

Université SAAD DAHLAB de BLIDA

Faculté des sciences de l'ingénieur

Département de chimie industrielle

MEMOIRE DE MAGISTER

Spécialité : Génie Chimique

SYNTHESE, CARACTERISATION ET TEST DES ACIDES

DIPHOSPHONIQUES DANS L'EXTRACTION

LIQUIDE-LIQUIDE DU FER ET DE L'URANIUM PAR LA METHODE

CLASSIQUE ET PAR MICRO-ONDES

Présenté par

HAMAD Taous

Devant le jury composé de

D.E.HADJBOUSSAD	Professeur	Université Saad Dahlab de Blida	Président
M.W. NACEUR	Professeur	Université Saad Dahlab de Blida	Examinater
A. HADJ-ZIANE	Maitre de conférences (A)	Université Saad Dahlab de Blida	Examinater
C. SALHI	Chargé de recherche	Centre de Recherche de Draria	Examinater
M. ATTOU	Maitre de recherche	Centre de Recherche de Draria	Rapporteur

Blida, Mars 2012

RESUME

Notre travail consiste à synthétiser, identifier et caractériser trois types d'acides diphosphoniques, à savoir, l'acide 1-hydroxyhénadécylène-1,1-diphosphonique ; l'acide décyl-amino-diméthylène diphosphonique ; et l'acide hénadécyl-amino-diméthylène diphosphonique.

Puis, leur utilisation dans l'extraction du fer (III) et de l'uranium(VI) par la méthode classique et sous irradiation micros ondes.

Une étude paramétrique est effectuée pour déterminer les meilleures conditions opératoires d'extraction des deux métaux.

ABSTRACT

This work consisted to synthesize and identify and characterizing three types of diphosphonic acids: 1-hydroxyhexadécylène-1,1-diphosphonique acid ; decyl-amino-diméthylène diphosphonique acid and hexadécyl-amino-diméthylène diphosphonique acid.

These acids have been used to extract iron (III) and uranium (VI) by the classical method and by using microwave irradiations.

A parametric study is done in order to determine the optimal operating conditions for the extraction of these two metals.

المخلص

يتمركز عملنا هذا على تحضير و دراسة خصائص ثلاثة أنواع من الأحماض الثلاثية الفسفور، و هي حمض هدر كسي-1 هكزادسلين ديفوسفونيك، حمض ديسيل امينوديمثلين-1 ديفوسفونيك، و حمض هكزا ديسيل امينوديمثلين-1 ديفوسفونيك. ثم استعمالها في استخلاص معدني الحديد و اليورانيوم بطريقتين مختلفتين و هما استخلاص سائل بسائل واستخلاص تحت تأثير أشعة الميكروموجات.

قمنا بدراسة عملية الاستخلاص تحت تأثير عوامل مختلفة وذلك من اجل التوصل إلى أحسن الشروط التجريبية التي تضمن أحسن نسبة استخلاص .

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au niveau du Département d'Analyse, de Caractérisation et de Qualification (DEVM) du Centre de Recherche Nucléaire de Draria (CRND) sous la Direction de Monsieur Attou Mouloud, Maître de Recherche.

Je remercie en premier lieu Dieu Le Tout Puissant de m'avoir accordé le courage de terminer ce Mémoire.

Je tiens à exprimer ma gratitude et ma reconnaissance à Monsieur Attou Mouloud pour avoir suivi et dirigé ce travail, pour sa patience et surtout sa compréhension, A vous deux je dis « mille merci ».

Je remercie également Monsieur Ahmed Bouchritte pour avoir accepté de co-diriger ce travail.

Mes remerciements s'adressent aussi au membre du jury :

Monsieur D.J Hadjboussaad, Professeur à l'Université de Blida, pour m'avoir fait l'honneur de présider ce jury.

Monsieur M.W Naceur, Professeur à l'Université de Blida, Monsieur C.Salhi, Chargé de Recherche au CRND et Madame A. Hadj-Ziane, Maître de conférences à l'Université de Blida pour avoir bien voulu examiner ce travail.

Mes vifs remerciements à Monsieur M.A Bouhoun, qui m'a accueilli dans son laboratoire et qui m'a apporté tout son savoir faire, à Monsieur M. Titouah ainsi qu'à mon amie F. Oudjar, pour leurs aide précieuse.

Un grand merci à mes parents, à mon oncle, mon époux et toute ma famille, pour m'avoir toujours soutenu et encourager.

Enfin, je dis merci à tous mes enseignants du Département de Chimie Industrielle et à toute personne qui a contribué de près ou de loin à la réalisation de ce mémoire.

LISTE DES ILLUSTRATION GRAPHIQUES ET TABLEAUX

Figure 1.1	Principe de l'extraction liquide-liquide en hydroméallurgie	16
Figure 4.1	Réacteur multi-mode	61
Figure 4.2	Schéma simplifié d'un réacteur monomode	62
Figure 6.1	Dosage de pH-métrie de l'acide HPHPA	77
Figure 6.2	Dosage de pH-métrie de l'acide DDPPA	77
Figure 6.3	Dosage de pH-métrie de l'acide HDPPA	78
Figure 6.4	Le spectre RMN- ¹ H de l'acide HPHPA	79
Figure 6.5	Le spectre RMN- ³¹ P de l'acide HPHPA	80
Figure 6.6	Le spectre RMN- ¹³ C de HPHPA	80
Figure 6.7	Le spectre RMN- ¹ H de l'acide héxadécylamino-diméthylène diphosphonique	81
Figure 6.8	Le spectre RMN- ³¹ P de l'acide héxadécylamino-diméthylène diphosphonique	82
Figure 6.9	Le spectre IR de l'acide HPHPA	83
Figure 6.10	Le spectre IR de l'acide décylamino-diméthylène diphosphonique	84
Figure 6.11	Le spectre IR de l'acide héxadécylamino-diméthylène diphosphonique	85
Figure 6.12	Evolution du rendement d'extraction en fonction du temps d'agitation dans le cas de l'extraction par l'HPHPA.	87
Figure 6.13	Evolution du rendement d'extraction en fonction du temps d'agitation dans le cas de l'extraction par le DDPPA.	87
Figure 6.14	Evolution du rendement d'extraction en fonction du temps d'agitation dans le cas de l'extraction par le HDPPA	88
Figure 6.15	Evolution du rendement d'extraction en fonction de la concentration de l'HPHPA	89
Figure 6.16	Evolution du rendement d'extraction en fonction de la concentration de l'acide DDPPA	89
Figure 6.17	Evolution du rendement d'extraction en fonction de la concentration de l'acide HDPPA	90
Figure 6.18	Evolution du rendement d'extraction en fonction de la concentration du fer dans le cas de l'extraction par HPHPA .	92

Figure 6.19	Evolution du rendement d'extraction en fonction de la concentration du fer dans le cas de l'extraction par le DDPPA.	92
Figure 6.20	Evolution du rendement d'extraction en fonction de la concentration du fer dans le cas de l'extraction par le HDPPA	93
Figure 6.21	Evolution du rendement d'extraction en fonction de [HCl] dans le cas de l'extraction par l'HPHPA	94
Figure 6.22	Evolution du rendement d'extraction en fonction de [HCl] dans le cas de l'extraction par le DDPPA.	95
Figure 6.23	Evolution du rendement d'extraction en fonction de [HCl] dans le cas de l'extraction par le HDPPA.	95
Figure 6.24	Evolution du rendement d'extraction en fonction du temps d'agitation dans le cas de l'extraction par l'HPHPA.	96
Figure 6.25	Evolution du rendement d'extraction en fonction du temps d'agitation dans le cas de l'extraction par le DDPPA	97
Figure 6.26	Evolution du rendement d'extraction en fonction du temps d'agitation dans le cas de l'extraction par le HDPPA.	97
Figure 6.27	Evolution du rendement d'extraction en fonction de la concentration de l'extractant dans le cas de l'extraction par l'HPHPA	98
Figure 6.28	Evolution du rendement d'extraction en fonction de la concentration de l'extractant dans le cas de l'extraction par le DDPPA.	99
Figure 6.29	Evolution du rendement d'extraction en fonction de la concentration de l'extractant dans le cas de l'extraction par le HDPPA	99
Figure 6.30	Evolution du rendement d'extraction en fonction de la concentration de l'uranium dans le cas de l'extraction par l'HPHPA.	100
Figure 6.31	Evolution du rendement d'extraction en fonction de la concentration de l'uranium dans le cas de l'extraction par le DDPPA.	101
Figure 6.32	Evolution du rendement d'extraction en fonction de la concentration de l'uranium dans le cas de l'extraction par le HDPPA	101
Figure 6.33	Evolution du rendement d'extraction en fonction de [HNO ₃] dans le cas de l'extraction par l'HPHPA	102
Figure 6.34	Evolution du rendement d'extraction en fonction de [HNO ₃] dans le cas de l'extraction par le DDPPA.	103
Figure 6.35	Evolution du rendement d'extraction en fonction de [HNO ₃] dans le cas de l'extraction par le HDPPA	103

Figure 6.36	Variation de log D en fonction de log [HCl] dans le cas de l'extraction par HPHPA.	106
Figure 6.37	Variation de log D en fonction de log [HCl] dans le cas de l'extraction par DDPPA	106
Figure 6.38	Variation de log D en fonction de log [HCl] dans le cas de l'extraction par HDPPA	106
Figure 6.39	Variation de log D en fonction de log[HPHPA] .	107
Figure 6.40	Variation de log D en fonction de log[DDPPA] .	108
Figure 6.41	Variation de log D en fonction de log[HDPPA] .	108
Figure 6.42	Variation de log D en fonction de log[HNO ₃] dans le cas de l'extraction par HPHPA	109
Figure 6.43	Variation de log D en fonction de log[HNO ₃] dans le cas de l'extraction par DDPPA	109
Figure 6.44	Variation de log D en fonction de log[HNO ₃] dans le cas de l'extraction par HDPPA	109
Figure 6.45	Variation de log D en fonction de log[HPHPA] .	110
Figure 6.46	Variation de log D en fonction de log[DDPPA] .	111
Figure 6.47	Variation de log D en fonction de log[HDPPA] .	111
Figure 6. 48	Évolution du rendement d'extraction en fonction du temps d'irradiation (extraction par HPHPA).	113
Figure 6.49	Evolution du rendement d'extraction en fonction du temps d'irradiation (extraction par DDPPA).	114
Figure 6.50	Evolution du rendement d'extraction en fonction du temps d'irradiation (extraction par HDPPA).	114
Tableau 1.1	Agents solvatants (extractants neutres)	21
Tableau 1.2	Différentes étapes du processus d'extraction liquide-liquide	31
Tableau 2.1	Energies de quelques liaisons chimiques du phosphore	33
Tableau 2.2	Les phosphines et leurs dérivés	35
Tableau 2.3	Les acides phosphoreux, phosphoneux, phosphineux et leurs dérivés	36
Tableau 2.4	Quelques composés du phosphore pentavalent	37
Tableau 2.5	Agents extractants utilisés dans les procédés industriels	39
Tableau 3.1	Nomenclature des acides diphosphoniques	42
Tableau 3.2	Constantes de dissociation	44
Tableau 3.3	Bandes infrarouges caractéristiques des acides diphosphoniques	50
Tableau 6.1	bandes caractéristiques de l'acide HPHPA synthétisé	82

Tableau 6.2	Bandes caractéristiques de l'acide décyl-amino diméthylène diphosphonique élaboré	
Tableau 6.3	Bandes caractéristiques de l'acide hétéradécylamino- diméthylène diphosphonique synthétisé	85
Tableau 6.4	Résultats de l'analyse du carbone	86
Tableau 6.5	Valeur du coefficient de distribution et du rendement d'extraction en fonction du temps d'irradiation (extraction par HPHPA)	112
Tableau 6.6	Valeur du coefficient de distribution et du rendement d'extraction en fonction du temps d'irradiation (extraction par DDPPA)	113
Tableau 6.7	Valeur du coefficient de distribution et du rendement d'extraction en fonction du temps d'irradiation (extraction par HDPPA)	113
Tableau 6.8	Rendement de l'extraction par agitation et sous micro ondes	115

TABLES DES MATIERES

Résumé

Abstract

Nomenclature

INTRODUCTION

CHAPITRE 1 : GENERALITE SUR L'EXTRACTION - LIQUIDE

1.1	Introduction	15
1.2	Principe	15
1.3	Extraction liquide-liquide en hydrométallurgie	17
1.4	Définition	18
1.5	Différents types d'extraction	19
1.5.1	Extraction par solvatation	19
1.5.2	Extraction par échange de cations	21
1.5.3	Extraction par échange d'anions : extractants basiques	23
1.6	Augmentation de la vitesse d'extraction par incorporation d'un additif	24
1.7	Grandeurs utilisées pour l'extraction liquide-liquide	25
1.7.1	Loi de distribution	25
1.7.2	Coefficient de distribution	26
1.7.3	Efficacité de l'extraction	27
1.7.4	partage de l'extractant et de l'ion métallique	27
1.7.5	Facteur de séparation	29
1.8	Phénomène de synergisme et d'antagonisme	29
1.9	Détermination pratique de l'espèce extraite	30
1.10	Cinétique d'extraction liquide-liquide	31

CHAPITRE 2 : LES COMPOSES ORGANOPHOSPHORES

2.1.	Généralités sur le phosphore	32
2.2.	Les grandes familles des composés organophosphorés	34
2.2.1.	Les composés organiques du phosphore trivalent	34
2.2.2.	Les composés organiques du phosphore pentavalent	37
2.3.	Les grandes familles d'agents extractants organophosphorés	38
2.4.	Les extractants organophosphorés dans l'extraction des métaux	38
2.5.	Les agents extractants organophosphorés dans l'industrie	39

CHAPITRE 3 : LES ACIDES DIPHOSPHONIQUES

3.1	Introduction et application	41
3.2	Nomenclature	42
3.3	Propriétés physico-chimiques	43
3.3.1	Structure des acides diphosphoniques	43
3.3.2	L'acidité des acides diphosphoniques	44
3.3.3	Complexation des métaux	45
3.3.4	Stabilité des acides diphosphoniques	48
3.3.5	Réactions d'alkylation et de chloration des acides diphosphoniques	48
3.4	Propriétés spectrales	48
3.4.1	Spectrométrie RMN du ^{31}P	48
3.4.2	Spectrométrie RMN du ^1H	49
3.4.3	Spectrophotométrie infrarouge	49
3.5	Méthodes de synthèses	51
3.5.1	Synthèse des acides hydroxyalkylènediphosphoniques	51
3.5.2	Synthèse d'acides alkylaminodiméthylènediphosphoniques	55

CHAPITRE 4 : MICRO-ONDES

4.1	Historique	58
4.2	Principe	58
4.3	Application des micro-ondes	59
4.4	Propriétés des micro-ondes	59
4.5	Effet des micro-ondes sur la matière	60
4.6	Les réacteurs micro-ondes	61

CHAPITRE 5 : MATERIAUX ET ESSAIS

5.1 Synthèse des acides diphosphoniques	63
5.1.1 Synthèse de l'acide 1-hydroxyhexadécylène-1,1-diphosphonique	63
5.1.2 Synthèse de l'acide décylamino-diméthylène diphosphonique	64
5.1.3 Synthèse de l'acide hexadécylamino-diméthylène diphosphonique	65
5.2 Caractérisation et identification des acides synthétisés	67
5.2.1 Dosage pH-métrique	67
5.2.2 Analyse spectroscopique	67
5.3 Application des acides synthétisés dans l'extraction liquide-liquide	68
5.3.1 Extraction des métaux par l'acide HPHPA	68
5.3.2 Extraction par l'acide décylamine-diméthylène diphosphonique	71
5.3.3 Extraction par l'acide Héxadécylamine-diméthylène diphosphonique	73

CHAPITRE 6 : ANALYSE ET INTERPRETATION DES RESULTATS

6.1 Synthèse des acides diphosphoniques	75
6.1.1 Synthèse de l'acide 1-hydroxyhexadécylène -1, 1-diphosphonique	75
6.1.2 Synthèse des acides alkylamino-diméthylène diphosphoniques	76
6.2 Caractérisation et identification des acides synthétisés	77
6.2.1 Dosage pH-métrique	77
6.2.2 Analyse spectroscopique	79
6.2.2.1 Analyse par spectroscopie de résonance magnétique nucléaire	79
6.2.2.2 Spectroscopie infrarouge	82
6.2.3 Analyse du carbone	85
6.3 Application des acides synthétisés dans l'extraction liquide-liquide	86
6.3.1 Extraction du fer (III) par les acides HPHPA, DDPPA et HDPPA	86
6.3.2 Extraction de l'uranium par les acides HPHPA, DDPPA et HDPPA	96
6.3.3 Formule des complexes extraits	104
6.3.3.1 Extraction du fer(III)	105
6.3.3.2 Extraction de l'uranium (6)	108
6.4 Extraction du fer (III) par la méthode des micro-ondes	111

6.4.1 Extraction du fer (III) par les acides HPHPA, DDPPA et HDPPA	112
Conclusion	116
Bibliographie	
Annexes	

NOMENCLATURE

HL	Extractant acide	
μ_{aq}^0	Potentiel chimique standard en phase aqueuse.	
μ^0	Potentiel chimique standard en phase organique.	
a_{aq}	Activité thermodynamique du métal en phase aqueuse.	
\bar{a}	Activité thermodynamique du métal en phase organique	
R	Constante des gaz parfait	(1atm/molK)
T	Temperature	(K)
V	Volume de la phase aqueuse	(ml)
\bar{V}	Volume de la phase organique	(ml)
DDPP	Acide décylamino-diméthylène diphosphonique	
HDPPA	Acide hexadécylamino-diméthylène diphosphonique	
RMN- ¹ H	Résonance magnétique nucléaire du proton	
RMN- ³¹ P	Résonance magnétique nucléaire du phosphore 31	
RMN- ¹³ C	Résonance magnétique nucléaire du carbone 13	
M _a	Masse molaire de l'acide synthétisé	[g/mole]
P	Pureté	[%]
N	Normalité de NaOH	[N]
E	Equivalent-gramme de NaOH	[eq.g/mole]
\bar{C}_i	Concentration massique du soluté i dans la phase organique	[g/l]
C _i	Concentration massique du soluté i dans la phase aqueuse	[g/l]
D	Coefficient de distribution.	
R	Rendement d'extraction, ou efficacité de l'extraction,	[%]

INTRODUCTION

De nombreuses industries de transformation physico-chimique de la matière, telles que les industries agroalimentaires, papetières et nucléaires sont génératrices de quantités importantes d'effluents aqueux contenant diverses espèces chimiques (substances organiques, métaux lourds...etc.)[1-4] qu'il est nécessaire de traiter avant le rejet afin de limiter leurs effets polluants pour l'environnement.

C'est pourquoi on a souvent recours aux différentes méthodes d'extraction telle que l'extraction liquide-liquide, pour la séparation, la purification et la concentration de ces métaux [5,6,7]

L'extraction liquide-liquide ou par solvant permet des applications industrielles importantes, telles que la purification des solutions concentrées, la séparation, la récupération et la concentration d'éléments métalliques. Elle est d'une grande importance aussi bien pour la valorisation des éléments extraits que pour la protection de l'environnement. L'industrie nucléaire fait un usage très efficace de l'extraction liquide-liquide dans le traitement des minerais d'uranium, dans la purification de l'uranium et dans la séparation uranium-plutonium-produits de fission au moment du traitement des combustibles irradiés [8].

La maîtrise de l'extraction est un domaine lié au développement des différents agents extractants. Parmi ces substances les composés organophosphorés à longues chaînes hydrocarbonées tels que les acides diphosphoniques, sont d'excellents agents complexants des ions métalliques [9,10,11].

C'est dans ce cadre que se situent les principaux objectifs de ce mémoire, où nous nous proposons de synthétiser, de caractériser et de tester quelque acides diphosphoniques pour l'extraction liquide-liquide du fer(III) et de l'uranium(VI) par la méthode classique et sous irradiations micro-ondes.

Le travail présenté dans ce mémoire sera organisé de la manière suivante :

Dans le chapitre I, on mettra l'accent sur le principe de l'extraction liquide-liquide, de son application dans différents domaines, des différents types d'extractions et enfin on présentera les lois régissant l'extraction liquide-liquide.

Les chapitres II et III seront consacrés à la présentation des acides organophosphorés en générale et aux acides diphosphoniques en particulier ainsi qu'aux différentes méthodes de synthèses de ces derniers.

Une brève présentation de la technologie des micro-ondes fera l'objet du chapitre 4.

Le chapitre V portera sur la description des modes opératoires de synthèses des différents extractants diphosphoniques, des produits utilisés, des méthodes d'analyses et de l'application de nos extractants dans l'extraction liquide-liquide du fer(III) et de l'uranium(VI).

Le dernier chapitre sera divisé en trois parties :

La première partie concerne les essais de synthèse, de caractérisation et d'identification de trois acides diphosphoniques, à savoir : l'acide 1-hydroxyhexadécylène-1,1diphosphonique (HPHPA), l'acide décylamino-diméthylène diphosphonique et l'acide hexadécylamino-diméthylène diphosphonique.

La seconde partie a pour but de tester le pouvoir d'extraction des acides diphosphoniques synthétisés, et cela dans différentes conditions opératoires, afin d'optimiser le procédé d'extraction du fer(III) et de l'uranium(VI).

La dernière partie est consacrée au test des acides diphosphoniques dans l'extraction sous irradiations micro-ondes.

Enfin, nous terminerons ce travail par une conclusion générale où seront présentés les différents résultats de notre étude.

CHAPITRE 1

GENERALITE SUR L'EXTRACTION LIQUIDE LIQUIDE

1.1. Introduction

L'extraction liquide-liquide est une technique physico-chimique de séparation. Dans l'industrie, l'extraction liquide-liquide concurrence les autres procédés, tel que la distillation, la cristallisation, l'adsorption...etc. Dans certains cas elle s'impose de manière indiscutable, notamment lorsque les conditions technologiques ou physico-chimiques lui sont favorables, comme c'est le cas dans le domaine nucléaire où les nombreuses séparations, souvent délicates, qu'exige le fonctionnement des réacteurs nucléaires nécessitent l'emploi de procédés d'extraction très divers [12-14].

1.2. Principe

L'extraction liquide-liquide est un procédé qui permet la séparation de deux ou plusieurs constituants d'un mélange en mettant à profit leur distribution inégale entre deux liquides pratiquement non miscibles.

Lorsqu'une solution aqueuse d'un sel métallique est agitée avec un solvant organique non miscible à l'eau, il peut se produire que ce sel ou l'un des ions qui le constituent, se redistribue entre les deux phases liquides en présence.

A mesure que s'effectue ce transfert, le potentiel chimique de l'espèce apparue en phase organique s'accroît tandis que son potentiel en phase aqueuse s'abaisse. Lorsqu'ils deviennent égaux l'équilibre est atteint et les concentrations dans les deux phases cessent de varier.

Afin de réaliser une extraction liquide-liquide, deux opérations distinctes doivent être effectuées :

- Une mise en contact intime des deux phases liquides durant un temps suffisant à l'obtention de l'équilibre ou d'un état proche de l'équilibre et pendant lequel le ou les solutés sont transférés de la phase d'alimentation vers le solvant.

