorure de phosphore ( $POCl_3$ ), le trichlorure de phosphore ( $PCl_3$ ) et le pentachlorure de phosphore ( $PCl_5$ ). D'autres méthodes, utilisant des composés organophosphorés comme réactifs de départ, sont également appliquées, on cite : l'alkylation d'acides monoalkylphosphoriques,

l'hydrolyse des tétraalkylpyrophosphates et la désalkylation des trialkylphosphates. Les principes des différents procédés de synthèse sont décrits dans ce qui suit.

#### IV. 1 Action d'alcools sur le pentoxyde de phosphore

L'action d'alcools sur l'anhydride phosphorique (pentoxyde de phosphore) offre une méthode simple pour la synthèse du D2EHPA et autres acides dialkylphosphoriques. Elle est présentée par l'équation suivante [30, 31] :

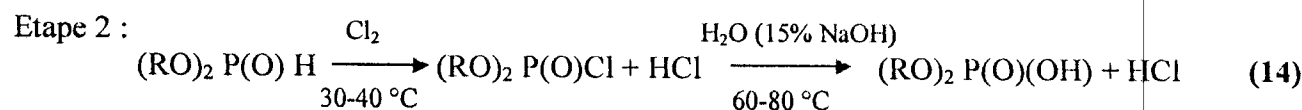
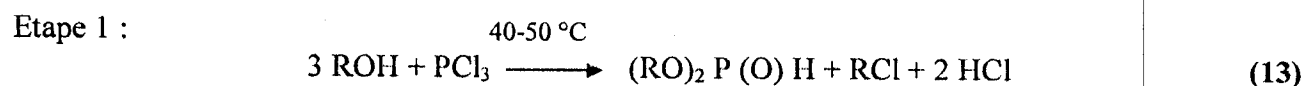


Ou R = CH<sub>3</sub> (CH)<sub>2</sub>)<sub>3</sub> CH (CH<sub>2</sub> CH<sub>3</sub>) CH<sub>2</sub>-, dans le cas du D2EHPA.

Les principaux produits de cette réaction sont les acides mono- et dialkylphosphoriques, notamment le M2EHPA et le D2EHPA.

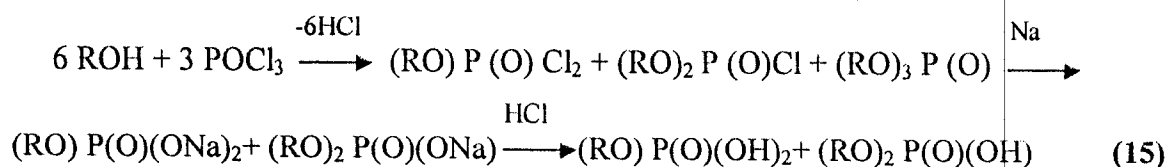
#### IV.2 Action d'alcools sur le trichlorure de phosphore

Cette réaction est très utilisée dans la synthèse du D2EHPA et autres acides dialkylphosphoriques [32, 33]. Elle a lieu en deux étapes :



#### IV. 3 Action d'alcools sur l'oxychlorure de phosphore

L'action d'un alcool sur l'oxychlorure de phosphore est l'une des procédures importantes de synthèse du D2EHPA. Les produits formés directement par cette réaction sont donnés par l'équation suivante [34] :



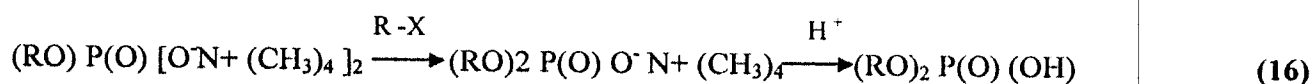
#### IV. 4 Action d'alcools sur le pentachlorure de phosphore

Cette procédure implique, aussi, dans une première étape, la formation d'un dialkylphosphonate issue de la réaction directe du pentachlorure avec l'alcool. La seconde étape consiste à oxyder le phosphonate obtenu par le tétrachlorure de carbone en présence de NaOH

solide et du bromure de triéthylbenzylammonium [  $C_6H_5 CH_2 N^+(CH_2CH_3)_3Br$  ]. Enfin, le produit de cette réaction est transformé en acide dialkylphosphorique [35].

#### IV. 5 Alkylation des acides monoalkylphosphoriques

En peut réaliser la conversion des acides monoalkylphosphoriques en acide dialkylphosphoriques par l'action d'un halogénure d'alkyle sur certains sels de monoalkylphosphate [  $(RO) P(O) O^- Na^+ (CH_3)_4 ]_2$  ] [36]. Cette procédure de synthèse peut être schématisée par la réaction suivante :



La conversion de monoalkylphosphate en dialkylphosphate peut aussi être réalisée par traitement du monoalkylphosphate par des quantités adéquates de di cyclohexylcarbodiimide et d'alcool [37].

#### V. Applications

Les nouvelles études effectuées dans le domaine de l'extraction liquide - liquide montrent de plus en plus l'importance du D2EHPA dans le traitement des minerais et dans le domaine de la récupération.

**Ahmed Rajab et al. [38] (1986)** ont étudié l'extraction du cobalt et du nickel par l'acide di(2-éthylhexyl) phosphorique (D2EHPA) en fonction de la nature de différents diluants. Ils ont étudié, pour chaque métal, les variations de coefficient de distribution  $D$ , en fonction de la concentration du D2EHPA libre.

**Sato et al. [39] (1987)** ont effectué l'extraction du gallium et de l'indium en milieu acide chlorhydrique par l'acide di(2-éthylhexyl) phosphorique. Ils ont montré que le procédé d'extraction de gallium se fait selon une réaction d'échange cationique à basse acidité de la phase aqueuse, et selon une réaction de solvation à forte acidité.

**M.J. Zapatero et al. [40] (1992)** ont étudié dans un système biphasique l'extraction du nitrate de cuivre par le mélange d'extractants le "1-phényl-1,3-décanedione (HR) et l'acide di n-octylphosphinique (HL)". Ils ont prouvé la formation du complexe mixte  $CuRL(HL)$  en plus de ceux formés avec chacun des extractants  $CuL_2(HL)_2$  et  $CuR_2$ . Ils ont également montré que le complexe mixte formé était responsable de l'effet de synergie du mélange des deux extractants et que le coefficient de synergie optimal correspondait au rapport des concentrations  $C_{HL}/C_{HR} = 5$ .

**M.A. Olazabal et al [41] (1992)** ont étudié dans un système biphasique l'extraction du cuivre par le mélange d'extractants, le 1-phényl-1,3-décanedione (HR) et l'acide phosphorique D2EHPA. Ils ont identifié le complexe mixte formé, de formule  $\text{CuRL(HL)}$ . Il ont déduit que ce complexe mixte était responsable de l'effet de synergie du mélange des deux extractants et que le coefficient de synergie optimal était obtenu avec un rapport des concentrations;  $C_{\text{HL}}/C_{\text{HR}} = 2$ .

Les caractéristiques d'équilibre d'extraction de nickel à partir d'une solution de sulfate aqueux contenant le cobalt par le D2EHPA ont été étudiés par **J. A. Golding et C. D. Barclay [90]**, en utilisant le solvant Esso DX 3641 et le TBP comme diluants. Des analogies avec l'équilibre liquide-vapeur ont été établies, afin de mettre au point des méthodes semi-empiriques pour corréler les résultats, le complexe identifié est  $(\text{NiR}_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{R})_2)$ .

La même procédure était employée dans l'interprétation des résultats dans les travaux réalisés par **Xun Fu et J. A. Golding [42]** en utilisant l'acide bis (2, 4, 4- triméthylpentyl) phosphonique " CYANEX 272 ". En plus, ils ont étudié le transfert de masse dans une cellule type LEWIS, et ont montré que l'extraction dépend de plusieurs paramètres physico-chimiques tels que la concentration d'extractant neutralisé, le nombre de Reynolds, la diffusion, ...) et que le mécanisme d'extraction fait intervenir un complexe intermédiaire .

**Ruey et al.[43] (1993)** ont réalisé la même étude que précédemment avec de légères modifications dans les conditions expérimentales (milieu sulfaté) et ont montré que le complexe majoritairement formé est le  $\text{CuR}_2(\text{HR})_2$ . La vitesse d'extraction est décrite comme l'effet combiné de la réaction interfaciale, de la diffusion du complexe dans le film organique stagnant et de la vitesse d'agitation.

**Son-Ki Ihm et al. [44] (1994)** ont effectué l'étude cinétique de l'extraction du cuivre (II) par le D2EHPA en milieu nitré, en utilisant comme extracteur la cellule de Lewis et comme solvant le kérosène. Ils ont montré que la résistance au transfert de masse ou diffusionnel joue un rôle très important dans le mécanisme de la réaction interfaciale et cela en faisant varier différents paramètres physico-chimiques comme le pH de la phase aqueuse, la concentration en cuivre (II), la concentration en D2EHPA,...

Ils proposent un mécanisme d'extraction passant par la formation d'un complexe intermédiaire  $\text{CuR}^+$  ( R= D2EHPA-H), à l'interface.

**T. Hirai et al. [45] (1995)** ont étudié l'extraction et la séparation liquide-liquide du molybdène et du vanadium en milieu acide sulfurique faible et milieu chloré par l'acide di(2-éthylhexyl) phosphorique (D2EHPA). Ils ont montré que dans le cas du vanadium, l'ion  $\text{VO}_3^-$  est réduit en  $\text{VO}^{2+}$  par contact avec la phase organique.

Y. Nagaosa et al. [46] (1996) ont testé l'acide bis (2-éthylhexyl) phosphinique, l'ester mono-2-éthylhexyl de l'acide 2-Ethylhexyl phosphonique et le D2EHPA dans l'extraction multiple en continue du sulfate de nickel contenu dans un mélange de métaux de transition. En se basant sur les propriétés physico-chimiques de ces extractants, la séparation de nickel a été discutée en terme de valeur de  $pH_{1/2}$  (50 % de métal extrait) et c'est l'acide bis (2-éthylhexyl) phosphinique qui a donné le meilleur résultat.

L'extraction par ultrafiltration du nickel en milieu aqueux chloré par le D2EHPA dilué dans l'hexane a eu lieu à travers une membrane liquide (IRIS 3026) contenant le polysulfone, cela en faisant varier le pH de la phase aqueuse. L'étude a permis aux auteurs [47] de déterminer les coefficients de transfert de masse, les facteurs qui limitent la vitesse de transport du nickel et la structure du complexe formé dans la membrane ( $NiR_2.4HR$ ).

A. Hino et al. [48] (1997) ont réalisé le processus de séparation par extraction liquide-liquide des éléments de terres rares ( Pr / Nd et Y / Er ) avec l'acide di(2-éthylhexyl) phosphorique. Les formules des complexes formés à l'équilibre d'extraction pour ces éléments ont été établis, l'espèce  $MR_3(RH)_3$  est formé à faible rapport d'alimentation ; et les espèces plus volumineuses tels  $(MR_3)_2(RH)_4$  apparaissent pour un rapport d'alimentation plus élevé.

Miki Mashimo et al. [49] (1997) ont mis au point une méthode de séparation par extraction liquide – liquide de l'aluminium et du béryllium en milieu sulfaté, en utilisant comme extractants l'acide di(2-éthylhexyl) phosphorique( D2EHPA) puis l'acide dinonylnaphtalène sulfonique (DNNSA) ainsi que leur mélange. Avec le D2EHPA simple, les espèces extraites trouvées sont de type  $AlR_3.HR$  et  $Be.R_2.HR$ . La séparation des deux métaux est satisfaisante. Le mécanisme d'extraction avec le mélange d'extractants est identique à celui obtenu avec D2EHPA seul.

S. Nishihama et al. [50] (1999) ont étudié le processus de séparation du mélange gallium / indium en milieu chlorhydrique par des extractants organophosphorés. Ils ont utilisé l'acide di(2-éthylhexyl) phosphorique( D2EHPA), l'ester mono-2-éthylhexyl de l'acide 2-éthylhexyl phosphonique (EHPNA) et l'acide di(2-éthylhexyl) phosphinique (PIA - 226) comme extractants et le kérosène comme diluant. Ce qui distingue ces systèmes d'extraction est l'inclusion des ions chlorures et hydroxydes dans les entités extraites pour compenser la charge positive du métal.

En plus dans un autre travail, ils ont étudié avec les mêmes extractants le mécanisme de purification photoréductive du fer (III) dans le processus d'extraction liquide-liquide par le D2EHPA, en utilisant le n-dodécane et le kérosène comme diluants, et la lampe de xénon comme source de lumière [51].

T. Hirai et I. Komasa [52] (1999) ont effectué la séparation et la récupération du gallium et l'indium à partir d'un résidu de zinc par extraction liquide-liquide. La plupart des constituants à l'exception du zinc peuvent être extraits par extraction avec le tri-n butylphosphate (TBP) en milieu faiblement acide de la phase aqueuse. Tandis que le gallium et l'indium peuvent être séparés par l'acide di(2-éthylhexyl) phosphorique. Ils ont établi les équations à l'équilibre d'extraction pour le système ternaire qui contient le gallium, l'indium et le zinc. Ils ont trouvé que le travail de simulation qui est basé sur les études d'équilibre, montre que l'indium peut être récupéré effectivement à partir d'un mélange de gallium et de zinc avec 98.9 % et 100 % de pureté en utilisant 0.05 mol / l de D2EHPA. Le gallium étant récupéré du zinc avec 87.9 % et 99.1 % de pureté en utilisant 0.01 mol / l de D2EHPA.

D. V. Koladkar et P. M. Dhadke [53] (2002) ont étudié l'équilibre de la distribution de vanadium (IV) en milieu sulfaté par le mélange d'acides di(2-éthylhexyl) phosphonique et di(2-éthylhexyl) phosphorique dissous dans le toluène. Les stoechiométries des espèces obtenues après extraction ont été mises en évidence à partir de l'analyse des pentes.

## VI. Aperçu sur le tributylphosphate (T.B.P)

### Généralité

Le TBP occupe une position unique parmi les extractants de métaux. Tous les grands procédés et la plupart des petits procédés de recyclage du combustible nucléaire usé l'emploient dans la séparation des produits de fission de l'uranium et du plutonium, aussi bien que dans la purification de ces derniers [54]. De même il est utilisé beaucoup, dans le recyclage du combustible contenant le thorium. Il existe plusieurs applications du TBP dans les domaines suivants :

1. La production de l'uranium de degré nucléaire.
2. La séparation des fractions actinide/ lanthanide à partir de recyclage des déchets.

En dehors du domaine nucléaire, le TBP est utilisé en chimie minérale dans :

1. La séparation individuelle des terres rares.
2. La séparation du zirconium et de l'hafnium.
3. L'élimination du fer des solutions chlorées de cuivre, nickel et du cobalt.

### VI. 1 Propriétés physico-chimiques

Le TBP est un liquide incolore, d'aspect huileux, soluble dans l'alcool, l'éther, le toluène, sulfure de carbone, miscible avec la majorité des solvants organiques. Le pouvoir extractant du TBP est dû principalement au groupement phosphoryle [55].

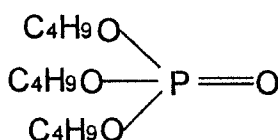
Le TBP est très peu miscible à l'eau et ne réagit pas avec l'acide nitrique concentré. Il se dégrade par chauffage sévère. D'autres propriétés physiques du TBP sont présentées dans le tableau (3) [55].

Tableau (3): Propriété physique du TBP

Propriétés	Conditions	Valeurs
Pression de vapeurs (atm)	114 °C	0.8
Température de fusion	-	-80 °C
Densité	-	$d_4^t = 0.9982 (1.96 \cdot 10^{-4} t + 2,8 \cdot 10^{-6} t^2)$
Coeff. d'exp. thermique		0.00093
Indice de réfraction de la raie D du sodium	20 °C	1.42496
	25 °C	1.42256
Tension de surface (dyne cm <sup>-2</sup> )	20 °C	27.55
	40 °C	25.95
	60 °C	24.44
Chaleur de vaporisation (Kcal/ mol)	T <sub>ebb</sub>	14.680
Chaleur de formation (Kcal/ mol)	25 °C	-384.6
Chaleur de combustion à pression constante	30 °C	7.959
Constante diélectrique	100 °C	0.06 % masse
Azéotrope aqueux	Appareil type cleveland	295 °C
Point d'éclair	Cup. Open ASTM-D 9266	

La solubilité du TBP dans les solutions aqueuses est déterminée par la technique des traceurs. Dans les solutions aqueuses de HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, la solubilité dépend des concentrations [56].

La formule chimique brute du TBP est C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>P, semi-développée (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O)<sub>3</sub>PO et la forme développée est :



La double liaison entre le phosphore et le quatrième oxygène est très délocalisée [57] et très déplacée vers l'oxygène qui manifeste un caractère plus électronégatif.

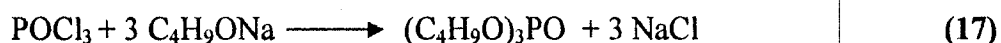
## VI. 2 Procédés de synthèse

Les méthodes de préparation du TBP sont assez nombreux [58,59].

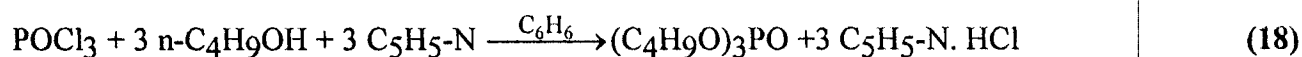
Nous exposerons les plus en vue actuellement.

### VI. 2. 1 Synthèse à partir de $POCl_3$

Le TBP peut être synthétisé à partir du butoxyde de sodium et de l'oxychlorure de phosphore. Dans ce cas le chlore dégagé au cours de la réaction est fixé par le sodium. La réaction se résumerait comme suit :



Une deuxième méthode de synthèse avec  $POCl_3$  consiste à le faire réagir avec le n - butanol en présence de la pyridine. La réaction donne de bons rendements. Le butanol est dissous dans le benzène. La réaction de la synthèse est:



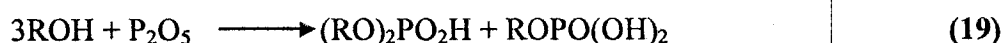
L'acide formé dans cette méthode d'azote [57] est piégé dans la pyridine pour donner un solide blanc régénérable (le chlorhydrate de pyridine).

La synthèse du phényl dibutylphosphate « PhDBP » à partir de  $\Phi POCl_2$  a été réalisée selon la deuxième méthode. Elle sera décrite plus en détail dans la partie expérimental.

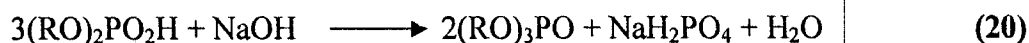
### VI. 2. 2 Synthèse à partir de l'anhydride phosphorique

Cette méthode a lieu en deux étapes et nécessite une pyrolyse sous vide à une température de l'ordre de 250°C. On peut utiliser des bases comme le  $Ca(OH)_2$ ,  $KOH$ ... ; etc

- Formation de phosphate d'acide par la réaction :



- On utilise dans la deuxième étape une base ( $NaOH$ ) pour obtenir le TBP :



## VI. 3 Procédés de purification

Les procédures de purification du TBP sont très diverses et varient en fonction de sa provenance et de sa destination. Parmi celles-ci nous allons en citer la plus importante.



Purification du TBP commercial

Pour purifier le TBP commercial, on le met en contact avec une solution de carbonate de sodium 5% ou d'hydroxyde de sodium 1% durant plusieurs heures. On rince ensuite avec l'eau et on sèche sous vide. Après cette opération, on distille le TBP à pression réduite pour ne pas atteindre son point d'ébullition, ce qui pourrait provoquer sa dégradation partielle [60].

## CHAPITRE III

### ASPECT THEORIQUE SUR LE ZINC

#### I. Définition

Le zinc est un élément métallique de numéro atomique  $Z = 30$ , de masse atomique  $M = 65.37$  g/mol et de symbole Zn ; il appartient au groupe II<sub>b</sub> de la classification périodique des éléments.

Connu depuis la préhistoire, le zinc fut utilisé pour la fabrication de certains alliages dont le plus important est le laiton ; sa métallurgie est attestée bien avant le début de l'ère chrétienne en Chine, d'où il était importé en Europe au XVI<sup>e</sup> siècle. Sa métallurgie ne prit réellement naissance en Europe qu'au XVIII<sup>e</sup> siècle, lorsqu'il fut identifié comme élément, et ne se développa qu'au XIX<sup>e</sup> siècle [61].

#### II. Etat naturel et préparation

Le zinc représente environ 0.02 % de la lithosphère; il est donc relativement abondant. Ses principaux minerais sont : la blende (sulfure ZnS) et sa variété allotropique plus rare, la wurtzite ; la franklinite ( $ZnFe_2O_4$ ) ; la calamine (silicate  $Zn_2SiO_4 \cdot H_2O$ ) ; la willemite ( $Zn_2SiO_4$ ) ; la zincite (ZnO) ; la smithsonite (carbonate  $ZnCO_3$ ).

Les minerais sont généralement enrichis et livrés sous forme de concentrés dont la teneur est de 45 % à 60 % suivant l'origine du gisement. Pour obtenir le métal brut, la métallurgie du zinc utilise deux procédés, la voie thermique et la voie humide. La méthode thermique consiste à obtenir le monoxyde de zinc ZnO, qui sera ensuite réduit par le carbone. Pour cela les blendes sont grillées à plus de 1000 °C (pour éviter la formation du sulfate de zinc  $ZnSO_4$ ) dans de grands fours automatiques. Le dioxyde de soufre obtenu est récupéré pour l'industrie de l'acide sulfurique. Cette opération était effectuée en discontinu sur de petites masses ; elle est effectuée en continu depuis 1930 dans des fours analogues aux hauts-fourneaux. Les impuretés contenues dans le zinc brut sont éliminées par liquation (fer et plomb) ou par distillation (plomb et cadmium). Le métal obtenu titre alors 97 à 98 % de zinc. La métallurgie électrolytique (procédé Anaconda) est fondée sur la dissolution de l'oxyde par l'acide sulfurique. L'électrolyte est donc le sulfate de zinc et le zinc se dépose sur des cathodes en aluminium ; les anodes sont en plomb. Ce procédé fournit un métal d'une grande pureté, pouvant titrer 99.97 % de zinc [62].

#### III. Propriétés physico-chimiques

Le zinc est un métal blanc bleuâtre, de masse volumique  $7100$  kg/m<sup>3</sup>. Il est ductile et malléable entre 100 et 150 °C et devient cassant au-dessus de 200 °C ainsi qu'au-dessous de 5 °C.

Il entre dans la composition de nombreux alliages : laitons (cuivre - zinc), maillechorts (cuivre - zinc - nickel), alliages aluminium - zinc et aluminium - cuivre - zinc - magnésium

industries chimiques, pharmaceutiques (pommades) et des parfums. En électrochimie le sulfate de zinc  $ZnSO_4$  est employé dans la fabrication des bains et comme électrolyte de la pile Daniell [63].

#### IV. Propriétés biologiques

L'organisme renferme presque autant de zinc que de fer, localisé dans les yeux, en particulier, en contiennent une très grande quantité. Il intervient dans le métabolisme protidique et joue un rôle dans le fonctionnement de certaines enzymes. Il forme facilement des complexes, par exemple avec l'insuline.

L'ingestion de zinc sous forme de chlorure ou de sulfate, due à l'usage domestique de récipients en zinc, est mortelle en 10 à 12 heures à la dose de 5 à 10 g.

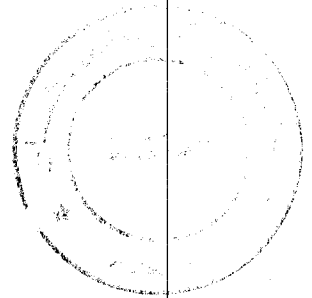
- **Le zinc dans la nutrition humaine – déficit en zinc et toxicité**

Selon les preuves recueillies à ce jour, les éléments traces, comme le zinc, sont probablement déficients chez d'importants groupes de populations. Les déficits conditionnés pourraient résulter du syndrome de malabsorption, de l'acrodermie entéropathique, de l'alcoolisme, de maladies digestives, de lésions thermiques de maladie chroniques (comme le diabète). Sachant que ces patients sont exposés à un risque, les professionnels de la santé ont été amenés à s'intéresser à l'importance du traitement à base de zinc dans la prévention et le traitement de ce déficit. Plus récemment, la toxicité liée au zinc et son rôle dans la nutrition et la santé de l'être humain ont fait l'objet de recherche. Certains rapports ont porté sur le rôle de la toxicité liée au zinc dans le déficit en cuivre, sur les changements qui affectent le système immunitaire et sur l'altération des lipides sanguins [64]. C'est pourquoi, dans le cadre de l'environnement, le développement et la généralisation des procédés d'extraction et de purification des effluents aqueux devient impérative au vu de la législation de plus en plus répressive.

#### V. Utilisations

Le zinc sert à réaliser des couvertures d'édifices et à protéger le fer, la galvanisation peut être obtenue par immersion du fer dans le zinc fondu. Sous forme des feuilles laminées, il est aussi employé pour construire des accessoires et des conduits d'évacuation des eaux pluviales (gouttières, tuyaux de descente, etc.). Il entre dans la fabrication des électrodes négatives de très nombreuses piles électriques. Il est aussi utilisé en photogravure pour les clichés typographiques. Il sert à la protection cathodique des constructions en acier enterrées ou immergées (cuves, réservoirs, coques des navires). On emploie de plus en plus un alliage comprenant environ 4% d'aluminium et de 0,15 à 1,25% de cuivre pour la fabrication des pièces moulées sous pression [65].

PARTIE  
EXPERIMENTALE



## PARTIE EXPERIMENTALE

### I. INTRODUCTION

Le présent chapitre est consacré à la description de l'ensemble des expériences effectuées.

Celles-ci concernent :

- ❖ La synthèse d'un extractant organophosphoré ' le phényl dibuthyl phosphate' de formule  $(C_4H_9O)_2 (C_6H_5)P=O$ , symbolisé par abréviation « PhDBP ».
- ❖ L'étude de l'extraction liquide-liquide du Zn(II) par le PhDBP.
- ❖ L'étude de l'extraction liquide-liquide du Zn(II) par le TBP.
- ❖ L'étude de l'extraction liquide-liquide du Zn(II) par le D2EHPA.
- ❖ Les études de l'effet de synergie par les mélanges « D2EHPA + TBP » puis « D2EHPA + PhDBP » dans l'extraction du Zn(II).

### II. SYNTHÈSE, PURIFICATION ET CARACTÉRISATION DE « PhDBP »

#### II.1 Réactifs utilisés

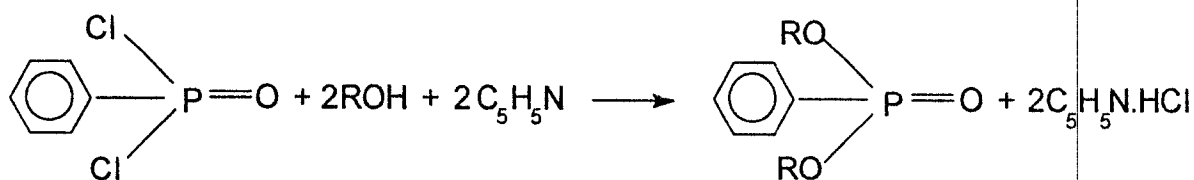
Les réactifs et solvants utilisés dans les différentes étapes de notre étude sont :

Le dichlorophényl phosphate ( $C_6H_5Cl_2OP$ ) (Fluka), le butanol (Gerhard Buchmann), le benzène (Riedel-Dehaen AG), la pyridine (Labosi).

#### II.2 Réaction de synthèse

L'objectif de cette étude est de synthétiser le phényl dibuthyl phosphate 'PhDBP' à partir d'un réactif organophosphoré commercial.

La réaction de synthèse s'effectue par l'addition d'un alcool dissout dans le benzène sur le dichlorophénylphosphate en présence de pyridine à 0 °C, selon la réaction suivante :



Avec :  $R = C_4H_9-$

### II.3 Mode opératoire

La réaction du dichlorophénylphosphate sur le butanol a été réalisée dans un ballon bicol de 250 ml, sous agitation magnétique et dans un bain à glace.

Le dichlorophénylphosphate ( 9 ml ) est ajouté goutte à goutte sur un mélange réactionnel constitué de butanol (12 ml ), pyridine (10 ml) et benzène comme solvant. L'agitation et la température (0 °C) sont contrôlées durant toute l'opération d'addition du réactif. Le temps de réaction est de 2 heures. Le mélange réactionnel est ensuite filtré. Notre produit de synthèse est un liquide visqueux de couleur jaunâtre, obtenu après distillation sous vide à 10 mmHg et à 85°C.

### II.4 Analyse spectroscopique

Diverses techniques ont été utilisées pour caractériser le produit de synthèse (PhDBP), notamment, la spectrométrie de résonance magnétique nucléaire du  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$ , la spectrométrie infrarouge et la spectroscopie UV- Visible.

#### II.4.1. Spectroscopie de résonance magnétique du proton

Le spectre RMN du  $^1\text{H}$  a été enregistré à 250MHz, avec un appareil Bruker A.C.250, de l'Institut des Sciences de la Matière et du Rayonnement et Groupe de laboratoires CNRS-CAEN (FRANCE). La référence interne étant le tétraméthylsilane(TMS), l'échantillon a été préparé dans le chloroforme deutéré ( $\text{CDCl}_3$ ). Les déplacements chimiques sont exprimés en ppm, de 0 à 10.

#### II.4.2. Spectroscopie de résonance magnétique du carbone 13

Les spectres RMN  $^{13}\text{C}$  ont été effectués dans le  $\text{CDCl}_3$  comme solvant, de 0 à 230 ppm. L'appareil est de marque Bruker A.C.250 de 250 MHz.

#### II.4.3. Spectroscopie de résonance magnétique du phosphore 31

Le spectre RMN du  $^{31}\text{P}$  a été réalisé pour notre produit dans le chloroforme deutéré ( $\text{CDCl}_3$ ) avec  $\text{H}_3\text{PO}_4$  comme référence externe, de 0 à 200 ppm. L'appareil est de marque Bruker A.C.250, de l'Institut des Sciences de la Matière et du Rayonnement et Groupe de laboratoires CNRS-CAEN (FRANCE).

#### II.4.4. Spectroscopie infrarouge

Le spectre IR a été réalisé sur un spectrophotomètre FTIR de marque 8300 du laboratoire de chimie organique du centre universitaire de SAIDA.

#### II.4.5. Spectroscopie UV-Visible

L'analyse par UV-Visible est effectuée à l'aide d'un appareil de type Perkin Elmer – Lambda 800 du laboratoire de CSCO (TLEMEN). Le spectre d'absorption a été enregistré à la température ambiante en utilisant des cellules en quartz de traversée optique égale à 1 cm.