A l'équilibre le rapport des concentrations du soluté dans l'extrait et le raffinat appelé coefficient de distribution donne une mesure de l'affinité relative du soluté pour les deux phases [15].

- Après contact, les deux phases se séparent par centrifugation où grâce aux forces gravitationnelles et de cohésion des solvants [16].

En général l'extraction liquide- liquide est suivie d'une étape de réextraction ou plus correctement de dés extraction, qui consiste à repasser les substances extraites à une deuxième phase aqueuse différente de la première.

La Figure (1.1) illustre le principe de l'extraction liquide-liquide appliqué en hydrométallurgie.

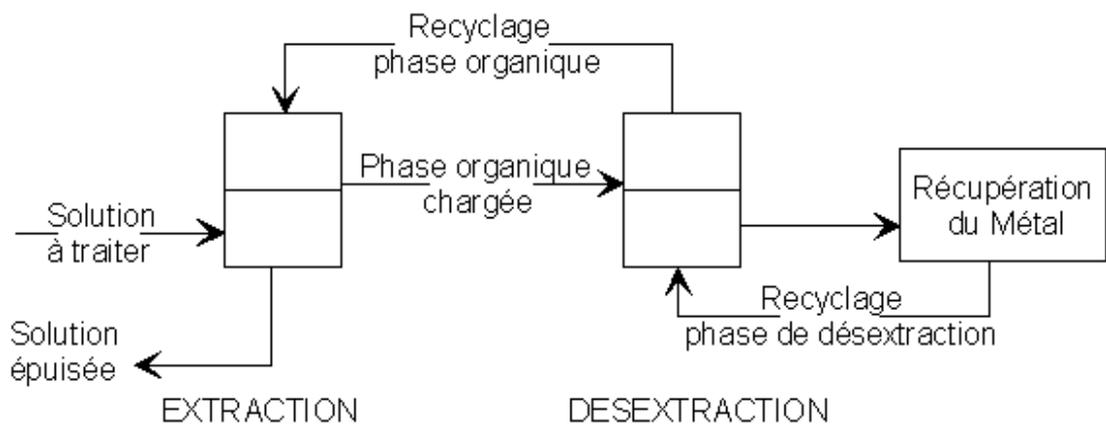


Figure 1.1. Principe de l'extraction liquide-liquide en hydrométallurgie.

Pour que l'équilibre soit réalisable entre les deux phases liquide et organique, deux conditions sont requises [17] :

- le constituant à retirer de l'alimentation doit être préférentiellement soluble dans le solvant.
- la phase aqueuse et la phase organique doivent être non miscibles dans des plages de concentrations importantes.

1.3. Extraction liquide-liquide en hydrométallurgie

1.3.1. Définition de l'hydrométallurgie

Nous appelons hydrométallurgie, l'ensemble des opérations de métallurgie extractive par voie humide. Elle s'oppose à la pyrométallurgie ou métallurgie thermique par voie sèche. L'hydrométallurgie moderne date de la fin du siècle dernier avec la production d'aluminium par le procédé Bayer et l'élaboration de l'or par le procédé Mac-Arthur-Forest.

Le principe de l'hydrométallurgie est d'attaquer, dans un premier temps, le minerai brut ou préalablement concentré par une solution aqueuse, acide ou basique (lixiviation) puis, après d'éventuelles séparations et concentrations, de déposer les métaux (cimentation, électrolyse etc. ...).

1.3.2. Principales applications de l'extraction liquide-liquide en hydrométallurgie

Longtemps absente des procédés hydrométallurgiques, l'extraction liquide-liquide a commencé à s'imposer lors de la deuxième guerre mondiale, dans les efforts de recherche faits pour réaliser l'arme nucléaire. Elle a ensuite été utilisée pour la récupération et la concentration de l'uranium issu des solutions de lixiviation ainsi que la séparation du plutonium des isotopes radioactifs [18-20].

Au cours des années 60, à la suite de l'apparition des extractants industriels de type hydroxyme, la technique développée pour l'uranium fut étendue aux minerais de cuivre.

En 1984, la production du cuivre par extraction liquide-liquide a atteint 700 tonne par jour [21].

Depuis, le champ d'application de l'extraction liquide-liquide ne cesse de s'étendre. De nombreuses unités de séparation du nickel et du cobalt sont déjà en fonctionnement alors qu'apparaissent les premières réalisations industrielles pour des métaux aussi divers que le zinc, le tungstène, l'or, vanadium, le niobium, le hafnium, le zirconium et le chrome. Le gallium présent dans les solutions Bayer, produits de la lixiviation des bauxites, est récupéré industriellement par extraction selon le procédé Rhône-Poulenc [22].

L'exemple qui illustre peut être le mieux l'efficacité et la souplesse de l'extraction liquide-liquide est la séparation (très difficile à réaliser par les moyens classiques) des terres rares (exemple de l'usine Rhône-Poulenc de La Rochelle) [23]. L'ensemble des opérations qui nécessite un nombre important d'étages de mélangeurs-décanteurs et l'emploi de plusieurs types de solvants permet la production de pratiquement toutes les terres rares séparées à des puretés très élevées.

1.4. Définitions

1.4.1. Solvant

Le solvant est un composé organique qui permet la séparation des produits et la combinaison avec le soluté métallique soluble dans la phase organique.

Il présente des propriétés physico-chimiques qui lui permettent de former une phase organique continue non miscible à la phase aqueuse.

1.4.2. Extractant

L'extractant est un composé organique qui a le pouvoir de former avec un soluté métallique un organo-soluble. Ces propriétés physiques ne lui permettent pas de se dissoudre dans la phase aqueuse.

choix de l'extractant

Le choix de l'extractant dépend de plusieurs critères parmi lesquels on cite [24] :

- très grande sélectivité
- bonne stabilité
- faible solubilité dans la phase aqueuse et grande solubilité dans la phase organique
- solubilité élevée du complexe extractant-métal dans la phase organique
- faible coût
- faible toxicité

Certains de ces critères n'ont aucune importance dans la récupération des métaux rares.

Les travaux des chimistes analystes ont permis de sélectionner des réactifs appropriés au dosage des ions minéraux. leurs travaux ont constitué un guide précieux pour la recherche de nouveaux extractants. Cependant, ces réactifs forment des complexes de solubilité insuffisante dans les diluants organiques, de plus ; les analystes ne reculent plus devant l'emploi des réactifs exotiques, onéreux ou même toxiques. C'est ainsi que des réactifs utilisés couramment en chimie analytique ont conduit à des extractants de très grande importance en hydrométallurgie.

1.4.3. Diluant

C'est un composé qui ne possède aucune affinité pour le soluté à extraire, il forme une phase organique continue, non miscible avec la phase aqueuse, et améliore les propriétés physico-chimiques de l'extractant (masse volumique, viscosité, densité).

On l'emploie généralement pour solubiliser les extractants, ou pour diluer les solvants [15].

Le diluant joue parfois le rôle de second extractant et peut provoquer un phénomène de synergisme [25].

1.5. Différents types d'extraction

Selon la nature chimique des extractants ainsi que des interactions engendrées, les mécanismes d'extraction sont regroupés en trois catégories essentielles [26] :

- extraction par solvation.
- extraction par échange d'ions (extraction par échange de cations et d'anions).
- extraction par chélation.

1.5.1. Extraction par solvation : extractant neutre

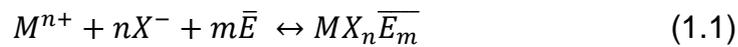
Les molécules extractives par solvation sont des bases de LEWIS présentant un groupe fonctionnel ou des atomes donneurs d'électrons.

Ces atomes sont le plus souvent l'oxygène, mais aussi l'azote et le soufre et plus rarement le phosphore.

Les atomes d'oxygène liés directement ou par l'intermédiaire d'atomes de phosphore ou de soufre au squelette carboné d'un composé organique ont la faculté d'engager un doublet électronique dans une liaison de coordination avec les protons et certains atomes métalliques.

Ce caractère solvatant des molécules d'oxygène confère à la molécule organique qui les porte, des propriétés extractives 6s-à-6s des acides et des sels neutres.

Soit E l'extractant métallique, M^{n+} l'ion métallique et X^- l'anion qui lui est associé en phase aqueuse. L'équilibre d'extraction s'écrit :

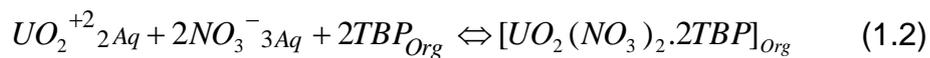


Où : \bar{E} est E organique.

Dans ce qui suit, les espèces surmontées d'une barre signifient leur présence dans la phase organique et les non surmontées de barre, dans la phase aqueuse.

D'après cet équilibre, l'extraction est d'autant plus efficace que les concentrations en extractant et en anions sont élevées.

Comme application industrielle des extractants neutres, nous citons l'extraction de l'uranium en milieu nitrate [27].



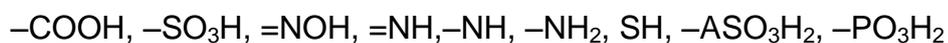
Les extractants les plus utilisés sont regroupés dans le Tableau 1.1 :

Tableau 1.1. Agents solvatants (extractants neutres)

Nom chimique	Structure chimique
Oxyde de tri (n-octyl) phosphine : (TOPO)	$\begin{array}{c} \text{C}_8\text{H}_{17} \quad \diagdown \\ \text{C}_8\text{H}_{17} \quad \text{---} \quad \text{P}=\text{O} \\ \text{C}_8\text{H}_{17} \quad \diagup \end{array}$
Tri (n-butyl)phosphate : (TBP)	$\begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_9\text{O} \quad \diagdown \\ \text{C}_4\text{H}_9\text{O} \quad \text{---} \quad \text{P}=\text{O} \\ \text{C}_4\text{H}_9\text{O} \quad \diagup \end{array}$
Methyl isobutyl-cétone: Hexone (MIBK)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad \text{C}=\text{O} \\ \text{C}_4\text{H}_9 \quad \diagup \end{array}$
Dibutyl carbitol: (Butex)	$\text{C}_4\text{H}_9\text{---O---}(\text{CH}_2)_2\text{---O---}(\text{CH}_2)_2\text{---O---C}_4\text{H}_9$
Diméthyl sulfoxyde: (DMSO)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad \text{S}=\text{O} \\ \text{CH}_3 \quad \diagup \end{array}$

1.5.2. Extraction par échange de cations : extractants acides

Les extractants acides sont caractérisés par leur groupement donneur susceptible de libérer un proton, par exemple :



Ces acides peuvent extraire des cations métalliques en échangeant avec la phase aqueuse le proton nécessaire pour substituer un cation métallique.

L'extraction se produit selon la réaction suivante :



HL désigne l'extractant acide.

Parmi ces extractants, on distingue :

- Les extractants acides non chélatants

Ce sont des acides carboxyliques et sulfoniques de longues chaînes carbonées. Le mécanisme d'extraction est un simple échange de cations. Ils sont les moins utilisés à cause de leur importante solubilité en phase aqueuse.

- Les extractants chélatants

Dans un système d'extraction par chélation, la molécule d'extractant fonctionne comme échangeur de cation et comme solvant, il s'agit d'un composé comportant un groupement fonctionnel acide faible $-OH$ ou $-SH$ d'une part et un atome donneur d'électrons, d'autre part. Un tel composé a l'avantage de pouvoir saturer à la fois les électrovalences et les sites de coordination du métal.

L'équilibre d'extraction peut s'écrire :

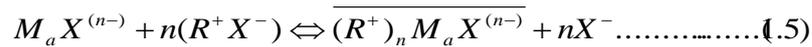


- Les extractants organophosphorés

Ce type d'extractants a fait l'objet de nombreuses études en particulier, le D2EHPA utilisé dans l'extraction de l'uranium à partir de l'acide phosphorique, du cuivre, du cobalt, des terres rares,... on trouve aussi le mélange d'acide mono et di-(octylphényl)phosphorique, l'octylpyrophosphorique et les alkyldithiophosphoriques.

1.5.3. Extraction par échange d'anions : extractants basiques

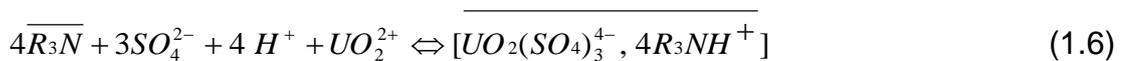
Dans ce type d'extraction le métal M à extraire est présent en phase aqueuse sous la forme de complexe anionique M_aX^{n-} . L'extractant est alors un composé organique cationique R^+ , il se forme une paire d'ions entre le réactif cationique et le complexe métallique anionique, la réaction s'écrit comme suit :



Les extractants basiques les plus utilisés sont les amines de masse molaire élevée, protonnées en milieu acide. Les plus importantes sont [22-24] :

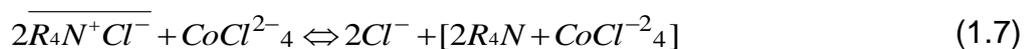
- des amines tertiaires : Tri-n-octylamine (TOA), Tri-isooctylamine (TIOA), Tri-laurylamine (TLA), Alamine 336 (R_3N , R étant un mélange de radicaux n-octyle et n-décyle),
- des amines secondaires : Amberlite LA 1 (N-dodécyltrialkylméthyl-amine), Amberlite LA 2 (N-lauryltriéthylméthyl-amine),
- les cations ammoniums quaternaires R_4N^+ : méthyltrioctylammonium, tétra-n-hexylammonium, aliquat 336 $R_3-N-CH_3^+, Cl^-$ où R est un mélange des radicaux n-octyle et n-décyle).

L'extraction par paire d'ions ou échange d'ions est utilisée industriellement pour l'extraction de l'uranium en milieu sulfurique suivant la réaction [31] :



Elle est également employée pour la séparation nickel-cobalt en milieu acide chlorhydrique, à la séparation du cuivre, cobalt, nickel et fer dans le même milieu par un ammonium quaternaire [32].

Dans le cas de l'extraction du cobalt, la réaction s'écrit:



1.6. Augmentation de la vitesse d'extraction par incorporation d'un additif

Un additif est fréquemment ajouté à un système d'extraction pour améliorer le rendement d'extraction (phénomène de synergie) et la cinétique d'extraction.

Les additifs peuvent être considérés comme des catalyseurs, en ce sens qu'ils n'entrent pas dans la forme du complexe extrait et qu'ils ne sont donc pas consommés au cours de la réaction.

Certains réactifs en faible quantité ont un effet très favorable sur la cinétique de l'extraction sans pour autant être responsables d'un phénomène de synergie. L'exemple le plus connu est l'extraction du cuivre par le LIX 65 N.

Le rôle de certains de ces additifs est d'abaisser la tension interfaciale (énergie libre par unité de surface d'interface) entre les deux liquides et de permettre ainsi la formation, au cours de l'agitation, d'une grande surface interfaciale. La vitesse des transferts de matière lui est en effet proportionnelle.

La tension interfaciale est donc un des paramètres fondamentaux de l'extraction et la présence de composés ayant une activité de surface, appelés tensio-actifs ou surfactants, peut l'affecter dans une large mesure. En présence de tels composés dotés d'une activité interfaciale, il vaut sans doute mieux parler d'interphase que d'interface.

L'interface est la zone tridimensionnelle à la limite des deux liquides, zone où les réactifs des deux phases réagiront entre eux. L'affinité de ces réactifs pour l'interface, leur réactivité et la rapidité des échanges de matière dans cette zone détermineront la cinétique d'extraction.

1.7. Grandeurs utilisées pour l'extraction liquide-liquide

1.7.1. Loi de distribution

Par définition :

$$\mu_{aq} = \mu_{aq}^0 + RT \cdot \ln a_{aq} \quad (1.8)$$

$$\bar{\mu} = \bar{\mu}^0 + RT \cdot \ln \bar{a} \quad (1.9)$$

Avec :

μ_{aq}^0 : Potentiel chimique standard en phase aqueuse.

$\bar{\mu}^0$: Potentiel chimique standard en phase organique.

a_{aq} : Activité thermodynamique du métal en phase aqueuse.

\bar{a} : Activité thermodynamique du métal en phase organique

R : Constante des gaz parfait (1atm/mol K).

T : Température (K).

A l'équilibre d'extraction

$$\mu_{aq} = \bar{\mu} \quad (1.10)$$

d'où

$$\frac{\bar{a}}{a_{aq}} = \exp\left(-\frac{\Delta\mu^0}{RT}\right) \quad (1.11)$$

La loi donnée par la relation (1.1) dite loi thermodynamique de distribution, implique qu'à température et pression constante le rapport $\frac{\bar{a}}{a_{aq}}$ est constant à l'équilibre.

ainsi
$$\frac{\bar{a}}{a_{aq}} = K_d \quad (1.12)$$

où K_d est la constante de distribution du métal M entre les deux phases.

Dans chaque phase, l'activité thermodynamique a est liée à la concentration c par la loi de Berthelot-Nernst :

$$a = c \cdot f \quad (1.13)$$

avec f : facteur d'activité.

Dans le cas des solutions infiniment diluées, f tend vers 1 d'où :

$$\lim_{c \rightarrow 0} \frac{\bar{a}}{a} = \frac{\bar{c}}{c}$$

$$k_d = \frac{\bar{c}}{c} \quad (1.14)$$

1.7.2. Coefficient de distribution

Nous appelons coefficient de distribution D de la substance i entre la phase aqueuse et la phase organique le rapport de la concentration de i sous toutes ses formes en phase organique et de la concentration de i sous toutes ses formes en phase aqueuse à l'équilibre, et on note :

$$D = \frac{\bar{C}_i}{C_{i,aq}} \quad (1.15)$$

\bar{C}_i : Concentration du soluté i dans la phase organique.

$C_{i,aq}$: Concentration du soluté i dans la phase aqueuse.

Dans cette relation, le coefficient D ne pourra être considéré comme constant que si la molarité du corps dissous est négligeable devant celle des solvants mis en jeu ; dans le cas contraire il diminuera au fur et à mesure que \bar{C} et C_{aq} s'accroîtront.

1.7.3. Efficacité de l'extraction

L'extraction liquide-liquide est souvent exprimée par son efficacité ou le taux de métal extrait ou bien le rendement d'extraction. Elle s'exprime par le rapport entre la quantité du soluté M présente en phase organique et la quantité totale de A introduite dans le système d'extraction.

$$R(\%) = \frac{\overline{C} \cdot \overline{V}}{\overline{C} \cdot \overline{V} + C_{aq} \cdot V_{aq}} \times 100 \quad (1.16)$$

V : Volume de la phase aqueuse.

\overline{V} : Volume de la phase organique.

Cette relation peut être écrite en fonction du coefficient de distribution, on a :

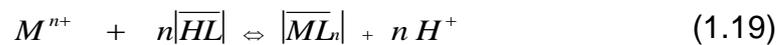
$$R(\%) = \frac{D}{D + \frac{V_{aq}}{V}} \times 100 \quad (1.17)$$

Dans le cas où les volumes des phases organique et aqueuse sont égaux, on aura :

$$R(\%) = \frac{D}{D+1} \times 100 \quad (1.18)$$

1.7.4. partage de l'extractant et de l'ion métallique :

Soit un métal M^{n+} et un extractant HL. La réaction d'extraction la plus simple est :



avec pour constante d'équilibre :

$$K_e = \frac{[\overline{ML}_n][H^+]^n}{[M^{n+}][\overline{HL}]^n} = D_M \frac{[H^+]}{[\overline{HL}]^n} \quad (1.20)$$

Si l'on considère :

le coefficient de partage de l'extractant

$$P_{HL} = \frac{[HL]}{[HL]} \quad (1.21)$$

la constante d'acidité de HL en phase aqueuse K_A :

$$K_A = \frac{[H^+][L^-]}{[HL]} \quad (1.22)$$

le coefficient de partage du chélate P_{ML_n}

$$P_{ML_n} = \frac{[ML_n]}{[ML_n]} \quad (1.23)$$

la constante de dissociation du chélate en phase aqueuse

$$K_{ML_n} = \frac{[M^{n+}]_a [L^-]_a}{[ML_n]_a} \quad (1.24)$$

la constante d'extraction K_e s'écrit :

$$K_e = \frac{P_{ML_n}}{(P_{HL})^n} \frac{(K_A)^n}{K_{ML_n}} \quad (1.25)$$

d'où :

$$D_M = \frac{P_{ML_n}}{(P_{HL})^n} \frac{(K_A)^n}{K_{ML_n}} \frac{[HL]^n}{[H^+]^n} \quad (1.26)$$

L'efficacité de l'extraction est donc d'autant plus grande que :

- l'acide est fort,
- le coefficient de partage et la stabilité du complexe ML_n sont grands,

- le pH est élevé,
- le coefficient de partage de l'extractant est faible
- la concentration de l'extractant est élevée.

Le but rechercher en hydrometallurgie est d'avoir :

- un D_{HL} élevé pour minimiser les pertes d'extractant.
- Un D_{MLn} élevé pour avoir une capacité d'extraction élevée.

En comparant les conclusions relatives aux critères du choix de l'extractant citées auparavant et celles mentionnées ci-dessus, nous constatant l'existence d'une contradiction :

- pour un D_{HL} élevé, l'extractant doit être un acide faible et il doit avoir un P_{HL} élevé.
 - Pour un D_M élevé, l'extractant doit être un acide fort et il doit avoir un P_{HL} faible.
- Ceci montre la difficulté du choix d'un extractant en hydrometallurgie.

1.7.5. Facteur de séparation

Soient deux espèces métalliques A et B, dont les coefficients de distribution sont D_A et D_B , l'efficacité de la séparation obtenue en un équilibre est donnée par le facteur de séparation :

$$\alpha_{AB} = \frac{D_A}{D_B} \quad (1.27)$$

La séparation est d'autant plus efficace que le rapport α_{AB} est différent de l'unité.

1.8. Phénomène de synergisme et d'antagonisme

Le synergisme est l'effet conjugué de deux extractants conduisant à un pouvoir d'extraction d'une espèce supérieure à la somme des pouvoirs d'extraction des extractants pris séparément. Soient D_{E1} et D_{E2} les coefficients de distributions d'extraction d'un métal par les extractants E_1 et E_2 et D_{E1+E2} celui relatif à la somme des deux extractants E_1+E_2 .

Dans des conditions expérimentales identiques, il y'a phénomène de « synergisme ».

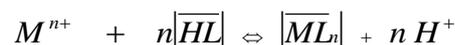
$$D_{E1+E2} > D_{E1} + D_{E2} \quad (1.28)$$

Dans le cas contraire, on parlera de synergisme négatif, phénomène antagoniste :

$$D_{E1+E2} < D_{E1} + D_{E2} \quad (1.29)$$

1.9. Détermination pratique de l'espèce extraite

L'extraction par les extractants acides se produit selon le mécanisme suivant :



Avec M^{n+} désignant le cation de valence n et HL, l'acide extractant utilisé.