### III. EXTRACTION LIQUIDE -LIQUIDE

#### III.1 Réalisation des extractions liquide - liquide

Le procédé d'extraction liquide -liquide est réalisé dans un réacteur parfaitement agité contenant la solution aqueuse de l'ion métallique et une solution organique immiscible dans l'eau contenant l'agent extractant, cela pendant un temps suffisant au transfert du soluté d'une phase à l'autre jusqu'à atteindre l'équilibre déterminé par une étude cinétique.

#### III.2 Réactifs et produits

Les réactifs utilisés sont :

L'acétate de Zinc  $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$  ( pur, UCB ), Acide acétique glacial  $CH_3COOH$  (Gifer Barbezat), L'acide éthylène diamine tétra acétique  $C_{10} H_{14} N_2 \cdot 2H_2O$  symbolisé par « EDTA » ( Fluka ), Le noire ériochrome T « NET », l'éthanol (95-96 %, Prolabo) et le chloroforme (99-99.6 %, Prolabo).

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

- Le tributylphosphate ( $[CH_3 (CH_2)_3 O]_3 P (O)$ ) symbolisé par « TBP » (Aldrich).
- Le phényldibutylphosphate ( $[CH_3 (CH_2)_3 O]_2 C_6H_5 P (O)$ ) symbolisé par « PhDBP ».
- L'acide di (2-éthylhexyl) phosphorique symbolisé par « D2EHPA » (Fluka).

#### III. 3 Méthode de dosage

Avant de doser l'ion métallique  $Zn^{2+}$ , il faut atteindre le temps de décantation, conditionné par la durée de séparation nette des deux phases non miscibles.

5 ml de la phase aqueuse sont prélevés pour la détermination de la concentration de Zinc (II), par dosage volumétrique.

##### III.3.1 Dosage volumétrique

On emploie le complexon III qui est le sel sodique à double substitution de l'acide éthylène diamine tétracétique (EDTA).

### III.3.2 Courbe d'étalonnage

Pour doser le zinc (II), on a préparé des solutions d'acétate de zinc dihydraté ( $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) à différentes concentrations afin de tracer une courbe d'étalonnage.

On a réalisé le dosage selon le mode opératoire suivant :

Dans un erlen de 25 ml on introduit 5 ml de la solution aqueuse, on ajoute 2 gouttes d'indicateur coloré qui est le noir ériochrome T (NET). On laisse la solution au repos durant une minute et on effectue, goutte à goutte, le dosage par la solution EDTA ( $5 \times 10^{-2} \text{ M}$ ) mise dans la micro burette, jusqu'à ce que le mélange change de couleur et passe du rose au bleu.

### III.4 Mesure du pH

Les pH sont mesurés à l'aide d'un pH-mètre multi-analyseur de type « CONSORT C 831 » muni d'une électrode combinée (METTLER TOLEDO Inlab 412), après étalonnage avec des solutions standard à une température de  $20^\circ\text{C}$

### III.5 Extraction du Zn(II) par le " PhDBP "

La solution de Zinc est préparée à partir de  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  à des concentrations allant de  $10^{-3} \text{ M}$  à  $5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ .

Le " PhDBP " de concentration allant de  $10^{-3} \text{ M}$  à  $5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$  est préparé dans le chloroforme.

Des tests d'extraction du Zinc (II) par le PhDBP à différents rapports volumiques ont été réalisés pour retenir le meilleur rapport qui correspond au meilleur rendement.

Une cinétique d'extraction a été effectuée pour  $[\text{Zn}(\text{II})] = 10^{-2} \text{ M}$  et  $[\text{PhDBP}] = 5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$  à  $T = 20^\circ\text{C}$  et  $V_{\text{aq}} / V_{\text{org}} = 1$  ; et ceci afin de déterminer le temps optimal d'extraction. L'extraction a lieu par agitation magnétique durant 30 minutes suivie d'une séparation des deux phases dans une ampoule à décanter.

Le dosage du zinc non extrait (phase aqueuse) est effectué par volumétrie.

Afin de déterminer les meilleures conditions d'extraction du Zinc (II) par le PhDBP, notre étude a porté sur la variation des paramètres suivants :

La concentration de l'extractant, le pH d'équilibre de la solution aqueuse, la concentration du Zinc (II), le rapport des nombres de moles ( extractant / métal ) ainsi que l'effet d'addition de l'acide acétique  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ( $5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$  à  $5 \cdot 10^{-1} \text{ M}$ ) et de l'acétate de sodium  $\text{CH}_3\text{COONa}$  ( $5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$  à  $5 \cdot 10^{-1} \text{ M}$ ).



### III.6 Extraction du Zn(II) par le " TBP "

La solution de Zinc est préparée à partir de  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  à des concentrations allant de  $10^{-3} \text{ M}$  à  $5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ .

Le " TBP " de concentration allant de  $10^{-3} \text{ M}$  à  $5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$  est préparé dans le chloroforme.

Des tests d'extraction du Zinc (II) par le TBP à différents rapports volumiques ont été réalisés pour retenir le meilleur rapport qui correspond au meilleur rendement.

Une cinétique d'extraction a été effectuée pour  $[\text{Zn}(\text{II})] = 10^{-2} \text{ M}$  et  $[\text{TBP}] = 5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$  à  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$  et  $V_{\text{aq}} / V_{\text{org}} = 1$  ; et ceci afin de déterminer le temps optimal d'extraction.

L'extraction a lieu durant 30 minutes suivie d'une séparation des deux phases par une ampoule à décanter.

Le dosage du zinc non extrait est effectué par volumétrie.

Afin de déterminer les meilleures conditions d'extraction du Zinc (II) par le "TBP", notre étude a porté sur la variation des paramètres suivants :

La concentration de l'extractant, pH d'équilibre de la solution aqueuse, la concentration du Zinc (II), le rapport des nombres du moles ( extractant / métal ) ainsi que l'effet d'addition de l'acide acétique  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ( $5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$  à  $5 \cdot 10^{-1} \text{ M}$ ) et de l'acétate de sodium  $\text{CH}_3\text{COONa}$  ( $5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$  à  $5 \cdot 10^{-1} \text{ M}$ ).

### III.7 Extraction du Zn(II) par le " D2EHPA "

Le Zinc est préparé à partir de  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  à des concentrations allant de  $10^{-3} \text{ M}$  à  $5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ .

Le " D2EHPA " de concentration allant de  $10^{-3} \text{ M}$  à  $5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$  est préparé dans le chloroforme.

Des tests d'extraction du Zinc (II) par le " D2EHPA " à différents rapports volumiques ont été réalisés pour retenir le meilleur rapport qui correspond à un bon rendement.

Une cinétique d'extraction a été effectuée pour  $[\text{Zn}(\text{II})] = 10^{-2} \text{ M}$  et  $[\text{D2EHPA}] = 5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$  à  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$  et  $V_{\text{aq}} / V_{\text{org}} = 1$  ; et ceci afin de déterminer le temps optimal d'extraction.

Afin de déterminer les meilleures conditions d'extraction du Zinc (II) par le D2EHPA, notre étude a porté sur la variation des paramètres suivants :

La concentration de l' extractant, pH d'équilibre de la solution aqueuse, la concentration du Zinc (II), le rapport des nombres du moles ( extractant / métal ) ainsi que l'effet d'addition de l'acide acétique  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ( $5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$  à  $5 \cdot 10^{-1} \text{ M}$ ) et de l'acétate de sodium  $\text{CH}_3\text{COONa}$  ( $5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$  à  $5 \cdot 10^{-1} \text{ M}$ ).

RESULTATS  
&  
DISCUSSION

## RESULTATS ET DISCUSSION

Les principaux résultats de notre synthèse ainsi que les différentes études d'extraction seront présentés puis discutés.

### A. CARACTERISATION DE L'ESTER PHOSPHORIQUE « PhDBP »

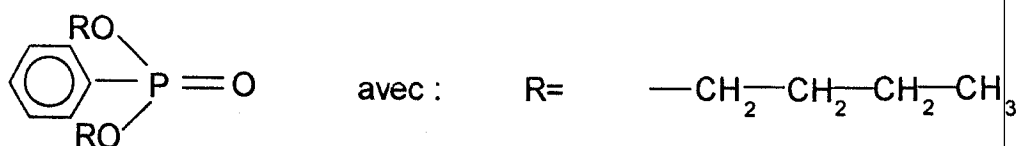
#### A.I. Introduction

La synthèse de l'ester phosphorique « PhDBP » a été effectuée par la réaction entre le dichlorophényl phosphate et le 1- butanol.

Ce chapitre est consacré aux résultats de la synthèse et à la caractérisation du produit.

#### A.II. Présentation du « PhDBP »

Le produit synthétisé est un composé organophosphoré appartenant à la famille des esters phosphoriques, de formule chimique :



#### A. III. Analyse spectroscopique

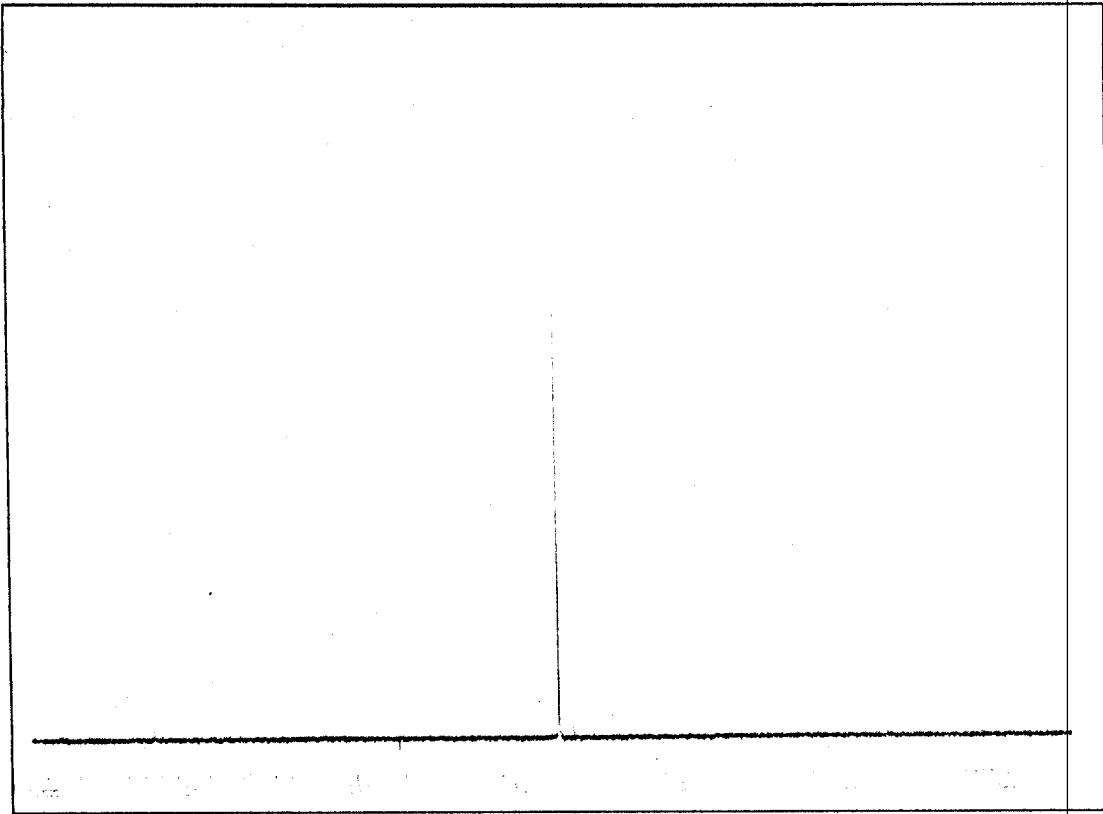
Les analyses spectroscopiques ont été effectuées sur le produit de synthèse et le dichlorophényl phosphate.

##### A. III.1 Identification par spectrométrie RMN

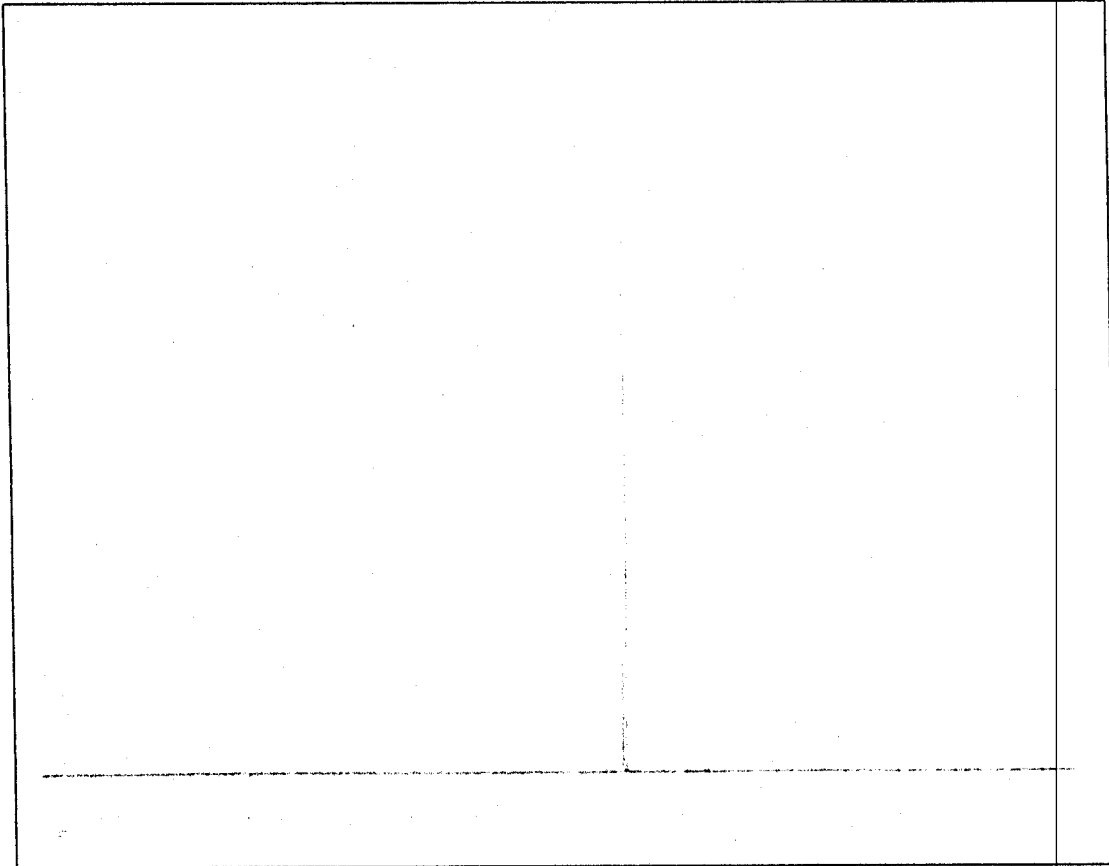
###### A. III.1.1 Spectrométrie RMN du $^{31}\text{P}$

La spectrométrie RMN du  $^{31}\text{P}$  (Figure 1a) du réactif de départ « le dichlorophényl phosphate » montre dans l'intervalle de  $-120$  à  $200$  ppm, dans le solvant  $\text{CDCl}_3$ , un pic à  $37.32$  ppm correspondant au phosphore de notre réactif.

Le spectre RMN du  $^{31}\text{P}$  (Figure 1b) du produit synthétisé dans l'intervalle de  $-120$  à  $200$  ppm, dans le solvant  $\text{CDCl}_3$ , montre un seul pic à  $18.387$  ppm qui correspond au phosphore de notre produit [66].



-a-



-b-

**Figure (1) : Spectre RMN du  $^{31}\text{P}$**   
a : réactif de départ, b : produit synthétisé

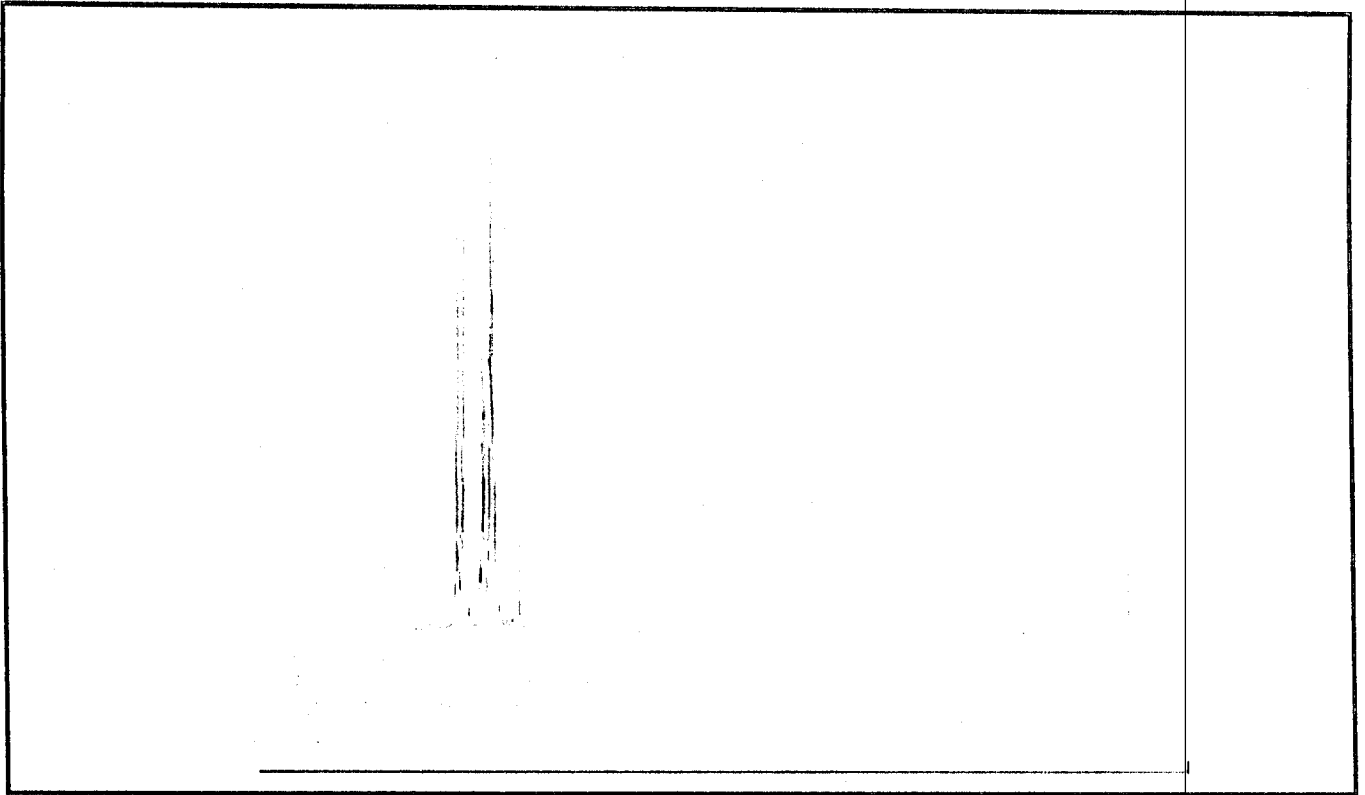
### A. III.1.2 Spectrométrie RMN de $^1\text{H}$

Le spectre RMN du  $^1\text{H}$  (Figure 2a ) du réactif de départ dans le chloroforme deutéré  $\text{CDCl}_3$ , montre dans l'intervalle de 0.0 à 10 ppm, un multiplet entre 7.26 et 8.03 ppm qui correspond au groupement phényle de notre réactif.

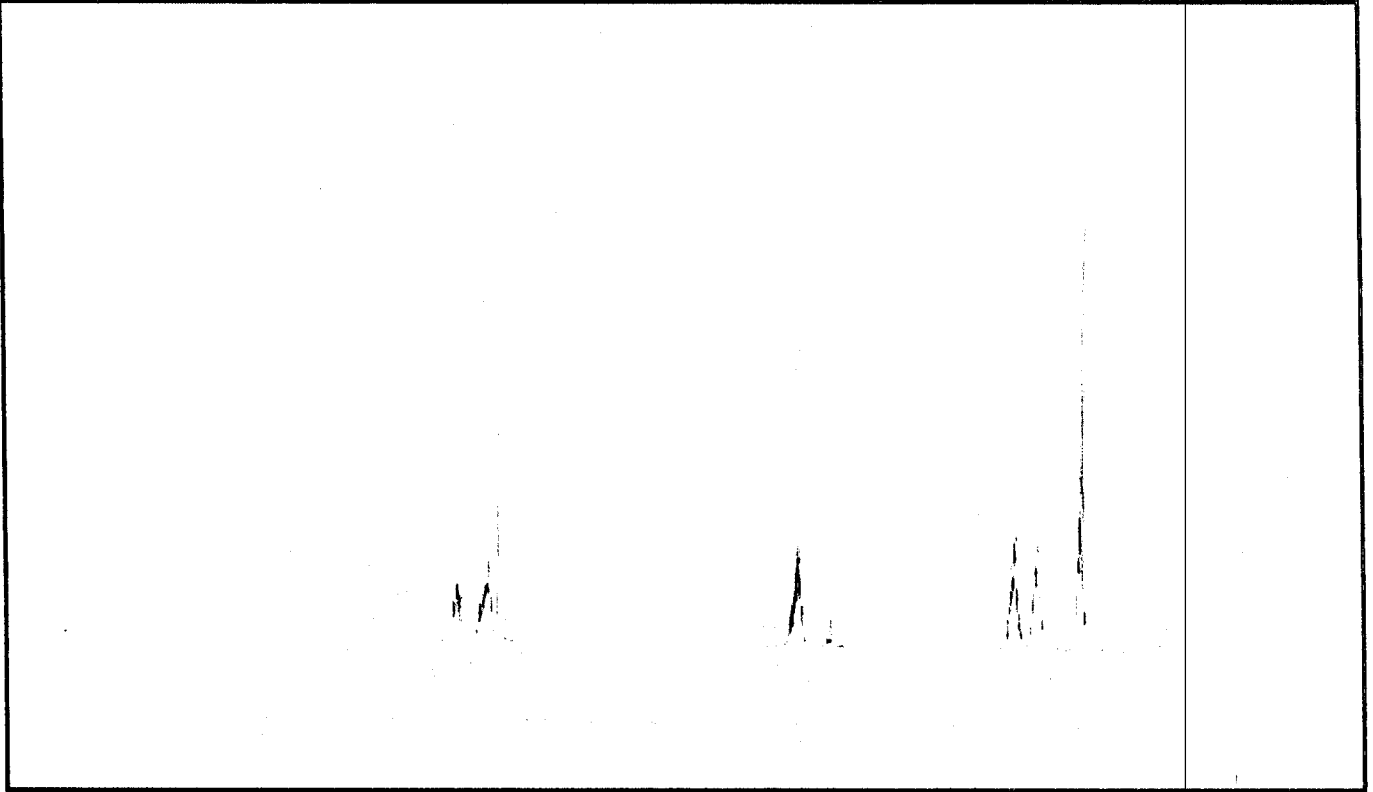
Le spectre RMN du  $^1\text{H}$  (Figure 2b ) du produit de synthèse, montre dans l'intervalle de 0.0 à 10 ppm dans le  $\text{CDCl}_3$  utilisé comme solvant, les déplacements des différents groupements constituant le produit. Les déplacements chimiques sont représentés dans le tableau 1.

Tableau 1 : Différents déplacements chimiques du "PhDBP"

$(\text{C}_6\text{H}_5)\text{P}(\text{O})(\text{O}^\alpha\text{CH}_2\text{-}^\beta\text{CH}_2\text{-}^\gamma\text{CH}_2\text{-CH}_3)_2$	
Nature du groupement	$\delta$ (ppm)
- $\text{CH}_3$	(0.899) t 6H
- $^\alpha\text{CH}_2\text{-}$	(3.670) t 4H
- $^\beta\text{CH}_2\text{-}$	(4.013) m 4H
- $^\gamma\text{CH}_2\text{-}$	(1.311-1.678) m 4H
$\text{C}_6\text{H}_5\text{-}$	(7.356-7.841) m 5H



-a-



-b-

Figure (2) : Spectre RMN du  $^1\text{H}$

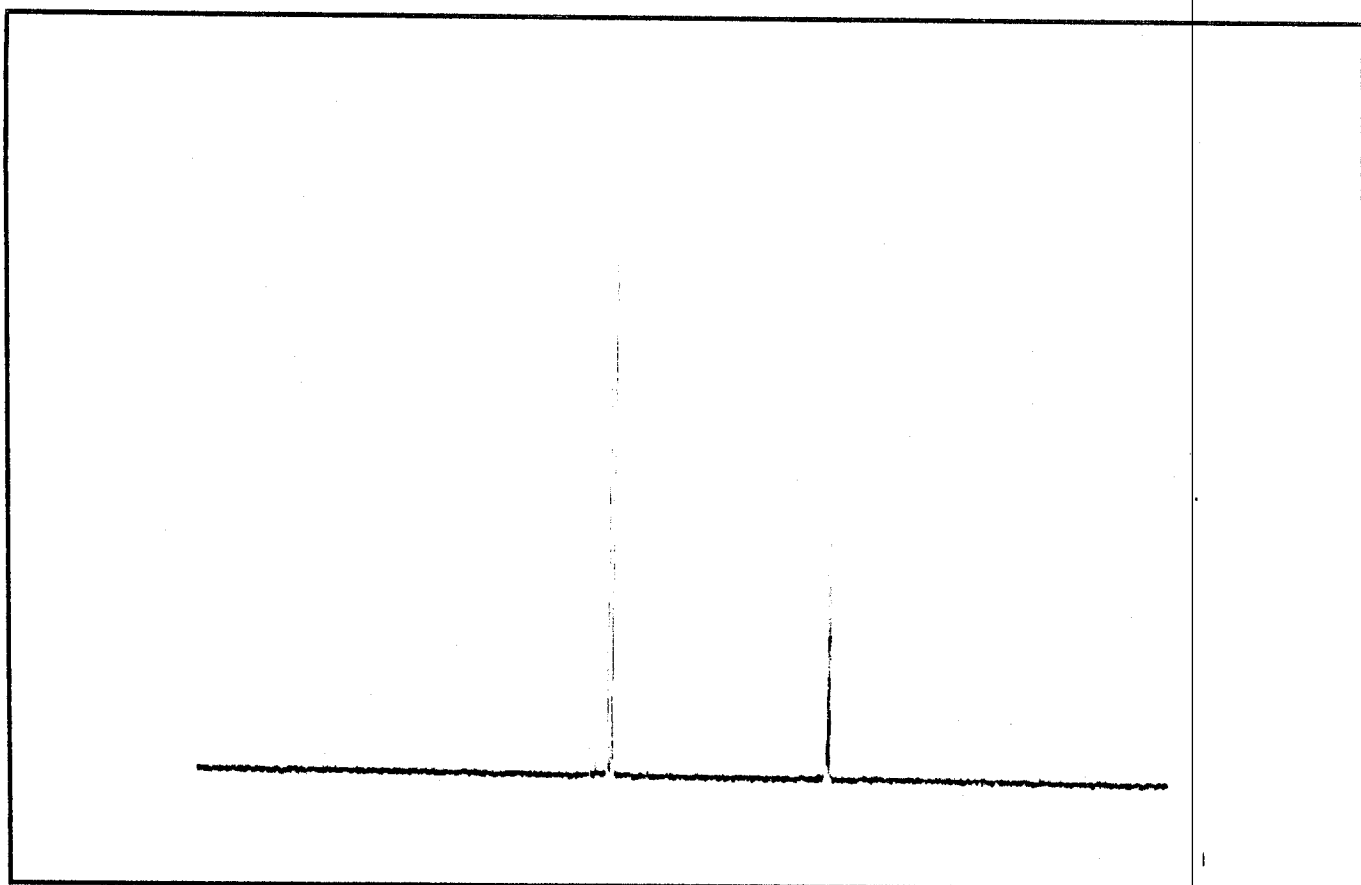
A. III.1.3 Spectrométrie RMN de  $^{13}\text{C}$ 

La spectrométrie RMN du  $^{13}\text{C}$  (Figure 3a) du réactif de départ, dans le  $\text{CDCl}_3$ , montre dans l'intervalle de  $-5$  à  $230$  ppm, les déplacements des différents groupements constituant le réactif.

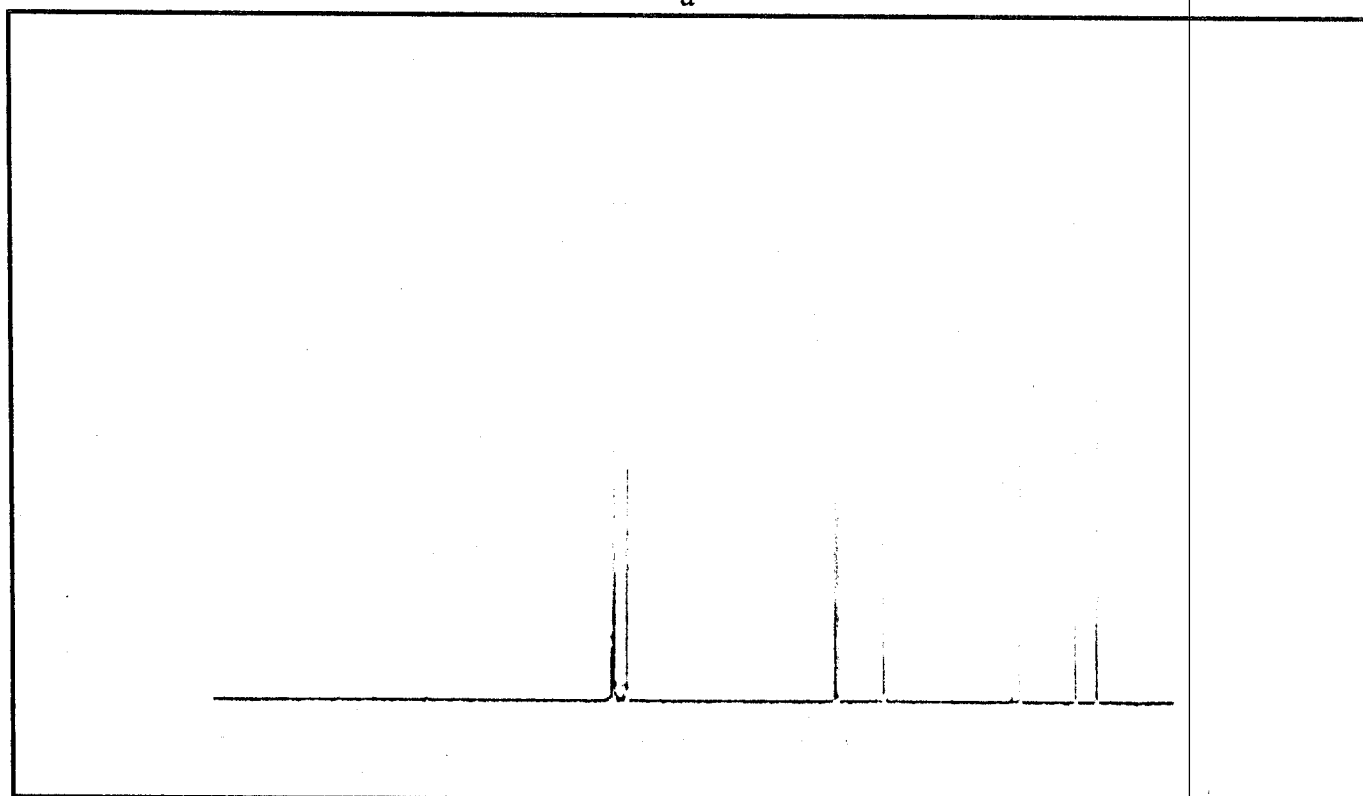
La spectrométrie RMN du  $^{13}\text{C}$  (Figure 3b) du produit synthétisé, dans le  $\text{CDCl}_3$ , montre dans l'intervalle de  $-5$  à  $230$  ppm dans le solvant  $\text{CDCl}_3$ , les déplacements des différents groupements constituant le produit. Les déplacements chimiques sont regroupés dans le tableau 2.

Tableau 2 : Différents déplacements chimiques du PhDBP [67]

$(\text{C}_6\text{H}_5)\text{P}(\text{O})(\text{O}^\alpha\text{CH}_2\text{-}^\beta\text{CH}_2\text{-}^\gamma\text{CH}_2\text{-CH}_3)_2$	
Nature du groupement	$\delta$ (ppm) (observé)
$-\text{CH}_3$	13.88
$-\gamma\text{CH}_2-$	19.24
$-\beta\text{CH}_2-$	32.59
$-\alpha\text{CH}_2\text{-O-}$	66.27
$\text{C}_6\text{H}_5-$	129-132



-a-



-b-

Figure (3) : Spectres RMN du <sup>13</sup>C



A. III.2 Identification par spectrophotométrie infrarouge

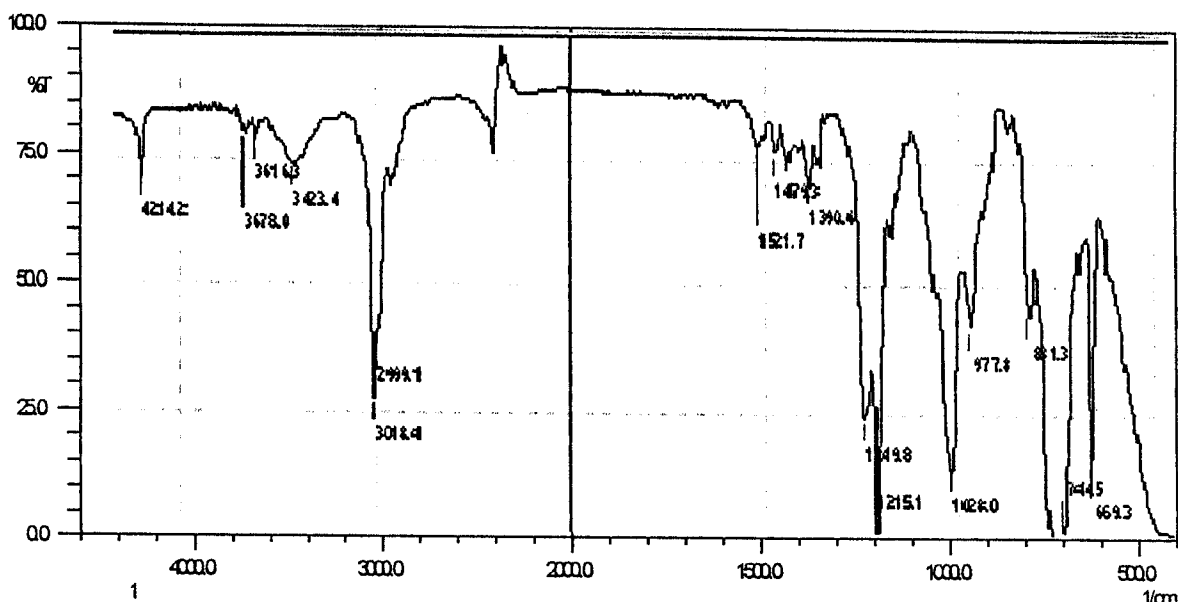


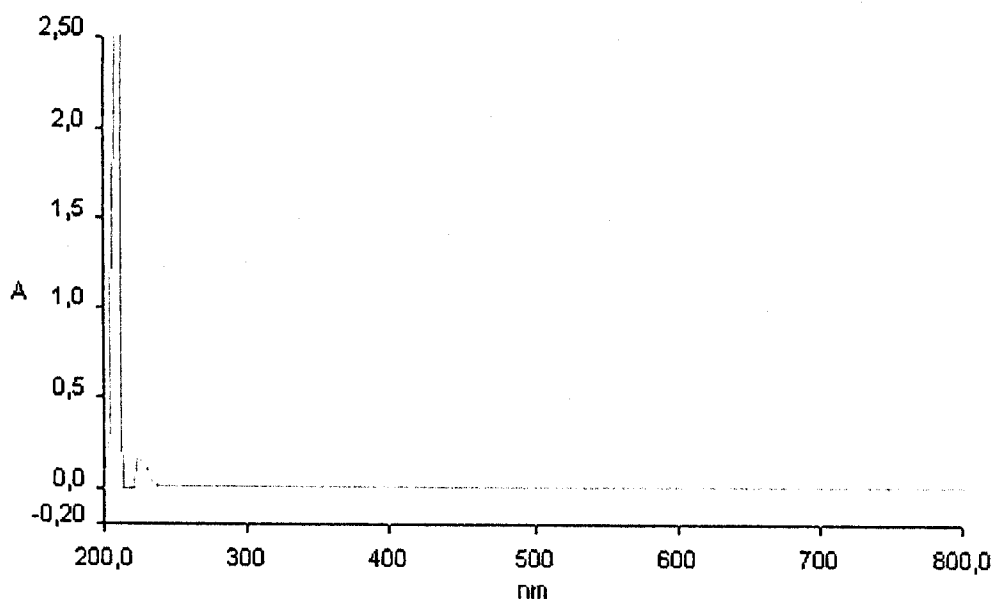
Figure (4) : Spectre IR du Phényle dibutyl phosphate

La spectrophotométrie infrarouge confirme la présence des bandes caractéristiques du produit synthétisé, à savoir la vibration d’allongement de la liaison P-O-C, la vibration de P-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> [68] et la vibration d’allongement de la liaison P=O [69] Les autres bandes observées sont attribuées aux diverses vibrations de liaisons dans les chaînes aliphatiques. La figure (4) représente le spectre IR du PhDBP. Le tableau (3) donne les attributions de quelques bandes caractéristiques.

Tableau 3 : bandes caractéristiques du PhDBP

Ph DBP	
Nombre d’onde (cm <sup>-1</sup> )	Attributions
669.3	Bandes de déformation angulaire du phényle
1250	vibration de P=O
1028-977.8	vibration de P-O-C
1150-1480	vibration de P-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
1390	Déformation angulaire de C-H (CH <sub>3</sub> )
1450	déformation angulaire de C-H (CH <sub>2</sub> )
3018.4	Elongation de C-H aromatique
2999.1	Elongation de C-H aliphatique

**A. III. 3 Analyse par UV - visible**



**Figure (5) :** Le spectre UV - Visible du Phényl dibutyl phosphate

Le spectre UV- Visible du produit, dans le chloroforme, indique la présence de deux pics l'un à 222 nm attribué à la transition électronique  $\Pi \rightarrow \Pi^*$  du noyau aromatique, l'autre à 210 nm attribué à la transition électronique  $\Pi \rightarrow \Pi^*$  de P=O.

**B. EXTRACTION LIQUIDE -LIQUIDE DU ZINC (II) PAR LE « PhDBP »**

L'objectif de cette partie de notre travail consiste à étudier le pouvoir extractant du PhDBP dans l'extraction liquide -liquide du zinc (II) en milieu acétate et de définir les conditions optimales de cette extraction en faisant varier des paramètres physico-chimiques tels le pH, Concentrations, ajout d'ions communs...etc.

**B. I. Mécanisme général d'extraction liquide- liquide d'un métal par un ester phosphorique**

Les métaux sont extraits sous forme de complexes neutres solvatés par des molécules d'extractants suivant l'équilibre général N° 2.

En appliquant la loi d'action de masse on obtient :

$$K = \frac{[MX_m, n EX]}{[M^{+m}] [X^-]^m [EX]^n} \quad (21)$$

Le coefficient de distribution du métal « M » s'écrit :

$$E = \frac{[MX_{m,n} EX]}{[M^{+m}] + \sum [MX_i^{(m-i)+}]} \quad (22)$$

Si l'on tient compte des constantes de complexation  $\beta_i$  :

$$E = \frac{[MX_{m,n} EX]}{[M^{+m}] + \sum \beta_i [X^-]} \quad (23)$$

D'après les relations (23) et (25), on déduit :

$$\log E = n \log [EX] + \log \frac{[X^-]^m}{1 + \sum \beta_i [X^-]} + \log K \quad (24)$$

Les extractions seront donc sensibles à la concentration en ions  $X^-$  en phase aqueuse.

## B. II. Dosage volumétrique

Courbe d'étalonnage : Figure (5)

$10^2 \cdot [Zn(II)]$ (M)	0.1	0.2	0.25	0.5	1	2	5
$V_{EDTA}$ (ml)	0.11	0.21	0.24	0.51	1.01	2.04	5.1

$[EDTA] = 5 \cdot 10^{-2}$  M

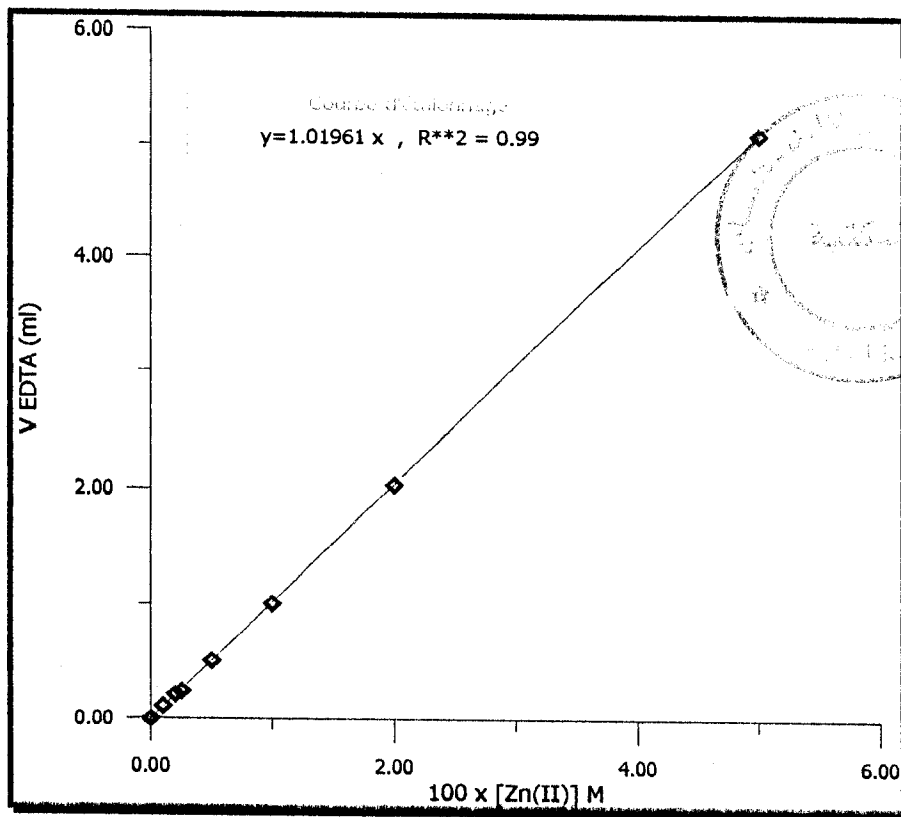


Figure (5): Courbe d'étalonnage de Zn(II) par l'EDTA.

La droite de dosage nous permettra de déduire les concentrations en  $Zn^{2+}$  dans la phase aqueuse après extraction.

### B. III. Effet du rapport volumique $V_{aq} / V_{org}$

Nous avons évalué l'effet du rapport volumique sur le rendement d'extraction du zinc par le PhDBP en utilisant le chloroforme comme solvant.

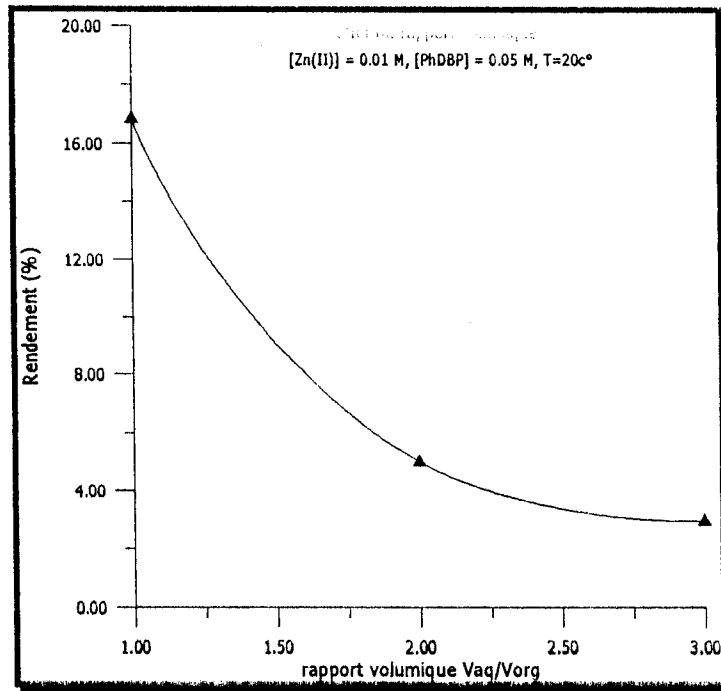


Figure (6) : Effet du rapport volumique sur l'extraction de zinc par le PhDBP.

Selon la courbe (figure (6)), notre choix a été porté sur le rapport volumique  $V_{aq} / V_{org}$  égal à 1 car il donne le meilleur rendement d'extraction.

### B.IV. Cinétique d'extraction

Dans le but d'obtenir le temps de contact nécessaire pour atteindre le maximum de rendement, on a effectué l'étude cinétique de transfert du soluté de la phase aqueuse à la phase organique. Les concentrations sont prises égales à  $10^{-2}$  M puis  $5.10^{-2}$  M pour le PhDBP et  $10^{-2}$  M pour Zn (II). Les résultats obtenus sont représentés dans la figure (7).

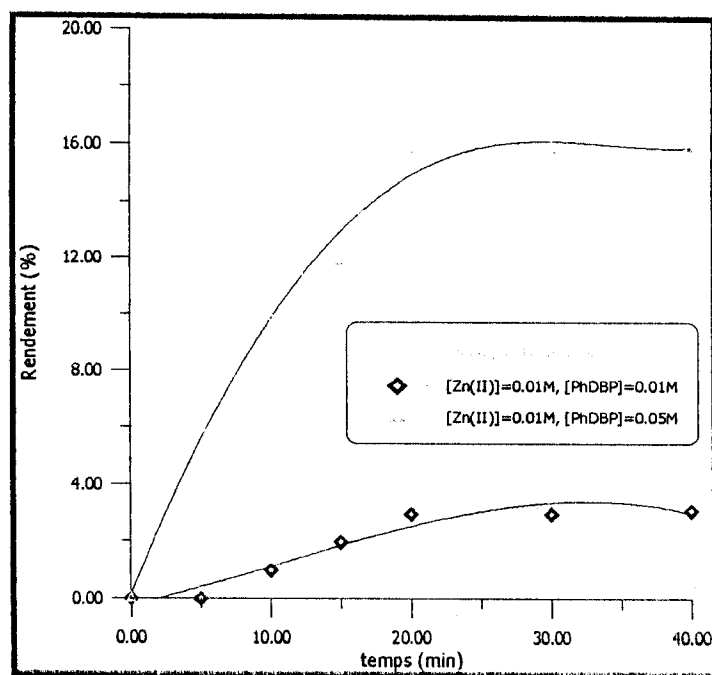


Figure (7) : Cinétique d'extraction,  $V_{aq} / V_{org} = 1$ ,  $T = 20^{\circ}\text{C}$

Le temps suffisant pour atteindre l'équilibre thermodynamique est égal à 30 minutes.

#### B.V. Influence de la concentration de l'extractant

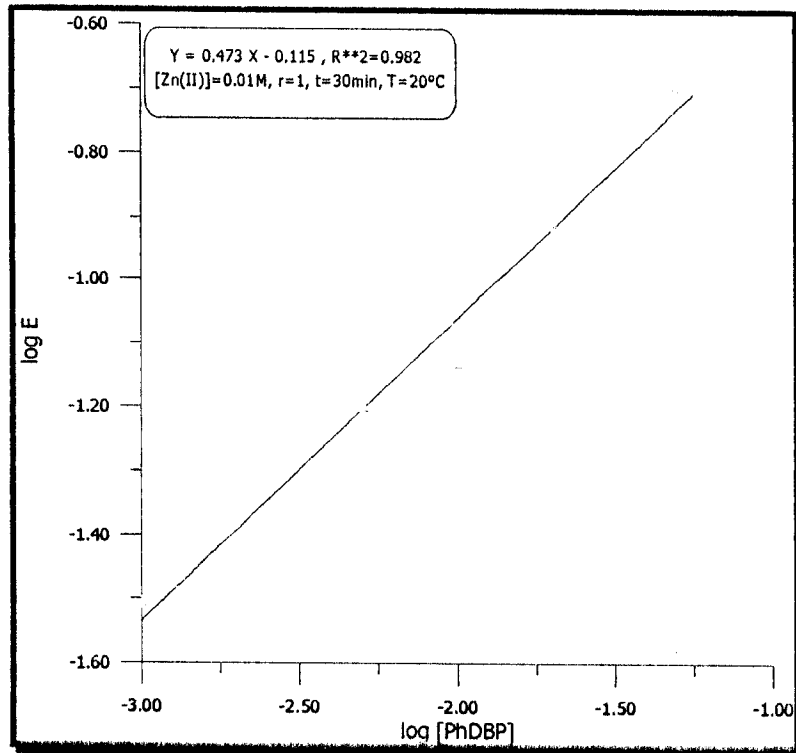
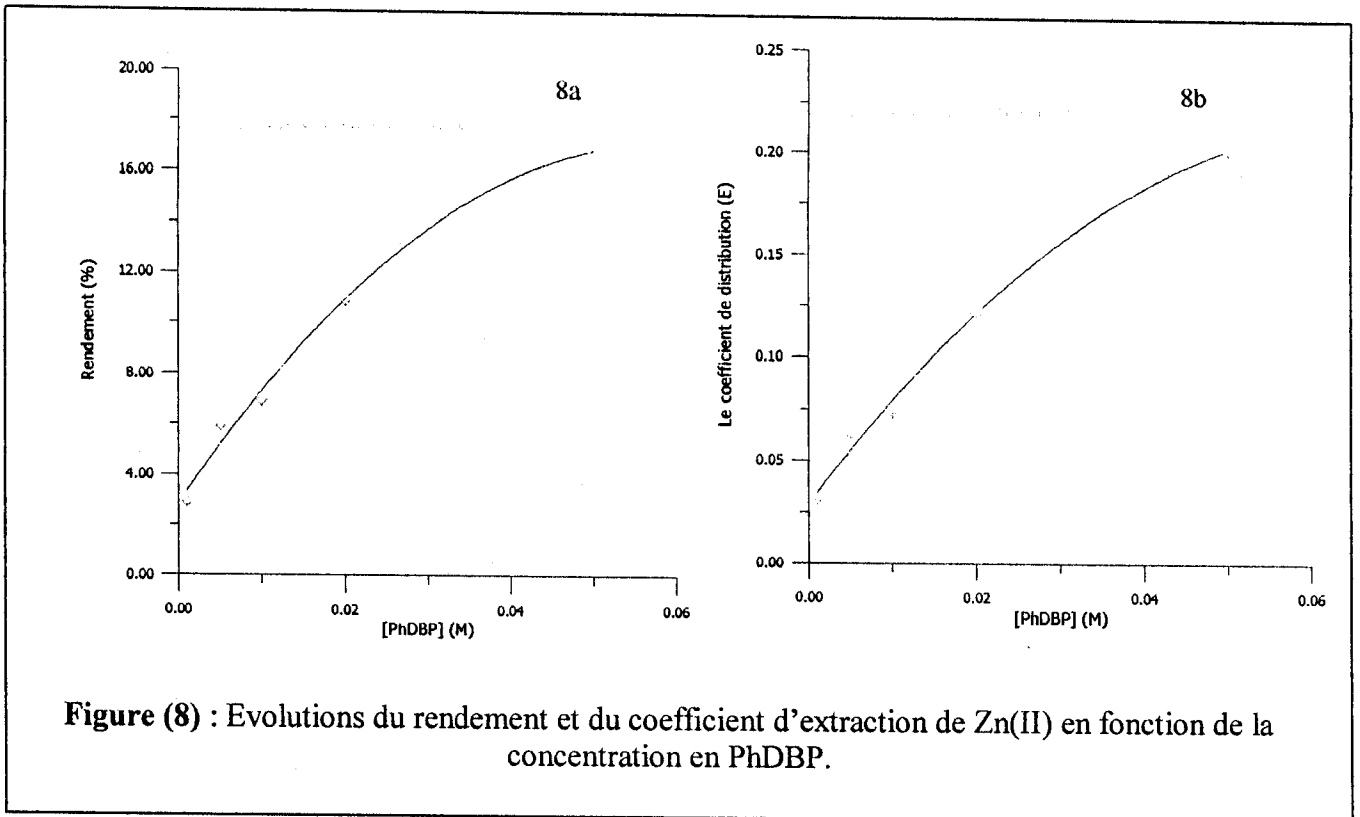
Après avoir étudié la cinétique d'extraction, nous avons entrepris une étude de l'influence de la concentration de l'extractant pour établir le mécanisme de la réaction d'extraction.

Le nombre de molécules de PhDBP participant à la solvataion du sel métallique est obtenu par une étude de la distribution du métal en fonction de la concentration en PhDBP. Les variations de "R" et de "E" en fonction de la concentration en PhDBP sont représentées dans la figure (8) (8a et 8b).

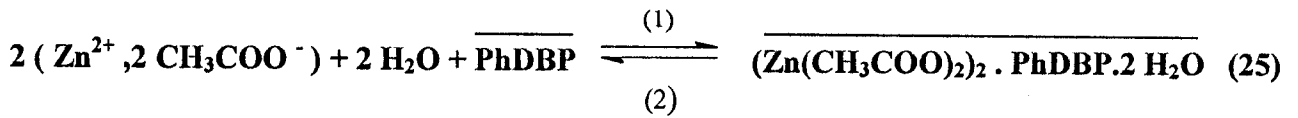
Les concentrations en extractant varient de  $10^{-3}$  M jusqu'à  $5 \cdot 10^{-2}$  M, avec  $[Zn^{2+}] = 10^{-2}$  M,  $r = V_{aq} / V_{org} = 1$  et  $T = 20^{\circ}\text{C}$ .

D'après la figure (8) on observe des augmentations du coefficient de distribution et du rendement d'extraction en fonction de la concentration en extractant, ce qui nous conduit à conclure que plus la concentration en extractant est importante dans le domaine étudié et plus l'extraction est meilleure.

La courbe donnant la variation de  $\text{Log}(E)$  en fonction de  $\text{Log}[\text{PhDBP}]$  est représentée sur la figure (9). C'est une droite de pente égale à 0.5.



Selon la courbe qui représente log E en fonction de la concentration de Log [PhDBP], on peut proposer l'équation d'équilibre suivante :



La structure chimique du complexe du zinc (II) avec le PhDBP est représentée comme suit :

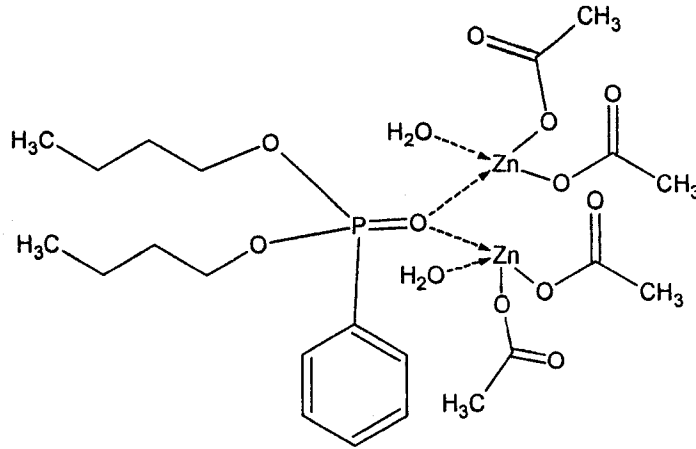


Schéma -1 - Structure chimique proposée pour le complexe PhDBP-Zn(II).

### B.VI. Influence du rapport molaire Q

Pour évaluer l'effet de Q sur le rendement d'extraction nous avons travaillé sur un intervalle de concentration de zinc (II) qui varie de  $5 \cdot 10^{-4}$  M à  $5 \cdot 10^{-2}$  M et deux concentrations en PhDBP ( $10^{-2}$  M et  $5 \cdot 10^{-2}$  M).

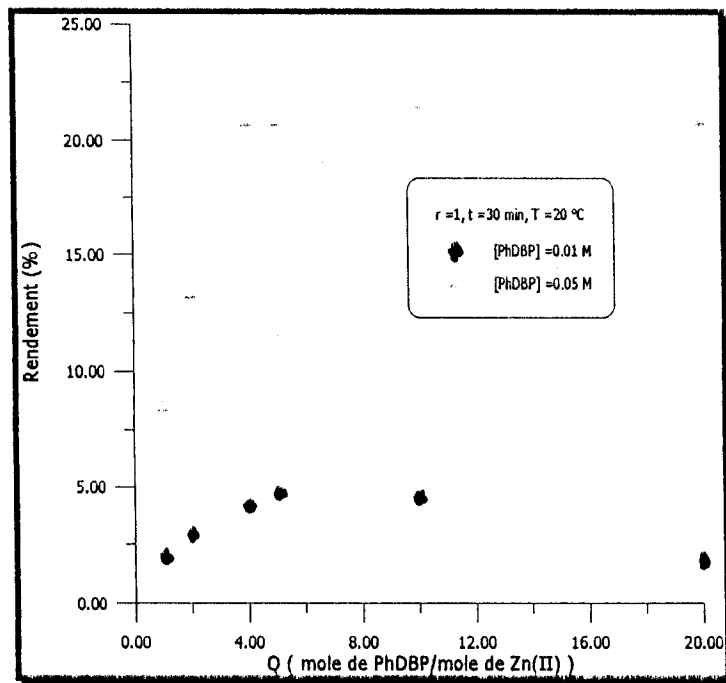


Figure (10) : Evolution du rendement d'extraction du zinc (II) en fonction de Q.

D'après la figure (10) on remarque que le rendement d'extraction du zinc (II) augmente avec l'augmentation du rapport molaire Q jusqu'à un optimum qui est suivi d'une légère diminution de rendement à partir de  $Q=6$  pour  $10^{-2}$  M en extractant et  $Q=10$  pour  $5 \cdot 10^{-2}$  M. Pour mieux interpréter ce résultat, nous avons représenté l'évolution du rendement d'extraction en fonction de la concentration de zinc (II) pour les deux concentrations en extractants (figure (11)).

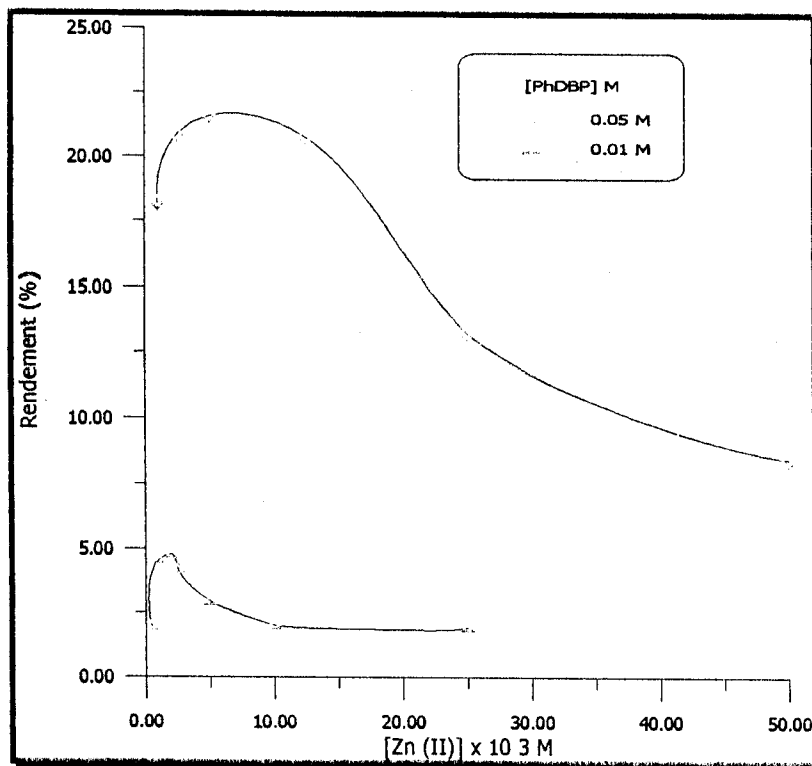


Figure (11) : Evolution du rendement d'extraction en fonction de la concentration en zinc (II).

Sur cette figure on remarque la présence de deux maximums, l'un à une valeur de  $[Zn(II)] = 2 \cdot 10^{-3}$  M avec un rendement de 5 % et l'autre à  $5 \cdot 10^{-3}$  M avec un rendement de 22 % correspondant à des concentrations de 0.01 M et 0.05 M en PhDBP respectivement. Au delà de ces concentrations en zinc, l'équilibre (25) se déplace dans le sens (2), ceci est dû à la saturation de la phase organique dans les deux cas. Pour des concentrations en effluent aqueux contenant du zinc (II) à des concentrations supérieures à  $2 \cdot 10^{-3}$  M et  $5 \cdot 10^{-3}$  M respectivement, il faut diluer à des concentrations inférieures. Ainsi on diminue le nombre de plateaux nécessaires à une extraction multiple pour aboutir à un rendement de 100%.



**B.VII. Effet de l'ajout d'acide acétique**

Afin de comparer le pouvoir de notre extractant préalablement étudié en milieux neutre, nous avons procédé à l'extraction liquide -liquide en milieux acide à différents pH par l'ajout de CH<sub>3</sub>COOH.

On prépare quatre solutions contenant un mélange d'acétate de zinc de concentration égale à 10<sup>-2</sup> M avec quatre concentrations d'acide acétique glacial (0.05 M, 0.1 M, 0.2 M et 0.5 M). Pour chacune des solutions, on effectue des extractions pour différentes concentrations en PhDBP allant de 10<sup>-3</sup> M jusqu'à 5.10<sup>-2</sup> M.