Dans le cas simple précédemment décrit, la constante d'extraction a pour expression :

$$K_e = D_M \frac{|H^+|^n}{|\overline{HL}|^n} \quad (1.30)$$

De cette dernière dérive la relation :

$$\log D_M = \log K_{ex} + n \log \overline{HL} + npH \quad (1.31)$$

En portant $\log D_M$ en fonction du pH, les autres facteurs étant constants, on obtient une droite dont la pente représente le nombre de protons échangés dans la réaction d'extraction.

En portant $\log D_M$ en fonction de $\log |\overline{HL}|$, on obtient, de même, le nombre de molécules d'extractant engagées dans la réaction. On détermine ainsi la formule du complexe extrait.

1.10. Cinétique d'extraction liquide-liquide

L'importance fondamentale de la cinétique des réactions dans un procédé d'extraction liquide-liquide a déjà été soulignée. Il est important d'en comprendre le mécanisme pour maîtriser cette dernière.

La complexité du processus d'extraction est illustrée par le tableau 1.2 qui détaille les différentes étapes d'extraction d'un cation M^{n+} par un extractant chélatant HL. Nous constatons qu'il existe des étapes qui sont en général plus lentes que les autres.

Généralement, de nombreux paramètres influent sur la cinétique d'extraction. Certains sont fixés par des considérations thermodynamiques (rendement d'extraction, sélectivité, capacité du solvant) et sont, de fait, peu modifiables : ce sont la composition de la phase aqueuse et la composition de la phase organique (diluants, concentration de l'extractant, additifs éventuels).

Ce sont sur d'autres paramètres que l'on jouera en pratique pour améliorer la cinétique d'extraction. Les conditions d'agitation des phases, qui révèlent du génie chimique (choix technologique des appareils et de leurs conditions de fonctionnement) la température, dont une augmentation est souvent bénéfique.

Tableau 1.2. Différentes étapes du processus d'extraction liquide-liquide.

Phase organique	Interface	Phase aqueuse
1. Diffusion de HL vers l'interface	3. Adsorption de HL	2. Diffusion du cation solvaté $M(H_2O)_m^{n+}$ vers l'interface. (réaction lente).
13. Diffusion de $ML_n[HL]_x$ dans la phase organique.	4. Orientation de la partie hydrophile de HL vers l'interface. 5. Adsorption de $M(H_2O)_m^n$ à l'interface. 7. Formation de complexes intermédiaires $(H_2O)_{m-p} LP^{[n-p]+}$ jusqu'au complexe final $ML_n[HL]_x$. (réaction lente) 11. Réorientation de $ML_m[HL]_x$. 12. Désorption de $ML_n[HL]_x$. (reaction lente)	6. Désolvation des molécules d'eau de $M(H_2O)_m^{n+}$. 8. Expulsion d'ions H^+ 9. Solvatation des ions H^+ . 10. Diffusion des ions H^+ solvatés vers la phase aqueuse.

CHAPITRE 2 LES COMPOSES ORGANOPHOSPHORES

2.1. Généralités sur le phosphore

Découvert en 1669 par H .BRAND, le phosphore¹ est l'un des principaux éléments de l'écorce terrestre. Absent à l'état naturel sous sa forme élémentaire, il est omniprésent en tant que constituant moléculaire aussi bien dans le monde animal ou végétal que dans de nombreux composés inorganiques se trouvant à la surface de la terre.

Élément irremplaçable de molécules biochimiques, comme les acides nucléiques et les nucléotides, les combinaisons riches en énergie qu'il peut donner au cours des oxydations cellulaires le rendent indispensable, non seulement à la respiration cellulaire, mais aussi à toutes les fonctions de la cellule [33].

Pilier de la chimie en général depuis des décennies, la chimie du phosphore continue de connaître un essor considérable, la situant au cœur de nombreuses avancées issues de la recherche scientifique.

Le phosphore est un élément du groupe (Va) de la troisième colonne du tableau périodique. Il présente un numéro atomique de 15, une masse atomique de 30.97 g. Son électronégativité est de 2.15, ses états d'oxydation les plus fréquents et les plus stables sont 3, 5 et -3, ses oxydes sont à fort caractère acide. Il présente un vaste système de composés organiques; quelques-unes de ses liaisons chimiques sont citées dans le Tableau 1.1 [34].

Tableau 2.1. Energies de quelques liaisons chimiques du phosphore

Liaison	P-H	P-C	P-O	P=O	P-Cl	P-P
Composés	PH ₃	P(CH ₃) ₃			PCl ₃	P ₄
Energie (kcal/mol)	77	63	95	140	74	48

Sa structure électronique est $1S^22S^22P^63S^23P^3$, elle est semblable à celle de l'azote mais il présente des différences éddentes en ce qui concerne leurs liaisons chimiques [34-36].

Ainsi, contrairement à l'azote, le phosphore peut avoir plus de quatre liaisons covalentes, il ne peut pas former de composés non saturés ayant des doubles liaisons de type P_n-P_n et il ne forme pas des composés hétérocycliques aromatiques stables.

Le phosphore rentre dans la structure d'un vaste système de composés chimiques dont le rôle est important dans la nature et dont les applications sont diverses dans les domaines de l'industrie, la médecine, l'agro-alimentaire, biologique, thérapeutique, énergétique et autres [37].

En médecine nucléaire, les molécules de pyrophosphate, polyphosphate et de diphosphonate, marquées par le technétium 99m, sont très utilisées en scintigraphie osseuse pour le diagnostic précoce des lésions secondaires ou inflammatoires des os et notamment pour la détection des métastases osseuses des cancers [38].

Dans le domaine de l'industrie des insecticides et des pesticides, diverses molécules d'organophosphorés sont utilisées, par exemple, 40% environ des insecticides et pesticides, connus à ce jour, sont des éthers phosphoriques.

D'autres composés organophosphorés sont caractérisés par le pouvoir de complexation de divers métaux et d'autres substances chimiques, ce qui permet de les séparer et de les purifier par extraction liquide-liquide ou par chromatographie, on cite parmi les plus puissants extractants: les oxydes de phosphines, phosphinates, les phosphonates, les phosphites, les phosphates organiques. On trouve aussi de nouveaux agents extractants organophosphorés qui ne sont pas produits à l'échelle industrielle mais déjà étudiés, ce sont les

ligands biphosphorylés comme les tetraalkylène-diphosphonates et les phosphine-dioxydes [39].

Par ailleurs, d'autres composés organiques sont les plus dangereux des composés toxiques à titre d'exemple le gaz de nerfs appelé aussi le sarin (méthylphosphonofluoridate d'isopropyle), ce gaz est une arme chimique puissante qui agit sur la transmission des influx nerveux nécessaires aux fonctions vitales [40].

Ainsi la diversité des groupements alkyl et des fonctions chimiques à base de phosphore, détermine la grande variété des familles de composés organophosphorés et les applications qui sont nombreuses.

2.2. Les grandes familles des composés organophosphorés

La désignation des composés organophosphorés n'est pas très systématique, un système pour leur nomenclature est largement adopté, il a été publié en 1952 par l'American chemical Society et la Chemical Society de Londres; cette nomenclature considère les composés organophosphorés comme des dérivés des hydrures, oxyacides et oxydes du phosphore par remplacement de l'hydrogène des liaisons P-H ou PO-H par un groupe alkyle ou aryle.

Les composés à liaison phosphore-halogène ou phosphore-azote, sont considérés comme des halogénures d'acides ou des amides formés par le remplacement du groupe acide OH dans l'oxyacide de phosphore par un halogène ou un autre groupement azote (NH_2 , NHR ou NH_2) [36,41].

Le phosphore trivalent et pentavalent constituent les principaux composés organophosphorés appartenant à diverses familles dont les fonctions chimiques et les applications sont diverses et importantes.

2.2.1. Les composés organiques du phosphore trivalent

2.2.1.1. Les phosphines et leurs dérivés

Les phosphines et leurs dérivés sont parmi les composés organiques du phosphore trivalent les plus importants dans la chimie de synthèse des organophosphorés. Les phosphines sont des gaz ou des liquides à odeur désagréable très toxique, insolubles dans l'eau. Le Tableau 1.2 présente la nomenclature des phosphines et leurs dérivés :

Tableau 2.2. Les phosphines et leurs dérivés

Formule chimique	Nomenclature
$H_3P:$	Phosphine
$RH_2P:$	Monoalkylphosphine (phosphine primaire)
$R_2HP:$	Dialkylphosphine (phosphine secondaire)
$R_3P:$	Trialkylphosphine (phosphine tertiaire)

Le doublet d'électrons libres sur l'atome du phosphore offre à ces molécules un caractère basique et nucléophile, alors une potentialité de réactions importantes peuvent être possibles, à titre de comparaison, on trouve que les phosphines sont plus nucléophiles que les amines car l'atome du phosphore est plus électropositif que l'azote.

Grâce à ces caractéristiques, les phosphines peuvent fixer des halogénures d'alkyle en formant des sels de phosphonium, et peuvent même s'enflammer spontanément, elles se caractérisent aussi par la facilité de passage de l'état trivalent à l'état pentavalent par une simple oxydation sous l'action de l'oxygène ou de l'air. Elles peuvent réagir aussi suivant des mécanismes radicalaires et de substitution en tant qu'électrophiles, quand l'atome de phosphore porte des substitutions électronégatives.

2.2.1.2. Les acides phosphoreux, phosphoneux, phosphineux et leurs dérivés

Les acides phosphoreux, phosphoneux, phosphineux sont mentionnés dans le Tableau 2.3.

Tableau 2.3. Les acides phosphoreux, phosphoneux, phosphineux et leurs dérivés

Formule chimique	Nomenclature
(HO) ₃ P: (RO) ₂ (HO)P: (RO) ₃ P:	L'acide phosphoreux Dialkylphosphite Trialkylphosphite
(HO) ₂ HP: (HO) ₂ RP: (RO) ₂ RP: Cl ₂ RP:	Acide phosphoneux Acide alkylphosphoneux Dialkylalkylphosphonite Dichlorure de l'acide alkylphosphoneux
(HO)H ₂ P: (HO)R ₂ P: R ₂ CIP: (RO)R ₂ P:	Acide phosphineux Acide dialkylphosphineux Chlorure de l'acidedialkylphosphineux Alkyldialkylphosphinite

Les acides précités se caractérisent par l'instabilité comme c'est le cas pour l'acide phosphoreux qui existe sous forme d'acide phosphonique (HO)₂HP(O). Ainsi leurs dérivés sont instables comme les dialkylphosphites qui existent sous forme de dialkylephosphonates (RO)₂HP(O).

Ces molécules ont un caractère nucléophile grâce au doublet d'électrons libres sur l'atome du phosphore mais il est plus faible que celui des phosphines à cause de l'effet électro-attracteur de leur alkoxy, également ce caractère offre à ces molécules une potentialité de réactions, on cite parmi les plus importantes, celle de Michealis-Arbuzov qui forme des phosphonates, des phosphinates et des oxydes de phosphines respectivement à partir des alkyl phosphites, phosphonites et phosphinites [37].

D'autre part, les composés du phosphore trivalent se caractérisent aussi par une facilité remarquable en passant à l'état pentavalent, de ce fait, ils sont utilisés comme matière première dans de nombreux procédés industriels de chimie de synthèse.

2.2.2. Les composés organiques du phosphore pentavalent

Le phosphore est apte à former aussi des composés pentavalents en s'entourant de dix électrons dans sa couche externe et en utilisant ses orbitales 3d vacantes.

Dans la majorité des composés de cette famille, on trouve le phosphore lié par quatre liaisons, trois simples et un double, c'est le cas des acides phosphoriques, phosphoniques et phosphiniques, des oxydes de phosphines et leurs dérivés comme l'illustre le Tableau 1.4:

Tableau 2.4. Quelques composés du phosphore pentavalent

Formule chimique	Nomenclature
$(\text{HO})_3\text{P}=\text{O}$	Acide orthophosphorique
$(\text{RO})(\text{HO})_2\text{P}=\text{O}$	Acide monoalkylphosphorique ou monoalkylphosphate
$(\text{HO})_2\text{HP}=\text{O}$	Acide phosphonique
$\text{H}_2(\text{HO})\text{P}=\text{O}$	Acide phosphinique
$\text{H}_3\text{P}=\text{O}$	Oxyde de phosphine
$\text{Cl}_2(\text{OH})\text{P}=\text{O}$	Acide dichlorophosphorique
$(\text{NRH})_2\text{ArP}=\text{O}$	Acide arylphosphonique

Le phosphore peut aussi être lié avec quatre liaisons covalentes simples et une de type ionique, notamment dans le cas des halogénures de tetraalkylphosphonium $\text{R}_4\text{P}^+\text{X}^-$.

Les composés organiques du phosphore pentavalent s'impliquent dans diverses réactions, grâce à l'atome du phosphore qui peut former des liaisons chimiques avec divers atomes, tels que le carbone, les halogènes, l'oxygène. Parmi ces réactions, on trouve la condensation, l'alkylation, l'hydrolyse, la désalkylation [36].

2.3. Les grandes familles d'agents extractants organophosphoré

La plupart des composés organophosphorés possédant un pouvoir de complexation des éléments dissous dans des phases aqueuses, dérivent des grandes familles suivantes [36,42]:

- Les acides alkylphosphoniques et alkyl phosphoniques.
- Les esters phosphoriques.
- Les phosphines.
- Les pyroesters.
- Les alkylalkylène-diphosphonates.
- Les phosphoramides.
- Autres combinaisons avec l'azote, le soufre,...etc.

2.4. Les extractants organophosphorés dans l'extraction des métaux

L'extraction liquide-liquide est une méthode de séparation des substances chimiques présentes dans une phase liquide donnée, par transfert sélectif dans une autre phase liquide non miscible à la première.

Dans le cas où la substance chimique à séparer est un sel ou un acide minéral, l'une des phases est en général une solution aqueuse, l'autre une solution organique non soluble ou peu soluble dans l'eau; le principe de l'extraction, consiste alors à rendre soluble, le sel ou l'acide minéral, dans un solvant organique en le complexant avec un composé ayant un groupement hydrophile et des radicaux hydrophobes.

Le processus de complexation a lieu à l'interface entre les deux liquides mis en contact. L'interface entre les deux phases se caractérise par une forte concentration des molécules d'agents complexants dont les groupements hydrophiles trempent dans la phase aqueuse; il se forme ainsi un front interfacial très polarisé qui a pour effet d'attirer de la phase aqueuse, les molécules (cations + anions) des sels ou d'acides.

Actuellement, l'extraction par complexation des métaux lourds et rares, est l'une des principales applications industrielles dont l'élément à extraire est obtenu à partir d'une phase d'alimentation aqueuse, résultant d'une phase organique contenant en proportion optimale l'agent complexant organophosphoré, en plus, la maîtrise de l'extraction dépend d'une façon directe du développement des technologies d'obtention de substances chimiques à propriétés complexantes.

Parmi ces substances, les extractants organophosphorés occupent une place prépondérante avec leurs multiples applications [43-46], à titre exemple, les procédés de traitement des minerais uranifères et la séparation uranium-plutonium- produits de fission, au moment des traitements des combustibles nucléaires usés [33].

2.5. Les agents extractants organophosphorés dans l'industrie

Les progrès énormes faits dans l'étude des procédures de synthèse des composés organophosphorés sont dus à l'importance de leurs applications à l'échelle industrielle, notamment dans l'extraction par solvant des radioéléments et des métaux lourds et rares, en général [47].

Les agents extractants organophosphorés peuvent agir essentiellement selon deux des quatre mécanismes d'action suivants :

- Un mécanisme d'échange d'ions (extractants acides)
- Un mécanisme de solvatation (extractants neutres)
- Extractants basiques
- Extraction par chelation

Tableau 2.5. Agents extractants utilisés dans les procédés industriels

Composé	Abré6at-ion	Fabricants	Eléments extrait
Acide mono (2-éthylhexyl) phosphorique	M ₂ EHPA	Mobil Hoeschst	Co/Ni, Zn Be, C Terres rares, 5.
Acide di(2-éthylhexyl) Phosphorique	D ₂ EHPA DEH	Mobil Hoeschst Daihachi	Uranium avec H ₃ PO ₄
Acide di(octylphenylphosphorique)	DOPPA	Mobil	Uranium avec H ₃ PO ₄
Acide 2-éthylhexylphosphonique	PC-88A SME-418	Diahachi shell	Co/Ni, Zn, Ag, Mo

Acide bi(2-éthylhexyl) Phosphinique	P-229	Cynamid Chinese	Co/Ni, v, terre rare
Tri-n-butylphosphate Di butylbutyl Phosphate	TBP DBBP	Mobil Daihachi Mobil Hoechst	U, Zr/Hf Fe Th, Mo
Tri-n-octylphosphine Oxyde	TOPO	Cynamide	U/ H ₃ PO ₄

Les procédés d'extraction dans l'industrie de l'énergie atomique, emploient souvent comme agents extractants, les composés aminés et organophosphorés à longues chaînes hydrocarbonées. Comme l'indique clairement le tableau précédent, les agents extractants les plus demandés sont à base d'esters plus ou moins alkylés des acides phosphoriques, phosphoniques et les phosphines oxydes ou sulfides sont également des agents extractants très performants, mais leurs domaines d'utilisation sont plus étroits.

CHAPITRE 3

LES ACIDES DIPHOSPHONIQUES

3.1. Introduction et application

Les acides diphosphoniques font partie des substances organophosphorées, qui possèdent un fort pouvoir de complexation de divers métaux. Ils forment des chélates très stables avec les métaux alcalino-terreux et de transition, les lanthanides et les actinides, et ce grâce aux groupements P=O et P-O-H qui caractérisent leurs structures chimiques [48-59].

Les acides diphosphoniques ont été connus depuis le 19^{ème} siècle. Au commencement, ils ont été employés principalement comme désincrustants et agents anticorrosifs. Dans les années soixante, les différentes tentatives de trouver des agents régulateurs physiologiques du calcium en remplacement des pyrophosphates, a eu comme conséquence, la découverte de la propriété d'inhibiteur des métastases osseuses de quelques acides diphosphoniques.

Aujourd'hui, en médecine, les acides diphosphoniques à courtes chaînes hydrocarbonées, marquées au technétium 99m, sont utilisés dans la scintigraphie osseuse pour le diagnostic des métastases osseuses [60], c'est le cas de l'acides méthylénediphosphonique et dans la radiothérapie[61].

Certains de ces acides, peuvent être utilisés aussi comme inhibiteurs des métastases osseuses de la poitrine et du cancer de la prostate, dans la désinfection et dans le traitement du déséquilibre du calcium dans l'organisme humain, des caries dentaires et des intoxications par certains métaux [62].

Dans l'industrie, ils sont utilisés pour la séparation et pour la purification de divers métaux par extraction liquide-liquide [63-67] et extraction par membrane [68,69]. Ils sont utilisés aussi pour la fabrication des inhibiteurs de corrosion[70], des détergents, des cosmétiques, des shampoings et des colles, pour l'élimination du calcium et du magnésium dans l'industrie du textile, dans la métallisation des matériaux diélectriques [63], dans la purification et le traitement des eaux usées et dans l'industrie pharmaceutique.

3.2. Nomenclature

Il existe divers types d'acides diphosphoniques dont les structures diffèrent par la nature chimique des groupements liés aux deux atomes de phosphore. Ils peuvent être représentés par la formule chimique générale suivante:



où

$\mathbf{X} = \text{H}, \text{R}$; $\mathbf{G} = (\text{CH}_2)_n$ -, $-\text{C}(\text{OH})(\text{R})$ -, $-\text{C}(\text{R})(\text{NH}_2)$ - ou $-\text{CH}_2-\text{N}(\text{R})-\text{CH}_2$ -,...

Comme indiqué par les exemples mentionnés dans le Tableau 3.1.

Tableau 3.1. Nomenclature des acides diphosphoniques

X	G	Formule chimique	Nomenclature
H	$(\text{CH}_2)_n$ -	$[(\text{HO})_2(\text{O})\text{P}]_2(\text{CH}_2)_n$	acide alkylènediphosphonique ou: bis-(dihydroxyphosphinyl)-alcane
R	$(\text{CH}_2)_n$ -	$[(\text{RO})(\text{HO})(\text{O})\text{P}]_2(\text{CH}_2)_n$	Acide dialkylalkylènediphosphonique
H	$\text{C}(\text{R})(\text{NH}_2)$	$[(\text{HO})_2(\text{O})\text{P}]_2\text{C}(\text{R})(\text{NH}_2)$	Acide aminoalkylènediphosphonique
H	$\text{RN}(\text{CH}_2)_2$	$[(\text{HO})_2(\text{O})\text{P}-\text{CH}_2]_2\text{N}(\text{R})$	Acide alkylaminodiméthylène- diphosphonique
H	$\text{C}(\text{OH})(\text{R})$	$[(\text{HO})_2(\text{O})\text{P}]_2\text{C}(\text{OH})(\text{R})$	Acide hydroxyalkylènediphosphonique

Les acides hydroxyalkylènediphosphoniques $[(\text{HO})_2(\text{O})\text{P}]_2\text{C}(\text{OH})(\text{R})$ sont appelés aussi acides 1-hydroxyalkylène-1,1-bisphosphoniques; le terme alkylène peut être remplacé par alkylidène ou alcane. Ils sont appelés aussi acides (1-hydroxy-1-phosphonoalkyl) phosphoniques ou bis-(dihydroxyphosphinyl)-hydroxyalcanes [71-73].

3.3. Propriétés physico-chimiques

3.3.1. Structure des acides diphosphoniques

Les acides diphosphoniques sont des agents de chélation dont la structure est constituée particulièrement par deux groupements d'acides phosphoniques $(\text{HO})_2\text{P}=\text{O}$.

Ils sont caractérisés par une stéréochimie spécifique où l'ion phosphonate est généralement tétraédrique (tétraèdre déformé) [63].

L'angle entre les deux liaisons P-C-P dépend de l'interaction (répulsion) entre les deux groupements phosphoniques, surtout quand l'effet de la substitution d'alkyle sur le groupement méthylène, entre les deux atomes de phosphore, est faible [74].

La liaison π entre l'oxygène et le phosphore ($\text{P}=\text{O}$) est beaucoup plus faible que celle de la liaison carboxyle ($\text{C}=\text{O}$) et la polarisabilité de la liaison P-O est plus importante que celle de la liaison C-O. Ainsi, le groupement acide phosphonique est très nucléophile et l'effet inductif joue un rôle très important dans les molécules de ces acides [63].

La nature des groupements fonctionnels, entre les deux atomes de phosphore, influe sur l'action et les propriétés des acides diphosphoniques. Ainsi, dans les acides hydroxyalkylènediphosphoniques, le groupement hydroxyle se comporte comme un site de liaison supplémentaire et s'implique dans la formation de cycles pentagonales par le biais de liaisons intramoléculaires [74].

Il existe une corrélation entre l'action des acides diphosphoniques, comme agents complexants, leurs propriétés et leurs structures, comme: la nature des atomes donneurs d'électrons et leurs environnements immédiats, la stéréochimie de leurs molécules, le nombre de noyaux formés et leurs dimensions, la rigidité du système et la distribution de la densité électronique entre les sites responsables des coordinations.