Les résultats en rendement d'extraction, fonction de la concentration en extractant ; puis log E en fonction de log (concentration en extractant) sont représentés respectivement sur les figures (12) et (13).

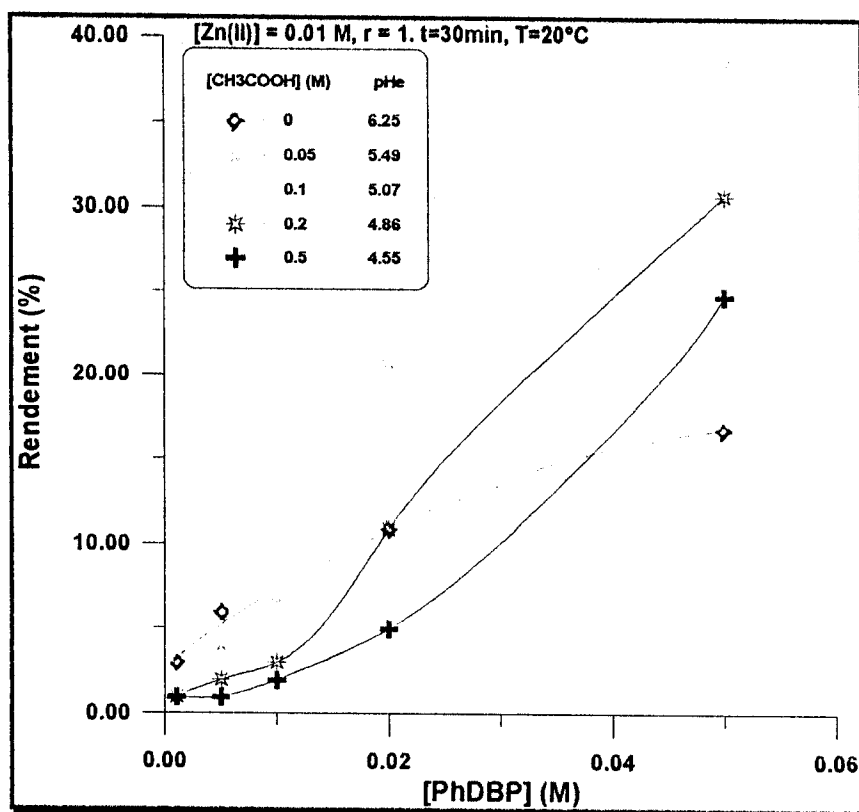


Figure (12) : Effet de l'acide acétique sur le rendement d'extraction du Zn (II) par le PhDBP.

Au vue des courbes de la figure (12), on observe que le rendement d'extraction du Zn(II) augmente avec l'ajout d'acide acétique quelque soit sa concentration. Dans l'ordre décroissant de la concentration en acide acétique, le rendement est meilleur. Le milieu neutre favorise l'extraction du zinc (II) par rapport au milieu faiblement acide pour des concentrations en extractant inférieures à

0.01M. Au-delà de cette concentration en extractant, l'effet positif de l'ajout de l'acide acétique commence à apparaître à des concentrations inférieures à 0.1M.

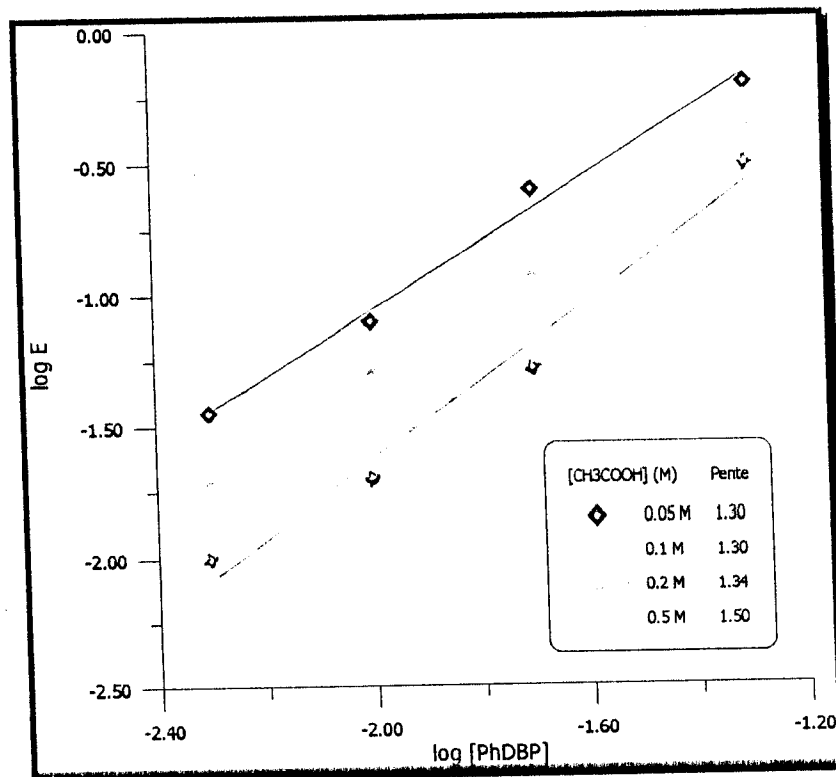
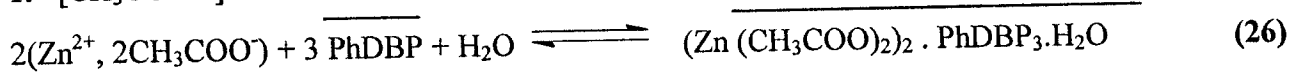


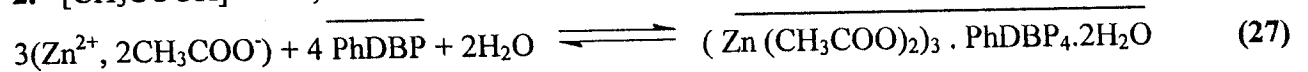
Figure (13) : Effet de l'acide acétique sur le coefficient de distribution du Zn (II).

Selon les courbes de la figure (13), le mécanisme d'extraction de Zn (II) par le PhDBP en présence de l'acide acétique est :

1. [CH<sub>3</sub>COOH] = 0.5 M



2. [CH<sub>3</sub>COOH] = 0.05, 0.1 et 0.2 M



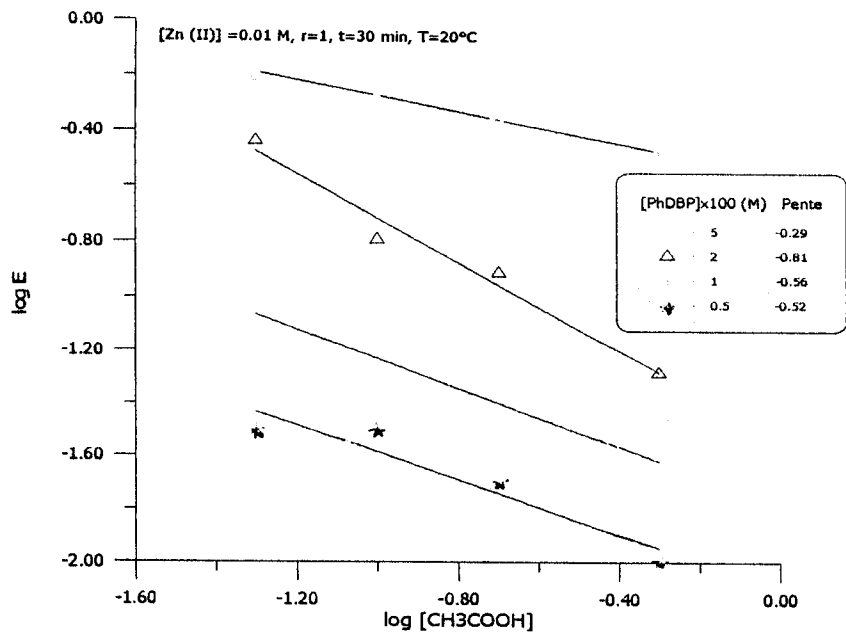


Figure (14) : Effet de l'acide acétique sur l'extraction du Zn (II) par le PhDBP.

Au vu des droites obtenues (figure (14)), l'acide acétique entre en compétition avec l'acétate de zinc extrait par le PhDBP.

#### B.VIII. Effet de l'ajout de sel

Dans le but d'étudier l'influence de l'ion commun sur le rendement d'extraction, nous avons modifié la phase aqueuse par l'addition de l'acétate de sodium.

A la solution aqueuse de Zn(II) de  $10^{-2}$  M, on additionne le  $\text{CH}_3\text{COONa}$  à différentes concentrations. Les concentrations en extractant sont prises entre  $10^{-3}$  M et  $5 \cdot 10^{-2}$  M.

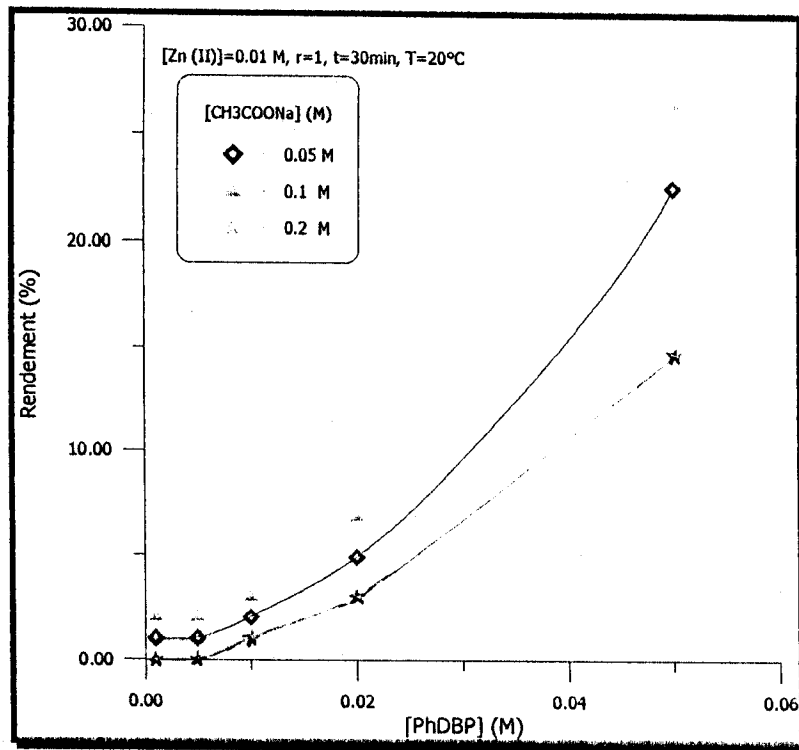


Figure (15) : Effet de l'acétate de sodium sur le rendement d'extraction de zinc (II).

La figure (15) montre que l'extraction de  $Zn^{2+}$  augmente nettement avec l'ajout d'acétate de sodium 0.1 M. Pour les deux autres concentrations en acétate de sodium 0.05 M et 0.2 M, le rendement diminue par rapport à 0.1M.

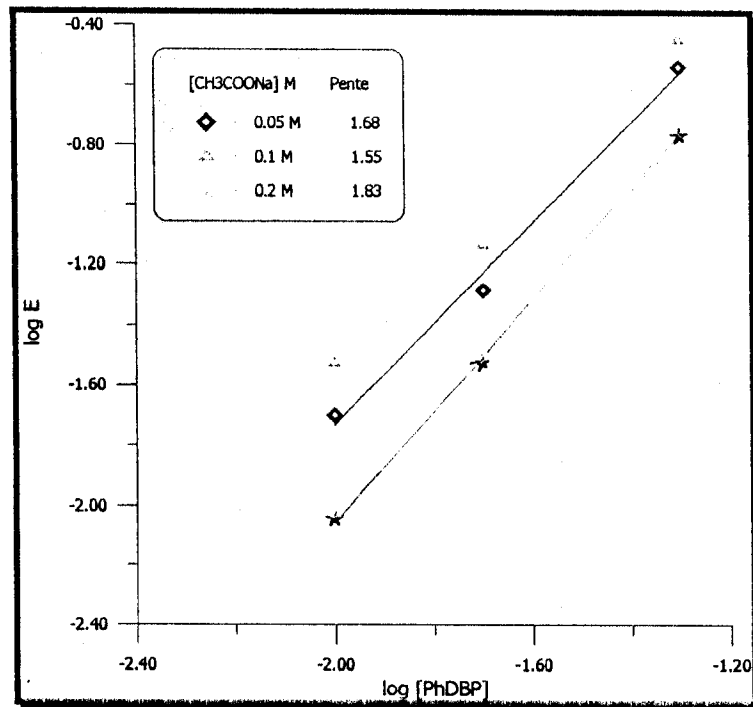


Figure (16) : Effet de l'acétate de sodium sur le coefficient de distribution de Zn (II)

Pour une solution 0.1 M en acétate de sodium, l'équilibre obtenu est identique à celui trouvé dans le cas de l'ajout d'acide acétique 0.5 M.

Pour 0.05 et 0.2 M, l'équilibre d'extraction est sous la forme suivante :

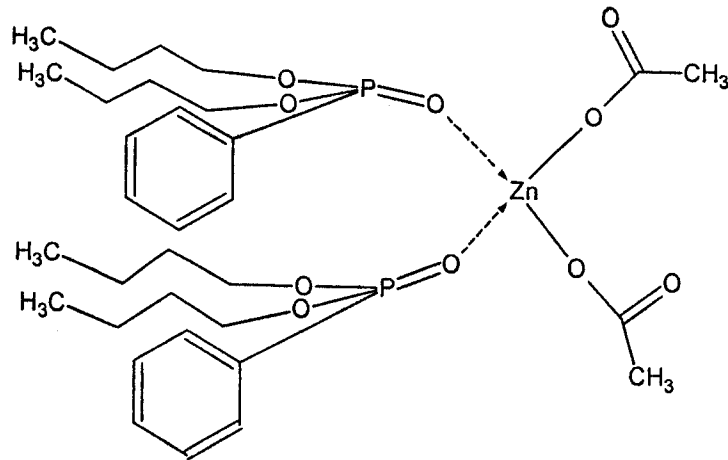
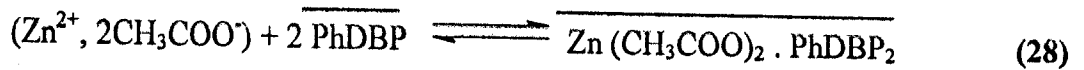


Schéma -2 - Structure chimique proposée pour le complexe  $(PhDBP)_2-Zn(II)$ .

### C. EXTRACTION LIQUIDE -LIQUIDE DU ZINC (II) PAR LE « TBP »

#### C. I. Effet du rapport volumique $V_{aq} / V_{org}$

Nous avons effectué des essais d'extraction en faisant varier le rapport volumique des deux phases.

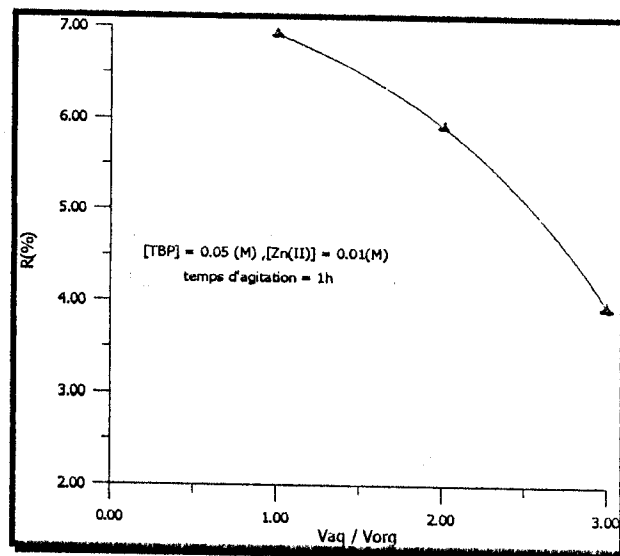


Figure (17) : Effet du rapport volumique sur l'extraction de zinc par le TBP

Les résultats obtenus (figure (17)) montrent que le rapport volumique égal à 1, donne le meilleur rendement.

**C. II . Cinétique d'extraction**

La cinétique d'extraction permet de fixer le temps d'équilibre au delà duquel le rendement d'extraction n'évolue plus.

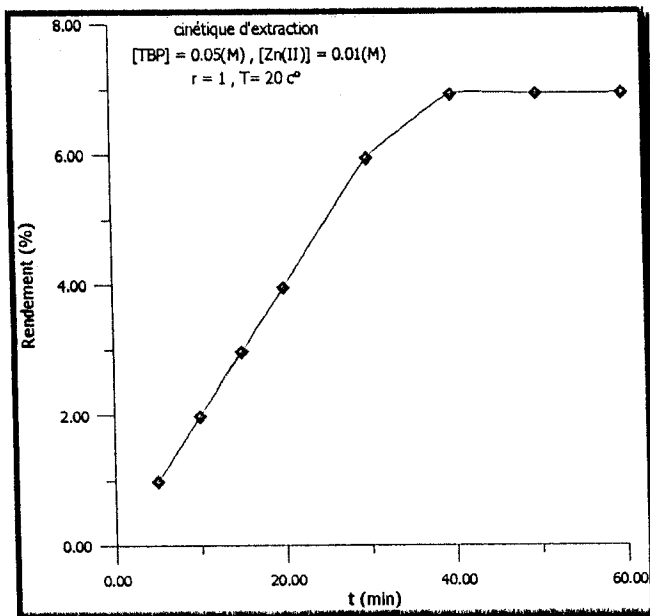


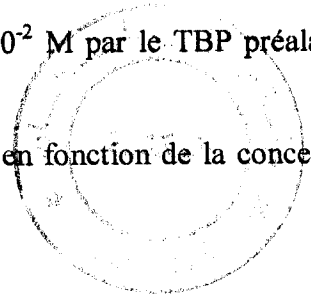
Figure (18) : Rendement d'extraction de Zn (II) en fonction du temps.

On observe d'après le graphe ci-dessus qu'au temps t = 40 minutes, l'équilibre d'extraction de Zn (II) est atteint.

**C. III . Influence de la concentration en extractant**

L'extraction de l'acétate de zinc à la concentration  $10^{-2}$  M par le TBP préalablement dissout dans le chloroforme est réalisée en milieu neutre.

Nous avons étudié les variations de " R " et de " E " en fonction de la concentration en TBP, qui sont présentées dans les figures (19).



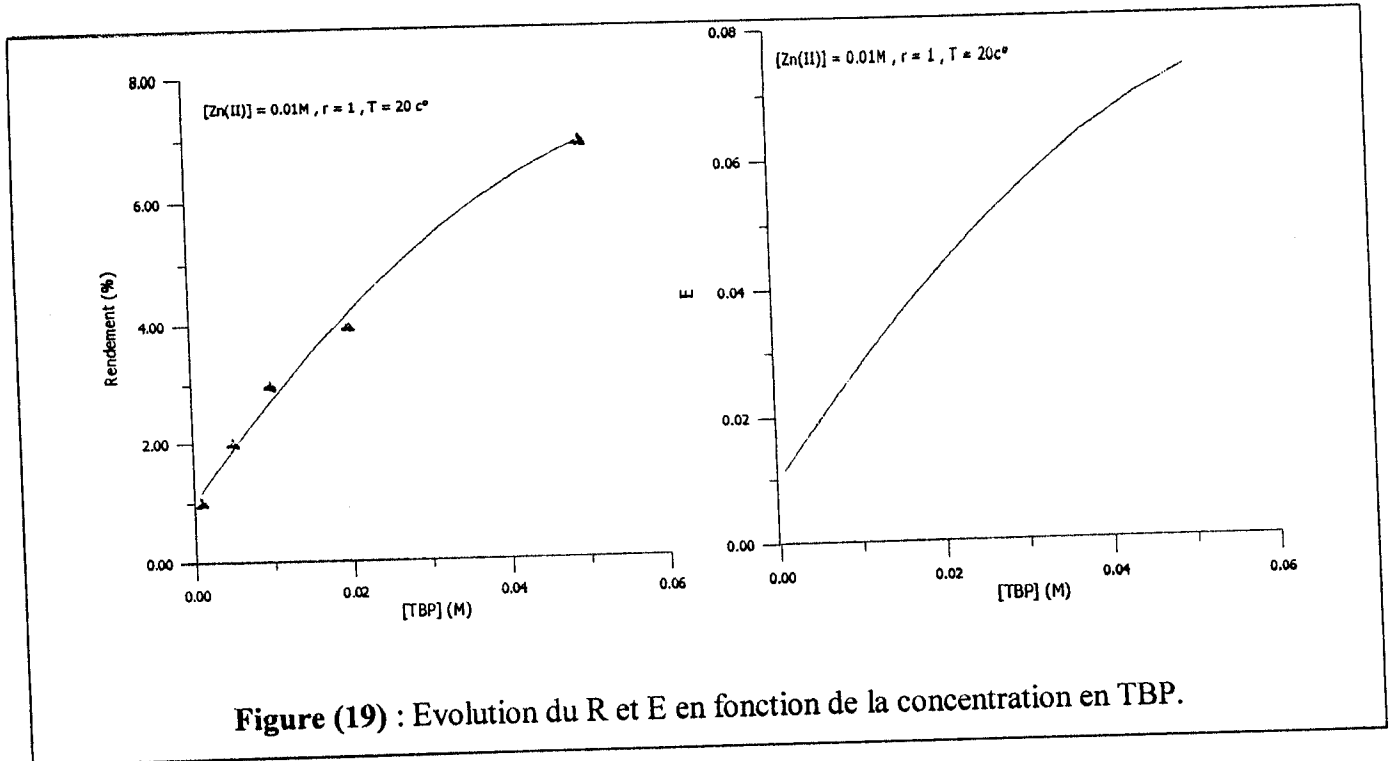


Figure (19) : Evolution du R et E en fonction de la concentration en TBP.

On observe une légère évolution du rendement d'extraction (coefficient d'extraction) en fonction de la concentration en extractant (figure (19)).

La variation de Log (E) en fonction de Log [TBP] est présentée sur la figure (20), donnant une droite de pente égale à 0.5.

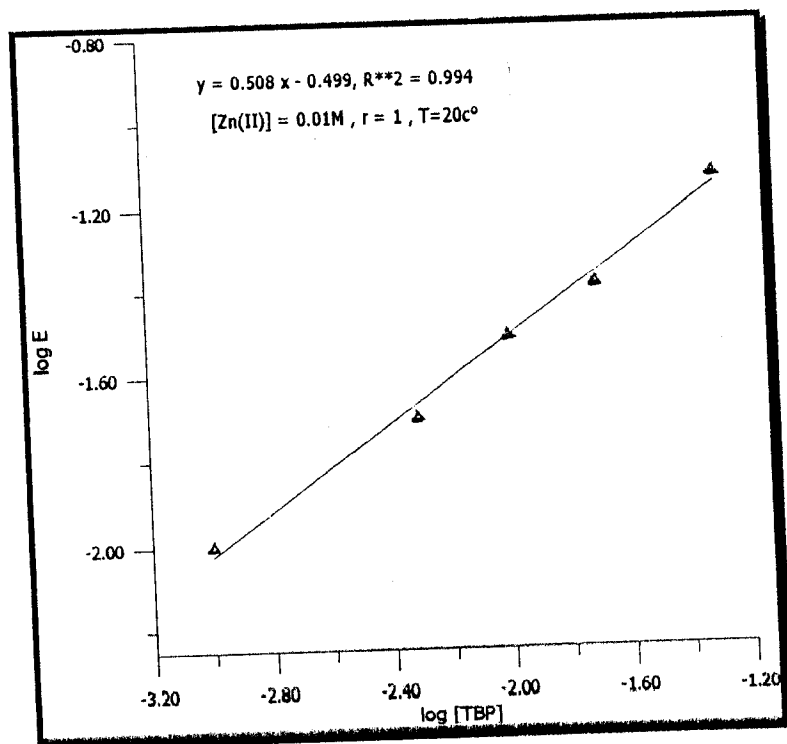
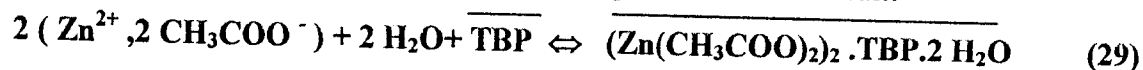


Figure (20) : Evolution du logarithme de coefficient d'extraction de Zn(II) en fonction du logarithme de la concentration en TBP.

L'équation à l'équilibre de cette extraction peut être représentée comme suit:



La structure chimique du complexe de zinc (II) avec le TBP est représentée comme suit :

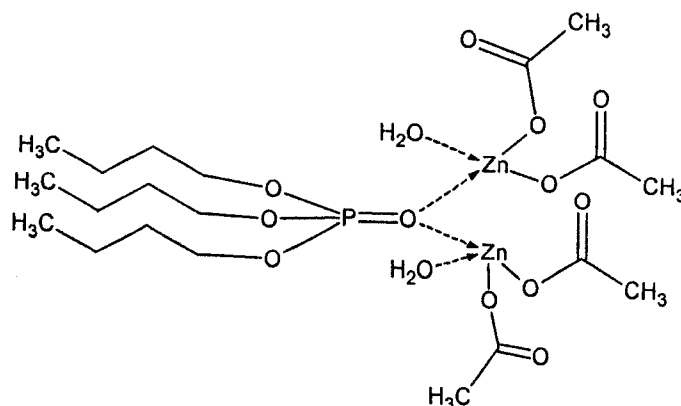


Schéma -3 - Structure chimique proposée pour le complexe TBP-Zn(II).

#### C. IV. Influence du rapport molaire Q

Les valeurs de Q varient de 1 à 20 et  $V_{aq}/V_{org} = 1$ .

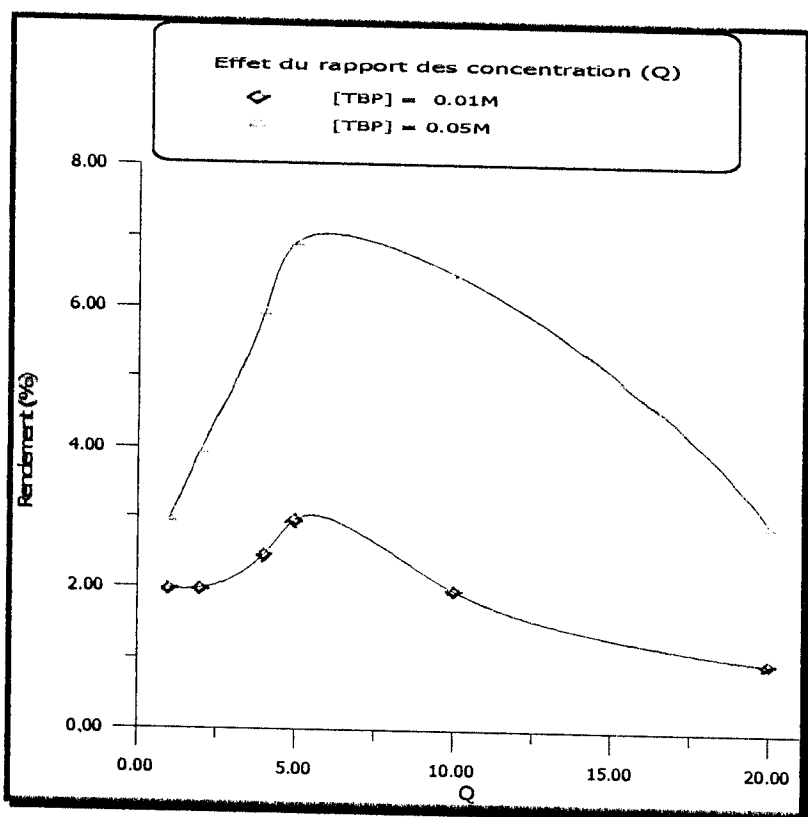


Figure (21) : Evolution des rendements d'extraction en fonction de Q.



D'après la figure (21) on remarque que le rendement d'extraction augmente avec l'augmentation du rapport molaire Q jusqu'à un optimum qui est suivie par une diminution de rendement.

Le maximum est atteint pour  $Q = 6$ , pour les deux concentrations en extractant  $10^{-2}$  M et  $5 \cdot 10^{-2}$  M.

L'évolution du rendement d'extraction en fonction de la concentration du zinc (II) est représentée dans la figure (22).

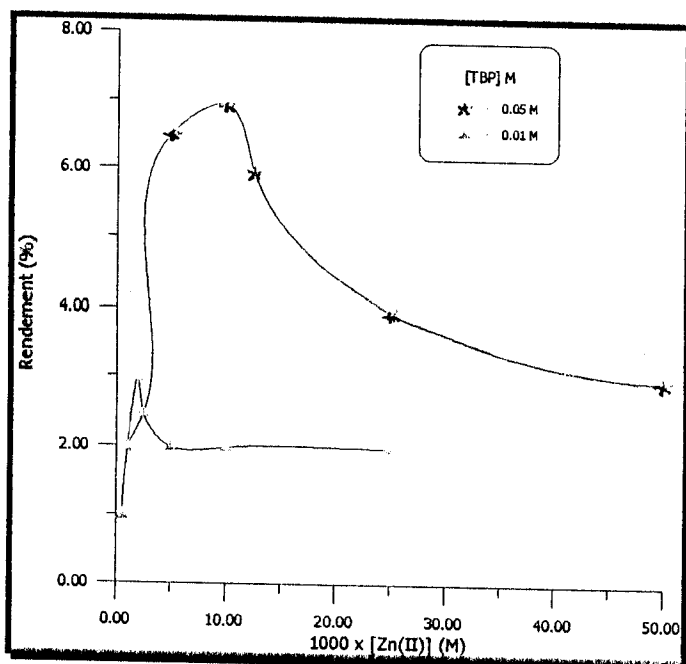


Figure (22) : Evolution du rendement d'extraction en fonction de la concentration en zinc (II).

D'après cette figure on remarque la présence de deux optimums, l'un à une valeur de  $[Zn(II)] = 2 \cdot 10^{-3}$  M qui donne le maximum de rendement ( 3 %) correspond à une concentration de 0.01 M en TBP et l'autre à  $[Zn(II)] = 10^{-2}$  M qui donne un rendement égal à 7 % pour une concentration en TBP égale à 0.05 M.

On remarque que le rapport des concentrations en TBP égal à 5 est identique à celui des maxima en zinc ( $10^{-2} / 2 \cdot 10^{-3} = 5$ ). Ceci nous permet d'affirmer qu'il n'y a aucun intérêt à travailler à des concentrations élevées de TBP de zinc.

### C.V. Effet de l'ajout d'acide acétique

Dans les même conditions que précédemment décrites (cas du PhDBP), nous avons mené l'étude de l'influence de l'acide acétique sur l'extraction liquide-liquide du Zn (II) par le TBP.

Les résultats du rendement d'extraction en fonction de la concentration en TBP et log E en fonction de log [TBP] sont reportés respectivement sur les figures (23 et 24).

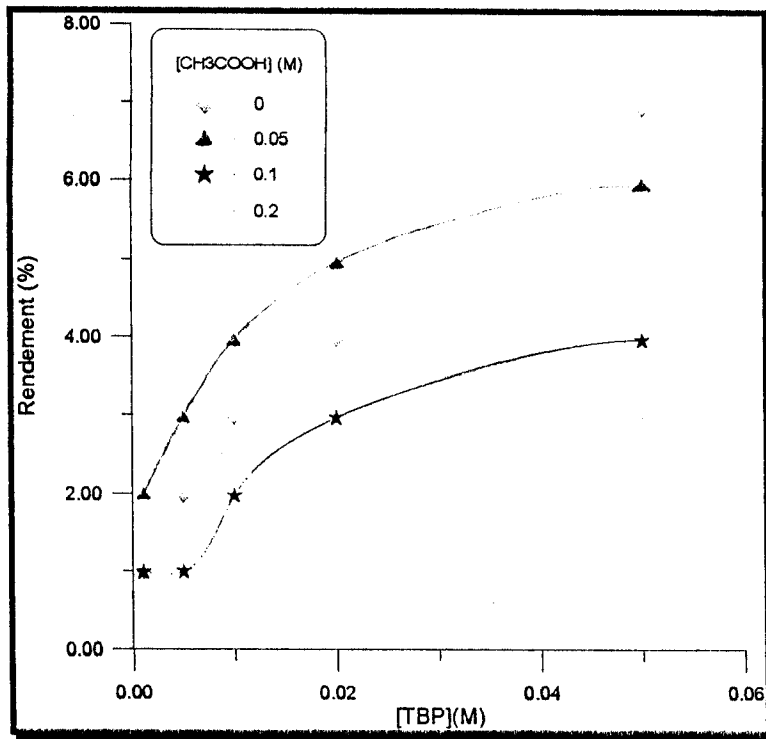


Figure (23) : Effet de l'ajout de l'acide acétique sur l'évolution du rendement d'extraction du Zn (II)

La figure (23) montre que l'addition d'acide acétique à une faible concentration (0.05 M) favorise le rendement d'extraction du zinc (II) à faible concentration en TBP par rapport au milieu neutre. Toutefois, la figure (24) confirme que l'équilibre est plus stable en milieu neutre qu'en milieu acide ( $0.5 > 0.3$ ).

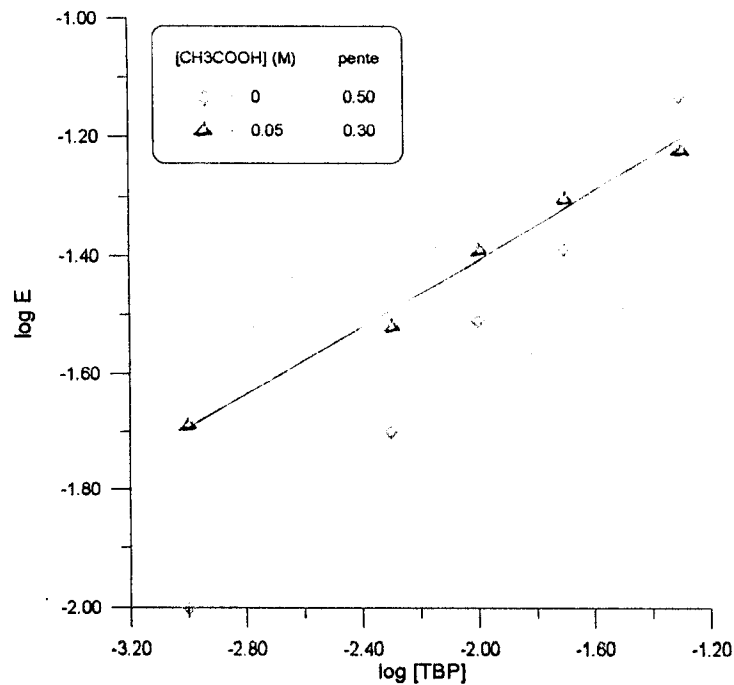


Figure (24) : Effet de l'ajout d'acide acétique sur le coefficient de distribution de Zn(II).

C. VI. Effet de l'ajout de sel

La solution aqueuse est constituée de  $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$  de concentration égale à  $10^{-2}$  M avec addition de  $CH_3COONa$  à différentes concentrations (0.05, 0.1, 0.2 et 0.5 M).

Les concentrations en extractant sont prises de  $10^{-3}$  M jusqu'à  $5 \cdot 10^{-2}$  M. La variation du rendement et du log E en fonction de l'ajout de  $CH_3COONa$  sont résumées dans les courbes suivantes (Figure 25,26).

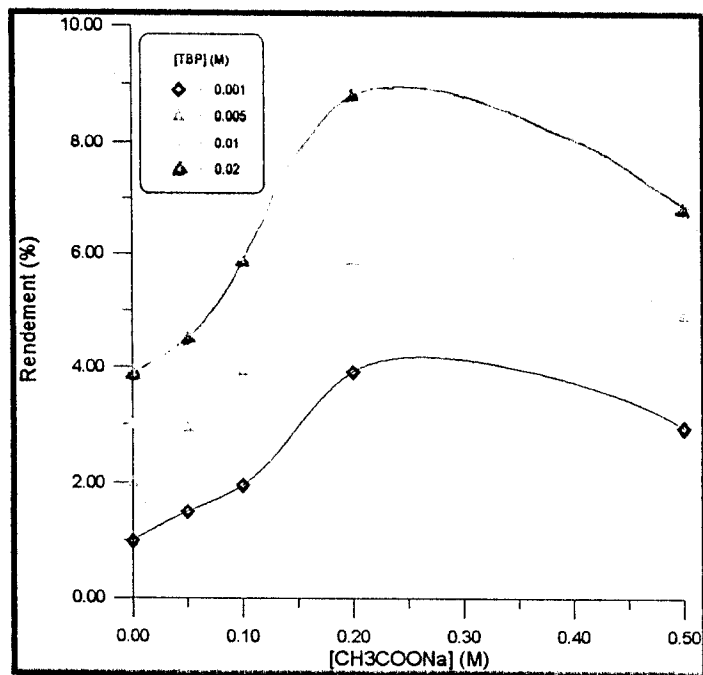


Figure (25) : Effet de l'acétate de sodium sur l'évolution du rendement d'extraction de Zn(II).

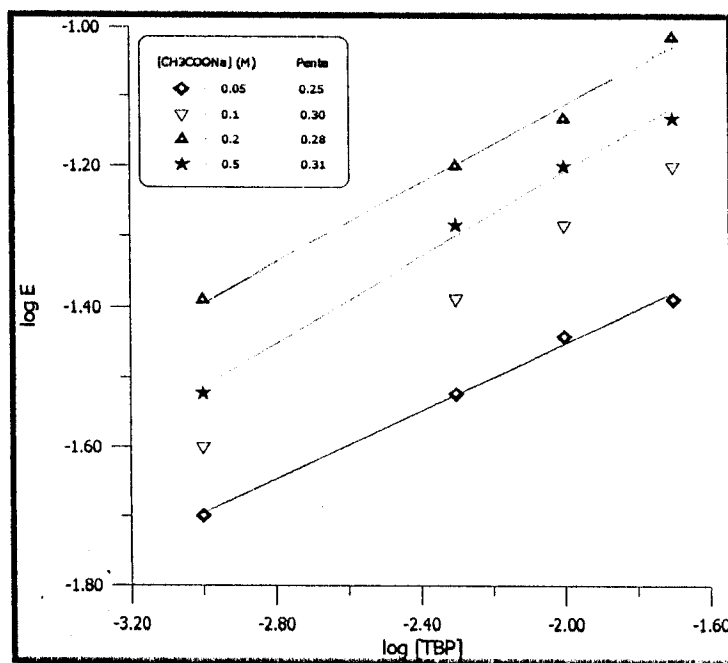


Figure (26) : Effet de l'acétate de sodium sur le coefficient de distribution de Zn(II)

La figure (25) montre au vu des courbes obtenues que le rendement d'extraction augmente jusqu'à une concentration en sel égale à 0.24 M. Au-delà de cette concentration le rendement diminue mais reste toujours meilleur, dans les mêmes conditions par rapport au milieu neutre ( $[\text{CH}_3\text{COONa}] = 0\text{M}$ ).

L'augmentation du rendement peut être attribué à l'augmentation de la force ionique de la solution aqueuse par l'ajout de l'acétate de sodium. Ce dernier favorise le déplacement d'équilibre vers l'extraction du zinc. Par contre, lorsque la concentration en acétate de sodium dépasse 0.24 M, celui-ci rentre en compétition avec l'acétate de zinc lors de l'extraction.

On remarque aussi que les pentes des droites (figure (26)) sont identiques ( $\approx 1/3$ ), ce qui laisse supposer que l'addition d'un sel commun à différentes concentrations ne produit aucun changement quant à l'équation d'équilibre.

## D. ETUDE COMPARATIVE ENTRE LES DEUX EXTRACTANTS

### D.1. Influence de la concentration en extractant

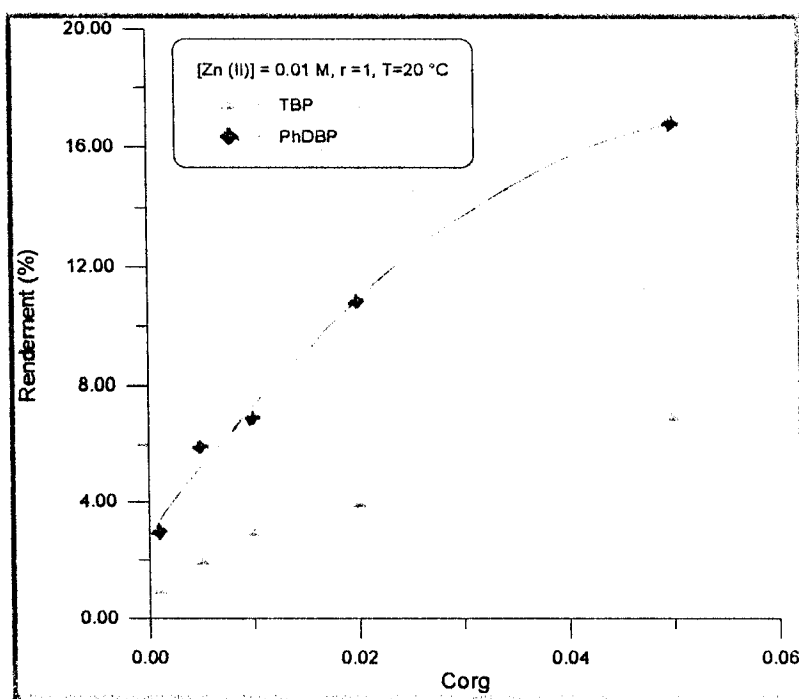
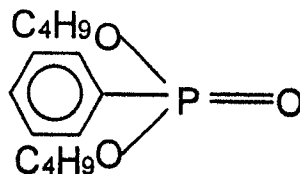


Figure (27): Evolution du rendement d'extraction de Zn (II) en fonction de la concentration de la phase organique en extractant.

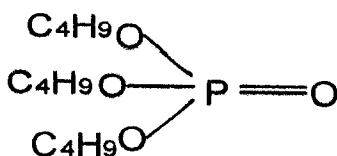
- Le rendement d'extraction de Zinc (II) en milieu neutre atteint une valeur maximale de :
  - 17 % pour le phényle dibutyl phosphate (PhDBP)
  - 7 % pour le tributyl phosphate (TBP)

Le PhDBP extrait donc mieux le zinc que le TBP. Ceci est dû à la différence des radicaux entre les deux extractants. En effet, au vu des propriétés des deux extractants cités ci-dessous, on remarque que la tension de surface et la polarisabilité du PhDBP sont plus grandes que celles du TBP.



Formule moléculaire :	$C_{14} H_{23} O_3 P$
Masse moléculaire :	270.304
Composition :	C (62.21%) H (8.58%) O (17.76%) P (11.46%)
Réfractivité molaire :	$259.7 \pm 0.4 \text{ cm}^3$
Volume molaire :	$259.7 \pm 5.0 \text{ cm}^3$
Indice de réfraction :	$1.481 \pm 0.03$
Tension de surface :	$35.9 \pm 5.0 \text{ dyne / cm}$
Densité :	$1.04 \pm 0.1 \text{ g / cm}^3$
Polarisabilité :	$29.34 \pm 0.5 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$

**Propriétés Physico - chimiques du PhDBP [Logiciel ACD]**



Formule moléculaire :	$C_{12} H_{27} O_4 P$
Masse moléculaire :	266.314
Composition :	C (54.12%) H (10.22%) O (24.03%) P (11.63%)
Réfractivité molaire :	$69.75 \pm 0.3 \text{ cm}^3$
Volume molaire :	$269.8 \pm 3.0 \text{ cm}^3$
Indice de réfraction :	$1.430 \pm 0.03$
Tension de surface :	$31.7 \pm 3.0 \text{ dyne / cm}$
Densité :	$0.986 \pm 0.06 \text{ g / cm}^3$
Polarisabilité :	$27.65 \pm 0.5 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$

**Propriétés physico-chimiques du TBP [Logiciel ACD]**

**D. II. Effet de la concentration en zinc**

Pour la même concentration en extractants ( $5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ ), l'extraction du zinc (II) est maximale lorsque la phase aqueuse est à une concentration initiale en zinc ne dépassant pas  $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  avec le PhDBP et  $10^{-2} \text{ M}$  avec le TBP (figure 28). Il faut par conséquent travailler dans ces conditions afin de diminuer le nombre de plateaux nécessaires à une extraction multiple aboutissant à un rendement de 100 %.

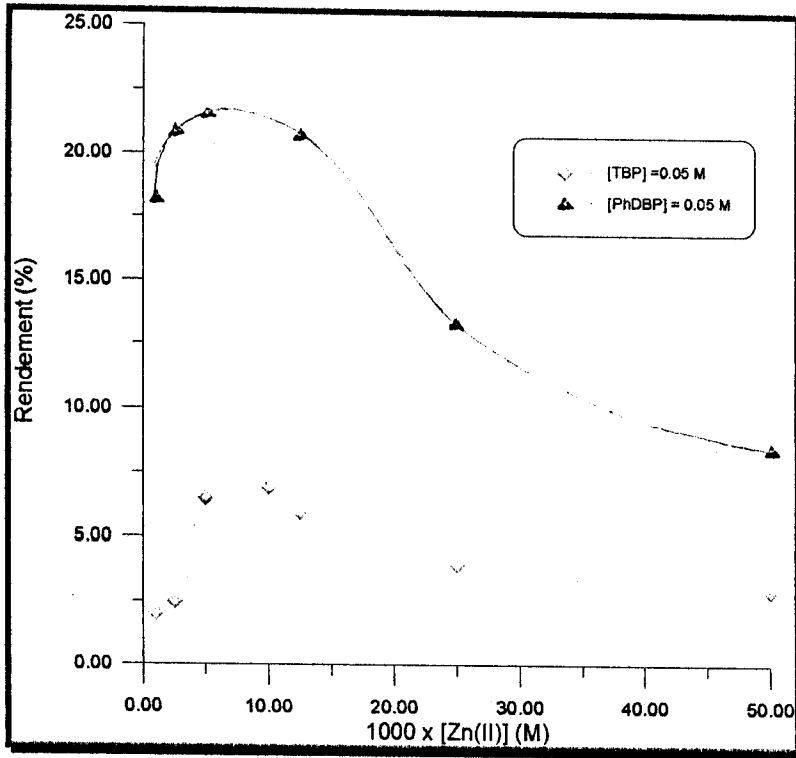


Figure (28) : Evolution du rendement d'extraction en fonction de la concentration en zinc (II).

D. III. Effet d'ajout d'acide acétique

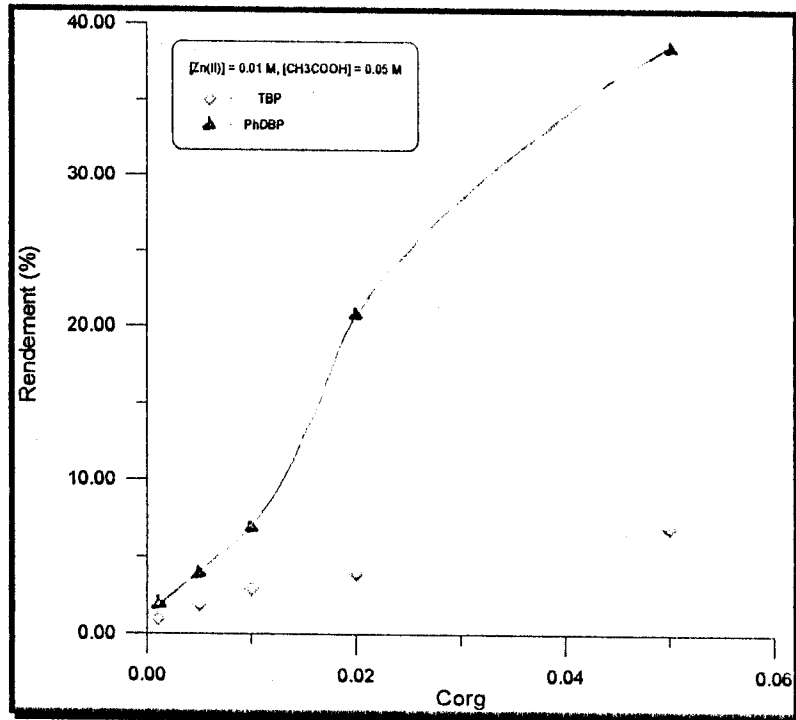


Figure (29) : Evolution du rendement d'extraction de Zn (II) en fonction de la concentration en extractant dans un milieu acidifié par CH<sub>3</sub>COOH

La différence de rendement entre le TBP et le PhDBP devient plus importante en milieu acide qu'en milieu neutre (voir figures (27) et (29)). Cela est dû au caractère fortement polaire du PhDBP qui extrait mieux le zinc que le TBP qui lui est moins polaire.

#### D. IV. Effet de sel

L'effet d'addition de  $\text{CH}_3\text{COONa}$  est d'augmenter la force ionique de la solution aqueuse. Pour des concentrations élevées d'acétate de sodium ( $> 0.24\text{M}$ ) ce dernier joue un effet négatif sur le rendement d'extraction car le Na entre en compétition avec le zinc lors de l'extraction. Au dessous de la concentration de  $0.24\text{M}$ , le principe de Le chatelier s'applique.

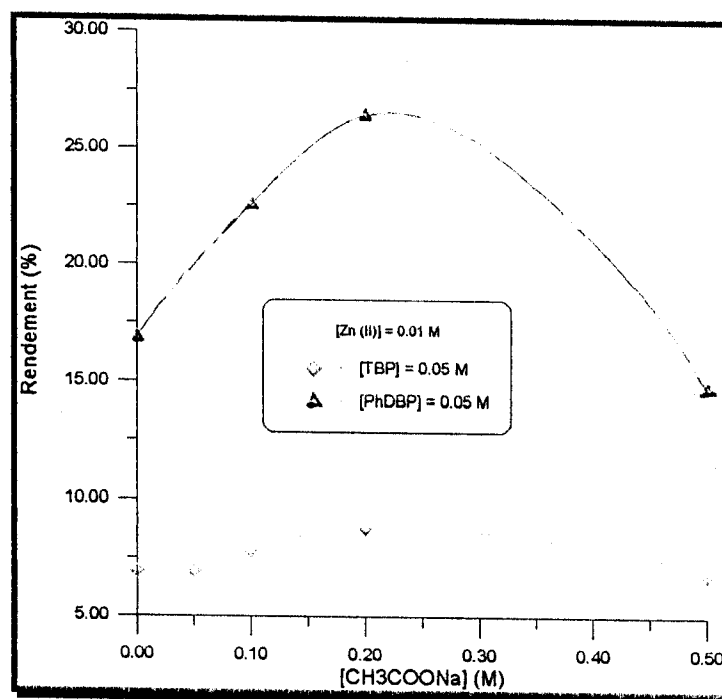


Figure (30) : Effet de l'acétate de sodium sur l'évolution du rendement d'extraction de Zn(II).

### E. EXTRACTION LIQUIDE -LIQUIDE DU ZINC (II) PAR LE D2EHPA

L'objectif de cette partie de notre travail consiste à étudier le pouvoir extractant de D2EHPA dans l'extraction liquide -liquide du zinc (II) en milieu acétate.

#### E. I. Effet du rapport volumique ( $V_{aq} / V_{org}$ )

Nous avons effectué des tests d'extraction du zinc (II) par le D2EHPA pour différents rapports volumiques. Les concentrations de la phase aqueuse en zinc et organique en extractant sont prise égales à  $10^{-2}\text{ M}$  et  $5.10^{-2}\text{ M}$  respectivement.

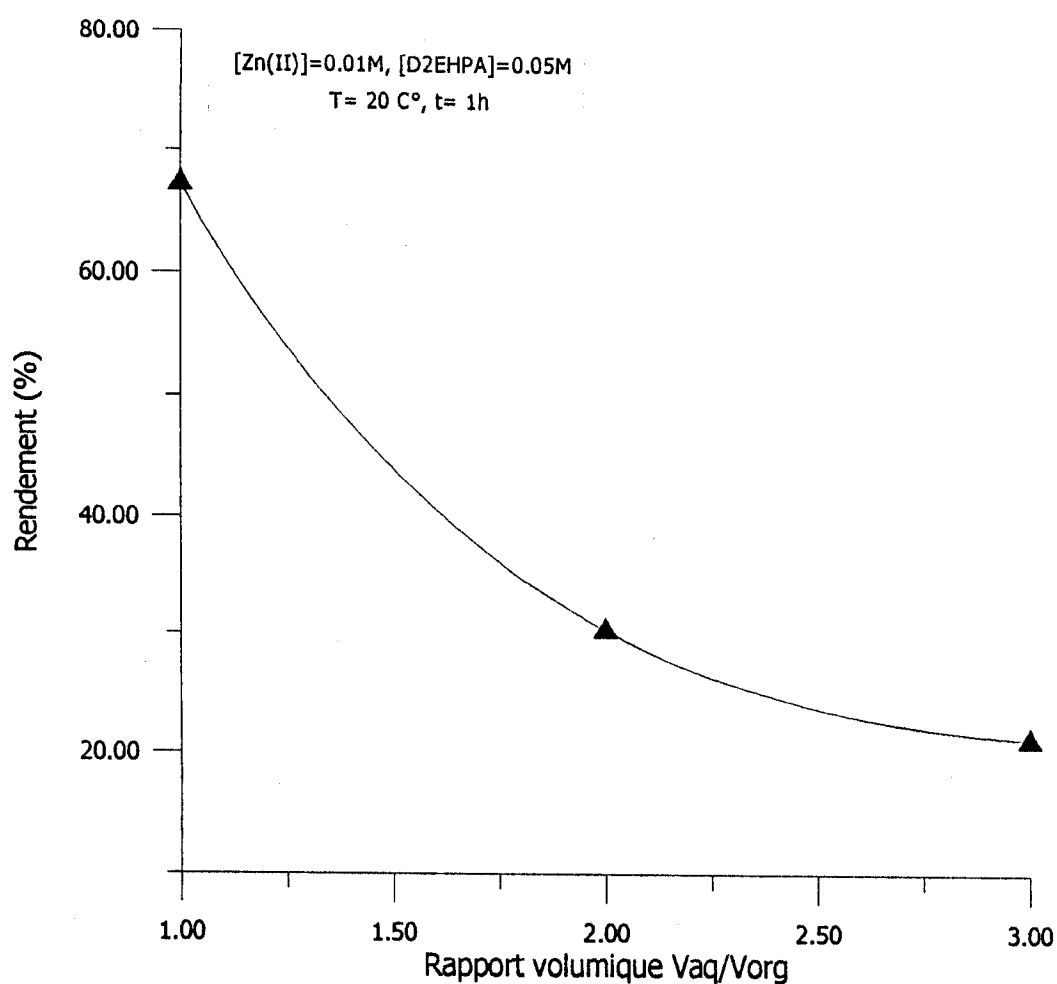


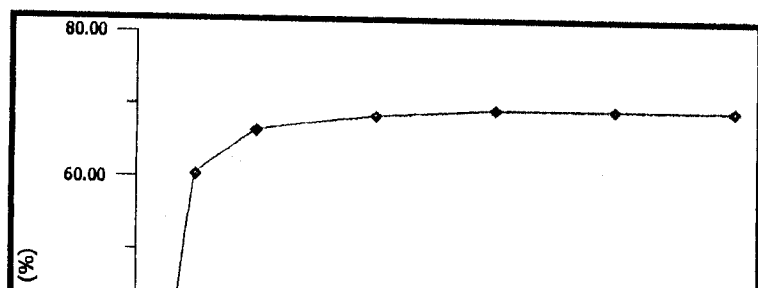
Figure (31) : Effet du rapport volumique sur le rendement d'extraction du Zn(II) par le D2EHPA.

Selon la figure (31), le rapport volumique qui donne le meilleur rendement est égal à 1.

### E. II. Cinétique d'extraction

Pour déterminer le temps d'agitation, on a effectué la cinétique de transfert du soluté d'une phase à l'autre jusqu'à atteindre l'équilibre.

Les concentrations du zinc (II) et de D2EHPA sont prises égales à  $10^{-2}$  M et  $5 \cdot 10^{-2}$  M. Les résultats obtenus sont représentés dans la figure (32). 30 minutes d'agitation est pris alors comme temps suffisant pour atteindre l'équilibre thermodynamique.





On observe une élévation du rendement d'extraction (coefficient de distribution) en fonction de la concentration en extractant, mais à partir de la concentration en D2EHPA égale à  $2.10^{-2}$  M le rendement ne change pas. Le D2EHPA extrait le zinc (II) avec un bon rendement (70%) par une simple extraction.

La pente de la droite  $\log E = f(\log [D2EHPA])$  est voisine de 1 (voir figure (34)).

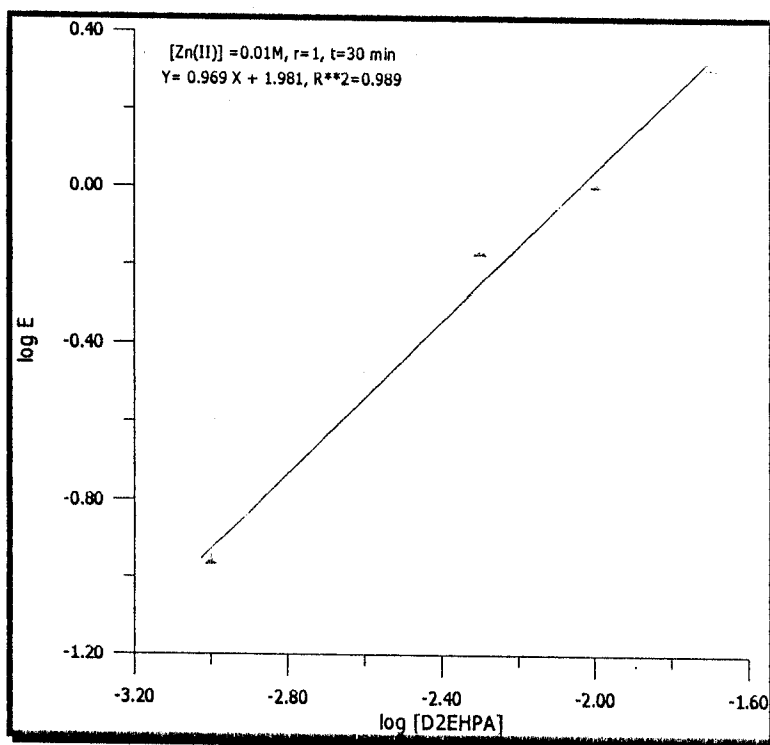
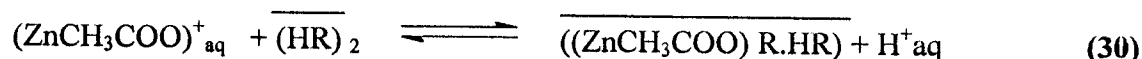


Figure (34) : Evolution du coefficient de distribution du zinc (II) en fonction de la concentration d'extractant.

Au vue de la valeur de pente obtenue, l'équilibre d'extraction de Zn (II) en milieu acétate par le D2EHPA dilué dans le chloroforme obéit à l'équilibre suivant :



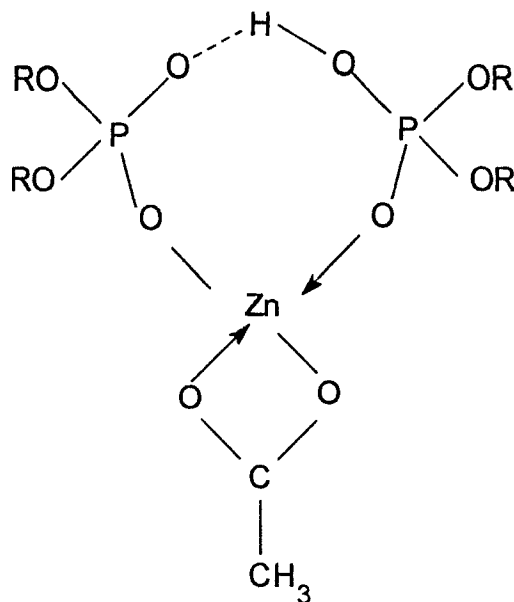


Schéma -4- : Structure chimique proposée pour le complexe ((ZnCH<sub>3</sub>COO)R.HR)

E. IV. Influence du rapport molaire Q

On travaille dans un intervalle de Q qui varie entre 1 et 20, Vaq/ Vorg = 1.

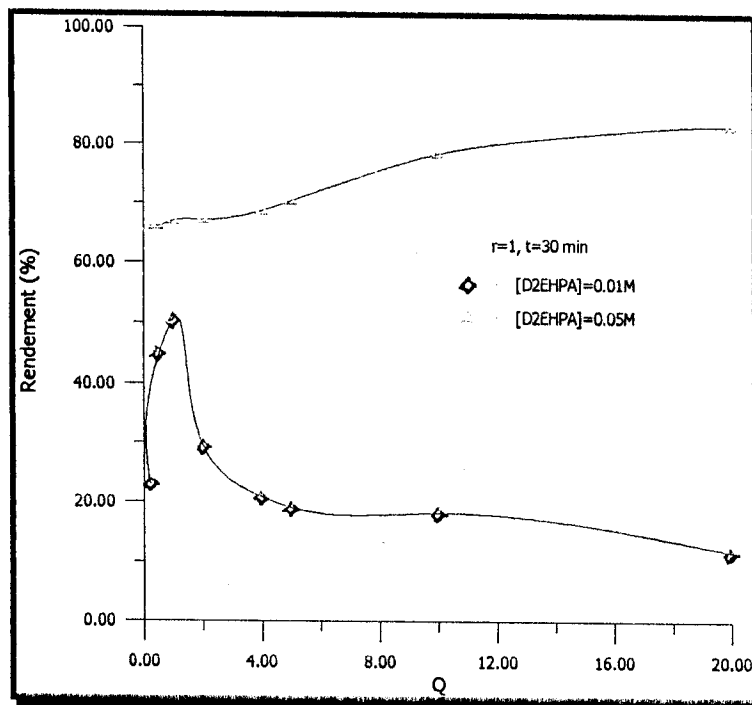


Figure (35) : Evolution du rendement d'extraction en fonction de Q

La figure ci-dessus, montre que pour une concentration de 0.01 M en D2EHPA le maximum du rendement est atteint pour une valeur de Q égal à 1 ( $R_{max}=50\%$ ). Par contre pour 0.05 M en D2EHPA le rendement d'extraction augmente avec l'augmentation de Q ( $R_{max}=80\%$ ).