Ainsi, la disponibilité de nombreux et divers agents complexants, qui possèdent des propriétés adéquates pour chaque application, est nécessaire et ce afin de former des complexes sélectivement réactifs et stables dans les divers milieux acides ou basiques [63].

3.3.2. L'acidité des acides diphosphoniques

Les acides diphosphoniques sont des acides tétrabasiques dont les courbes de titrage par l'hydroxyde de tétraméthylammonium, montrent que deux protons de ces acides sont fortement dissociés; leurs pK est inférieure à 3 et leurs points d'inflexion ne sont pas indépendants.

Les deux autres protons de ces acides sont faiblement dissociés; en général leurs courbes de titrage ne révèlent pas le 6rage dû à la neutralisation du proton acide le plus faible. L'acide méthylènediphosphonique (MDP) est le seul acide qui exhibe une courbe de titrage graduelle avec deux sauts nettement définis pour les deux protons faiblement dissociés [74].

Les valeurs du pK croissent avec l'augmentation du nombre de substituant alkyle entre les deux atomes de phosphore, excepté dans le cas du HEDP où cette tendance est affaiblie par l'effet d'attraction électronique du groupement hydroxyle (Tableau 3.2) [66, 67,74].

Tableau 3.2. Constantes de dissociation

Acide	PK_1	PK_2	PK_3	PK_4
* MDP: acide méthylènediphosphonique		2.49	6.87	10.54
* EHDP: acide éthylidène-1,1-diphosphonique		2.66	7.18	11.54
* ODP: acide octylidène-1,1-diphosphonique	< 1	-	7.45	11.9
* PDP: acide isopropylidène-1,1-diphosphonique		2.94	7.75	12.4
* HEDP: acide 1-hydroxyéthylidène-1,1-diphosphonique		2.54	6.97	11.41
* HPDPA: acide 1-hydroxy-1,1-dodécylènediphosphonique	3.6 6	6.45	8.66	11.3
* HPHPA: acide 1-hydroxy-1,1-hexadécylènediphosphonique	3.2	6.36	8.5	11.1

*: Les mesures d'acidité ont été effectuées à 25 °C dans du $(CH_3)_4NCl$ 0.5 M et en utilisant $(CH_3)_4NOH$ comme agent de titrage. Le $PK_1 < 1$ ne peut pas être déterminé avec précision par cette méthode; le titrage d'une solution concentrée de ces acides dans une solution de NaCl 1 M avec du NaOH permet d'observer le

point d'inflexion du proton le moins dissocié. Les échantillons sont dilués dans un mélange eau:acétone (3:17volumique).

Les acides alkylaminodiméthylènediphosphoniques sont des acides tribasiques qui, en solution, existent comme des ions hermaphrodites (zwitterions) avec trois protons titrables; un proton fortement dissocié dont le point d'inflexion est observé au pH = 4,5 et deux protons faiblement dissociés, révélés par un seul point d'inflexion au pH = 9. Le quatrième point disponible est coordonné avec l'atome d'azote central [65].

3.3.3. Complexation des métaux

Les acides diphosphoniques font partie des substances organophosphorées, qui possèdent un fort pouvoir de complexation et d'extraction de divers métaux et ce grâce aux groupements acides $(HO)_2P=O$ [63]. L'interaction des ions métalliques, d'après certains auteurs, est purement électrostatique et que cet effet est capable de déplacer la couche de solvatation des cations métalliques dans la phase aqueuse [74].

Les groupements hydroxyles et amines, constituant la structure des acides diphosphoniques, peuvent intervenir dans la coordination de certains cations métalliques, tels les cations multichargés. Ces groupements rendent ces ligands capables de former des complexes stables (protonés ou non) avec les éléments de terres rares, de transitions et des lanthanides et ce dans les milieux acides ou basiques [63].

Ainsi les constantes de stabilités des complexes de HEDP avec des cations multichargés sont supérieures à celles des complexes correspondants dans le cas du MDP. Cela est dû à la coordination supplémentaire du groupement hydroxyle à ces cations. La stabilité des complexes du HEDP avec les cations fer (III), thorium, uranium et particulièrement élevée [63].

Les acides hydroxyalkylènediphosphoniques substitués peuvent se comporter comme des ligands tridentés avec un seul cation malgré la présence de cinq atomes donneurs d'électrons. Ils favorisent la formation de complexes dinucléaires stables avec les métaux de transition et alcalino-terreux mais ils peuvent former des chaînes de complexes polynucléaires avec certains cations, comme dans le cas du HEDP avec le calcium [63,74].

Dans plusieurs cas, les acides diphosphoniques ne peuvent pas saturer les capacités de coordination des complexes formés avec certains cations en raison de l'insuffisance du nombre de site de liaisons. De ce fait, en présence d'un excès de l'agent complexant, il se forme des complexes de type métal/ligand = 1:2; comme les complexes du HEDP avec les ions: aluminium, fer (III), thorium et zirconium [63].

3.3.3.1. Complexation des ions métalliques alcalins

Les acides diphosphoniques diprotonés (exemples: MDP, EDP, PDP) ne complexent pas les ions métalliques alcalins. Les courbes pH-métriques de titrage, à des pH < 2, sont identiques que ce soit en présence ou non des ions métalliques alcalins. Cependant, le HEDP diprotoné, possède un faible pouvoir de complexation du Li⁺ en raison, semble-t-il, de la participation du groupement hydroxyle dans la complexation [74].

Les acides diphosphoniques non protonés, forment des complexes de type ligand/ métal = 2:1 avec les cations Li⁺ (réaction (3.1)) mais pas avec les cations Na⁺, K⁺ et Cs⁺.



Ce type de complexes ne se forme pas aussi entre les acides diphosphoniques monoprotés et les ions métalliques alcalins sauf dans le cas du HEDP qui possède un très faible pouvoir de complexation [74].

3.3.3.2. Complexation des ions Fe (III) par les acides HPHPA et HPDPA

Les tests d'extraction du Fe (III) à partir d'une phase aqueuse neutre, par les acides (1-hydroxyhédécylène-1,1- diphosphonique (HPHPA) et (1-hydroxy-1-phosphonododécyl) phosphonique (HPDPA), ont montré que les rendements d'extraction augmentent avec la concentration de ces agents extractants.

Les protons de ces molécules d'acides diphosphoniques, ne semblent s'impliquer que partiellement dans l'échange cationique. La structure des complexes acide diphosphonique-Fe (III), est du type M(LH₃)₂. Elle est obtenue par fixation de chaque ion Fe (III) à deux molécules d'acide qui échangent un seul proton, chacune par une liaison P-O-Fe. Cela explique en partie, les rendements

d'extraction peu élevés (< 90 %) même en utilisant un large excès (4 fois) d'agents extractants.

Les rendements d'extraction sont plus importants dans le cas du HPHPA qui est doté d'une chaîne hydrocarbonée (C₁₆), plus longue que celle du HPDPA (C₁₂). Cette différence peut générer, grâce à l'effet donneur d'électrons, un caractère acide légèrement plus important dans le cas du HPHPA qui devient alors plus favorable à l'échange de protons par la réaction de complexation.

La longueur de la chaîne hydrocarbonée engendre aussi un caractère plus hydrophobe pour le HPHPA; d'où une séparation des phases plus facile après l'extraction et une plus faible perte, par dissolution, dans la phase aqueuse [66,67].

3.3.3.3. Pouvoir de complexation de l'OHDP

Kris Tribasuki et al [75] ont effectué l'extraction du fer(II) et fer(III) et de l'uranium (IV) et (6) contenus dans l'acide perchloridrique et l'acide phosphorique, de manière sélective, par l'acide octadécylhydroxydiphosphonique(OHDP).

L'OHDP est un extractant très puissant qui possède quatre acidités mais ne peut échanger au maximum que deux protons par molécule. en milieu acide perchloridrique, l'extraction est quasi-totale pour les ions Fe(III) et U(IV) et U(6) quel que soit la température et l'acidité, mais le Fe(II) est très peu extrait.

En milieu acide phosphorique l'extraction de l'U(IV) est quasi-totale et ne dépend ni de la température ni de l'acidité ; par contre l'extraction de l'U(6) dépend de l'acidité et elle est quasi nulle si [H₃PO₄]=8 M. le fer(II) étant très peu extrait, l'extraction de Fe(III) dépend de l'acidité et dépend peu de la température.

3.3.3.4. Pouvoir de complexation des métaux par les acides alkylaminodiméthylène-diphosphoniques

Ces produits sont d'excellents agents de chélation. Les sels alcalins de ces acides, forment des complexes stables avec les ions d'alcalino-terreux et de métaux polyvalents.

En général, les cations métalliques sont complexés par deux à trois groupes d'aminométhylphosphonates et la stabilité des complexes métalliques

formés, décroît avec l'accroissement de la longueur de la chaîne alkyle entre les deux atomes de phosphore [65].

3.3.4. Stabilité des acides diphosphoniques

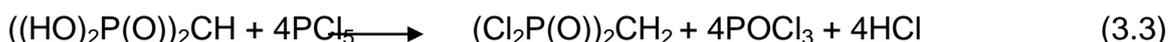
Les acides diphosphoniques résistent aux attaques chimiques des acides et des bases. Les acides alkyl-amino-diméthylène-diphosphoniques sont stables même sous un long chauffage à reflux. Ils peuvent cependant être décomposés par incinération dans un milieu d'acide perchlorique [65].

3.3.5. Réactions d'alkylation et de chloration des acides diphosphoniques

Les acides alkylènediphosphoniques peuvent réagir avec les alcools pour former des acides dialkylalkylènediphosphoniques suivant l'exemple de la réaction (3.2) [57].



Ces acides peuvent aussi subir la chloration directe sous l'action du pentachlorure de phosphore pour former du tétrachlorométhylènediphosphonate suivant l'exemple de la réaction (3.3).



Le produit obtenu peut être utilisé comme réactif pour la synthèse des dioxydes de phosphine par la réaction de Grignard [36].

3.4. Propriétés spectrales

3.4.1. Spectrométrie RMN du ³¹P

En spectrométrie RMN du ³¹P, les acides diphosphoniques sont caractérisés par un seul pic quand l'analyse est réalisée avec découplage large du proton. Le déplacement chimique varie avec la nature des groupements fonctionnels et la longueur de la chaîne hydrocarbonée entre les deux atomes de phosphore [76,77].

Les spectres RMN du ^{31}P des acides alkylaminodiméthylène-diphosphoniques, réalisés sans découplage du proton dans les solutions aqueuses acides, présentent un triplet centré entre 8 et 11 ppm et avec une constante de couplage $J_{\text{P-H}}^2 = 13$ cps.

Les déplacements chimiques pour divers acides de ce type sont proches; la protection de l'atome du phosphore par les autres atomes plus éloignés que l'azote est négligeable. Ils sont plutôt influencés par l'acidité du milieu d'analyse [65].

3.4.2. Spectrométrie RMN du ^1H :

Les raies très caractéristiques des acides hydroxyalkylènediphosphoniques, en spectrométrie RMN du ^1H , sont celles des protons C-OH et P(OH), observées respectivement aux environs de 2.4 et 8 ppm par rapport au tétraméthylsilane [76].

Dans le cas des acides alkyl-amino-diméthylène-diphosphoniques, les raies caractéristiques sont celles du doublet relatif aux protons des groupements méthyles voisins des atomes du phosphore. D'après K. Moedritzer et R. R. Irani [65], ce doublet est centré entre 4.1 et 4.3 ppm ($J_{\text{P-H}}^2 = 13$ cps).

3.4.3. Spectrophotométrie infrarouge

En spectrophotométrie infrarouge, les bandes caractéristiques des acides diphosphoniques sont celles des différentes vibrations CO-H, PO-H, P=O et C-N, mentionnées pour quelques molécules dans le Tableau 3.3 [78,79].

Tableau 3.3. Bandes infrarouges caractéristiques des acides diphosphoniques.

Produits	Nombre d'onde (cm ⁻¹)
<u>HPHPA</u> : (C ₁₅ H ₃₁)(HO)C(P(O)(OH) ₂) ₂	3450(al.CO-H), 2925(al.asy.C-H du CH ₃ et CH ₂), 2854(al.sy.C-H du CH ₃ et CH ₂), 2700 et 2350 (al.sy. PO-H), 1465 (déf.asy.CH ₃ , CH ₂), 1413 (déf.CO-H), 1204(al.P=O), 1095(al.C-OH),937(al.P-OH), 720-780(al.P-C-P).
<u>HPDPA</u> : (C ₁₁ H ₂₃)(HO)C(P(O)(OH) ₂) ₂	3455 (al. CO-H), 2923(al. asy.C-H du CH ₃ et CH ₂), 2852 (al. sy. C-H du CH ₃ et CH ₂), 2710 et 2340 (al. sy. PO-H), 1463 (déf. CH ₃ , CH ₂), 1415 (déf. CO-H), 1195 (al. P=O), 1090 (al. C-OH), 940 (al. P-OH), 720-780 (al. P-C-P)
H-N(CH ₂ P(O)(OH) ₂) ₂	2720 (M), 2358 (tF), 1534 (M), 1174 (f), 1046 (F), 946 (F)
CH ₃ (CH ₂) ₈ CH ₂ -N(CH ₂ P(O)(OH) ₂) ₂	2924 (al.CH ₃), 2854(al.CH ₂), 2570(al.O-H), 2364 et 1168(al.P=O), 942(al.P-O), 712 (CH ₂).
Br(CH ₂) ₂ -N(CH ₂) ₂ (PO ₃ H ₂) ₂	3020(f,L), 2362(tF), 1161(M), 940(F), 584(f).

δ: Déplacement chimique, s: singlet, d: doublet, t: triplet, m: multiplet, M: moyenne, al. allongement, déf.: déformation, f: faible, F: forte, tF: très forte, L: large, sy.: symétrique, asy.: asymétrique.

3.5. Méthodes de synthèses

Il existe plusieurs méthodes de synthèse pour divers types d'acides diphosphoniques. Les réactions qui s'impliquent dans ces synthèses varient en fonction de la structure du produit préparé et plus particulièrement, selon la nature chimique du groupement lié aux atomes de phosphore de l'acide diphosphonique.

3.5.1. Synthèse des acides hydroxyalkylènediphosphoniques

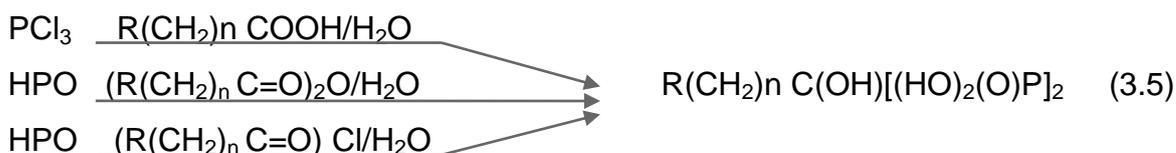
3.5.1.1. Réaction de condensation

3.5.1.1.1. Principe de la méthode

C'est une méthode directe de synthèse qui implique d'abord la réaction d'un acide carboxylique avec l'acide phosphoreux et/ ou un halogénure de phosphore (trichlorure de phosphore, pentachlorure de phosphore ou oxychlorure de phosphore), suivie d'une réaction d'hydrolyse selon le schéma réactionnel global suivant [80]:



Des anhydrides d'acides ou des halogénures d'acyle en présence d'eau peuvent être utilisés aussi à la place de l'acide carboxylique (schéma réactionnel (3.5)) [80].



La réaction d'acide carboxylique avec l'acide phosphoreux seul ne forme pas l'acide diphosphonique, mais le remplacement partiel de l'acide phosphoreux par le PCl_3 permet à la réaction de se dérouler en quelques heures à 100-150 °C [80].

La formation de l'acide diphosphonique peut s'expliquer par une réaction d'addition de l'acide phosphoreux, par le biais de son atome de phosphore nucléophile, sur l'atome de carbone du groupement carbonyle de l'acide carboxylique (ou anhydride d'acide et halogénure d'acyle), suivie d'une

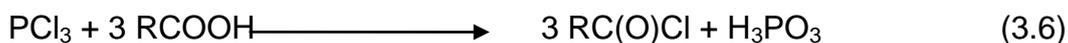
reconstitution du groupement carbonyle qui permet l'addition d'une seconde molécule d'acide phosphoreux [80].

Dans le cas de la réaction de l'anhydride acétique avec l'acide phosphoreux, J. B. Prentice et ses collaborateurs, ont isolé cinq intermédiaires (espèces condensées) [80].

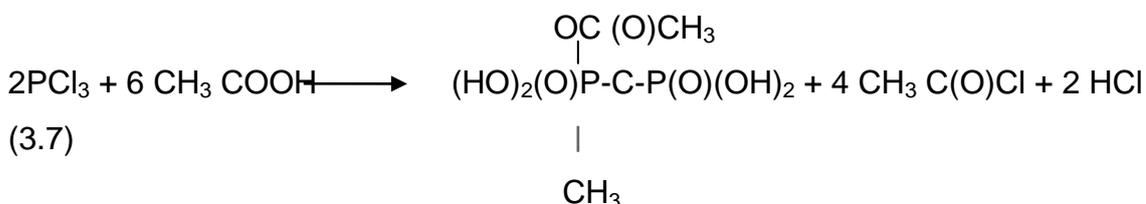
Les réactions de condensation peuvent être réalisées avec ou sans solvant. Les solvants utilisés sont inertes, comme le chlorobenzène, le tétrahydrofurane et le sulfolane [80].

3.5.1.1.2. Réactions d'acides carboxyliques avec les halogénures de phosphore

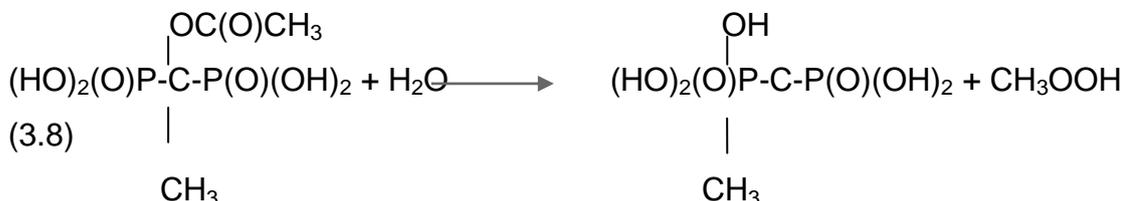
Cade et Gérard [45] montrent que l'hydroxylation du PCl_3 a eu lieu par étapes en formant du $\text{Cl}_2\text{P}(\text{O})\text{H}$ puis du $\text{ClP}(\text{O})(\text{OH})\text{H}$ comme produits intermédiaires, qui continuent à réagir avec l'acide carboxylique ou se dégradent en HCl et en acides phosphoreux condensés. La réaction classique (3.6) de préparation du chlorure d'acide, qui s'effectue avec un excès de PCl_3 , ne semble pas décrire le mécanisme réactionnel réel comme c'est rapporté antérieurement dans la littérature car elle ne mentionne pas la formation du chlorure d'hydrogène.



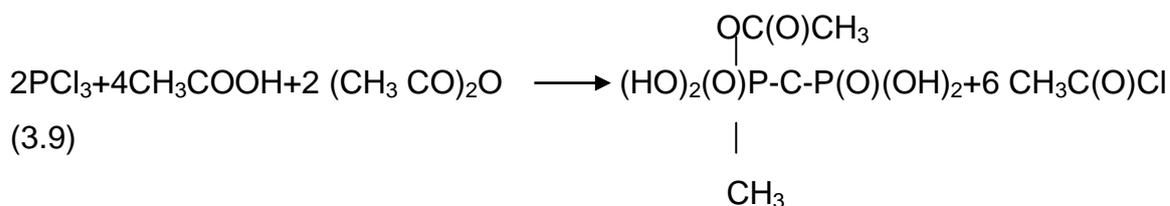
Kabachnik et al. Schématisent [24] alors la réaction du trichlorure de phosphore avec les acides carboxyliques en deux étapes importantes, comme explicité dans l'exemple de la synthèse de l'acide 1-hydroxyéthylène-1,1-diphosphonique où la première étape est décrite par la réaction (3.7) :



La seconde étape consiste à hydrolyser par l'eau l'acide acétoxyéthylène-diphosphonique intermédiaire pour former l'acide 1-hydroxyéthylène-1,1-diphosphonique.



La première étape peut être réalisée suivant une autre procédure qui consiste à additionner de l'anhydride acétique au mélange réactionnel de départ (réaction (3.9)).



Cette modification permet une conversion maximale des réactifs et l'élimination du chlorure d'hydrogène corrosif et toxique [63].

La formation d'acides diphosphoniques n'est pas favorisée par les températures trop élevées. A titre d'exemple, la formation des acides 1-hydroxy-1,1-hexadécylène diphosphonique (HPHPA) et 1-hydroxy-1,1-dodécylphosphonique (HPDPA), est favorisée par des températures situées aux environs de 110-120 °C. L'élévation de la température, particulièrement au-delà de 150 °C, engendre la formation d'un mélange d'acides di- et triphosphoniques. Ce dernier devient prépondérant au-delà de 185 °C [52].

3.5.1.2. Désalkylation des esters par hydrolyse

L'hydrolyse à reflux des diphosphonates sous l'action d'une solution concentrée

(\approx 6 N) d'acide chlorhydrique, est décrite par la réaction (3.10) [52,53,55].



Elle permet aussi la synthèse d'autres types d'acides diphosphoniques, tels les acides alkylènediphosphoniques [41,48]. En général, la durée de cette réaction est de quelques heures; à titre d'exemple, elle est de 3 heures dans le cas de l'hydrolyse du Tétraisopropylméthylènediphosphonate [76,81].

L'hydrolyse de certains esters s'effectue dans des conditions bien plus douces, ainsi l'ester de p-méthylbenzyle nécessite seulement 45 minutes en utilisant du HCl 6M à la température ambiante et une minute dans le cas de l'ester de p-méthoxybenzyle [80].

3.5.1.3. Désalkylation de tétrakis(triméthylsilyl)1-triméthylsiloxylalkylène-1,1-diphosphonate

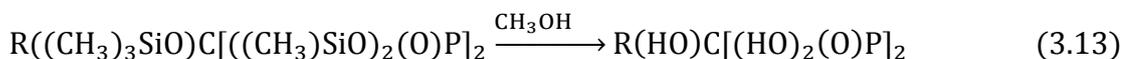
Les tétraalkyl 1-hydroxyalkylène-1,1-diphosphonates sont d'abord convertis en esters tétrakis(triméthylsilyl) sous l'action du bromo- ou du iodotriméthylsilane ou par action du chlorotriméthylsilane avec l'iodure de sodium suivant la réaction (3.11) [80]:



L'ester tétrakis(triméthylsilyl) de l'acide 1-triméthylsiloxylalkylène-1,1-diphosphonique peut être obtenu aussi en une seule étape par action de deux équivalents de tris(triméthylsilyl)phosphite sur le chlorure d'alkyle ou d'aryle (exemple: chlorure de benzyle) suivant la réaction (3.12) [45,49]:

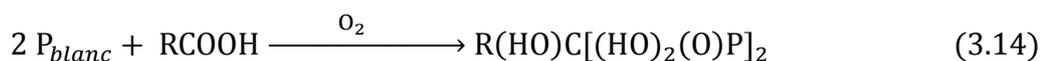


La désalkylation de l'ester obtenu pour former l'acide hydroxyalkylène-diphosphonique, s'effectue dans des conditions douces par solvolysé à l'aide d'un alcool (méthanol) ou l'eau suivant la réaction [3.10] [45,49]:



3.5.1.4. Diverses autres méthodes de synthèse

Il existe d'autres réactions de synthèse de ces acides telles les réactions du phosphore blanc avec les acides carboxyliques, en présence de l'oxygène à 80 °C qui permettent d'obtenir des rendements de 70-80 % en acide diphosphonique [71].