L'évolution du rendement d'extraction en fonction de la concentration du zinc (II) et aussi représentée dans la figure (36).

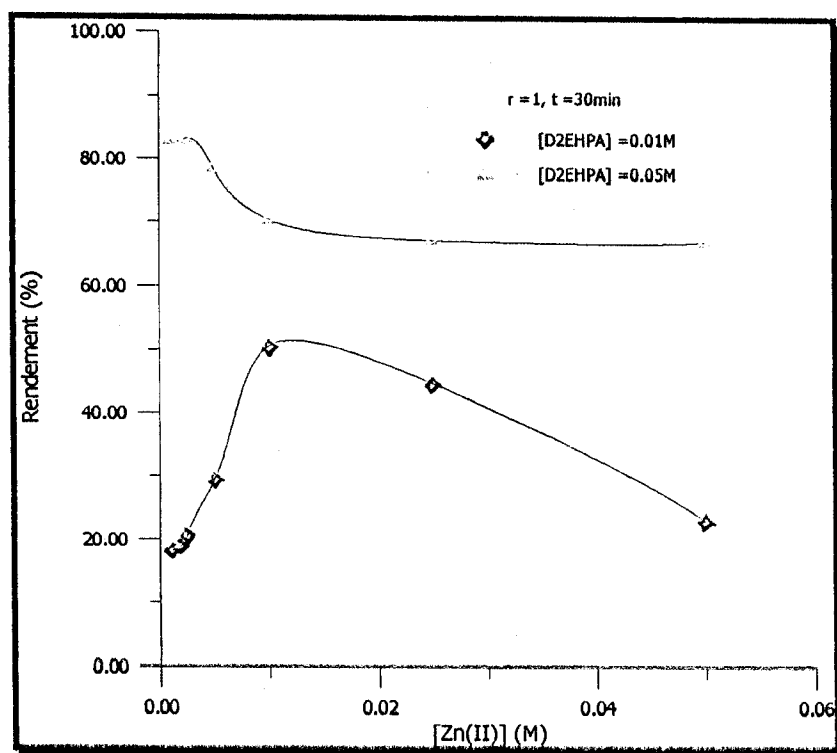


Figure (36) : Variation du rendement d'extraction en fonction de la concentration du Zinc (II)

La figure (36) nous montre que le D2EHPA ( $5 \cdot 10^{-2}$  M) extrait mieux le zinc à des concentrations inférieures à  $5 \cdot 10^{-3}$  M. Pour une concentration de  $10^{-2}$  M en D2EHPA le maximum du rendement est atteint à  $10^{-2}$  M en  $Zn^{2+}$ .

#### E. V. Effet de l'ajout d'acide acétique

La solution aqueuse est constituée de Zn(II) de concentration égale à  $10^{-2}$  M avec addition de  $CH_3COOH$  à différentes concentrations (0.05, 0.1, 0.2 et 0.5 M).

Les concentrations en extractant sont prises de  $10^{-3}$  M jusqu'à  $5 \cdot 10^{-2}$  M. Les Résultats sont représentés dans les figures (37 et 38).

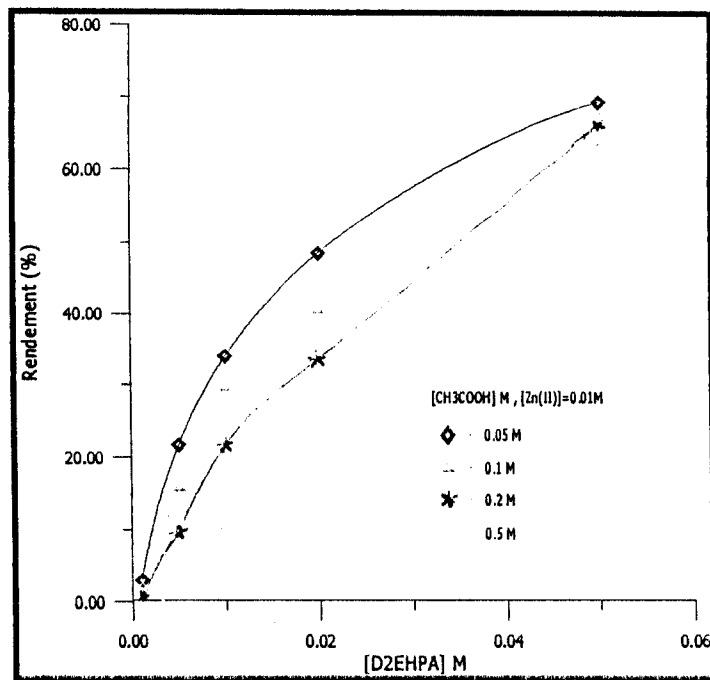


Figure (37) : Effet de l'acide acétique sur le rendement d'extraction du Zn(II) par le D2EHPA

Au vue de la figure (37) le rendement d'extraction diminue avec l'augmentation de la concentration en acide acétique. Pour confirmer les résultats obtenus, on trace la courbe qui représente  $\log E$  en fonction de la concentration en acide acétique (figure (38)).

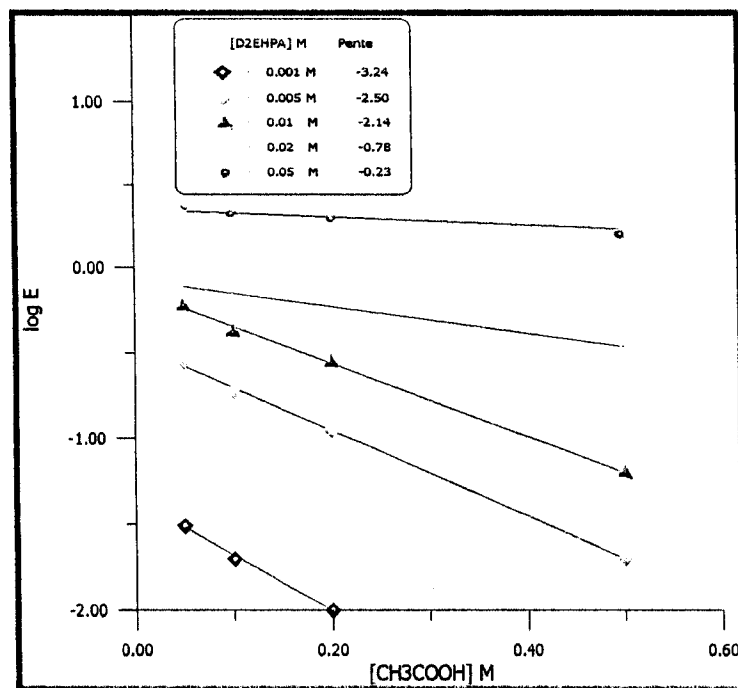


Figure (38) : Effet de l'acide acétique sur l'extraction de Zn(II) par le D2EHPA

Les résultats du log E en fonction de log (concentration d'extractant) et log E en fonction du pH d'équilibre de la phase aqueuse sont reportés respectivement sur les figures (39 et 40).

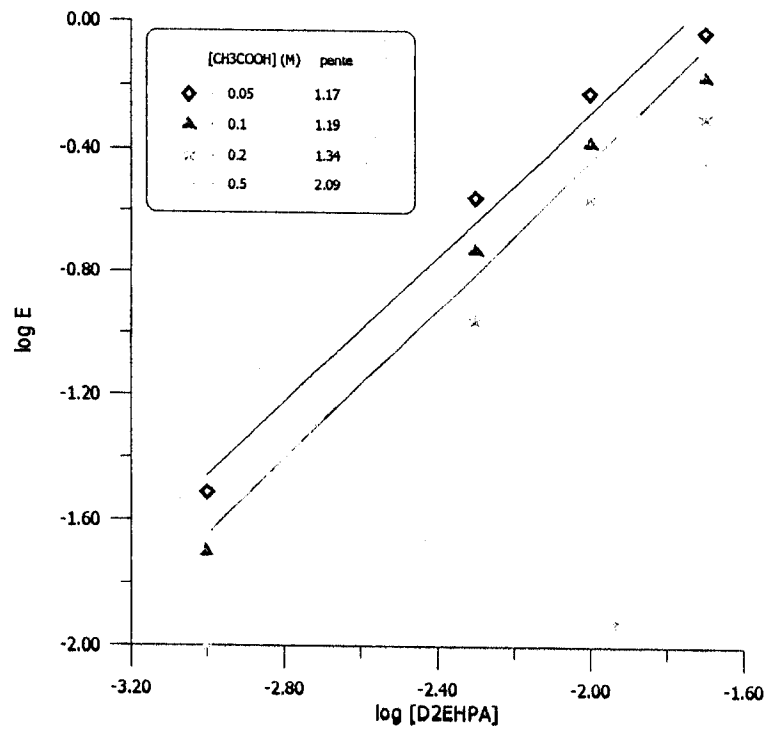


Figure (39) : Effet de l'acide acétique sur le coefficient de distribution du Zn(II)

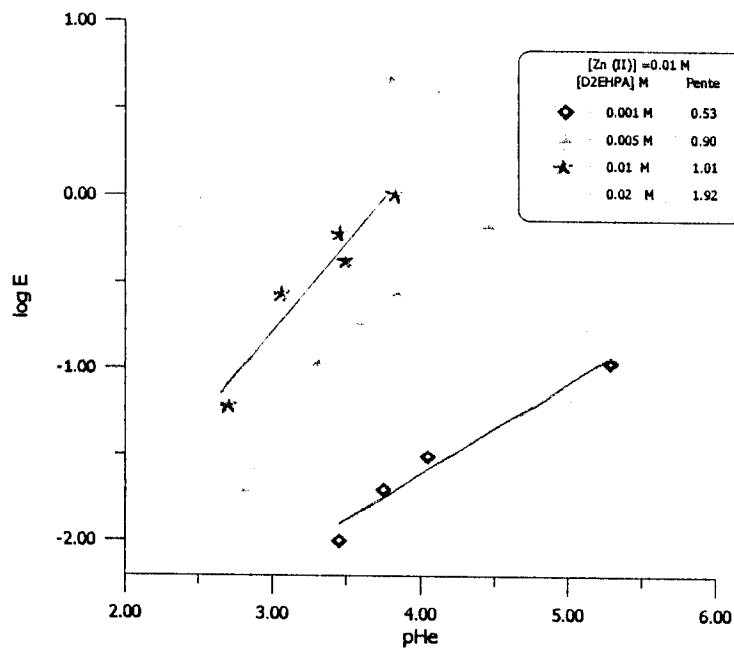


Figure (40) : Evolution du coefficient de distribution du Zn(II) en fonction du pH d'équilibre

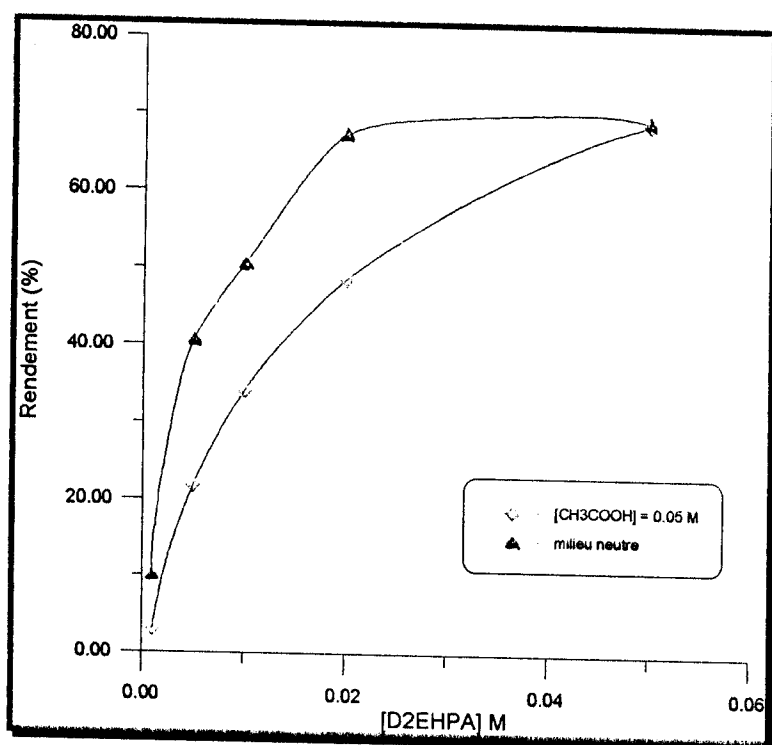
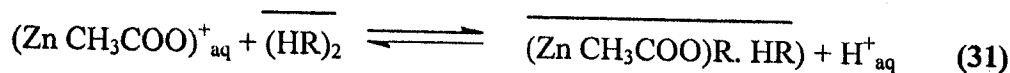


Figure (41) : Evolution du rendement d'extraction du Zn(II) en fonction de la concentration en D2EHPA dans deux milieux acide et neutre

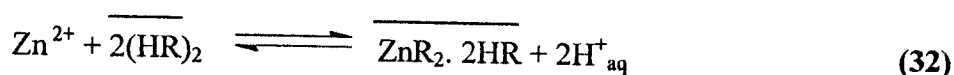
Au vu de la figure (41), on remarque que le milieu faiblement acide (avec la présence de CH<sub>3</sub>COOH) influe d'une manière importante sur le rendement d'extraction.

Les équilibres d'extraction de Zn (II) par le D2EHPA dans le chloroforme en présence de l'acide acétique peuvent être comme suits :

- Pour [CH<sub>3</sub>COOH] = 0.1 et 0.2 M



- Pour [CH<sub>3</sub>COOH] = 0.5 M



Le dernier équilibre est prouvé par le travail de RAJEEV K et ces collaborateurs [70], qui ont trouvé le même complexe « ZnR<sub>2</sub> .2HR » dans le cas de l'extraction de Zn (II) par le D2EHPA et le PC-88A en milieu perchlorate.

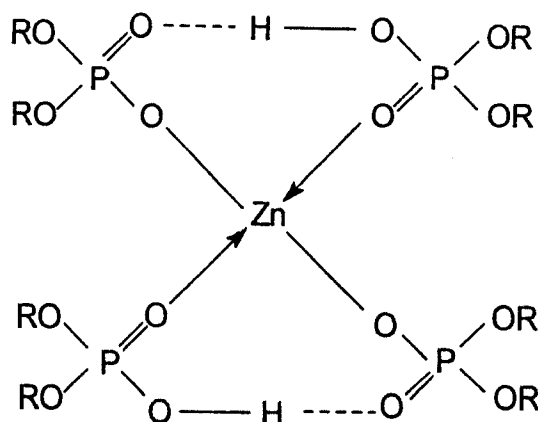


Schéma -5- : Structure chimique proposée pour le complexe  $(ZnR_2 \cdot 2HR)$

### E.VI. Effet de l'ajout d'un sel

Dans le but de vérifier l'influence de l'ion commun acétate sur le rendement d'extraction, nous avons ajouté à la phase aqueuse l'acétate de sodium.

La solution aqueuse est constituée de  $Zn^{2+}$  de concentration égale à  $10^{-2}$  M avec addition de  $CH_3COONa$  à différentes concentrations (0.05, 0.1 et 0.2 M).

Les concentrations en extractant sont prises de  $10^{-3}$  M jusqu'à  $5 \cdot 10^{-2}$  M. Les Résultats sont reportés sur la figure ( 42 ).

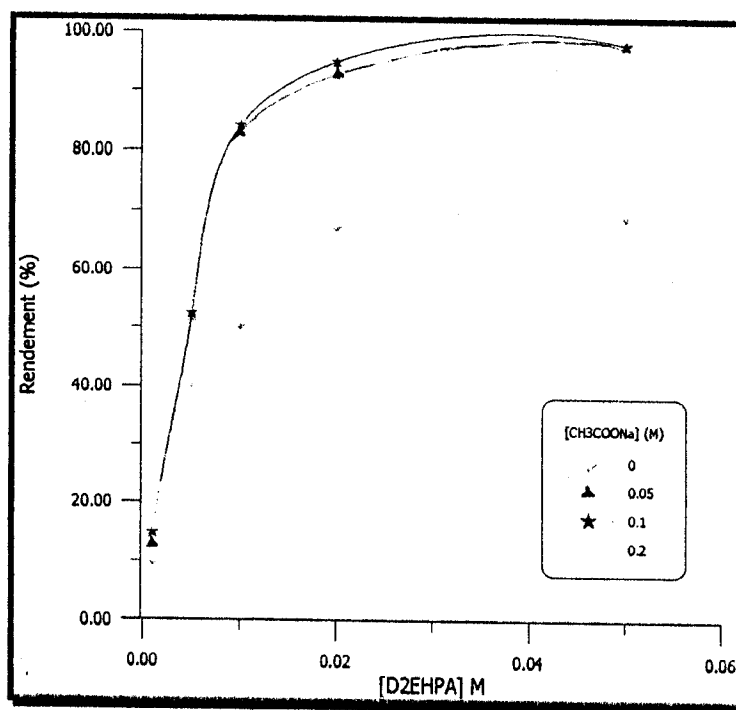


Figure (42) : Effet de l'acétate de sodium sur l'évolution du rendement d'extraction du Zn (II)

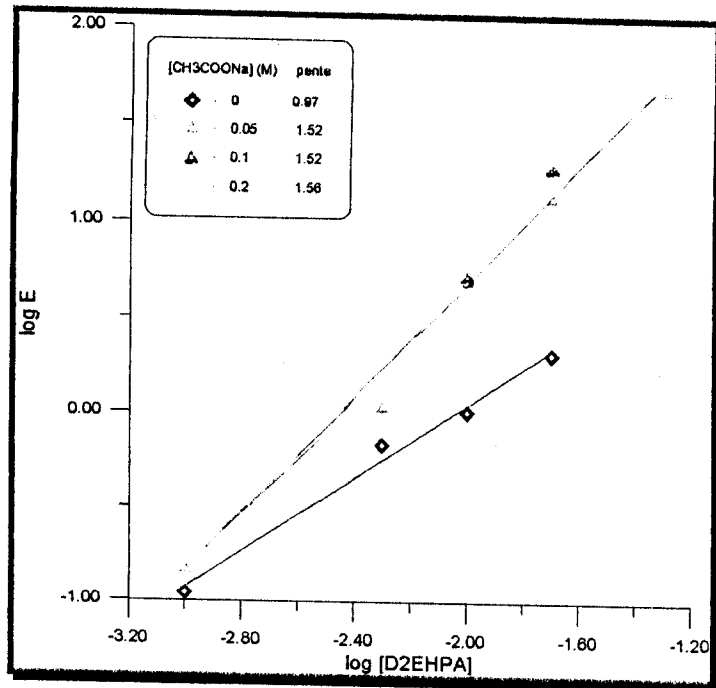


Figure (43) : Effet de l'acétate de sodium sur le coefficient de distribution de Zn (II)

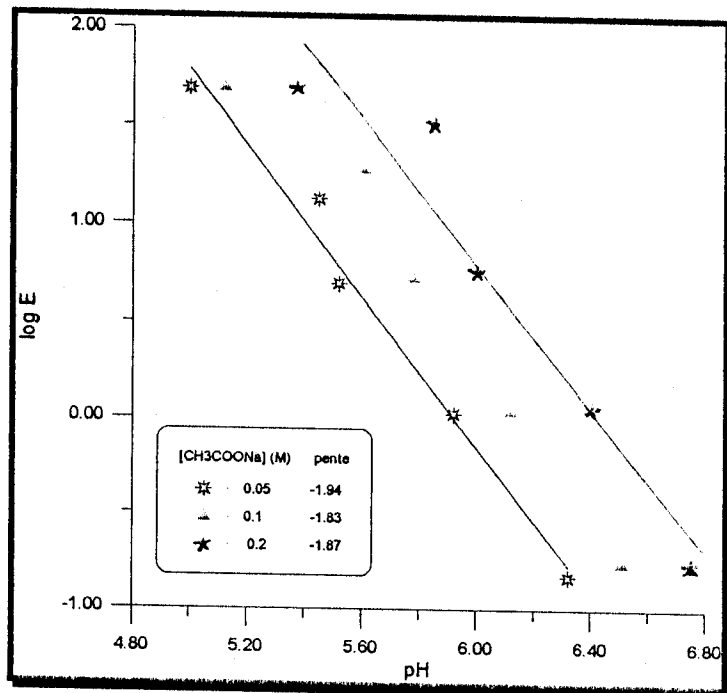


Figure (44) : Effet de l'acétate de sodium sur l'évolution du coefficient de distribution de Zn(II) en fonction du pH d'équilibre.

Les courbes de rendement (figure (42)) montrent que l'ajout d'acétate de sodium dans la phase aqueuse influe d'une manière importante sur le rendement d'extraction du Zn (II) (de 70% à 98%). Toutefois, l'augmentation de la concentration d'acétate de sodium de 0.05 à 0.2 M influe peu sur le



rendement d'extraction. Donc on peut affirmer que l'extraction du zinc (II) par le D2EHPA dépend de la force ionique en milieu aqueux jusqu'à saturation.

Au vu de la figure (43), on observe que les pentes des droites dans le cas du milieu d'acétate de sodium ( $\mu = 1.5$ ) sont différentes à la pente en milieu neutre ( $\mu = 1$ ).

Pour les courbes  $\log E = f(\text{pHe})$  (figure (44)), les pentes des droites sont toutes égales.

L'équilibre d'extraction s'écrit sous la forme suivante :

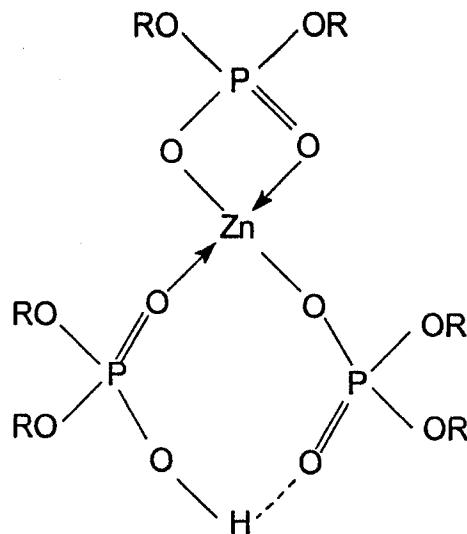
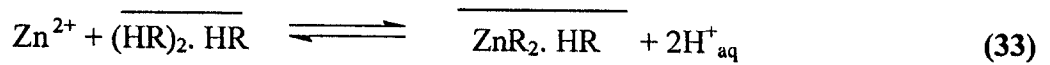


Schéma -5- Structure chimique proposée pour le complexe ( $\text{ZnR}_2 \cdot \text{HR}$ )

### E. VII. Récapitulatif des extractions de Zn (II) dans les différents milieux

Les résultats des rendements d'extraction précédemment obtenus dans les différents milieux sont représentés dans la figure (45). Pour des concentrations en D2EHPA inférieures à 0.05M et pour la même concentration en zinc initiale prise égale à 0.01M, l'effet de la force ionique favorise de manière importante l'extraction du zinc.

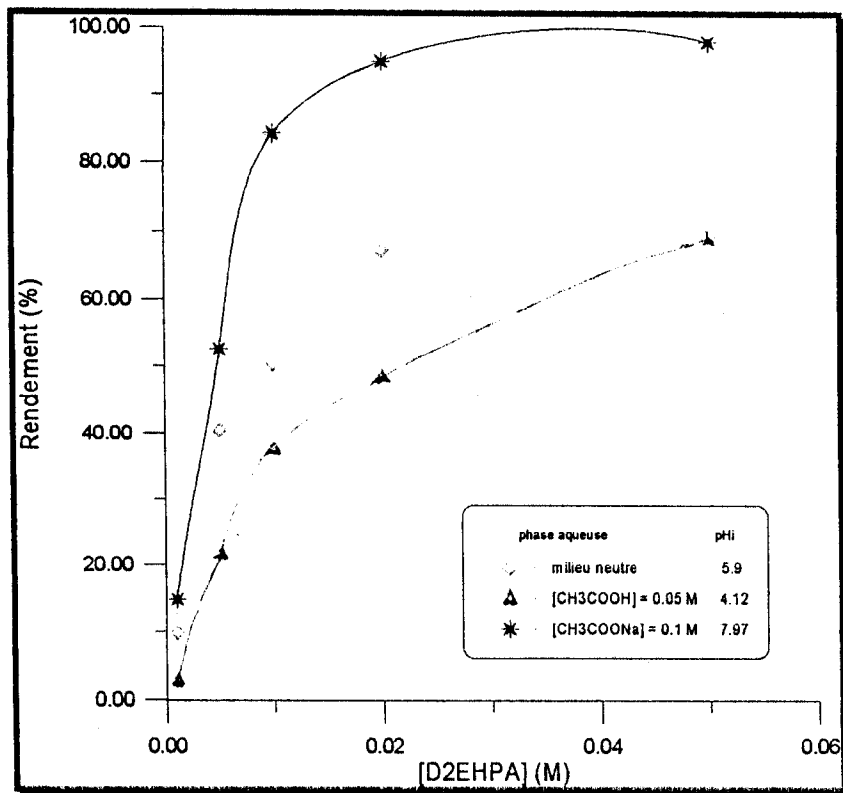


Figure (45) : Evolution du rendement d'extraction de Zn (II) en fonction de la concentration en D2EHPA dans différents milieux

**F. ETUDE DES SYSTEMES MIXTES A EXTRACTION SYNERGETIQUE**

Dans certaines conditions bien définies, la combinaison de deux extractants peut conduire à une extraction de certains métaux plus forte que celle escomptée par l'action séparée.

Les seuls systèmes d'intérêt pratique combinent l'action d'un échangeur de cations (acide dialkylphosphorique) et d'un agent solvateur (phosphate neutre).

Dans ce qui suit nous proposons d'étudier l'évolution des rendements d'extraction du zinc (II) par le D2EHPA en fonction de l'addition d'un solvateur (PhDBP ou TBP) pour étudier l'effet combiné des deux couples d'extractants.

**F. I. EXTRACTION DU ZINC (II) PAR LE MELANGE « D2EHPA - PhDBP »**

**F.I.1 Milieu neutre**

La concentration en D2EHPA varie de  $10^{-3}$  M à  $5 \cdot 10^{-2}$  M, tandis que celle du PhDBP reste constante lors de chaque expérience.

La concentration en Zn (II) est égale à  $10^{-2}$  M,  $r = V_{aq} / V_{org} = 1$  et  $t = 30$  minutes.

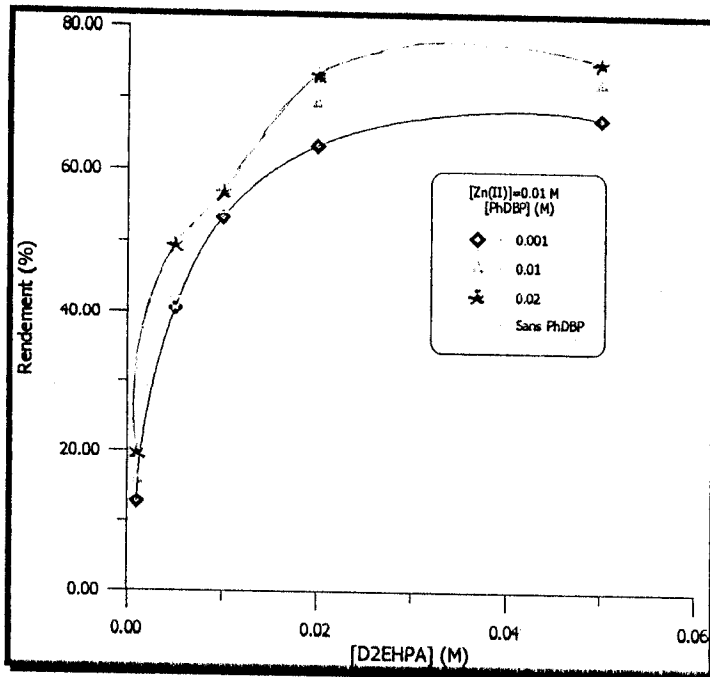


Figure (46) : Evolution du rendement d'extraction du Zn(II) par le mélange en fonction de la concentration en D2EHPA

On obtient ainsi le graphe (figure (46)) qui représente des courbes, l'une exprimant l'évolution du rendement par le D2EHPA seul et les autres par des mélanges « D2EHPA + PhDBP ». L'addition du PhDBP à différentes concentrations augmente peu le rendement d'extraction du zinc (II) par le D2EHPA.

Sur la figure (47) nous présentons les variations de  $\log E$  en fonction de  $\log [D2EHPA]$ , on observe que les droites se superposent presque et ont des pentes proche de 1.

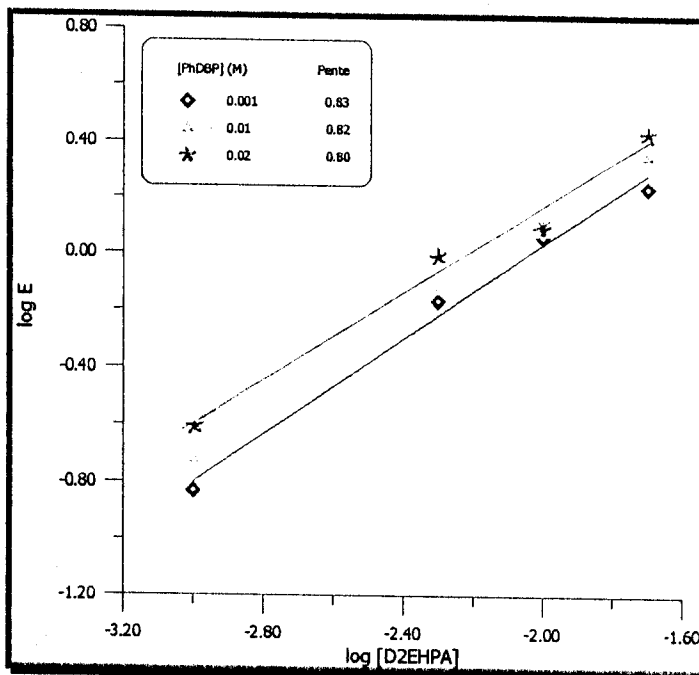


Figure (47) : Evolution des coefficients de distribution d'extraction du Zn (II) par le mélange en fonction de la concentration en D2EHPA

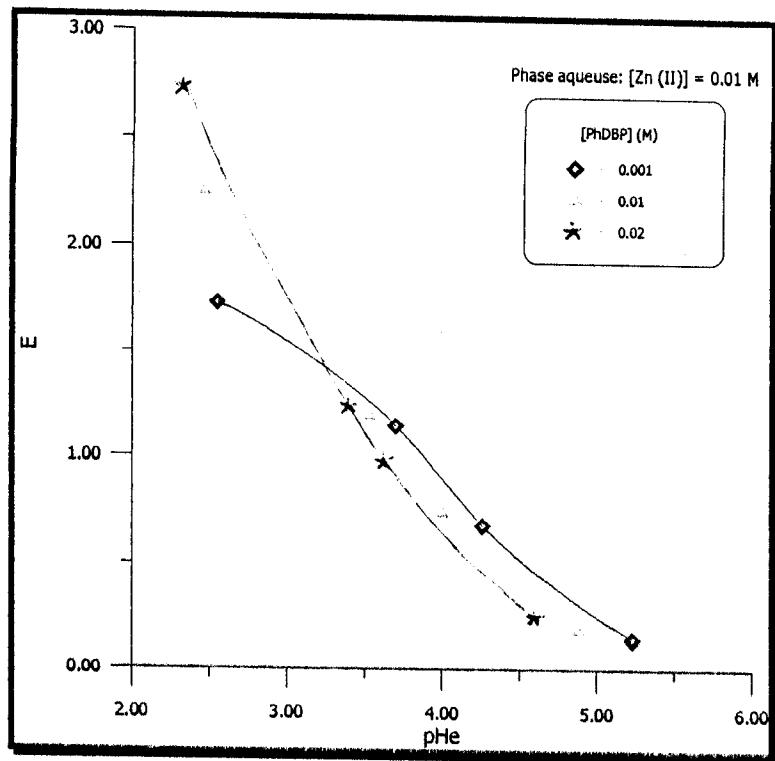


Figure (48) : Evolution du coefficient de distribution en fonction du pH d'équilibre de la phase aqueuse

La figure (48) montre que le coefficient de distribution du métal augmente avec la diminution du pH, c'est-à-dire que le transfert de l'ion métallique de la phase aqueuse vers la phase organique augmente. Ce résultat prouve que l'extraction de zinc (II) se fait par échange de protons avec la phase aqueuse, l'effet d'addition de l'extractant solvant n'aide pas à l'affaiblissement de la liaison O-H du D2EHPA dans la phase organique.

Selon Marcus [71], la synergie pour une combinaison de deux extractants HL et S pourrait être exprimé par la relation suivante :

$$R_{(HL, S)} = R_{HL} + R_S + \Delta R \quad (34)$$

Où :

$R_{(HL, S)}$  est le rendement d'extraction pour le mélange,

$R_{HL}$  et  $R_S$  sont les rendements d'extraction pour les deux extractants pris séparément dans les mêmes conditions expérimentales.

Pour notre système (D2EHPA – PhDBP) L'expression de  $\Delta R$  % est :

$$\Delta R \% = R \% (D2EHPA + PhDBP) - R \% (D2EHPA) - R \% (PhDBP) \quad (35)$$

$\Delta R$  % : valeur de l'effet de synergie s'il est positif, ou d'antagonisme s'il est négatif.

Les résultats regroupés dans le tableau ci-dessous nous montrent la présence d'un effet antagonisme ( $\Delta R$  % < 0) prépondérant.

Tableau 3 : Récapitulatif des résultats du rendement d'extraction du zinc (II) par le mélange ( D2EHPA-PhDBP) en milieu neutre

[Zn (II) ] = $10^{-2}$ M												
[PhDBP](M)	$10^{-3}$				$10^{-2}$				$2.10^{-2}$			
R <sub>1</sub> (%)	2.97				6.93				10.90			
[D2EHPA] (M)	$10^{-3}$	$5.10^{-3}$	$10^{-2}$	$2.10^{-2}$	$10^{-3}$	$5.10^{-3}$	$10^{-2}$	$2.10^{-2}$	$10^{-3}$	$5.10^{-3}$	$10^{-2}$	$2.10^{-2}$
R <sub>2</sub> (%)	9.90	40.59	50.49	67.33	9.90	40.59	50.49	67.33	9.90	40.59	50.49	67.33
R <sub>1+2</sub> (%)	12.87	40.59	53.47	63.37	15.84	42.57	54.46	69.31	19.80	49.50	55.45	73.27
$\Delta R$ (%)	0	-2.97	0.01	-6.93	-0.99	-8.91	-7.92	-4.95	-1.00	-1.99	-5.94	-4.96

### F.I.2 Milieu acide

Dans les mêmes conditions opératoires que précédemment décrites, on ajoute à la phase aqueuse  $5.10^{-2}$  M d'acide acétique. On obtient les résultats suivants, représentés dans les graphes (figures 49,50 et 51). Les résultats des calculs du rendement sont regroupés dans le tableau 4.

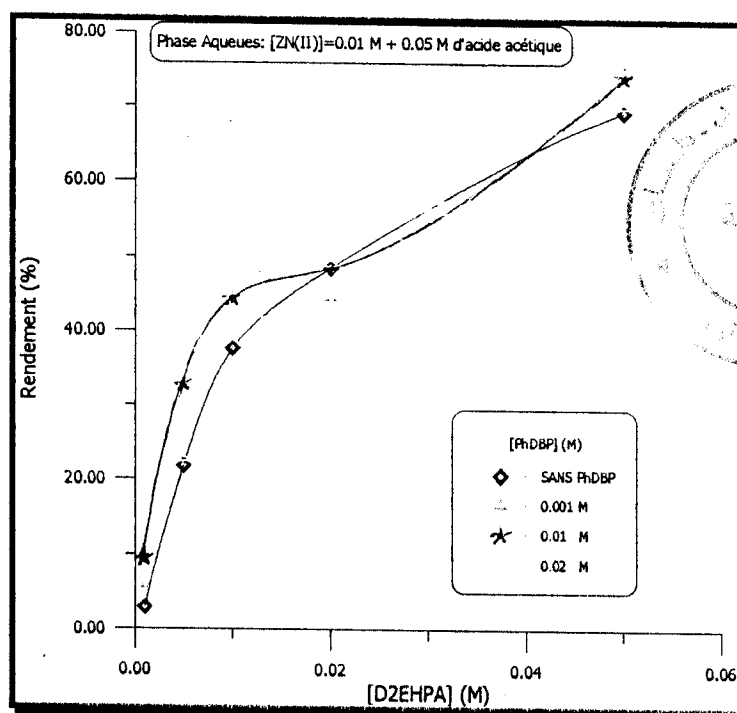


Figure (49) : Evolution du rendement d'extraction du Zn(II) par le mélange en fonction de la concentration en D2EHPA

Au vu des courbes de la figure (49), on observe que pour des concentrations en D2EHPA inférieures à  $10^{-2}$  M une amélioration des rendements d'extraction par rapport à ceux obtenus en utilisant le D2EHPA seul est appréciable. Par contre pour des concentrations supérieures à  $10^{-2}$  M les différences de rendements sont moins importantes.

Les pentes des droites (figure (50)) sont presque identiques, de pentes proche de 1.

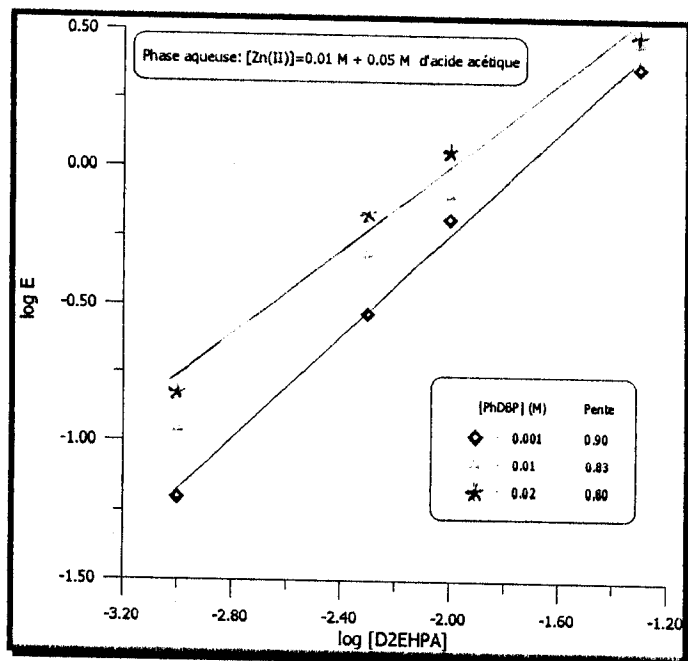


Figure (50) : Evolution des coefficients de distribution d'extraction du Zn (II) par le mélange en fonction de la concentration en D2EHPA

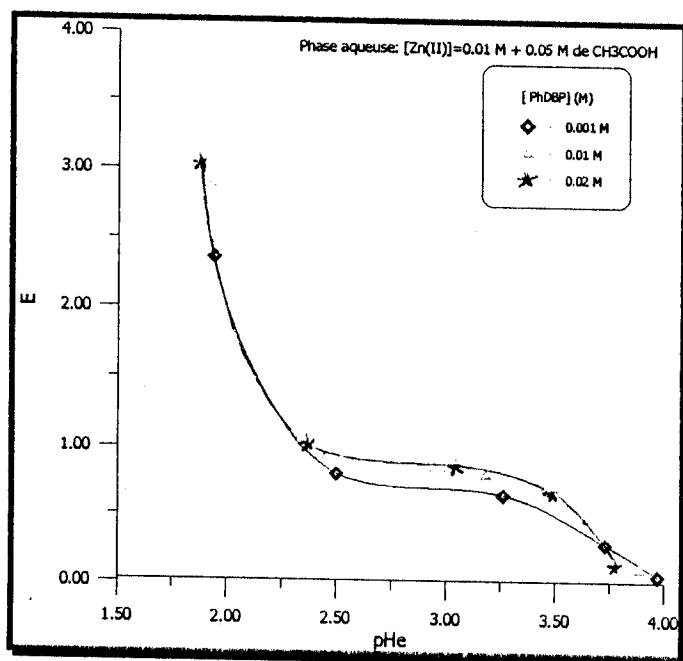


Figure (51) : Evolution du coefficient de distribution en fonction du pH d'équilibre de la phase aqueuse

**Tableau 4:** Récapitulatif des résultats du rendement d'extraction du zinc (II) par le mélange ( D2EHPA + PhDBP) en milieu acide

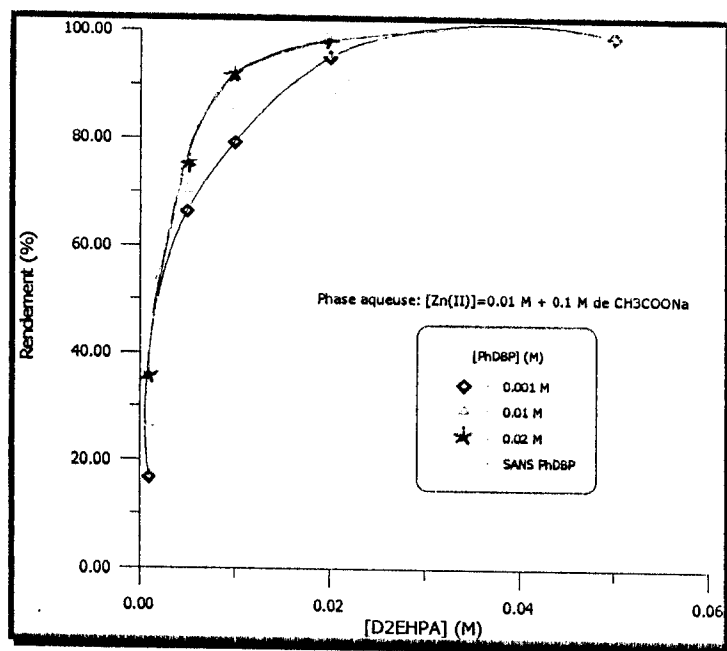
[Zn (II) ] =10 <sup>-2</sup> M												
[PhDBP](M)	10 <sup>-3</sup>				10 <sup>-2</sup>				2.10 <sup>-2</sup>			
R <sub>1</sub> (%)	1.98				6.93				20.79			
[D2EHPA] (M)	10 <sup>-3</sup>	5.10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-2</sup>	2.10 <sup>-2</sup>	10 <sup>-3</sup>	5.10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-2</sup>	2.10 <sup>-2</sup>	10 <sup>-3</sup>	5.10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-2</sup>	2.10 <sup>-2</sup>
R <sub>2</sub> (%)	2.97	21.78	37.62	48.51	2.97	21.78	37.62	48.51	2.97	21.78	37.62	48.51
R <sub>1+2</sub> (%)	5.94	22.77	39.50	44.55	9.90	32.67	44.55	48.51	12.87	40.59	46.53	50.50
ΔR (%)	0.99	-0.99	-0.10	-5.94	0	3.96	0	-6.93	-10.89	-1.98	-11.88	-18.80

Suivant le tableau 4, on remarque une diminution des rendements d'extractions par le mélange dans le milieu acide par rapport à ceux trouvés dans le milieu neutre. On observe un effet de synergisme important pour [PhDBP] = 5.10<sup>-2</sup> M et [D2EHPA] = 10<sup>-2</sup> M ; correspondant à ΔR (%) = 3.96. Ce sont les conditions idéales pour extraire le zinc par le mélange synergique.

### F.I.3 Milieu d'acétate de sodium

Dans les mêmes conditions que précédemment décrites, on ajoute à la phase aqueuse de l'acétate de sodium à 0.1 M

La variation du rendement en fonction de la concentration en D2EHPA est montrée sur la figure (52) ainsi que le tableau 5.



**Figure (52) :** Evolution du rendement d'extraction du Zn(II) par le mélange en fonction de la concentration en D2EHPA

On remarque une amélioration des rendements d'extraction par rapport à ceux obtenus en utilisant le D2EHPA seul. Mais à partir d'une concentration de  $2 \cdot 10^{-2}$  M en D2EHPA dans le mélange, on n'observe plus d'amélioration.

Les pentes des droites  $\log E = f(\log [D2EHPA])$  figure (53) est identique dans tous les cas ( $\approx 3/2$ ).

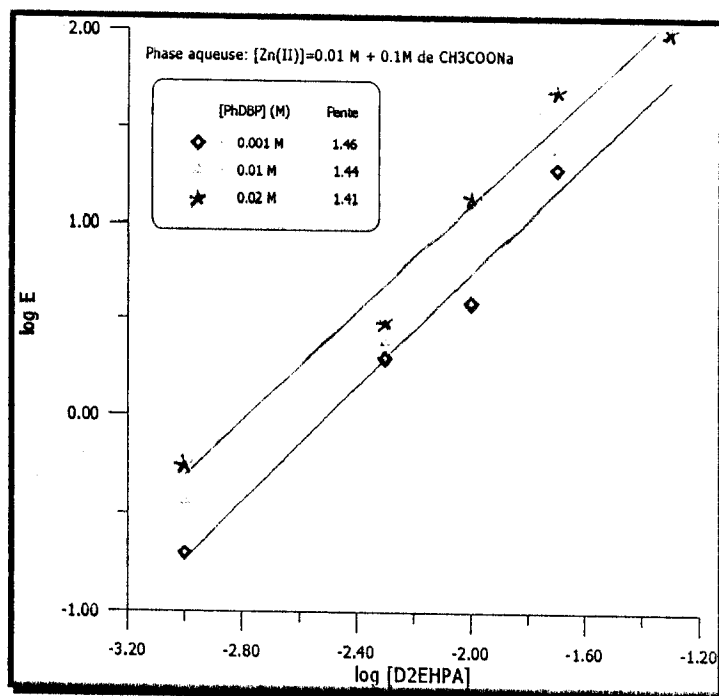


Figure (53) : Evolution des coefficients de distribution d'extraction du Zn (II) par le mélange en fonction de la concentration en D2EHPA

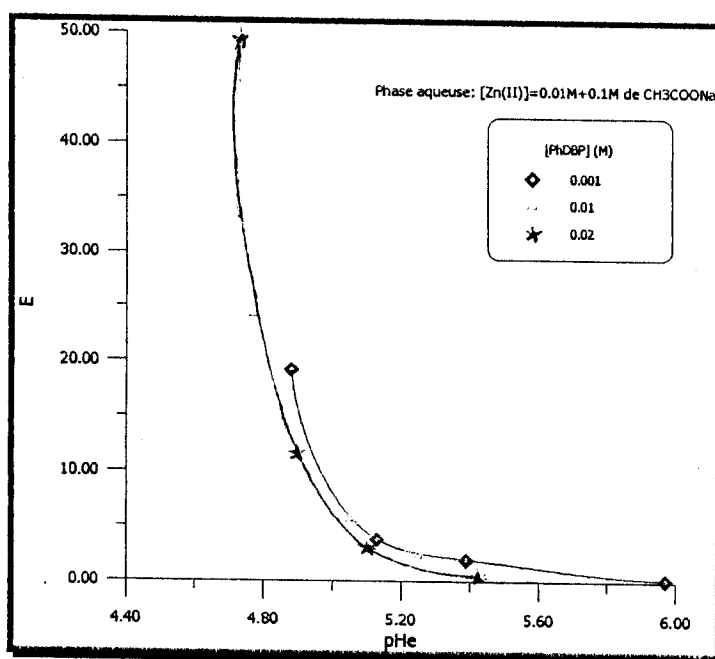
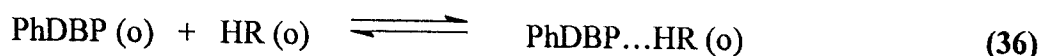


Figure (54) : Evolution du coefficient de distribution en fonction du pH d'équilibre de la phase aqueuse.



Au vu des résultats obtenus, on peut conclure que l'extractant solvant réagit avec le D2EHPA dans le cas où  $\Delta R$  est positif avec formation des liaisons intermoléculaires de type  $RH...O=P-$  [72], selon l'équilibre suivant :



**Tableau 5** : Récapitulatif des résultats du rendement d'extraction du zinc (II) par le mélange ( D2EHPA + PhDBP) en milieu acétate

[Zn (II) ] =10 <sup>-2</sup> M												
[PhDBP](M)	10 <sup>-3</sup>				10 <sup>-2</sup>				2.10 <sup>-2</sup>			
R <sub>1</sub> (%)	1.96				2.94				6.86			
[D2EHPA] (M)	10 <sup>-3</sup>	5.10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-2</sup>	2.10 <sup>-2</sup>	10 <sup>-3</sup>	5.10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-2</sup>	2.10 <sup>-2</sup>	10 <sup>-3</sup>	5.10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-2</sup>	2.10 <sup>-2</sup>
R <sub>2</sub> (%)	14.85	52.48	84.16	95.05	14.85	52.48	84.16	95.05	14.85	52.48	84.16	95.05
R <sub>1+2</sub> (%)	16.83	66.37	79.21	95.05	26.73	70.30	85.15	96.04	35.64	75.25	92.08	98.02
$\Delta R$ (%)	0.02	11.93	-6.91	-1.96	8.94	14.88	-1.95	-1.98	13.93	15.91	1.06	-3.89

Le tableau ci-dessus nous montre que l'addition du PhDBP dans le domaine des concentrations qui varient entre 10<sup>-3</sup> M et 20.10<sup>-3</sup> M, favorise l'extraction du Zn (II) initiale (0.01M) pour les concentrations de 10<sup>-3</sup> et 5.10<sup>-3</sup> M en D2EHPA.

## F. II. EXTRACTION DU ZINC (II) PAR LE MELANGE « D2EHPA + TBP »

De la même manière que pour le PhDBP, on fixe la concentration du TBP pour trois expériences (10<sup>-3</sup>, 10<sup>-2</sup> et 2.10<sup>-2</sup> M) et on fait varier la concentration du D2EHPA.

### F.II.1 Milieu neutre

Les résultats d'extraction sont représentés sur les figures (55, 56 et 57).

L'addition du TBP à différentes concentrations (figure (55)) augmente sensiblement le rendement d'extraction du zinc (II) par le D2EHPA.

Les pentes des droites (figure (56)) sont proche de 1 dans tous les cas.

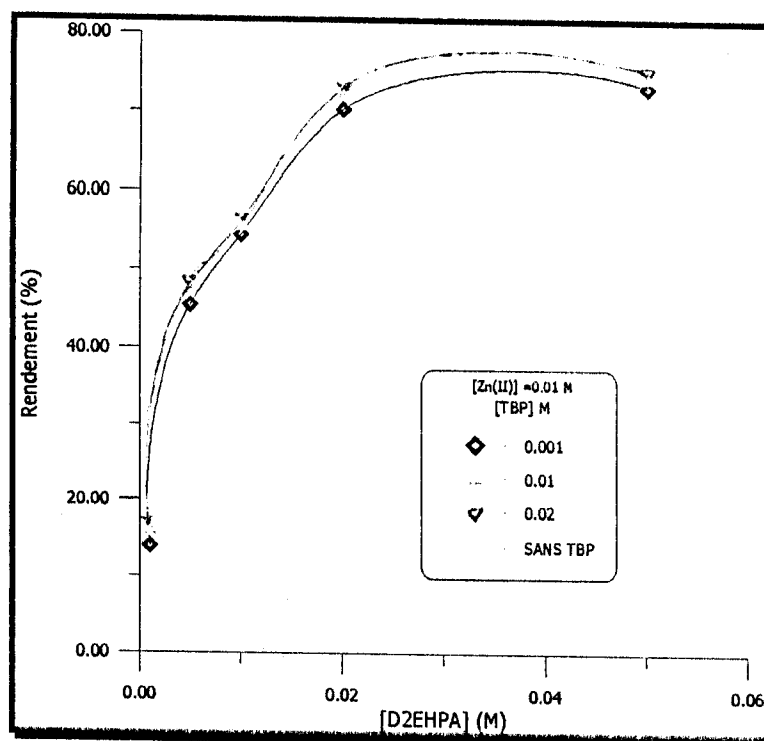


Figure (55) : Evolution du rendement d'extraction du Zn(II) par le mélange en fonction de la concentration en D2EHPA

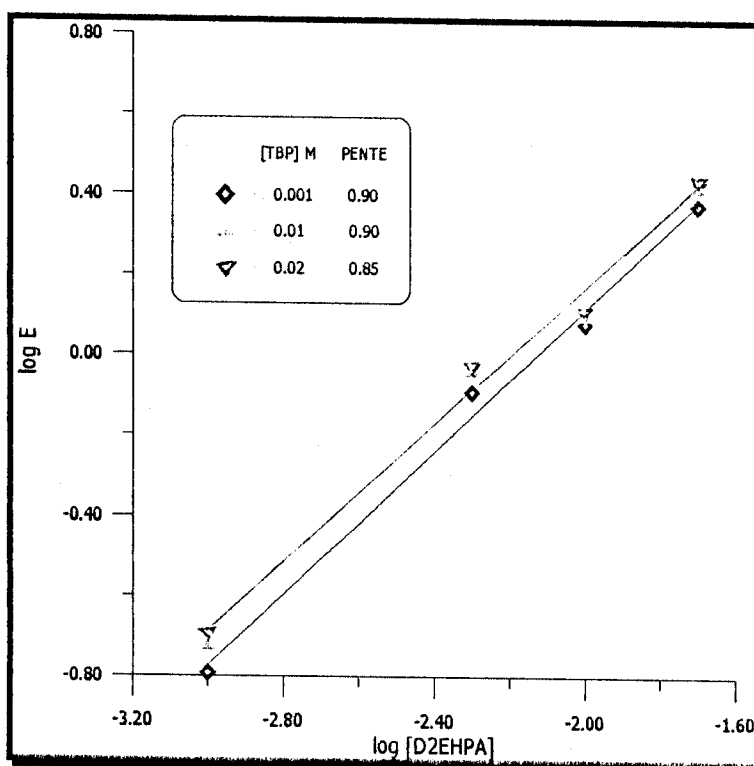


Figure (56) : Evolution des coefficients de distribution d'extraction du Zn (II) par le mélange en fonction de la concentration en D2EHPA

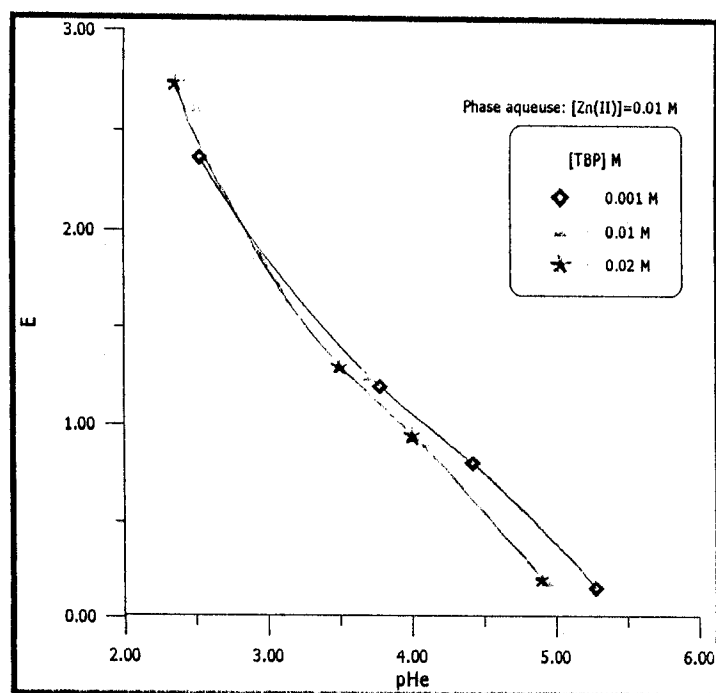


Figure (57) : Evolution du coefficient de distribution en fonction du pH d'équilibre de la phase aqueuse

Au vu de la variation de E en fonction du pH à l'équilibre, on n'observe pas de points d'inflexion. Ce qui conduit à conclure qu'il n'y a pas de formation d'un complexe stable.

Tableau 6: Récapitulatif des résultats du rendement d'extraction du zinc (II) par le mélange ( D2EHPA + TBP) en milieu neutre

[Zn (II) ] =10 <sup>-2</sup> M												
[TBP](M)	10 <sup>-3</sup>				10 <sup>-2</sup>				2.10 <sup>-2</sup>			
R <sub>1</sub> (%)	1				2.97				3.96			
[D2EHPA] (M)	10 <sup>-3</sup>	5.10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-2</sup>	2.10 <sup>-2</sup>	10 <sup>-3</sup>	5.10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-2</sup>	2.10 <sup>-2</sup>	10 <sup>-3</sup>	5.10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-2</sup>	2.10 <sup>-2</sup>
R <sub>2</sub> (%)	9.90	40.59	50.49	67.33	9.90	40.59	50.49	67.33	9.90	40.59	50.49	67.33
R <sub>1+2</sub> (%)	14.00	45.54	54.46	70.30	15.84	47.52	55.46	72.28	16.83	48.51	56.44	73.27
ΔR (%)	3.10	3.95	2.97	1.97	2.97	3.96	2.00	1.98	2.97	3.96	1.99	1.98

Selon le tableau 6 on observe que le TBP a un effet synergique important avec le D2EHPA dans l'extraction du zinc pour toutes les concentrations à étudier.

F.II.2 Milieu acide

Les courbes des figures (58) et (60) montrent que l'addition du TBP au D2EHPA passent par un point d'inflexion contrairement au D2EHPA seul qui n'en présente pas. Ceci montre que l'addition du TBP produit au moins deux complexes stables en phase organique.