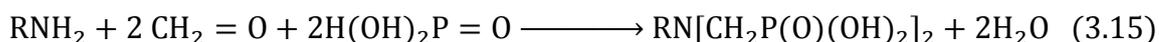


Une autre méthode indirecte, implique initialement une réaction d'Arbuzov entre un dialkylphosphite et un halogénure d'acide pour former un α -cétophosphonate. Ce dernier réagit dans une seconde étape avec le dialkylphosphite qui s'additionne sur le groupement carbonyle du phosphonate pour former le 1-hydroxy-1,1-diphosphonate lequel, par désalkylation engendre la formation de l'acide diphosphonique correspondant [80,82].

3.5.2. Synthèse d'acides alkylaminodiméthylènediphosphoniques

3.5.2.1. Réaction de Moedritzer et Irani (réaction de type Mannich)

Cette méthode est basée sur la réaction d'une amine primaire avec le formaldéhyde et l'acide phosphoreux, suivant l'équation (3.15) [65]:

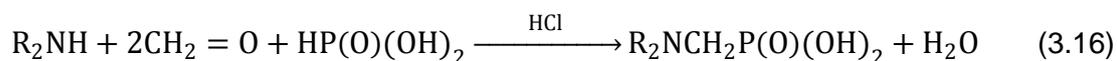


L'utilisation d'une amine secondaire ou de l'ammoniac engendre, respectivement la formation des acides monophosphoniques et triphosphoniques.

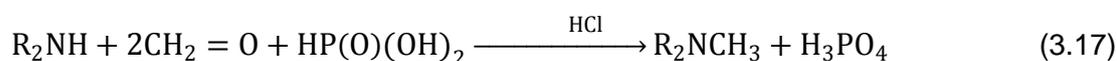
Moedritzer et Irani [73], constatèrent que les liaisons N-C-P peuvent être générées toutes par des réactions de type Mannich en utilisant divers réactifs possédant l'atome d'hydrogène, lié directement à l'atome de phosphore; c'est le cas des phosphines, les alkylalkylphosphinates, les acides hypophosphoreux, les oxydes de phosphines secondaires et les dialkylphosphonates.

Moedritzer considéra aussi que la réaction [3.12] qu'il proposait, nécessiterait un milieu fortement acide, contrairement aux autres réactions de type Mannich qui peuvent s'effectuer dans les milieux neutres ou basiques et dont la réactivité est assurée par les hydrogènes acides des liaisons P-H.

L'action d'amines secondaires illustre de manière plus simple le schéma réactionnel de ce type de réactions qui peuvent suivre deux voies, comme indiqué dans les équations (3.16) et (3.17) [73].

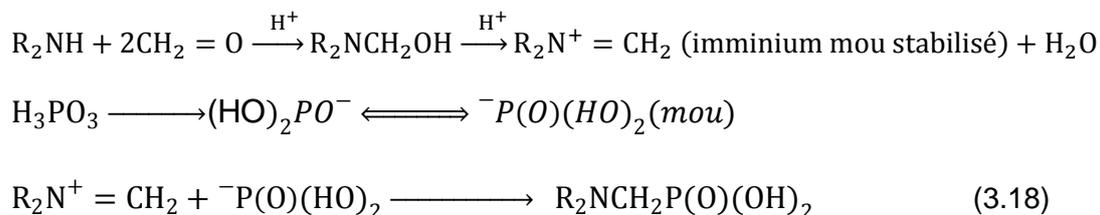


Ou bien



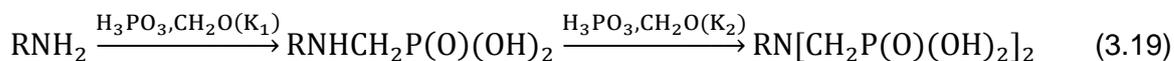
Pour les sels d'ammonium dérivant d'acides plus forts que H_3PO_3 , la première voie est prépondérante. L'acide HCl est évidemment plus fort que l'acide phosphoreux

($pK_a = 1,3$); le schéma du mécanisme réactionnel dans ce cas est le suivant [73]:



Ce même mécanisme a lieu dans le cas d'une amine primaire dont la réaction engendre, dans une première étape, la formation d'un acide

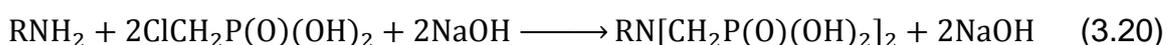
monophosphonique. Ce dernier continue à réagir, dans une seconde étape, de façon extrêmement plus rapide que son précurseur l'amine primaire ($K_2 \gg K_1$) pour former l'acide diphosphonique [73].



Cette réaction est quantitative et la séparation de l'acide diphosphonique est simple et quantitative. Les meilleurs rendements sont obtenus dans le cas des produits à longues chaînes hydrocarbonées peu solubles dans l'eau. Ils sont obtenus aussi aux faibles valeurs du pH, notamment en présence de 2 à 3 moles de HCl/mole de chlorohydrate d'amine; les fortes acidités font accroître la vitesse de la réaction, inhibent la réaction secondaire de formation de phosphate par oxydation et engendrent ainsi l'augmentation du rendement en acide diphosphonique. L'acidité du mélange réactionnel doit se situer en dessous de 1,5 unités pH pour que la formation de l'imminium ait lieu [65,73].

3.5.2.2. Réaction de Schwarzenbach

Cette méthode consiste à faire réagir une amine primaire avec l'acide chlorométhylphosphonique en solution alcaline suivant la réaction [3.17] [65].



Cette réaction est très lente. Elle nécessite plusieurs jours à des températures assez élevées (80 °C) et un milieu basique dont le pH varie entre 10 et 11. Cette méthode implique des réactions secondaires qui forment des produits secondaires, parfois en quantités importantes et difficilement séparables du produit désiré; c'est le cas de l'acide hydroxyméthylphosphonique ($\text{HO}-\text{CH}_2\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$), formé par la réaction d'hydrolyse de l'acide chlorométhylphosphonique sous l'action de la solution alcaline.

CHAPITRE 4

MICRO-ONDE

4.1. Historique

L'effet thermique des micro-ondes a été découvert dans les années cinquante. Il existe plusieurs versions sur l'origine de cette découverte, mais il est communément admis que des ingénieurs travaillant sur la mise au point d'un nouveau magnétron (tube générant les ondes électromagnétiques) pour radar ont constaté que cette énergie avait comme propriété de chauffer rapidement des produits ayant une quantité d'eau.

Ce principe de transfert d'énergie a été ignoré par les chimistes pendant plusieurs années après sa découverte, et ce n'est qu'en 1969 que le premier procédé utilisant des micro-ondes en chimie, notamment dans les réactions de polymérisation, a été breveté. Plus tard en 1986, les micro-ondes ont été utilisées comme source d'activation en synthèse organique, mais cette technique ne s'est généralisée qu'à partir de 1989 [83-87].

4.2. Principe

Les micro-ondes sont des ondes électromagnétiques de fréquences comprises entre 300 MHz et 300 GHz et de longueurs d'ondes allant de 1mm jusqu'à 1 m. Elles résultent de la superposition d'un champ électrique et d'un champ magnétique. Elles sont le plus souvent générées par l'intermédiaire d'un tube à onde, appelé magnétron, constitué d'une anode cylindrique creuse et d'une cathode située dans le même axe.

L'espace d'interaction, situé entre l'anode et la cathode, est soumis à un champ très poussé. L'anode est formée de cavités résonnantes et est munie d'un système de refroidissement.

Le faisceau électronique généré suit une trajectoire incurvée sous l'effet d'un champ électrique et d'un champ magnétique perpendiculaires appliqués entre l'anode et la cathode. Le tube convertit l'énergie électrique en énergie cinétique des électrons puis en énergie électromagnétique [88].

4.3. Application des micro-ondes

L'utilisation des micro-ondes a connu un essor très important. On peut dire aujourd'hui qu'elles sont présentes dans plusieurs domaines tel que :

- les systèmes de mesure : comme les radars, pour mesurer la vitesse, la distance et d'autres caractéristiques d'objets distants.
- les transmissions par satellite et les télécommunications (radio, télévision, téléphonie mobile).
- les protocoles de transmission sans fil (Wi-Fi, Bluetooth).
- l'industrie : dégivrage, blanchiment, séchage, vulcanisation [89].
- L'agroalimentaire : cuisson, extraction des lipides à partir du lait [90], extraction des huiles essentielles [91,92], pasteurisation, stérilisation et décongélation.
- environnement : extraction des métaux lourds [93], dépollution des sols [94].
- le biomédicale : traitement des cancers, tests de dépistage [95].
- industrie chimique : synthèse organique [96-107], opération d'extraction [108-110].

4.4. Propriétés des micro-ondes

Les micro-ondes sont essentiellement utilisées en chimie pour leur effet thermique sur des réactions qui nécessitent des températures élevées et dont les temps de réaction sont importants, et les réactions dont les produits se décomposent par séjour prolongé à haute température [83,84].

L'utilisation des micro-ondes dans l'activation des réactions chimiques présente des avantages spécifiques par rapport au chauffage classique, parmi lesquels on cite :

- La rapidité des réactions : La température de chauffage sous micro-onde peut atteindre 40°K plus que la température d'ébullition du liquide, ce qui

réduit le temps de réaction des heures sous le chauffage classique aux minutes sous micro-onde [111,112].

- Absence de dégradation des produits sensibles à la chaleur [113].
- Un chauffage uniforme et homogène [114]
- Rendement de synthèse meilleur par rapport aux conditions de chauffage classique [115]

4.5. Effet des micro-ondes sur la matière

Les micro-ondes ont pour effet le chauffage de la matière irradiée. Ce phénomène est dû à la conversion directe de l'énergie électromagnétique en chaleur au sein d'un matériau diélectrique polaire.

Les molécules polaires absorbent fortement l'énergie micro-onde alors que les molécules non polaires n'en absorbent pas ou absorbent faiblement.

Les molécules polaires sous l'effet d'un mouvement brownien ont des orientations aléatoires quant elles ne sont pas sujettes à aucune contraintes autre que la simple agitation thermique, elles ont la propriété de s'orienter lorsqu'elles sont soumises à un champ électrique suivant le sens de ce dernier sur une demie alternance. Se désorientent lorsque le champ repasse à la valeur zéro et se réorientent en sens opposé à la seconde demi alternance.

Cette caractéristique permet d'agiter les molécules par action d'un champ alternatif. Cette agitation provoque la friction des molécules et cause un échauffement interne qui peut être très intense (10 °C/s).

Contrairement aux autres modes de chauffage conventionnel, les gradients de températures observés dans le cas d'un chauffage par micro-onde montrent une croissance en s'éloignant des parois du récipient vers le centre de ce dernier, car le flux de chaleur est dirigé de l'intérieur vers l'extérieur.

La conductivité thermique ne joue quasiment pas de rôle pour ce type de chauffage. La rapidité du chauffage micro-onde peut être expliquée par la profondeur de pénétration de l'onde, qui atteint des centaines de mètres pour certains matériaux.

Le dégagement de chaleur par chauffage micro-ondes dépend de plusieurs paramètres liés au matériau chauffé comme la capacité de la molécule à être

polarisée dans le champ électrique et celle de transformer l'énergie électromagnétique en énergie thermique.

La capacité calorifique des matériaux peut aussi influencer sur le pouvoir d'absorption des micro ondes par les matériaux ; certains produits comme le méthanol et le propanol s'échauffe plus rapidement que l'eau malgré des constantes diélectriques plus faibles, ceci grâce à leurs capacités calorifiques de valeurs inférieures à celles de l'eau [88].

4.6. Les réacteurs micro-ondes

Il existe deux types d'appareillage dans les laboratoires :

-Les réacteurs multimodes

Ce sont des fours domestiques, de puissance d'environ 800 W, où la disposition de l'énergie micro-onde a lieu selon le schéma suivant :

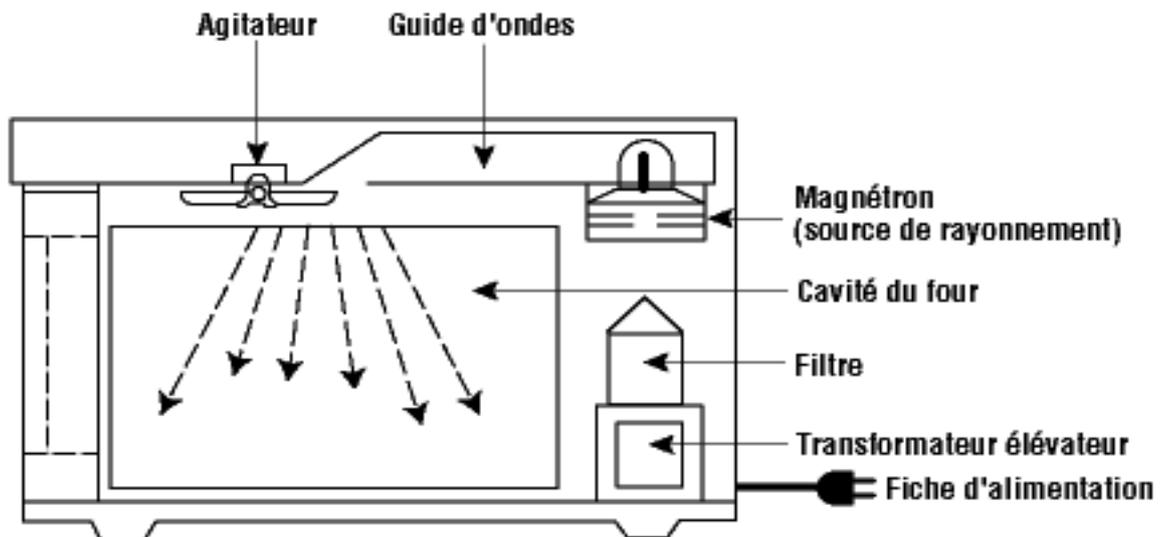


Figure 4.1. Réacteur multi-mode

Le magnétron transforme l'énergie du réseau en énergie micro-onde. Dans ce type d'appareillage, il y a réflexion des ondes sur les parois métalliques de l'enceinte d'où il résulte une distribution non homogène du champ énergétique.

L'utilisation de cet équipement à des fins synthétiques nécessite une cartographie préalable du four et la détermination des points chauds.

-Les réacteurs monomodes

Dans ce type de réacteur, la dispersion de l'énergie micro-onde obéit au schéma suivant :

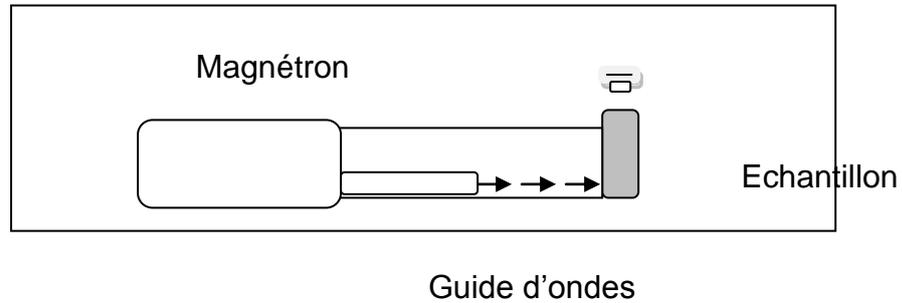


Figure 4.2. Schéma simplifié d'un réacteur monomode

Les ondes sont focalisées à l'aide d'un guide d'ondes bien dimensionné. Il en résulte un haut rendement énergétique, une moindre puissance émise (couramment inférieure à 100 - 150 W). La stabilité thermique des produits est ainsi mieux préservée. Dans ce cas, la température peut être mesurée à l'aide d'une fibre optique ou par détecteur infrarouge.

CHAPITRE 5

MATERIAUX ET ESSAIS

5.1. Synthèse des acides diphosphoniques

5.1.1. Synthèse de l'acide 1-hydroxyhexadécylène-1,1-diphosphonique (HPHPA): $[C_{15}H_{31}C(OH)(P(O)(OH)_2)_2]$.

La synthèse de HPHPA se fait par une méthode directe qui implique la réaction de condensation d'un acide hexadécanoïque avec le trichlorure de phosphore, suivie d'une réaction d'hydrolyse.

5.1.1.1. Réactifs de synthèse

Les réactifs utilisés dans la présente synthèse, sont :

- L'acide palmitique, acide hexadécanoïque : $C_{15}H_{31}COOH$, Panreac, 98% massique,
- Le trichlorure de phosphore : PCl_3 , BDH, 98 % volumique,
- L'éthanol absolu : C_2H_5OH , Fischer 99.99 % volumique.

5.1.1.2. Procédure de synthèse

L'agent extractant que nous nous proposons de synthétiser est préparé selon une procédure décrite dans la littérature. Cette procédure utilise comme réacteur un ballon tricol de 250 ml doté d'un réfrigérant, d'un thermomètre et d'une ampoule à brome.

Pour synthétiser 30 g de l'acide HPHPA, mettre 60,18 g (0,23 mole) d'acide palmitique ($C_{15}H_{31}COOH$) dans un ballon tricol et chauffer sous agitation à une température de (70°C) pour atteindre la fusion de l'acide. Ajouter ensuite, lentement, durant une heure 13,35ml (0,15moles) de PCl_3 en gardant la même température et toujours sous agitation.

Après l'addition du PCl_3 , augmenter la température du mélange réactionnel jusqu'à 120°C et chauffer pendant 5 heures. Abaisser la température à 80°C , en laissant le mélange sous agitation pour quelques minutes. Ajouter enfin 16 ml d'éthanol absolu, lentement jusqu'à l'obtention d'un mélange homogène, puis 20 ml d'eau distillée, l'addition d'eau doit se faire en 15 minutes.

Le mélange obtenu est d'une couleur jaunâtre, ce dernier est refroidi à la température ambiante, puis laissé sous agitation pendant plusieurs heures (une nuit).

5.1.1.3. Purification

L'eau et l'éthanol sont séparés du produit de la réaction par évaporation rotative; on obtient alors un produit brut solide, pâteux et jaunâtre.

La purification de ce produit consiste à ajouter une solution de soude (0,1N) en chauffant à 60°C et sous agitation. La solution de soude dissout sélectivement l'acide diphosphonique et le sépare des autres impuretés, principalement l'acide palmitique (réactif), car le sel de ce dernier est moins soluble en milieu aqueux que l'acide diphosphonique, alors on solubilise ce dernier. Après filtration, le filtrat est acidifié par une solution aqueuse acide (HCl 0,1N). Il se forme alors un précipité solide de couleur jaunâtre, que l'on récupère de nouveau par filtration. Ce solide est lavé à l'acétone, séché à une température inférieure à sa température de fusion puis conservé dans un dessiccateur.

5.1.2. Synthèse de l'acide décylamino-diméthylène diphosphonique

(DDPPA) $[\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{N}(\text{CH}_2)_2(\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2)_2]$.

La synthèse de l'acide décylamino- déméthylène diphosphonique est basée sur la réaction de decylamine avec le formaldéhyde et l'acide phosphoreux.

5.1.2.1. Réactifs de synthèse

Les réactifs utilisés sont :

- Decylamine : $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{NH}_2$, Merck, 95 % volumique,
- Formaldéhyde : CH_2O , Panreac, 37.5 % volumique,
- Acide phosphoreux : H_3PO_3 , Aldrich, 99 % massique,
- Acide chlorhydrique : HCl, Merck, 32 % volumique.

5.1.2.2. Procédure de synthèse

La synthèse de 20 g d'acide décylamino-diméthylène diphosphonique, consiste à ajouter goutte à goutte, à l'aide d'une ampoule à brome, un mélange de 9,60 g (0,116 mole) d'acide phosphoreux, de 14 ml d'eau et de 28 ml d'HCl, à 12,15 ml (0.058 mole) de décylamine dans un ballon tricol, l'addition de ces produits se fait sous agitation à 110 - 125°C, pendant 2 heures.

Au mélange obtenu ajouter, goutte à goutte à reflux pendant une heure, sous agitation et à même température, 10 ml de formaldéhyde. Laisser la solution obtenue sous agitation à la température ambiante pendant 1 heure.

Le mélange réactionnel obtenu est constitué d'une phase solide blanche et d'une phase liquide. Les deux phases liquide et solide sont séparées par filtration.

5.1.2.3. Purification

Laver la phase solide successivement à l'eau et à l'acétone, à la température ambiante, une pâte blanche est alors obtenue. La pâte obtenue est préalablement soumise à une évaporation des réactifs et des impuretés légères à l'aide d'un évaporateur rotatif, à une température inférieure à sa température de fusion, jusqu'à obtention d'un mélange à l'état sirupeux. Le produit est ensuite séché, puis mis dans un dessiccateur.

5.1.3. Synthèse de l'acide hexadécylamino-diméthylène diphosphonique



L'acide hexadécyl-amino-diméthylène-diphosphonique est synthétisé par la réaction de Moedritzer et Irani mentionnée précédemment.

5.1.3.1. Réactifs de synthèse

Les réactifs utilisés pour la synthèse sont:

- 1-hexadécylamine : $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{NH}_2$, Alfa, 90 % massique,
- Acide phosphoreux : même produit que celui utilisé pour la synthèse de l'acide décylamino-diméthylène diphosphonique,
- Formaldéhyde : même produit que celui utilisé pour la synthèse de l'acide décylamino-diméthylène diphosphonique,

- Acide chlorhydrique : même produit que celui utilisé pour la synthèse de l'acide décylamino-diméthylène diphosphonique.

5.1.3.2. Procédure de synthèse

Le même montage que celui utilisé dans les synthèses précédentes, a été employé dans le cas de l'acide 1-hexadécylaminodiméthylènediphosphonique.

Pour la préparation de 29.63 g d'acide en question, chauffer sous agitation, dans un ballon tricol, jusqu'à la fusion, 18.55 g de 1-hexadécylamine à une température de 50-65°C. Ajouter lentement (1 h), et sous agitation, un mélange d'acide phosphoreux 11,59 g (0.14 mole), d'eau (14 ml) et d'acide chlorhydrique concentré (14 ml). Dès l'addition des premières gouttes, le mélange réactionnel devient une pâte solide dense qui ne devient fluide qu'en la chauffant à une température de 110-120 °C.

Au mélange obtenu, ajouter lentement du formaldéhyde (22.4 ml, 0.28 mole) et maintenir à reflux (110-120°C) et sous agitation (1-2 heures).

Le mélange réactionnel obtenu après l'addition de tous les réactifs est blanchâtre, il est maintenu encore à reflux (110-120 °C) pendant 2 h.