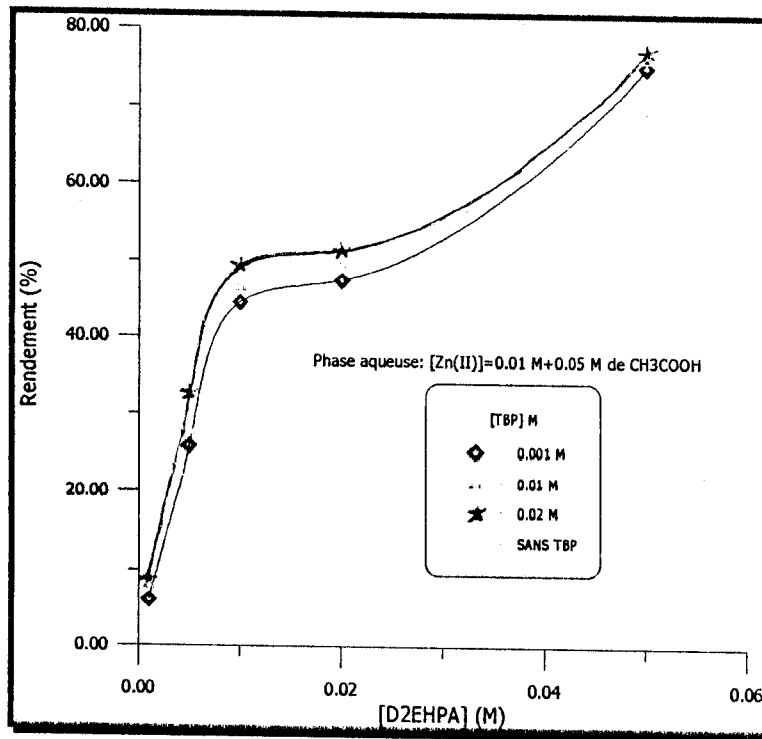


Figure (58) : Evolution du rendement d'extraction du Zn (II) par le mélange en fonction de la concentration en D2EHPA

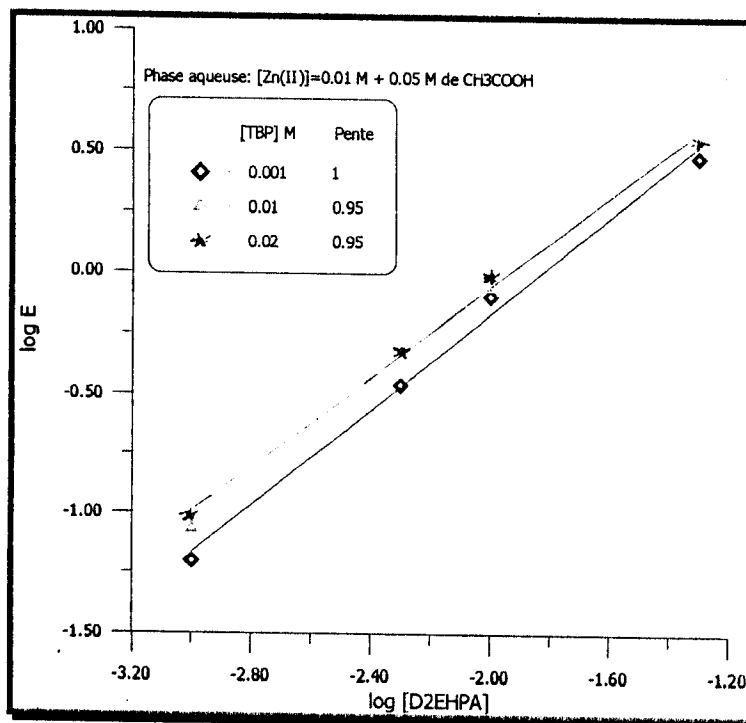


Figure (59) : Evolution des coefficients de distribution d'extraction du Zn (II) par le mélange en fonction de la concentration en D2EHPA

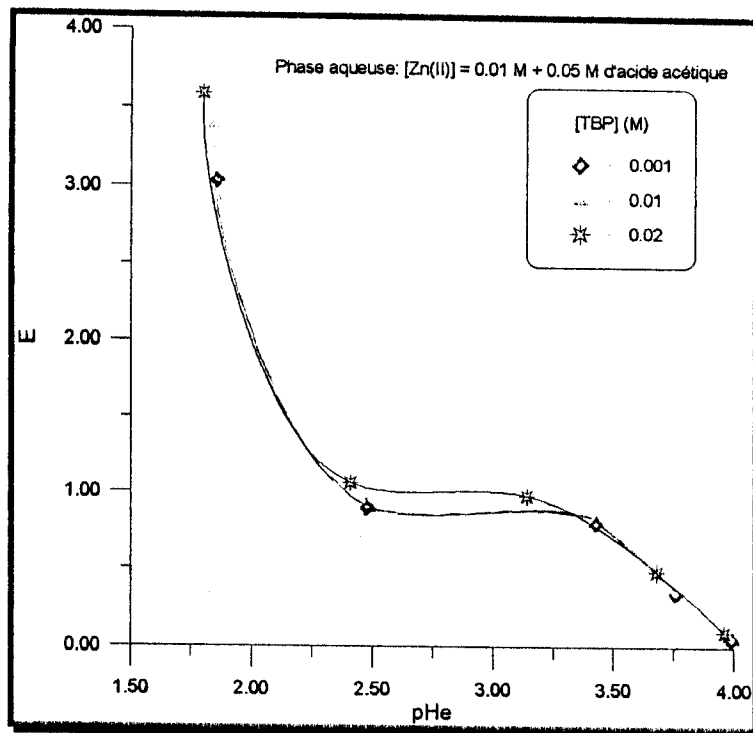


Figure (60) : Evolution du coefficient de distribution en fonction du pH d'équilibre de la phase aqueuse

Tableau 7: Récapitulatif des résultats du rendement d'extraction du zinc (II) par le mélange ( D2EHPA + TBP) en milieu acide

[Zn (II) ] =10 <sup>-2</sup> M												
[TBP](M)	10 <sup>-3</sup>				10 <sup>-2</sup>				2.10 <sup>-2</sup>			
R <sub>1</sub> (%)	1				1.98				2.98			
[D2EHPA] (M)	10 <sup>-3</sup>	5.10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-2</sup>	2.10 <sup>-2</sup>	10 <sup>-3</sup>	5.10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-2</sup>	2.10 <sup>-2</sup>	10 <sup>-3</sup>	5.10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-2</sup>	2.10 <sup>-2</sup>
R <sub>2</sub> (%)	2.97	21.78	37.52	48.51	2.97	21.78	37.52	48.51	2.97	21.78	37.52	48.51
R <sub>1+2</sub> (%)	5.94	25.74	44.55	47.52	7.92	27.72	46.53	49.50	8.91	32.67	49.5	51.49
ΔR (%)	1.97	2.96	5.93	-1.99	2.97	3.96	6.93	-0.99	2.96	7.91	8.90	0

Un effet de synergie est obtenu pour toutes les concentrations en D2EHPA inférieures à 2. 10<sup>-2</sup> M, cette concentration correspond au vu des courbes de la figure (58) au point d'inflexion, donc au changement de nature du complexe.

F.II.3 Milieu d'acétate de sodium

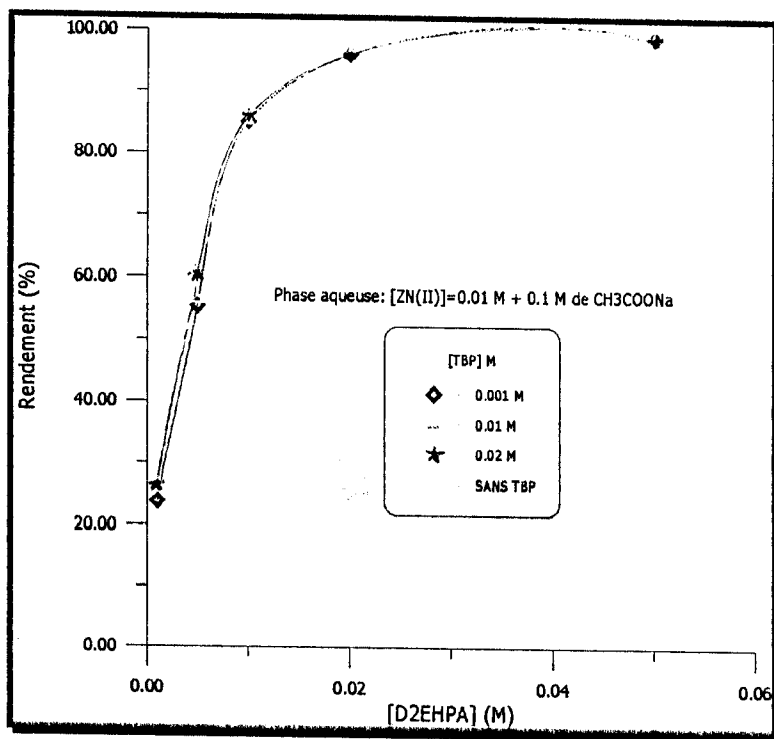


Figure (61) : Evolution du rendement d'extraction du Zn(II) par le mélange en fonction de la concentration en D2EHPA.

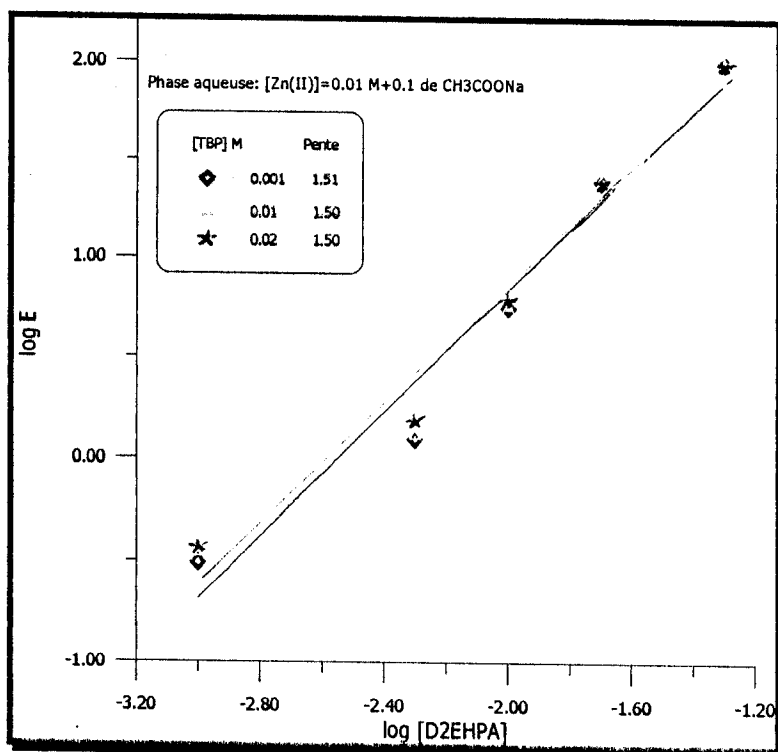


Figure (62) : Evolution des coefficients de distribution d'extraction du Zn (II) par le mélange en fonction de la concentration en D2EHPA

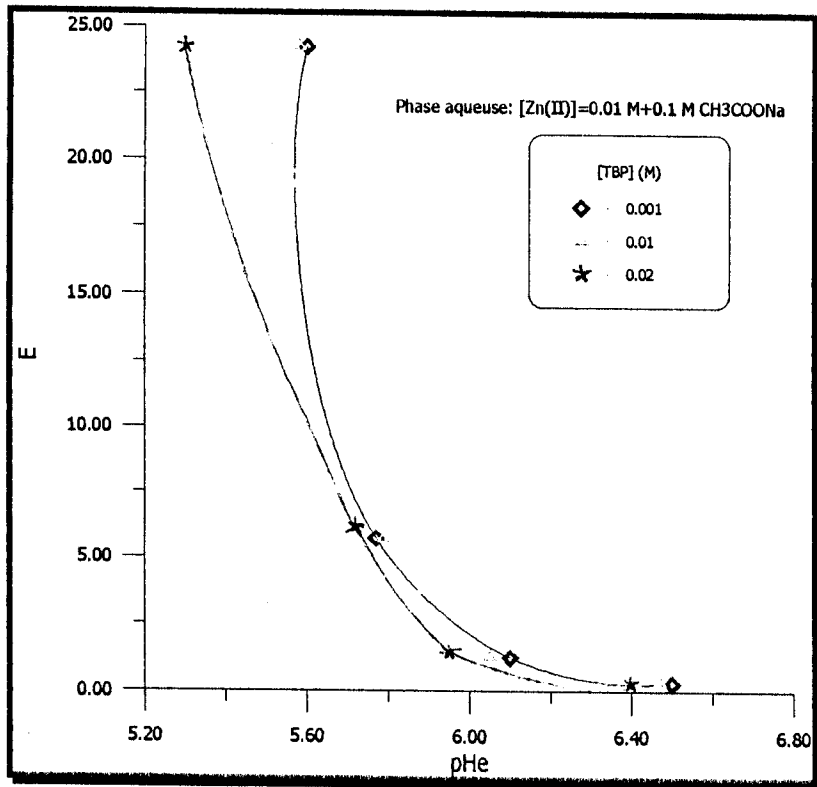


Figure (63) : Evolution du coefficient de distribution en fonction du pH d'équilibre de la phase aqueuse.

Tableau 8: Récapitulatif des résultats du rendement d'extraction du zinc (II) par le mélange ( D2EHPA + TBP) en milieu acétate

[Zn (II)] = 10 <sup>-2</sup> M												
[TBP](M)	10 <sup>-3</sup>				10 <sup>-2</sup>				2.10 <sup>-2</sup>			
R <sub>1</sub> (%)	1.96				4.90				5.88			
[D2EHPA] (M)	10 <sup>-3</sup>	5.10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-2</sup>	2.10 <sup>-2</sup>	10 <sup>-3</sup>	5.10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-2</sup>	2.10 <sup>-2</sup>	10 <sup>-3</sup>	5.10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-2</sup>	2.10 <sup>-2</sup>
R <sub>2</sub> (%)	14.85	52.48	84.16	95.05	14.85	52.48	84.16	95.05	14.85	52.48	84.16	95.05
R <sub>1+2</sub> (%)	23.76	55.46	85.15	96.04	25.74	56.44	85.15	96.04	26.73	60.40	86.14	96.04
ΔR (%)	6.95	1.02	-0.97	-0.97	5.99	-0.94	-3.91	-3.91	6	2.04	-3.90	-4.89

L'effet de synergie est obtenu pour les concentrations en D2EHPA de 10<sup>-3</sup> M et 5.10<sup>-3</sup>M, sauf pour le cas où les concentrations sont prises égales à [D2EHPA]=5.10<sup>-3</sup> M et [TBP]=10<sup>-2</sup> M.



F.III. ETUDE COMPARATIVE ENTRE LES DEUX COUPLES D' EXTRACTANTS

Tableau 9 : Récapitulatif des résultats du rendement d'extraction du zinc (II) dans les différents milieux par les deux couples d'extractants

[Zn (II) ] =10 <sup>-2</sup> M												
[PhDBP](M) ou [TBP] (M)	10 <sup>-3</sup>				10 <sup>-2</sup>				2.10 <sup>-2</sup>			
[D2EHPA] (M)	10 <sup>-3</sup>	5.10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-2</sup>	2.10 <sup>-2</sup>	10 <sup>-3</sup>	5.10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-2</sup>	2.10 <sup>-2</sup>	10 <sup>-3</sup>	5.10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-2</sup>	2.10 <sup>-2</sup>
Milieu neutre ( pH <sub>i</sub> = 5.95 )												
ΔR <sub>1</sub> (%)	0	-2.97	0.01	-6.93	-0.99	-8.91	-7.92	-4.95	-1.00	-1.99	-5.94	-4.96
ΔR <sub>2</sub> (%)	3.10	3.95	2.97	1.97	2.97	3.96	2.00	1.98	2.97	3.96	1.99	1.98
Milieu acide ( pH <sub>i</sub> = 4.05 )												
ΔR <sub>1</sub> (%)	0.99	-0.99	-0.10	-5.94	0	3.96	0	-6.93	-10.89	-1.98	-11.88	-18.80
ΔR <sub>2</sub> (%)	1.97	2.96	5.93	-1.99	2.97	3.96	6.93	-0.99	2.96	7.91	8.90	0
Milieu acétate ( pH <sub>i</sub> = 8.00 )												
ΔR <sub>1</sub> (%)	0.02	11.93	-6.91	-1.96	8.94	14.88	-1.95	-1.98	13.93	15.91	1.06	-3.89
ΔR <sub>2</sub> (%)	6.95	1.02	-0.97	-0.97	5.99	-0.94	-3.91	-3.91	6	2.04	-3.90	-4.89

où, ΔR<sub>1</sub> : « D2EHPA – PhDBP » et ΔR<sub>2</sub> : « D2EHPA – TBP »

En milieu neutre de la phase aqueuse, en comparant les effets du PhDBP et du TBP sur le D2EHPA, on a obtenu un effet synergique total pour le couple « D2EHPA – TBP » tandis que pour le couple « D2EHPA – PhDBP » on observe un effet antagoniste. Toutefois, les rendements d'extraction par le couple « D2EHPA – TBP » reste inférieur par rapport à ceux obtenus par le couple « D2EHPA – PhDBP ».

En milieu acide deux effets synergiques communs sont obtenus pour [D2EHPA]=[TBP]=[PhDBP] = 10<sup>-3</sup> M et [TBP]=[PhDBP] = 10<sup>-2</sup> M, [D2EHPA] = 5. 10<sup>-3</sup> M. L'effet synergique reste plus important pour le couple « D2EHPA – TBP » par rapport au couple « D2EHPA – PhDBP ».

En milieu acétate par contre l'effet synergique est plus important avec le couple d'extractants « D2EHPA – PhDBP » que le couple « D2EHPA – TBP ».

On remarque que l'effet du pH du milieu aqueux est déterminant sur l'augmentation du rendement et sur l'effet synergique. Plus le milieu aqueux est moins acide et plus le rendement ainsi que l'effet synergique sont meilleurs.

Les meilleures conditions d'extractions obtenues au cours de notre étude sont :

$$[Zn (II) ]_i = 10^{-2} M, [D2EHPA] = 5.10^{-3} \text{ et } [PhDBP] = 2.10^{-2} M.$$





CONCLUSION  
GENERALE

## CONCLUSION GENERALE

Au terme de notre étude, les diverses observations tout au long des expériences effectuées nous ont permis de mettre en valeur les principales conclusions qui sont les suivantes :

Concernant la synthèse et la caractérisation du PhDBP, on retient que le phényl dibutyl phosphate « PhDBP » procède par substitution nucléophile entre le dichlorophényl phosphate et le 1- butanol en présence de pyridine pour fixer HCl qui se dégage. Les principales caractérisations attribuent un pic à 18.38 ppm (RMN  $^{31}\text{P}$ ) qui est celui du phosphore de notre ester, par FTIR la présence des bandes caractéristiques: P-O-C ( $1028\text{ cm}^{-1}$ ), P-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> ( $1150\text{ cm}^{-1}$ ) et P=O ( $1250\text{ cm}^{-1}$ ) ; et par UV- Visible l'existence de deux pics l'un à 222 nm (forte absorbance) attribué à la transition électronique  $\Pi \rightarrow \Pi^*$  du noyau benzénique et l'autre à 210 nm (faible absorbance) attribué à la transition électronique  $\Pi \rightarrow \Pi^*$  de P=O.

En ce qui concerne l' extraction liquide - liquide de Zn (II), une étude systématique a été menée sur le TBP, le PhDBP, le D2EHPA ainsi que sur les mélanges « TBP+ D2EHPA » et « PhDBP+ D2EHPA ». L'étude cinétique nous a permis de déterminer les temps d'équilibre pour le TBP qui est de 40 minutes, le PhDBP ainsi que le D2EHPA et les mélanges qui est de 30 minutes; avec un rapport

Vaq/ Vorg pris égal à un.

Le PhDBP extrait mieux que le TBP, cela s'explique par les valeurs de la tension de surface et de la polarisabilité du PhDBP qui sont supérieures à celles du TBP.

Pour que l'extraction de Zn (II) soit maximale, il faut que la concentration initiale en zinc ne dépasse pas  $5.10^{-3}\text{ M}$  avec le PhDBP à  $5.10^{-2}\text{ M}$  et  $10^{-2}\text{ M}$  pour le TBP à  $5.10^{-2}\text{ M}$ .

Les mécanismes d'extraction du zinc (II) en milieu neutre par le PhDBP puis par le TBP donnent les mêmes types de complexes :  $(\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2)_2 \cdot \text{PhDBP} \cdot 2\text{ H}_2\text{O}$  et  $(\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2)_2 \cdot \text{TBP} \cdot 2\text{ H}_2\text{O}$ .

L'addition d'acide acétique à la phase aqueuse aux faibles concentrations ( $< 0.05\text{M}$ ) favorise le rendement d'extraction du zinc (II) par rapport au milieu neutre. Les droites de  $\log E$  en fonction de  $\log [\text{CH}_3\text{COOH}]$  confirment que l'acide acétique à des concentrations élevées entre en compétition avec l'acétate de zinc extrait par le PhDBP.

L'ajout d'ion commun favorise l'augmentation du rendement, qui est dû à l'augmentation de la force ionique de la solution aqueuse. Avec le TBP, l'acétate de sodium à la concentration supérieure à  $0.24\text{ M}$  entre en compétition avec l'acétate de zinc.



L'extraction du zinc (II) par le D2EHPA à 0.05 M en milieu neutre montre que le rendement d'extraction augmente avec l'augmentation de Q. Le rendement maximum est atteint ( 80%) à des concentrations en zinc inférieures à  $5.10^{-3}$  M. Le complexe formé dans la phase organique lors de l'extraction est de formule  $(ZnCH_3COO)R.HR$ .

L'ajout de  $CH_3COOH$  influe d'une manière importante sur le rendement d'extraction qui diminue avec l'augmentation de la concentration en acide acétique.

Pour  $[CH_3COOH] = 0.1$  et  $0.5$  M, les complexes formés sont respectivement  $Zn(CH_3COO)R.HR$  et  $ZnR_2.2HR$

L'augmentation de la force ionique par addition de  $CH_3COONa$  à la solution aqueuse favorise de manière importante l'extraction du zinc ( $R = 98\%$ ). Pour  $[CH_3COONa] = 0.05, 0.1$  et  $0.2$  M, le complexe formé est sous la forme  $ZnR_2.HR$ .

L'étude de l'extraction du zinc (II) par les deux couples « D2EHPA-PhDBP » et « D2EHPA-TBP » nous ont permis de retenir:

- ◆ L'extractant solvant (PhDBP ou TBP) réagit avec le D2EHPA dans le cas où on obtient un effet synergique avec formation des liaisons intermoléculaires de type  $RH...O=P$ .
- ◆ En milieu neutre, l'effet synergique est obtenu pour le couple « D2EHPA-TBP » par contre pour le couple « D2EHPA-PhDBP », c'est l'effet antagoniste qui prédomine.
- ◆ En milieu acide, deux effets synergiques communs sont obtenus pour  $[D2EHPA]=[TBP]=[PhDBP] = 10^{-3}$  M et  $[TBP] = [PhDBP] = 10^{-2}$  M,  $[D2EHPA] = 5.10^{-3}$  M. L'effet synergique reste plus important pour le couple « D2EHPA – TBP » par rapport au couple «D2EHPA– PhDBP». Lors de cette extraction, l'évolution du rendement en fonction de la concentration en extractant ou le coefficient de distribution en fonction de pH d'équilibre, montre la formation de plus d'un complexe.
- ◆ En milieu acétate, l'effet synergique est plus important avec le couple d'extractants « D2EHPA – PhDBP » qu'avec le couple « D2EHPA – TBP ».
- ◆ Le pH a un effet déterminant sur l'augmentation du rendement et sur l'effet synergique. Plus le milieu aqueux est moins acide et plus le rendement ainsi que l'effet synergique sont meilleurs.
- ◆ Au cours de cette étude, Les meilleures conditions d'extractions obtenues sont :

$$[Zn(II)]_i = 10^{-2} \text{ M}, [D2EHPA] = 5.10^{-3} \text{ et } [PhDBP] = 2.10^{-2} \text{ M.}$$

# BIBLIOGRAPHIE

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] G. Mahozier, M. Hamon, D. Ferrier et P. Progwon, "Chimie analytique et méthode de séparation", 3<sup>ème</sup> édition, Masson, 19, (1999).
- [2] F. Hahaschi ; Extractive Métallurgy, 2, Gordon and Breach, New York, (1970).
- [3] F. Mathey, Actualité chimique (E.C); 7, 19-25, (1996)
- [4] Principles and Practices of solvent Extraction, Eds :J. Rydberg, C. Musikas et G. R. Choppin ; Dekker (N. Y), (1992).
- [5] A. Hamdi, Thèse de Magister "Milieu Phosphorique et Extraction de l'Uranium", Université Houari Boumediene, Alger, (1985).
- [6] Taube M., J. Inorg. Nucl. Chem., 12, 174,(1959).
- [7] J. Starryand E. Hlardky, Anal. Chem. Acta, 28, 227, (1963).
- [8] J. P. Simonin "Cinétique de passage de soluté à une interface liquide-liquide", « lettre des sciences chimiques N° 64 », (1998).
- [9] J. P. Simon, "Solvent. Extr. Ion Exch., 13, 941, (1995),
- [10] G. M. Ritcey and A. W. Ashbook, "Solvent Extraction Principles and Applications to Process Metallurgy", Part I ; (1984).
- [11] Claude Poitrenand "Technique de l'ingénieur" Extraction liquide-liquide, P. 1425-1-1426-13, 10. (1987).
- [12] G. M. Ritcey and A. W. Ashbook, "Solvent Extraction Principles and Applications to Process Metallurgy", Part I; 19-97, (1984).
- [13] Y. Marcus et A. S. Kertes, "Ion Exchange and Solvent Extraction of Metals Complexes ", Willy Inter Science, New York (1969).
- [14] M. Taube et Siekiers Kis, Nucléonica 6, 489, (1961).
- [15] CA. Blake, R. Baesj., C.F. Colman, PROC. Second. Intern. Conf. Peacefuluses, Atomic energy 28, 289-298 (1958).
- [16] P. Pascal, G. Dupont, F. Rjacques, E. Bogнар, "Technique de l'ingénieur", J 2550-2 (1965).
- [17] T. V. Healy, G. melin, Handboch, Band 21 Teil D2. N° 21, Springer Verlag Berlin, P. 360 (1975).
- [18] Y. Marcus, "Solvent Extraction Revieus", Vol. 1, Dekker, New York, (1971).
- [19] N. Reynier, J. F. Dozol, M. Saadioui, Z. Asfari and J. Vicens, Tetrahedron Letl. , 39, 646, (1998).
- [20] A. Azzouz, M. A. Didi, "Physico Chimie des Agents Complexants Organophosphorés" Ed. Gama-IASI- Roumanie, (1998).
- [21] G. M. Ritcey, et A. W. A shbrook, "Solvent Extraction", édition Elsevier, Amsterdam, Volum I, 92-156, (1984).
- [22] K. L. Cheng, K. Ueno et T. Imamura, Handbook of Organic Analytical Reagents, Crc Press, Inc, Bakaraton, Florida, U. S. A., 435-438, (1982).
- [23] G. M. Ritcey, et A. W. A shbrook, Solvent Extraction, vol. 2, Ed. Elsevier Scientific publishing company, Amesterdam, Netherlands, 167, (1979).
- [24] S. Acharya et A. Nagak, Hydrometallurgy, 19, 309-320, (1988).
- [25] H. Shaoping, W. U. Keming et L. Zhangji, He. Huaxue Yu Fangshe Huaxue, 10 (2), 847, (1988)
- [26] S. N. Bahatta Charyya et B. Ganguly, journal of Colloïde and Interface Science, 118 (1), 1519, (1987).
- [27] D. F. Peppard, J. R. Ferraro and G. W. Mason, J. InorG. Nucl. Chem., 7, 231-244, (1958).
- [28] A. Faure, "Structure et Dynamique des Phases Organisées de Di (2-éthylhexyl) phosphate de Sodium", Thèse Doctorat es Sciences, Université de Nancy I, France, (1987).
- [29] A. I. Mikhailichenko and N. G. Volchenkova, Russian journal of Inorganic Chemistry, 14 (12), 1776-1780, (1969).
- [30] Brevet Japonais, 2530249, (C 07 F 9 / 09), (1983).

- [31] G. M. Kosolapoff et L. Maier, *Organic Phosphorus Compounds*, Vol.6, Wiley Interscience, New York, 222, (1973).
- [32] R. S. Cooper et A. Durfer, *Journal of the American Oil Chemist's Society*, 41, 337-40, (1964).
- [33] Brevet Japonais, (Cl. C07 F9 / 11), (1984), C.A. 72950 m, 101, (1984).
- [34] Y. J. Perka et S. Ropuszynski, *Tensid Deterg.* 15 (6), 295-8, (1978).
- [35] J. Michal et K. EWA, *Chem. Inz. Chem.*, 15, 165-9, (1980), C. A. 132226 Z, 95, (1981).
- [36] R. A. Bauman, *Synthesis*, 870-72, (1974).
- [37] K. Massaya, S. Junji, S. Makoto et N. Sanji, N. K. Gakkaishi, 52 (3), 303-9, (1988).
- [38] A. Rajab, D. Pareau, J. P. Moulin et A. Chesne, *Bulletin de la société chimique de France* N°1, (1987).
- [39] T. Sato, J. Horie and T. Nakamura ; *Proc. Symp. Solv. Extr. Japan*, P. 131-136, Japanese, Society of Solvent Extraction, Soita, Japan (1987).
- [40] M. J. Zapatero, M. P. Elizalde and J. M. Castresana, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 10 (1), 19-34, (1992).
- [41] M. Aolazobal, M. J. Zapatero, M. P. Elizalde, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 10 (1), 19-34 (1992).
- [42] Xun Fu et J. A. Golding, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 5 (2), 205-226 (1987).
- [43] R. S. Juang and Y. T. Chang, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 32, 207-213, (1993).
- [44] Son-Ki Ihm, *Analytical Science*, 10, April (1994).
- [45] T. Hirai, T. Hashimoto, I. Tsuboi and I. Komasaawa, *J. Chem. Eng. Japan*, 28, 85-90 (1995).
- [46] Y. Nagaosa et al. , *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 14 (5), 849-870 (1996).
- [47] J. Sarrazin et al, Elsevier, *Journal of Membrane Science* 137, 211-218, (1997).
- [48] A. Hino, T. Hirai, S. Nishihama and I. Komasaawa, *J. Chem. Eng. Japan*, 30, 1040-1046 (1997).
- [49] Miki Mashimo et al, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 30 no 4, 706-711 (1997).
- [50] S. Nishihama, T. Hirai and I. Komasaawa, *J. Chem. Eng. Japan*, 31, 818-827 (1998).
- [51] S. Nishihama, T. Hirai and I. Komasaawa, *Ind. Eng. Chem. Res.* , 38 (12), 4850-4856 (1999).
- [52] S. Nishihama, T. Hirai and I. Komasaawa, *Ind. Eng. Chem. Res.* , 38 (3), 1032-1039 (1999).
- [53] D. V. Koladkar and P. M. Dhadke, *Chem. Anal. (Warsaw)*, 47, 275 (2002)
- [54] M. Attou, Thèse de Magister "Contribution à l'étude systématique de la synthèse, la dégradabilité et la caractérisation du TBP", Alger, (1986).
- [55] J. Wiley et Sons "Handbook of Solvents", publications, New York, 631, (1983).
- [56] A. Azzouz, M. Attou, L. Seridi, A. Berrak. *Le phosphate de Tri-butyle et la technologie nucléaire*.ed.OPU, Alger, 19-23, (1984).
- [57] C. Lorrain, *Extraction liquide-liquide, Techniques de l'ingénieur J33*, 2755, (1983)
- [58] K. Alcock, S. S. Grimley, et al. , *Trans Faraday. Soc.* , 52, 39, (1956).
- [59] W. Wallace, W. Schulz et James D. Navratil, "Science and Technologie of TBP", CRC-Press, Vol (1), CRC Press Inc, Bokaraton (Florida, USA), (1984).
- [60] J. A. Riddick et W. B. Bunger, "Technique of chemistry", Vol II. "Organic Solvents". 3<sup>ème</sup> édition, Wiley- Interscience. New York, (1970).
- [61] L.Dommange et J.Flahaud, *chimie générale et minérale*, tome 2, Ed.Sce. P.494
- [62] C. Lion and al. *Soc. Chim. Belges*, 104, 515, (1995).
- [63] R.B.Heslop et Robinson, *Chimie inorganique* Ed.Sce.P.156
- [64] M. Pluhator, A. Thomson, R. Fedorak "Clinical aspects of trace elements", *Can J Gastroenterol*, 10 (2), 97-103 (1996).
- [65] *Vade. Mecum du technicien*, Raymond Pannetier (zinc).
- [66] Marvin M. Crutchfield, Claude H. Dungan, John H. Letcher, Victor Mark, John R. Van wazer, "P<sup>31</sup> Nuclear Magnetic Resonance", *Topics in Phosphorus Chemistry*, 5, (1967).
- [67] *Tableaux RMN <sup>13</sup>C- déplacement chimique*, Centre d'étude Nucléaires de Saclay, Service des Molécules Marquées (France).

- [68] R. M. Silvestein, G. C. Basler, T. C. Morill, Identification spectrométrique des composés organiques, 162-164 (1998).
- [69] J. L. Cortina, N. Milalles A. M. Sastre, M. Aguilar, Reactive et Functional Polymers **32**, 221-229, (1997).
- [70] Rajeev K. et al., "Extraction and separation studies of zinc(II) with D2EHPA and PC-88A from perchlorata media", J. Serb. Chem. Soc. **67** (1) 41-51, (2002).
- [71] Y. Marcus, in: J. A. Marinsky (Ed.), Ion Exchange, a Series of Advances, 1. Marcel Dekker, New York, N. Y., (1966).
- [72] M. Krea, H. Khalaf, Hydrometallurgy, **58**, 215-225, (2000).