Au mélange obtenu, sont additionnés 500 ml d'acide HCl concentré sous agitation pendant 1 h à 80 °C. Séparer par filtration.

5.1.3.3. Purification

La phase solide est lavée à l'eau et à l'acétone (500 ml) sous agitation. Elle est ensuite séchée dans une étuve à la température de 50-80 °C.

5.2. Caractérisation et identification des acides synthétisés

5.2.1. Dosage pH-métrique

5.2.1.1. Produits utilisés

Les produits utilisés pour le titrage pH-métrique sont:

- Ethanol : Même produit que celui utilisé pour la synthèse,
- La soude caustique : NaOH, Fluka, 99 % massique.

5.2.1.2. Dosage des solutions

Les échantillons de l'acide 1-hydroxyhexadécylène-1,1-diphosphonique et l'acide décylamino-diméthylène diphosphonique analysés (0,1 g) sont d'abord dilués dans 30ml d'un mélange eau-éthanol (rapport volumique eau/éthanol=1/2). Chauffer à 60°C à reflux, puis titrer par une solution de soude (0,1N); la variation du pH est suivie par pH-métrie. Par soucis de reproductibilité des résultats, chaque dosage est confirmé par le titrage de trois échantillons (10 ml par échantillon). Le pH mètre utilisé est de marque WTW type Ph320, muni d'une électrode au calomel.

5.2.2. Analyse spectroscopique

5.2.2.1. Analyse du carbone

La détermination de la teneur en carbone est réalisée à l'aide d'un analyseur de type LECO CS200. Les déterminations ont été faites pour les produits élaborés, d'une part, et pour le réactif principal (l'acide palmitique), d'autre part.

5.2.2.2. Analyse par spectroscopie de résonance magnétique nucléaire

L'analyse par spectroscopie RMN des acides élaborés (H.P.H.P.A, et l'acide hexadécylaminodiméthylène-diphosphonique), a été effectuée à l'aide d'un équipement Bruker 250 MHz. Les techniques du ^1H , du ^{13}C et du ^{31}P ont été utilisées.

Les spectres RMN du ^{13}C et du ^{31}P de l'acide hexadécylaminodiméthylène-diphosphonique ont été effectués dans le mélange constitué de D_2O et de CO_3K_2 . Le tétraméthylsilane a été utilisé comme référence interne.

Le spectre RMN du proton dans le cas de l'acide hexadécyl -amino-diméthylène-diphosphonique a été réalisé dans le même solvant que celui utilisé dans le cas du ^{13}C ; alors que dans le cas du HPHPA, l'analyse a été réalisée dans divers solvants (acétone, CDCl_3 et DMSO). Le TMS est utilisé comme référence interne.

5.2.2.3. Spectroscopie infrarouge

L'analyse par FT-IR a été réalisée à l'aide d'un équipement à transformée de Fourier. L'appareil utilisé est de marque Perkin-Elmer de type Lambda 2. Des pastilles d'échantillons mélangés à du KBr, ont été élaborées. La longueur d'onde couverte est de 4000 cm^{-1} à 500 cm^{-1} .

5.3. Application des acides synthétisés dans l'extraction liquide-liquide

5.3.1. Extraction des métaux par l'acide HPHPA

5.3.1.1. Extraction du fer (III) par l'acide HPHPA

- Produits utilisés

Les produits utilisés dans l'opération d'extraction sont :

- Trichlorure de Fer Hexahydraté : $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Labosi, 99%, $M=270.30\text{ g/mole}$,
- Acide Chlorhydrique : HCl , Labosi, 36 %, $M=36.46\text{ g/mole}$,
- 2-Octanol : $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CHOHCH}_3$, Labosi, $M=130.23\text{ g/mole}$,
- Chloroforme : Cl_3CH , Labosi, $M=119.38\text{ g/mole}$.

- Procédure d'extraction

Les opérations d'extraction sont réalisées à la température ambiante ($25\text{ }^\circ\text{C}$), en mettant en contact sous agitation pendant 15 minutes, 5 ml de phase organique, avec 5 ml de phase aqueuse (volume phase aqueuse/volume phase organique=1), dans des ampoules à décanter, après un temps de décantation de 10 minutes, on sépare les deux phases.

La phase aqueuse est préparée à partir de trichlorure de fer hexahydraté à diverses concentrations (0.001-0.05 M), et l'acide Chlorhydrique variant entre (0-0.5 M).

La phase organique est préparée en solubilisant l'acide HPHPA dans 10 % de 2-octanol et 90 % de chloroforme à 60 °C à diverses concentrations (0.03-0.3 M).

Les phases aqueuses sont analysées par spectrophotométrie d'absorption atomique.

- Méthodes d'analyses

- Spectrophotométrie d'absorption atomique

Le dosage des ions du fer trivalent, existant dans les phases aqueuses, a été effectué à l'aide d'un appareil de marque Sigma Avanta, avec les conditions suivantes :

- Type de flamme : Air-Acétylène,
- Débit d'air : 16.2 l/min,
- Débit d'acétylène : 1.48 l/min,
- Longueur d'onde : 386 nm,
- Gamme de concentrations pour les solutions d'étalonnage : 36-145 µg/ml.

5.3.1.2. Extraction de l'uranium par l'acide HPHPA

- Produits utilisés

Les produits utilisés dans l'opération d'extraction sont :

- Nitrate d'Uranyle Hexahydraté: $U_2O_2(NO_3)_6 \cdot 6 H_2O$, Merck, 99 %, M=502.13 g/mole,
- Acide Nitrique: HNO_3 , BDH, 99 %, M=63 g/mole,
- 2-Octanol : $CH_3(CH_2)_5CHOHCH_3$, Labosi, M=130.23 g/mole,
- Chloroforme : Cl_3CH , Labosi, M=119.38 g/mole.

- Procédure d'extraction

Les opérations d'extraction sont réalisées à la température ambiante (25 °C), en mettant en contact sous agitation pendant 15 minutes, 5 ml de phase

organique, avec 5 ml de phase aqueuse (volume phase aqueuse/volume phase organique=1), dans des ampoules à décanter, après un temps de décantation de 10 minutes, on sépare les deux phases.

La phase aqueuse est préparée à partir de nitrate d'uranyle hexahydraté à diverses concentrations (0.1-23.8 g/l), et l'acide nitrique variant entre (0.01-3 M).

La phase organique est préparée en solubilisant l'acide HPHPA dans 10 % de 2-octanol et 90 % de chloroforme à 60 °C à diverses concentrations (0.03-0.03 M).

Les phases aqueuses sont analysées par spectrophotométrie d'absorption atomique.

- méthode d'analyse

La concentration en uranium restante dans la phase aqueuse est dosée par la méthode volumétrique au vanadate d'ammonium

- Solutions utilisées

- Solution standard d'uranium,
- Solution titrante de vanadate d'ammonium : on dissout 0.2949 g de vanadate d'ammonium dans 250 ml d'acide sulfurique (1:1) et on complète jusqu'à 1 l avec H₂O,
- Solution de sel de Mohr (Fe(NH₄)₂(SO₄)₂) à 20 % : on dissout 20.20 g de sel de Mohr dans 100 ml de H₂O,
- Solution d'acide phosphorique (H₃PO₄) à (1:2) : on dissout un volume d'acide dans deux volumes d'eau,
- Solution de sodium nitrite (NaNO₂) à 15 % : on dissout 15.15 g de NaNO₂ dans 100 ml d'eau,
- Solution d'urée (NH₄CONH₂) à 40 % : on dissout 40,12 g d'urée dans 100 ml de H₂O,
- Indicateur diphenylamine sulfonate de barium à 0.2 % : ajouter 0.32 g de diphenylamine sulfonate de barium à 90 ml d'eau, agiter et ajouter 0,5 g de Na₂SO₄, bien mélanger et laisser reposer jusqu'au lendemain, filtrer et diluer le filtrat dans 100 ml d'eau,

- Indicateur phénylanthranilique acide à 0,2 % : on dissout 0,2 g de phénylanthranilique et 0,2 g de Na_2CO_3 dans 100 ml d'eau.

- Standardisation et mode opératoire

Verser 1 ml d'échantillon de phase aqueuse, ajouter 2 ml de la solution de sel de Mohr à 20 % et 10 ml d' H_3PO_4 , puis chauffer dans un bain de sable et ne pas laisser bouillir. Refroidir la solution jusqu'à la température ambiante. Ajouter ensuite, goutte à goutte la solution de NaNO_2 à 15 %, jusqu'à ce que la couleur marron du complexe disparaisse, immédiatement après, ajouter 4 ml de la solution d'urée à 40 %, sous agitation à la main jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de bulles. Laisser reposer pendant 5 minutes. Ajouter alors 5 gouttes d'indicateur diphénylamine sulfonate de barium et 6 gouttes d'indicateur phénylanthranilique. Titrer avec le vanadate jusqu'au 6rage à la couleur 6olette.

5.3.2. Extraction par l'acide décylamine-diméthylène diphosphonique

5.3.2.1. Extraction du Fer (III) par l'acide décylamine-diméthylène diphosphonique

- Produits utilisés

Les produits utilisés dans l'opération d'extraction sont :

- Trichlorure de Fer Hexasolvaté : $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Labosi, 99%, $M=270.30$ g/mole,
- Acide Chlorhydrique : HCl , Labosi, 36 %, $M=36.46$ g/mole,
- 2-Octanol : même produit que celui utilisé pour l'extraction par l'acide HPHPA,
- Chloroforme : même produit que celui utilisé pour l'extraction par l'acide HPHPA.

- Procédure d'extraction

Les opérations d'extraction sont réalisées à la température ambiante 25 °C, en mettant en contact sous agitation pendant 15 minutes, 5 ml de phase organique, avec 5 ml de phase aqueuse (volume phase aqueuse/volume phase organique=1), dans des ampoules à décanter, après un temps de décantation de 10 minutes, on sépare les deux phases.

La phase aqueuse est préparée à partir de trichlorure de fer hexahydraté à diverses concentrations (0,0008-0.1 M), et l'acide Chlorhydrique variant entre (0-1 M).

La phase organique est préparée en solubilisant l'acide décylamine dans 10 % de 2-octanol et 90 % de chloroforme à 60°C à diverses concentrations (0,003-0,03 M).

Les phases aqueuses sont analysées par spectrophotométrie d'absorption atomique. La méthode d'analyse est la même que dans le cas de l'extraction par l'acide HPHPA.

5.3.2.2. Extraction de l'uranium par l'acide décylamine-diméthylène diphosphonique

- Produits utilisés

Les produits utilisés dans l'opération d'extraction sont :

- Nitrate d'Uranyle Hexahydraté: $U_2O_2(NO_3)_6 \cdot 6 H_2O$, Merck, 99 %, M=502,13 g/mole,
- Acide Nitrique: HNO_3 , BDH, 99 %, M=63 g/mole,
- 2-Octanol : même produit que celui utilisé pour l'extraction par l'acide HPHPA,
- Chloroforme : même produit que celui utilisé pour l'extraction par l'acide HPHPA.

- Procédure d'extraction

Les opérations d'extraction sont réalisées à la température ambiante (23°C), en mettant en contact sous agitation pendant 15 minutes, 5 ml de phase organique, avec 5 ml de phase aqueuse (volume phase aqueuse/volume de phase organique=1), dans des ampoules à décanter, après un temps de décantation de 10 minutes, on sépare les deux phases.

La phase aqueuse est préparée à partir de nitrate d'uranyle hexahydraté à diverses concentrations (0,01-2 g/l), et l'acide nitrique variant entre (0-3 M).

La phase organique est préparée en solubilisant l'acide décylamine dans 1%de 2-octanol et 90 % de chloroforme à 60 °C à diverses concentrations (0,003-0,03M).

Les phases aqueuses sont analysées par spectrophotométrie d'absorption atomique.

La méthode d'analyse est la même que dans le cas de l'extraction par l'acide HPHPA.

5.3.3. Extraction par l'acide Hécadécylamine-diméthylène diphosphonique

5.3.3.1. Extraction du fer (III) par l'acide Hécadécylamine-diméthylène diphosphonique

- Produits utilisés

Les produits utilisés dans l'opération d'extraction sont :

- Trichlorure de Fer Hécahydraté : $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Labosi, 99%, $M=270.30$ g/mole,
- Acide Chlorhydrique : HCl, Labosi, 36 %, $M=36.46$ g/mole,
- 2-Octanol : même produit que celui utilisé pour l'extraction par l'acide HPHPA,
- Chloroforme : même produit que celui utilisé pour l'extraction par l'acide HPHPA.

- Procédure d'extraction

Les opérations d'extraction sont réalisées à la température ambiante (25°C), en mettant en contact sous agitation pendant 15 minutes, 5 ml de phase organique, avec 5 ml de phase aqueuse (volume phase aqueuse/volume phase organique=1), dans des ampoules à décanter, après un temps de décantation de 10 minutes, on sépare les deux phases.

La phase aqueuse est préparée à partir de trichlorure de fer hécahydraté à diverses concentrations (0,0008-0.1 M), et l'acide chlorhydrique variant entre (0-1M).

La phase organique est préparée en solubilisant l'acide Hécadécylamine dans 10 % de 2-octanol et 90 % de chloroforme à 60°C à diverses concentrations (0,003-0,03 M).

Les phases aqueuses sont analysées par spectrophotométrie d'absorption atomique.

Même méthode d'analyse que dans le cas de l'acide HPHPA.

5.3.3.2. Extraction de l'uranium par l'acide hexadécylamine-diméthylène diphosphonique

- Produits utilisés

Les produits utilisés dans l'opération d'extraction sont :

- Nitrate d'Uranyle Hexahydraté: $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, Merck, 99 %, $M=502.13$ g/mole,
- Acide Nitrique: HNO_3 , BDH, 99 %, $M=63$ g/mole,
- 2-Octanol : même produit que celui utilisé pour l'extraction par l'acide HPHPA,
- Chloroforme : même produit que celui utilisé pour l'extraction par l'acide HPHPA.

- Procédure d'extraction

Les opérations d'extraction sont réalisées à la température ambiante (25°C), en mettant en contact sous agitation pendant 15 minutes, 5 ml de phase organique, avec 5 ml de phase aqueuse (volume phase aqueuse/volume phase organique=1), dans des ampoules à décanter, après un temps de décantation de 10 minutes, on sépare les deux phases.

La phase aqueuse est préparée à partir de nitrate d'uranyle hexahydraté à diverses concentrations (0.01-2 g/l), et l'acide nitrique variant entre (0-3 M).

La phase organique est préparée en solubilisant l'acide Hexadécylamine dans 10 % de 2-octanol et 90 % de chloroforme à 60°C à diverses concentrations (0.003-0.03 M).

Les phases aqueuses sont analysées par spectrophotométrie d'absorption atomique.

Même méthode d'analyse que dans le cas de l'acide HPHPA.

CHAPITRE 6

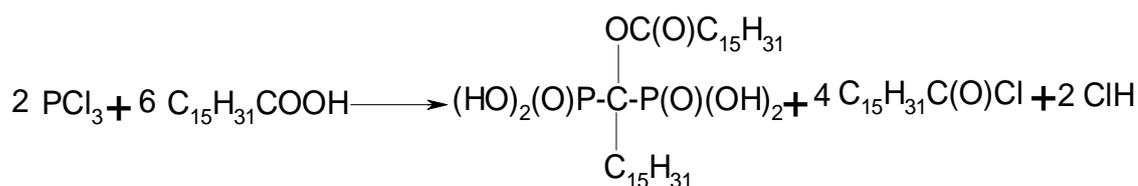
ANALYSE ET INTERPRETATION DES RESULTATS

6.1. Synthèse des acides diphosphoniques

6.1.1. Synthèse de l'acide 1-hydroxyhexadécylène -1,1-diphosphonique (HPHPA)

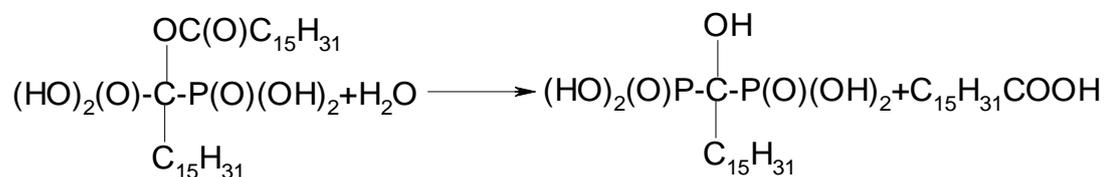
Cette substance se prépare suivant une réaction de condensation. Elle peut être schématisée en deux étapes :

- Réaction de l'acide palmitique avec le trichlorure de phosphore



(6.1).

- Hydrolyse de l'acide diphosphonique intermédiaire pour former l'acide 1-hydroxyhexadécylène -1, 1-diphosphonique



(6.2).

- Calcul du rendement de synthèse

Le rendement de synthèse est déterminé par la relation suivante :

$$R(\%) = \frac{\text{Masse expérimentale}}{\text{Masse théorique}} \times 100 \dots\dots\dots(6.3)$$

Masse expérimentale: c'est la masse finale de l'acide synthétisé

Masse Théorique: c'est la masse initiale qu'on veut obtenir

- acide HPPHA :

Masse théorique = 30g

Masse expérimentale = 21,2g

Rendement de la réaction en produit désiré : R=70,66 %

6.1.2. Synthèse des acides alkylamino-diméthylène diphosphoniques

Les acides décylamino-diméthylène diphosphonique et hexadécylamino-diméthylène diphosphonique sont synthétisés par la réaction de Modritzer et Irani :



- Calcul du rendement de synthèse

- acide décylamino-diméthylène diphosphonique (DDPPA)

Masse théorique = 20g

Masse expérimentale = 11,79g

Rendement de la réaction en produit désiré : R=59%

- acide hexadécylamino-diméthylène diphosphonique (HDPPA)

Masse théorique = 29,63g

Masse expérimentale = 22g

Rendement de la réaction en produit désiré : R=74,25%

6.2. Caractérisation et identification des acides synthésés

6.2.1. Dosage pH-métrique

Les résultats de dosage par pH-métrie des trois acides, sont représentés dans les Figures 6.1, 6.2, 6.3.

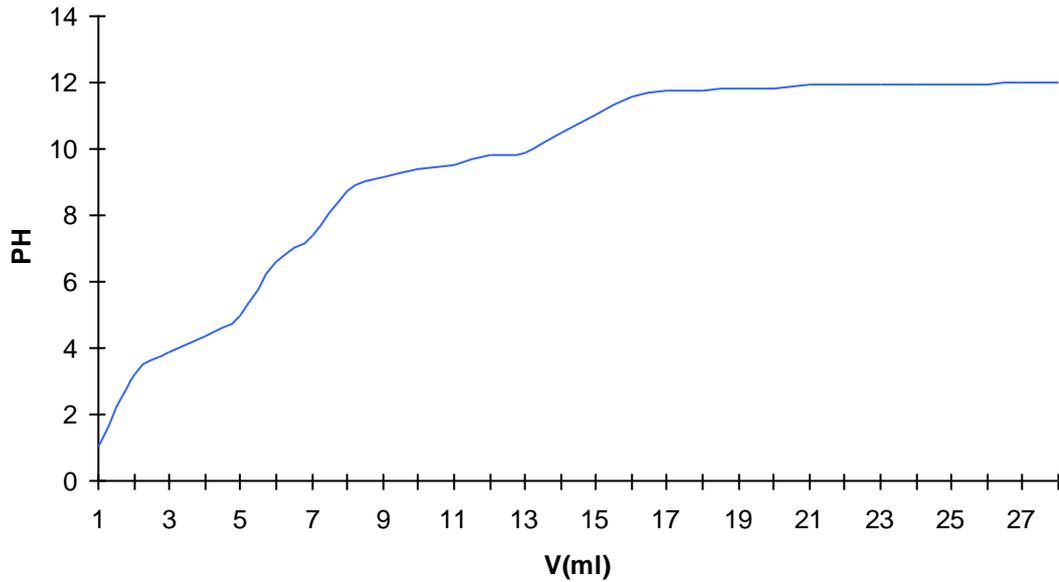


Figure 6.1. Dosage de pH-métrie de l'acide HPHA

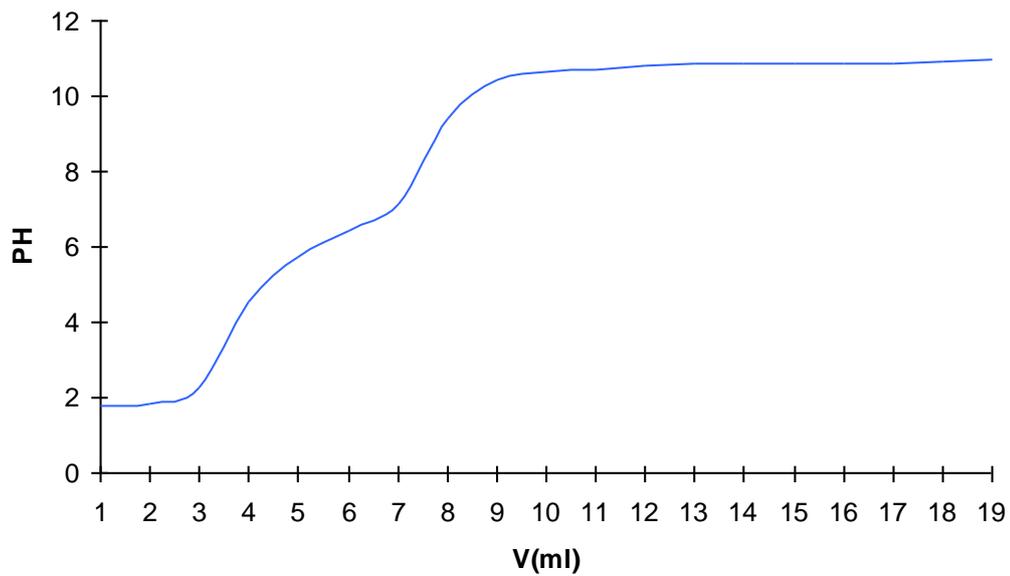


Figure 6.2. Dosage de pH-métrie de l'acide DDPPA

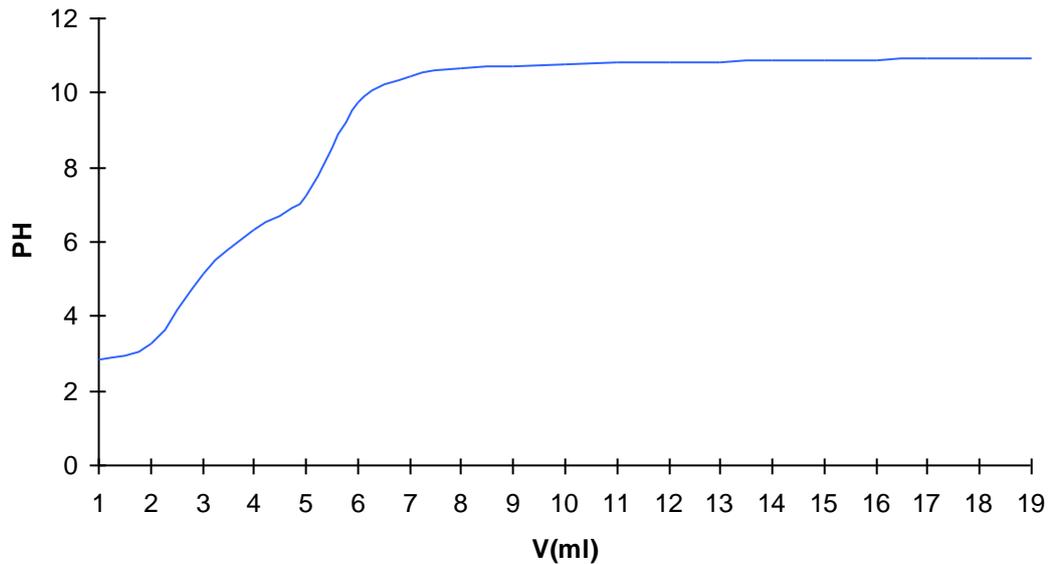


Figure 6.3. Dosage de pH-métrie de l'acide HDPPA

La Figure (6.1) représentant l'échantillon de l'acide HPHPA, permet d'observer des points d'inflexion aux valeurs de pH suivantes : 3,2 ; 6,36 ; 8,5 et 11,1 correspondant respectivement aux pK_{a1} , pK_{a2} , pK_{a3} , pK_{a4} .

La Figure (6.2) donne les variations du pH lors du titrage de l'échantillon de l'acide décylamine. Deux paliers sont observables, conformément à la littérature, ils apparaissent aux valeurs de pH suivantes : 4,5 et 9,5 correspondant respectivement aux pK_{a1} et pK_{a2} .

La Figure (6.3) représente le dosage de l'échantillon de l'acide hexadécylamine. La courbe montre deux points d'inflexion qui apparaissent aux valeurs de pH suivantes : 4,2 et 9,5 correspondant respectivement aux pK_{a1} et pK_{a2} .

La pureté des trois acides en question, est déterminée par la relation suivante :

$$P(\%) = \frac{N \cdot V \cdot M_a}{1000 \cdot m \cdot E} \cdot 100 \dots\dots\dots (6.5)$$

P : Pureté, [%].

N : Normalité de NaOH, [N],

V : Volume de NaOH versé pour neutraliser complètement l'acide synthétisé, [ml],

M_a : Masse molaire de l'acide synthétisé [g/mole],

m : Masse de l'échantillon prise pour l'analyse pH-métrique, [g],

E : Equivalent-gramme de NaOH correspondent à une mole d'acide dosé, [eq.g/mole].

La pureté calculée pour les différents acides, est donnée ci-dessous :

- Acide HPHPA : P% = 67,40%
- Acide Décylamine : P%= 80,30%
- Acide Héxadécylamine : P%= 70%

6.2.2. Analyse spectroscopique

6.2.2.1. Analyse par spectroscopie de résonance magnétique nucléaire

- Analyse par RMN de l'acide HPHPA

- Résonance magnétique nucléaire du proton

Le spectre RMN-¹H de l'acide HPHPA est réalisé dans le CDCl₃ (Figure 6.4), et montre dans le domaine 7,6- 10,45 ppm les différents déplacements chimiques de OH.

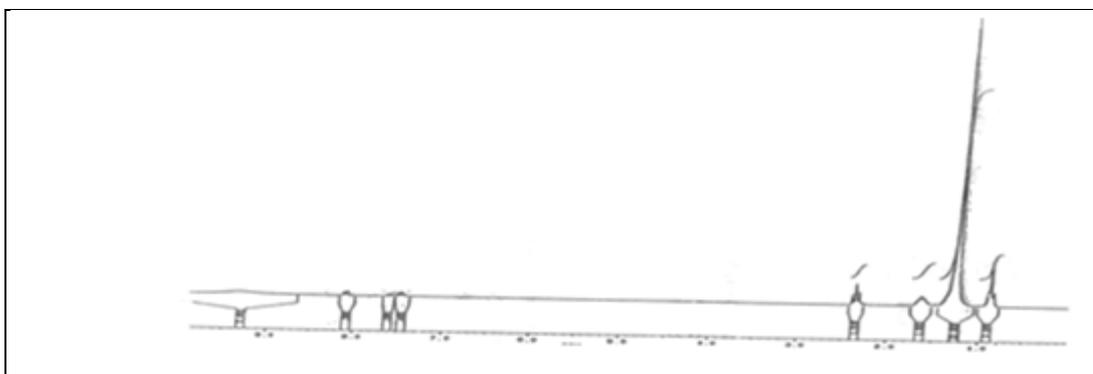


Figure 6.4. Le spectre RMN-¹H de l'acide HPHPA (solvant CDCl₃)

- Résonance magnétique nucléaire du phosphore 31

Le spectre RMN-³¹P a été réalisé avec découplage large bande du proton. La référence externe est le H₃PO₄ 85 % dilué à 10 % dans le D₂O. L'échantillon est dilué dans le solvant deutéré CDCl₃.

Le spectre obtenu (Figure 6.5) présente un pic correspondant à 17,95 ppm est celui des deux phosphores de notre acide HPHPA.

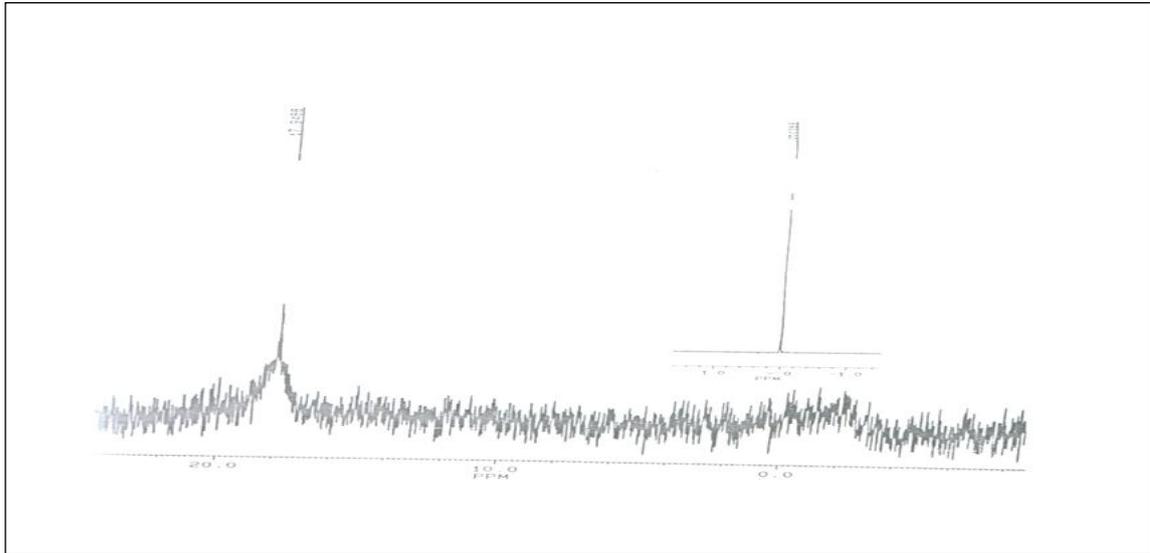


Figure 6.5. Le spectre RMN-³¹P de l'acide HPHPA

- Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du carbone 13 (RMN¹³C)

Le spectre du HPHPA a été effectué de 0 à 200ppm avec découplage large bande du proton et dilué à 10% de concentration dans le solvant deutéré C₆D₆. le spectre RMN-¹³C (Figure 6.6) montre les différents déplacements chimiques du carbone caractéristiques de HPHPA.

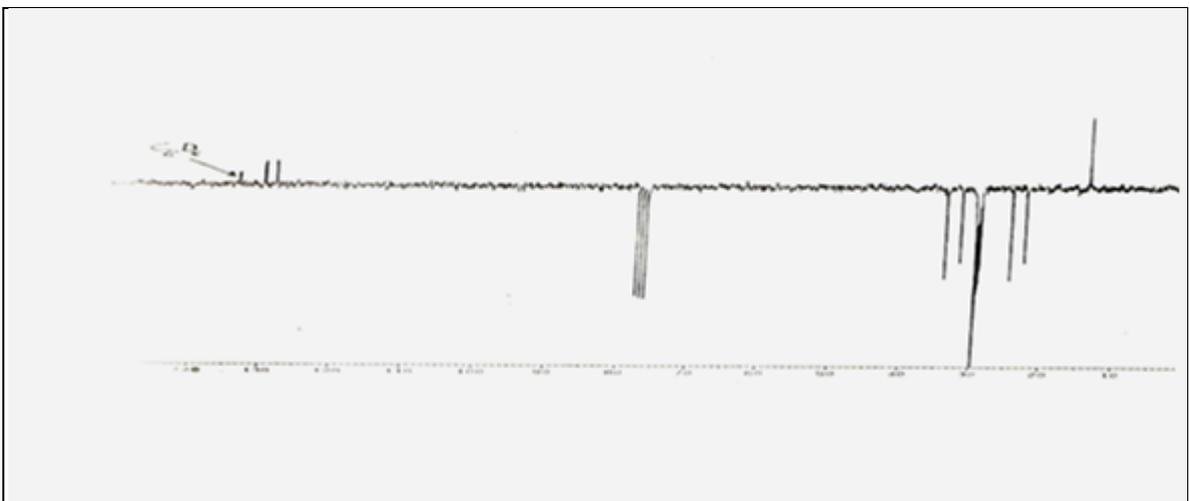


Figure 6.6. Le spectre RMN-¹³C de HPHPA

- Analyse par RMN de l'acide hexadécylamino-diméthylène diphosphonique

- Résonance magnétique nucléaire du proton

Dans le cas de l'acide diphosphonique aminé étudié, le spectre (Figure.6.7) montre des raies caractéristiques du doublet relatif aux protons des groupements méthyle, voisins des atomes de phosphore. Ce doublet apparaît aux environs de 3,2 ppm.

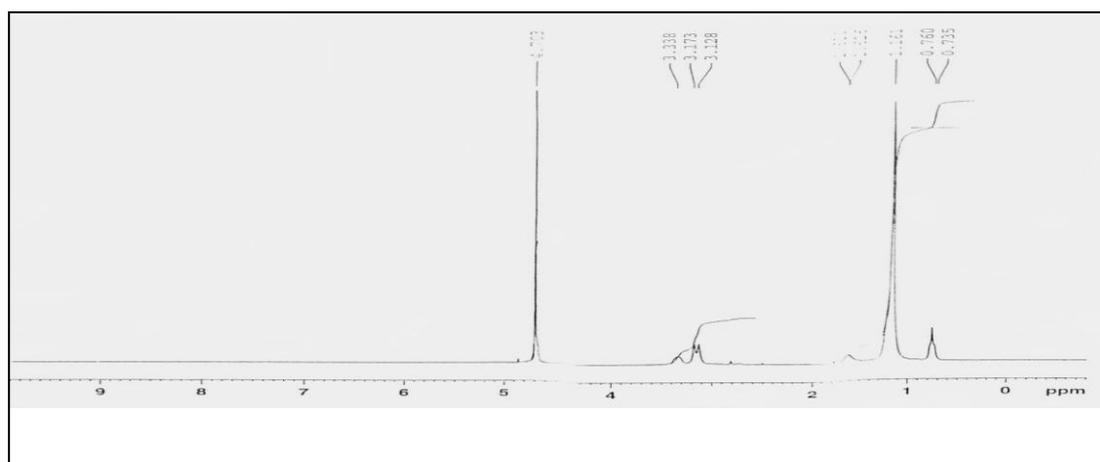


Figure 6.7. Le spectre RMN-¹H de l'acide hexadécylamino-diméthylène diphosphonique (solvant D₂O)

- Résonance magnétique nucléaire du phosphore 31

Le spectre RMN-³¹P a été réalisé sans découplage large bande du proton. La référence externe est le H₃PO₄ 85 % dilué à 10 % dans le D₂O. L'échantillon est dilué dans le solvant deutéré CDCl₃. La concentration de l'échantillon est de 0,1 M et le volume dans le tube est de 1,6 ml. On recherche le signal avec une gamme de 500 ppm.

Le spectre obtenu présente un triplet centré à 8,29 ppm, avec une constante de couplage de deuxième degré, J^2_{P-H} , faible (environ 13 Hz). La protection de l'atome de phosphore par les autres atomes plus éloignés que l'azote, est négligeable.

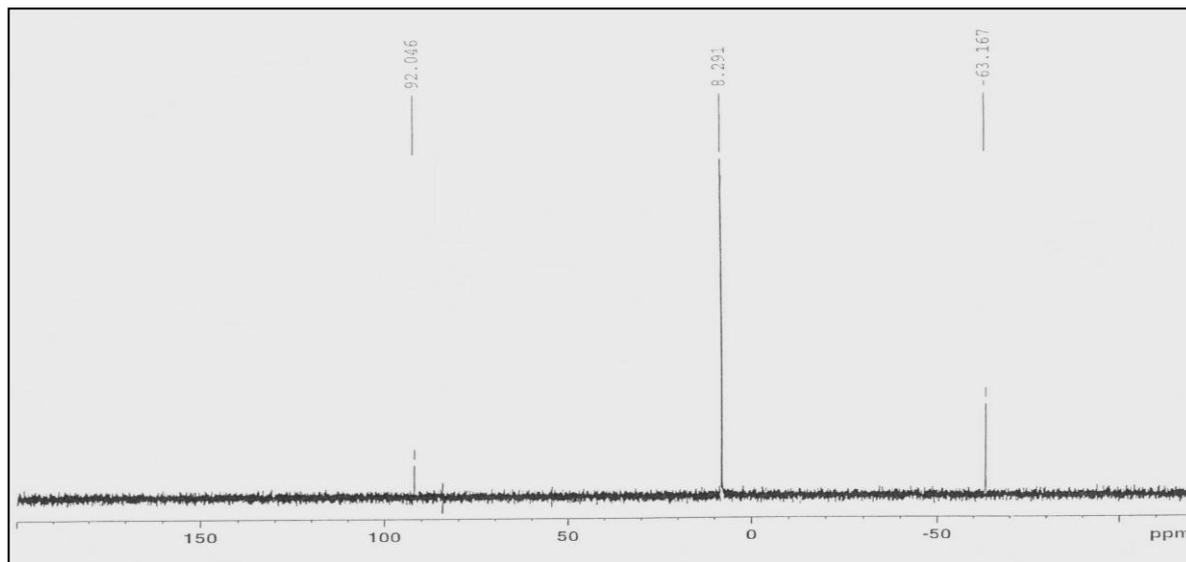


Figure 6.8. Le spectre RMN-³¹P de l'acide hexasécylamino-diméthylène diphosphonique (solvant D₂O)

6.2.2.2. Spectroscopie infrarouge

- Analyse de l'acide HPHA synthétisé

La formation de l'acide HPHA est confirmée par la présence des vibrations des liaisons qui correspondent aux groupements fonctionnels qui caractérisent le produit comme l'illustre le Tableau 6.1 :

Tableau 6.1. Bandes caractéristiques de l'acide HPHA synthétisé

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Remarque
3757	Allongement CO-H
2920	Allongement asymétrique de C-H des groupements CH ₃ et CH ₂
2850	Allongement symétrique de C-H des groupes CH ₃ et CH ₂
2700 et 2337	Allongement symétrique P-OH
1466	Vibration de déformation asymétrique de CH ₃ et CH ₂
1407	Vibration de déformation asymétrique de CO-H
1207	Allongement P=O
1006	Allongement C-OH
945	Allongement P-OH
725	Allongement P-C-P

L'apparition de la vibration à 1700 cm^{-1} , est due à l'interaction intermoléculaire caractérisant l'équilibre $\text{C-OH}\cdots\cdots\text{O=P} \leftrightarrow \text{C=O}\cdots\cdots\text{POH}$

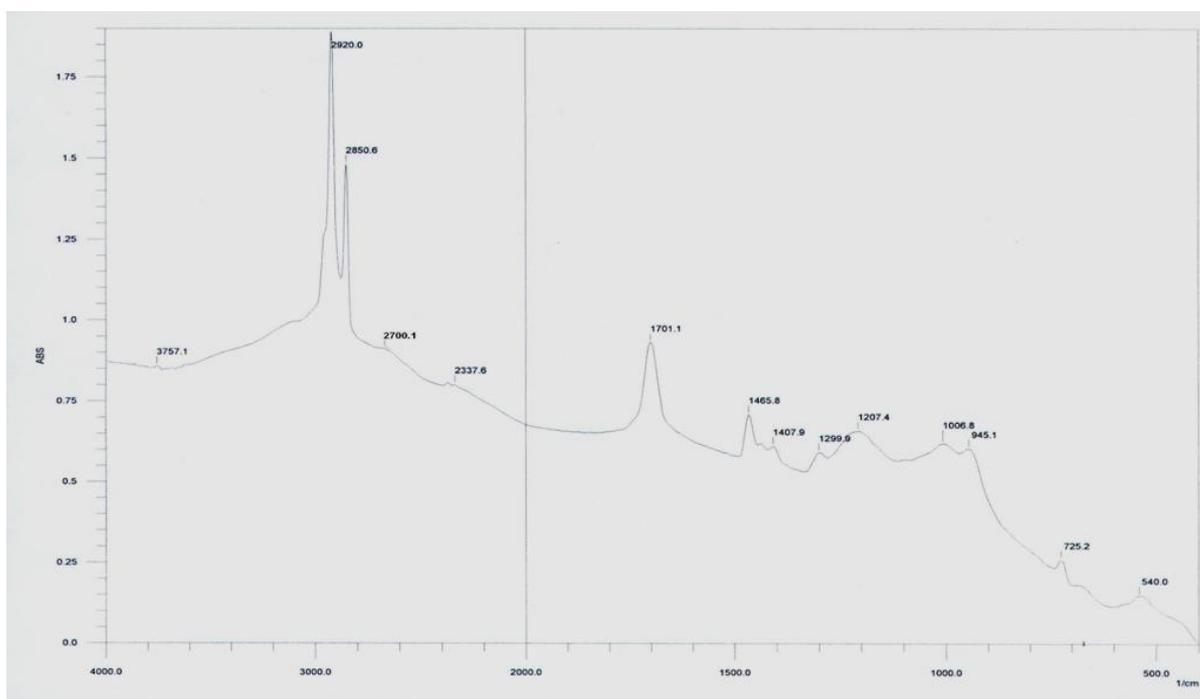


Figure 6.9. Le spectre IR de l'acide HPHA

- Analyse de l'acide décylamino-diméthylène diphosphonique élaboré

Le spectre FT-IR (Figure 6.10) de l'acide décyl-amino-diméthylène diphosphonique confirme la présence des vibrations d'élongation des liaisons PO-H, P=O et P-OH, respectivement à 2546 cm^{-1} , 2364 et 1165 cm^{-1} et 945 cm^{-1} , comme présenté dans le Tableau 6.2.

Tableau 6.2. Bandes caractéristiques de l'acide décyl-amino-diméthylène diphosphonique élaboré

Nombre d'onde (cm^{-1})	Remarque
2924	Vibration d'élongation du CH_3
2854	Vibration d'élongation du CH_2
2546	Vibration d'élongation du PO-H
2364 et 1165	Vibration d'élongation du P=O
1462	Vibration de déformation du CH_3 et du CH_2
945	Vibration d'élongation du P-OH
713	N- CH_2

De même, les vibrations d'élongation des liaisons P=O, apparaissent d'une part à 2364 cm^{-1} et 1165 cm^{-1} , suite à l'interaction intermoléculaire entre les liaisons P=O et PO-H, ce qui confirme à la structure de l'acide décylamino-diméthylène diphosphonique.

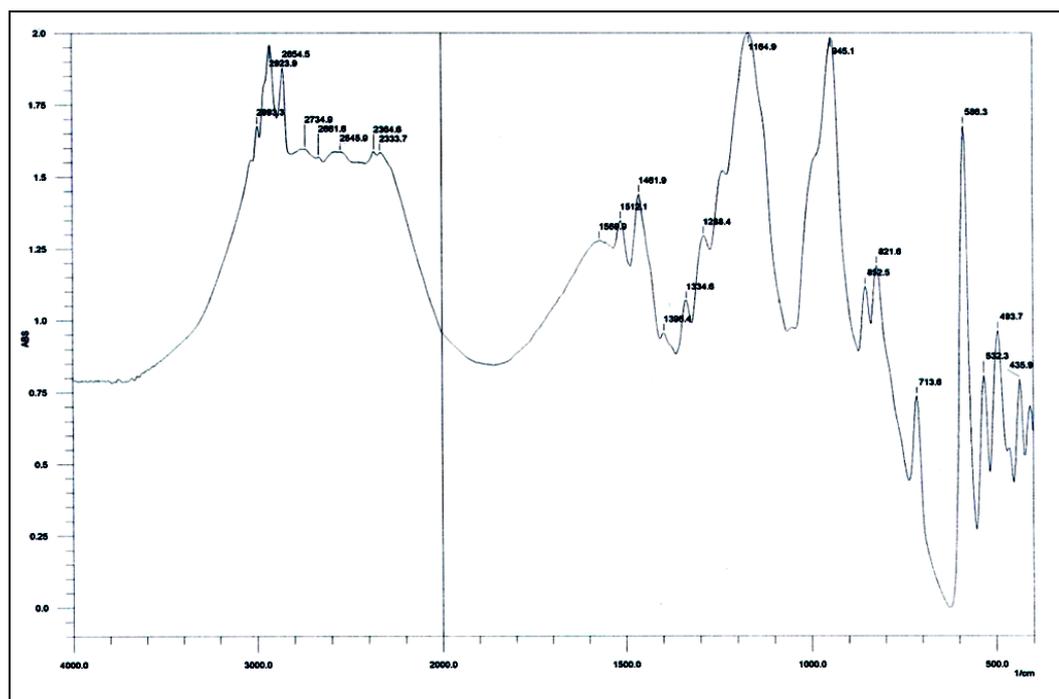


Figure 6.10 : Le spectre IR de l'acide décylamino-diméthylène diphosphonique

- Analyse de l'acide hexadécylamino-diméthylène diphosphonique

La spectrométrie infrarouge (Figure 6.11) confirme la présence des vibrations d'allongements caractéristiques de l'acide hexadécylamino-diméthylène diphosphonique synthétisé, comme le montre le tableau (6.3) :

Tableau 6.3. Bandes caractéristiques de l'acide hexadécylamino-diméthylène diphosphonique synthétisé

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Remarque
2924	Allongement CH ₃
2850	Allongement CH ₂
2546	Allongement PO-H
2322 et 1165	Allongement P=O
1462	6bration de déformation du CH ₃ et du CH ₂
945	Allongement P-OH
717	N-CH ₂

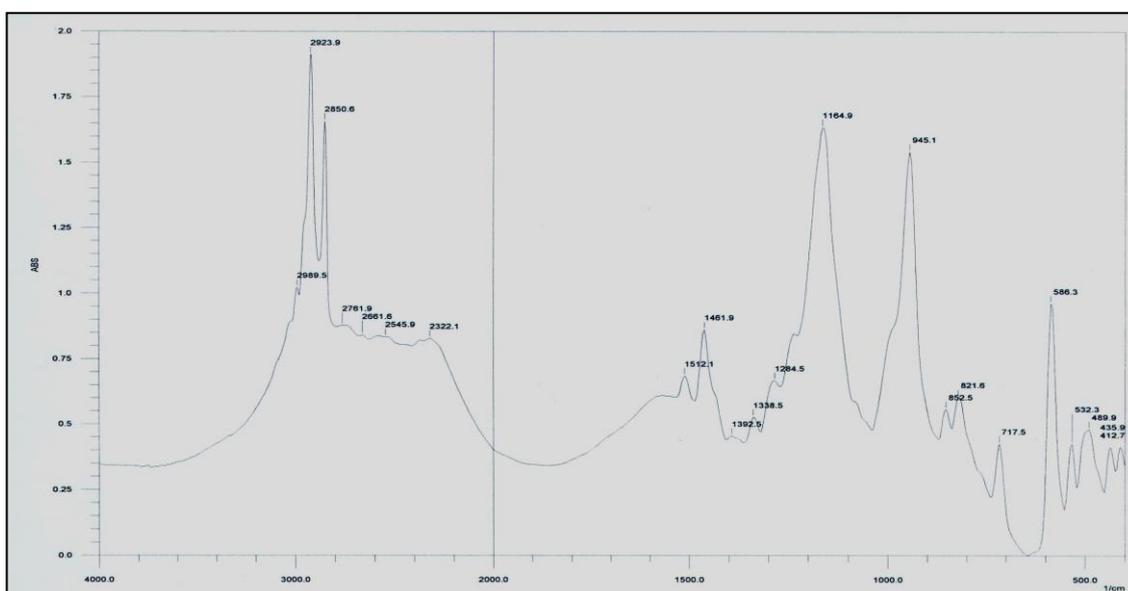


Figure 6.11. Le spectre IR de l'acide hexadécylamino-diméthylène diphosphonique

6.2.3. Analyse du carbone

L'analyse du carbone de l' HPHPA, du DDPPA, et de l'acide HDPPA synthétisés a été effectuée avec un appareil de marque LECO CS200. Les résultats de ces analyses ont été comparés à ceux calculés à partir des données théoriques comme l'illustre le Tableau 6.4.

D'après les résultats obtenus, on remarque des différences entre les pourcentages théoriques et calculés des différents composés.

Cela peut être expliqué par la faible pureté des acides synthétisés, qui est due à la consommation incomplète des réactifs de départ et à la formation de produits secondaires, qui sont partiellement éliminés par l'étape de purification.

Tableau 6.4. Résultats de l'analyse du carbone

acides	HPHPA	DDPPA	HDPPA
C (%) analysé	61	47,5	57,3
C (%) calculé	47,81	41,74	50,34

6.3. Application des acides synthétisés dans l'extraction liquide-liquide classique

Les acides HPHPA, DDPPA et HDPPA ont été testés dans l'extraction du fer (III) et de l'uranium (6). Le pouvoir d'extraction de ces acides est étudié dans différentes conditions opératoires, mentionnées dans la partie expérimentale.

Les résultats ainsi que les rendements d'extraction sont portés en annexe.

6.3.1. Extraction du fer (III) par les acides 1-hydroxy-1,1-hexadécylène diphosphonique (HPHPA), décylaminodiméthylène diphosphonique (DDPPA) et l'acide hexadécylamino-diméthylène diphosphonique (HDPPA)

- Variation du temps d'agitation

Nous avons réalisé des extractions à différents temps d'agitation en milieu d'acide chlorhydrique 0,02M.

Dans le cas de l'extraction par l'acide HPHPA, la concentration du fer(III) est fixée à 0,015M (837,6PPM), et celle de l'extractant à 0,24M.

Pour l'extraction par les acides DDPPA et HDPPA, la concentration du fer(III) est fixée à $8,4 \cdot 10^{-4}$ M (44,6PPM) et celle de l'extractant à 0,024M.

Le rapport $V_{aqu}/\bar{V}_{org}=1$.

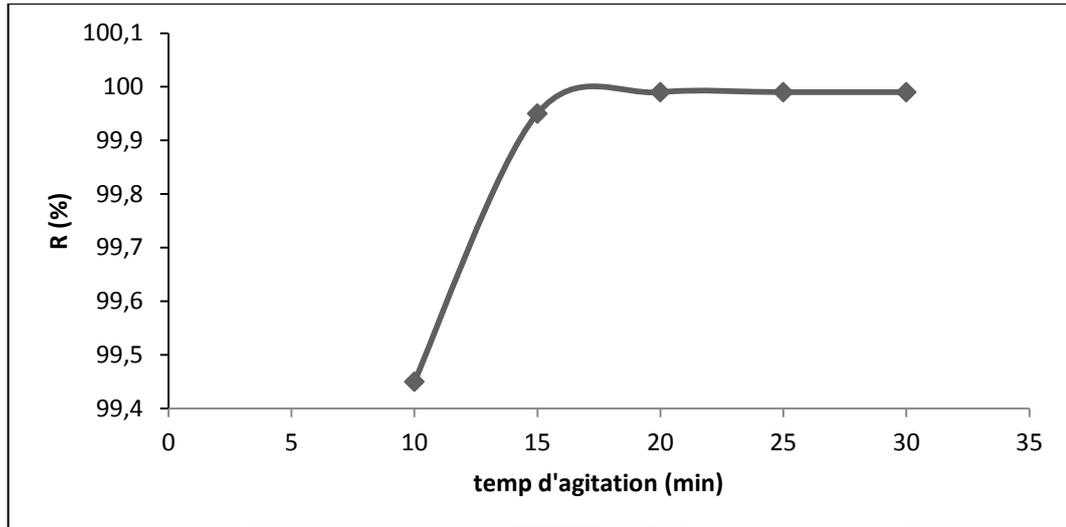


Figure 6.12. Evolution du rendement d'extraction en fonction du temps d'agitation dans le cas de l'extraction par l'HPHPA.

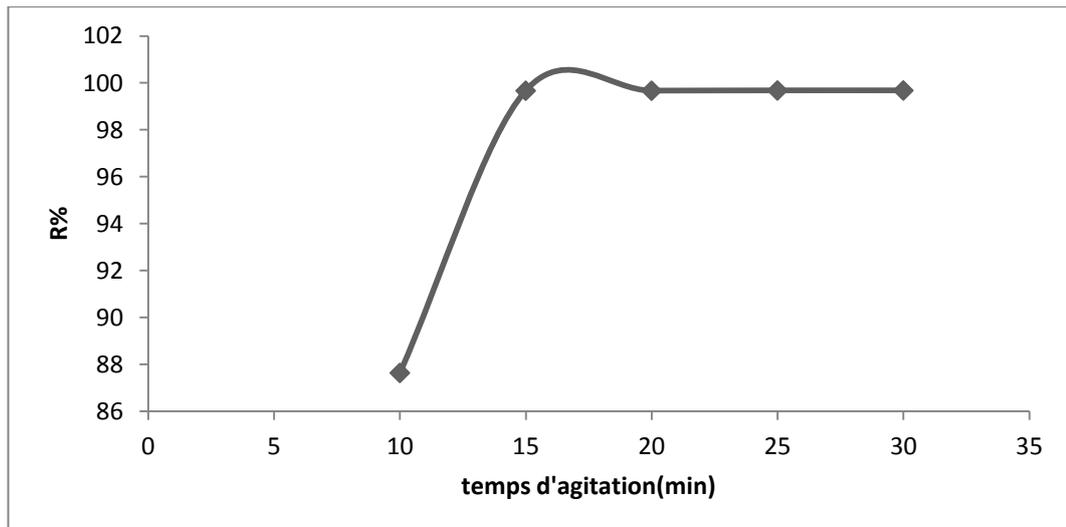


Figure 6.13. Evolution du rendement d'extraction en fonction du temps d'agitation dans le cas de l'extraction par le DDPPA.

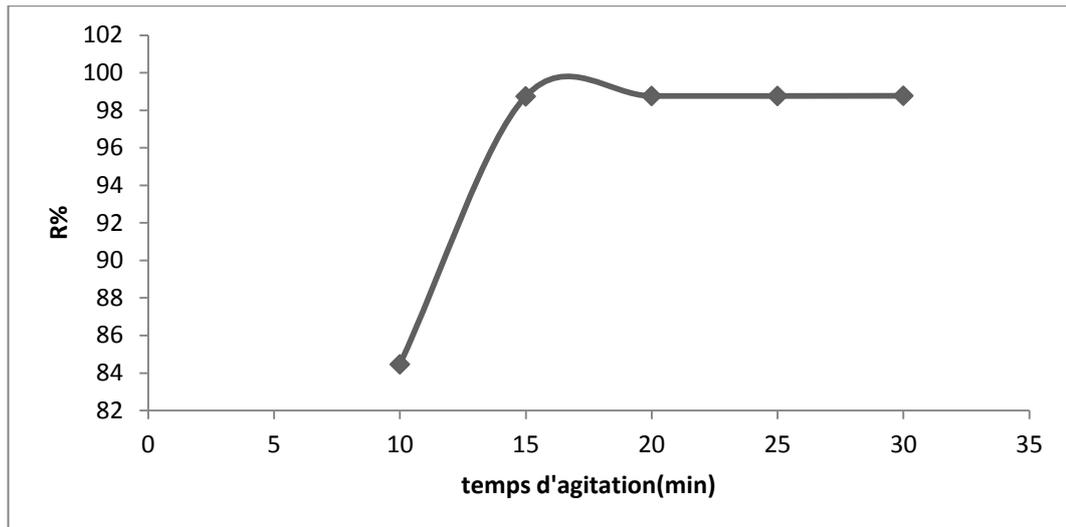


Figure 6.14. Evolution du rendement d'extraction en fonction du temps d'agitation dans le cas de l'extraction par le HDPPA.

Les Figures 12-13-14 montrent que le rendement d'extraction augmente avec l'augmentation du temps d'agitation. Au-delà de 15 minutes d'agitation le rendement d'extraction n'évolue plus. Cela veut dire que 15 minutes d'agitation est suffisant pour atteindre l'équilibre.

Ce temps sera adopté pour toutes les opérations d'extraction qui vont suivre.

- Variation de la concentration de l'extractant :

L'extraction du fer est réalisée en milieu acide en ajoutant de l'acide chlorhydrique afin d'obtenir un milieu à 0,02M.

Dans le cas de l'extraction par l'acide HPPA, la concentration de l'extractant est variée de 0,03M à 0,3M, et celle du fer (III) est fixée à 0,015M (837,6 PPM).

Dans le cas de l'extraction par les acides DDPPA et HDPPA, la concentration de l'extractant est variée de 0,003M à 0,03M, et celle du fer (III) est fixée à $8 \cdot 10^{-4}$ M (44,6 PPM).

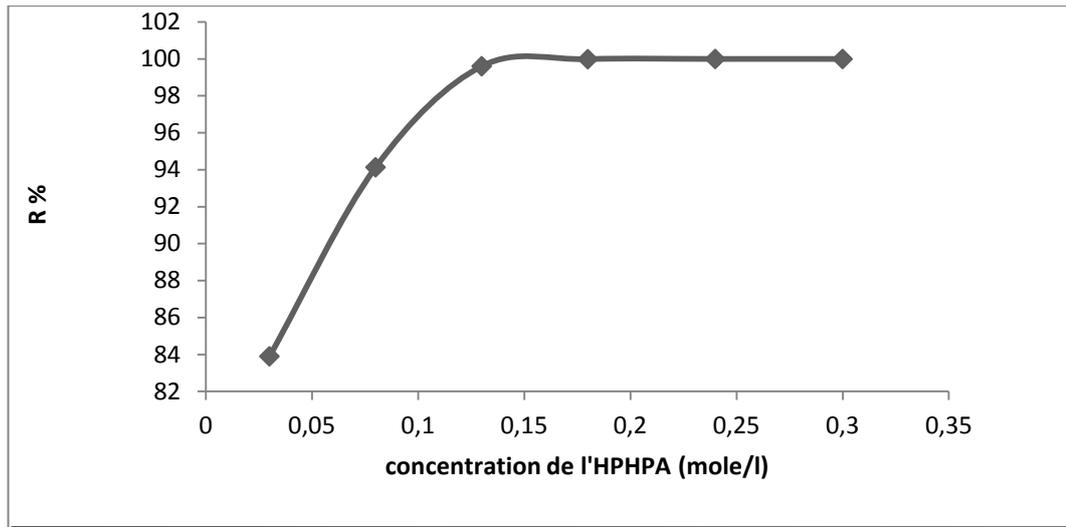


Figure 6.15. Évolution du rendement d'extraction en fonction de la concentration de l'HPHPA

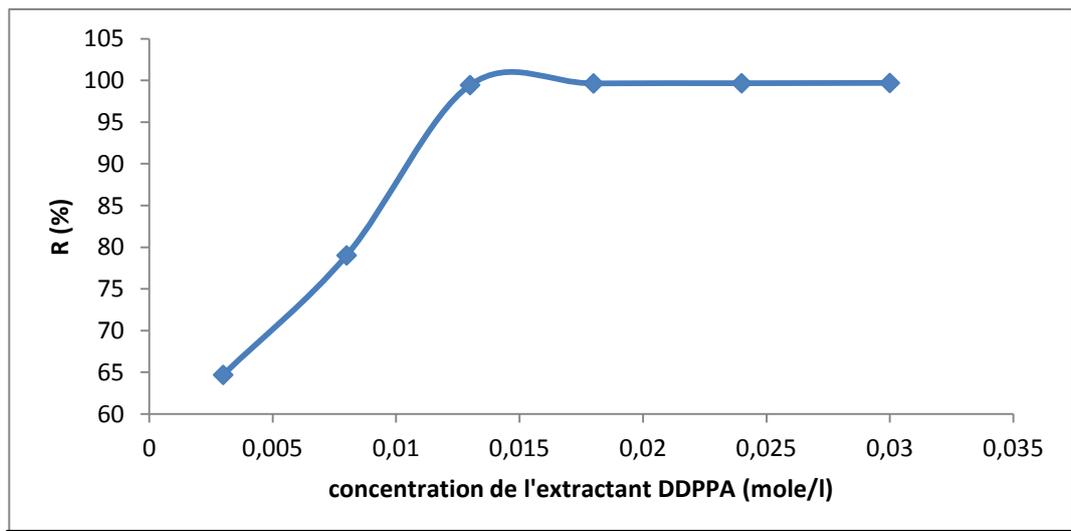


Figure 6.16. Évolution du rendement d'extraction en fonction de la concentration de l'acide DDPPA

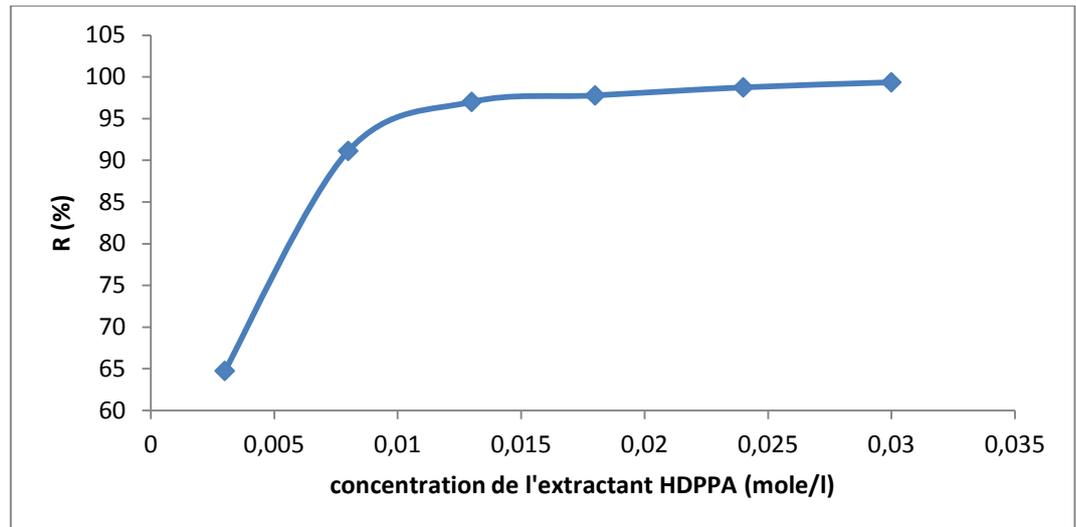


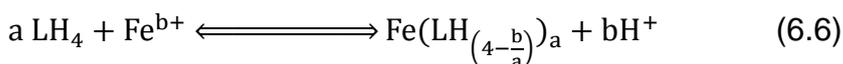
Figure 6.17. Évolution du rendement d'extraction en fonction de la concentration de l'acide HDPPA

La Figure 15 montre que dans le cas de l'extraction par l'HPHPA, l'extraction augmente pour atteindre un maximum dans une gamme de concentration en extractant de 0.03-0.13M, au delà le rendement d'extraction devient constant.

Les Figures 16 et 17 montrent que pour l'extraction par les acides DDPPA et HDPPA, le rendement de l'extraction augmente pour atteindre un maximum dans une gamme de concentration en extractant de 0.003-0.013M, au delà le rendement d'extraction devient pratiquement constant.

Cette augmentation du rendement d'extraction, dans le cas des trois acides diposphoniques, semble être due à l'apport important d'agents extractants, ce qui est confirmé par les valeurs des concentrations des agents extractants dans la phase organique.

Ceci se traduit par un déplacement de l'équilibre de réaction vers la droite, ce qui favorise la formation du complexe extractant-Fe.



Où :

a : nombre de ligands qui se fixent à chaque ion métallique Fe^{b+} ,

b : représente la charge de l'ion métallique,

b/a : nombre de protons échangés par chaque molécule d'acide diposphonique.

Il est donc préférable de travailler avec des concentrations élevées en extractant pour mieux charger la phase organique de métal à extraire.

Cependant, dans le cas de l'extraction par les acides DDPPA et HDPPA, celle-ci est limitée par la solubilité de l'extractant dans le diluant, car en effet, le tétrachlorure de carbone que nous avons utilisé comme diluant ne solubilise que de petites concentrations d'acide ($< 0.03M$). De plus, une grande concentration d'extractant peut affecter le rendement d'extraction en gênant le phénomène de transfert de matière à cause de l'augmentation de la viscosité de la phase organique.

Les rendements d'extraction sont plus importants dans le cas de l'HPPHA et ce grâce :

- 1- à la longueur de la chaîne hydrocarbonée de l'HPPHA qui dotée entre les deux atomes de phosphore, qui peut générer, à cause de l'effet donneur d'électron, un caractère acide plus important favorise l'extractant de faire l'échange de protons par la réaction de complexation (6.5).
- 2- La longueur de la chaîne hydrocarbonée engendre aussi un caractère d'hydrophobe pour l'HPPHA, d'où une séparation des phases plus facile après l'extraction et plus faible perte, par dissolution, dans la phase aqueuse [116].
- 3- aux groupements acides $(OH)_2$ $P=O$ et au groupements hydroxyles, constituant la structure d'HPPHA, qui interviennent dans la coordination de l'ion ferrique.

- Variation de la concentration du fer (III):

L'extraction du fer est réalisé en milieu d'acide chlorhydrique 0.02M, la concentration du fer est variée et celle de l'extractant fixée à 0.24M dans le cas de l'HPHPA et à 0.024M dans le cas de la DDPPA et de la HDPPA. Le rapport $V_{aqu}/\bar{V}_{org}=1$.

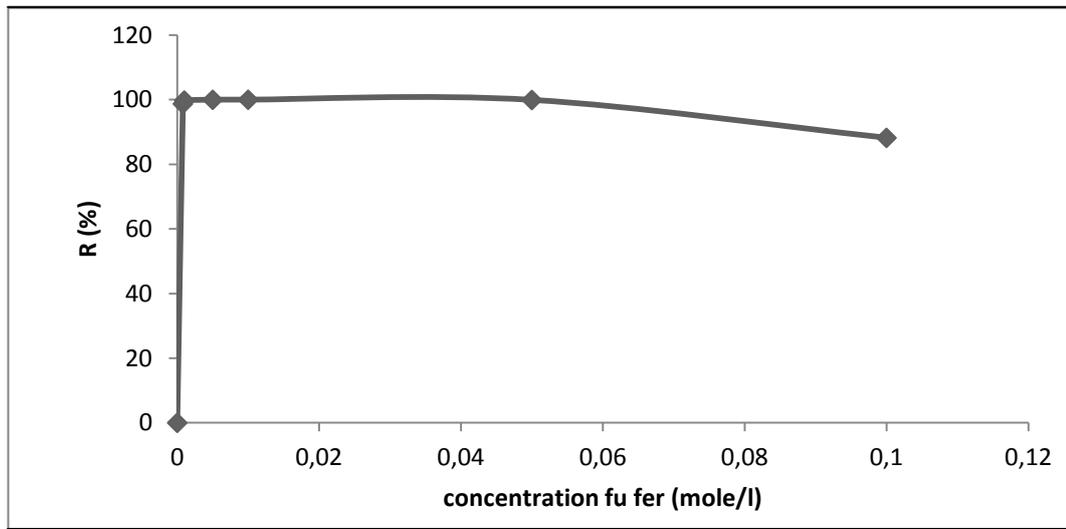


Figure 6.18. Évolution du rendement d'extraction en fonction de la concentration du fer dans le cas de l'extraction par l'HPHPA.

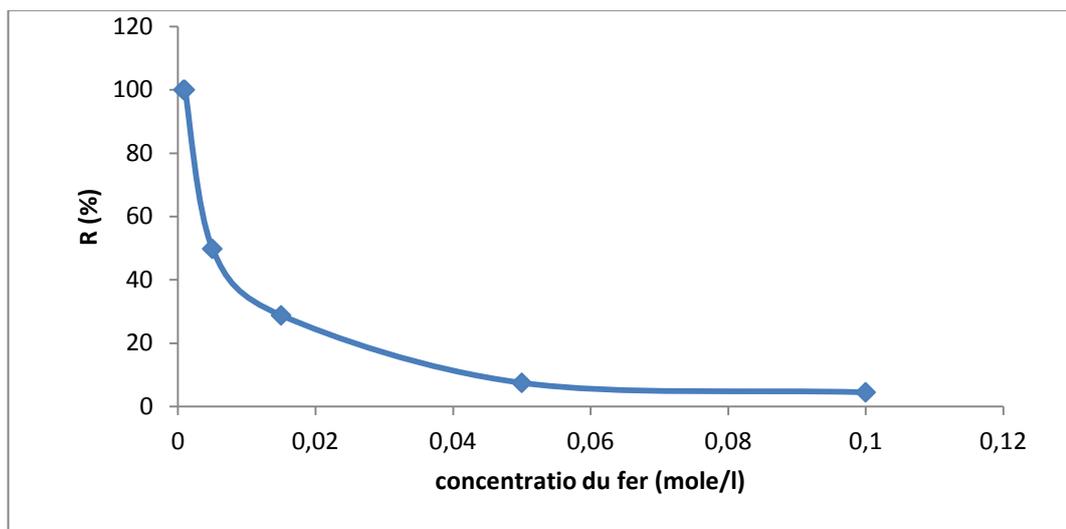


Figure 6.19. Évolution du rendement d'extraction en fonction de la concentration du fer dans le cas de l'extraction par le DDPPA.

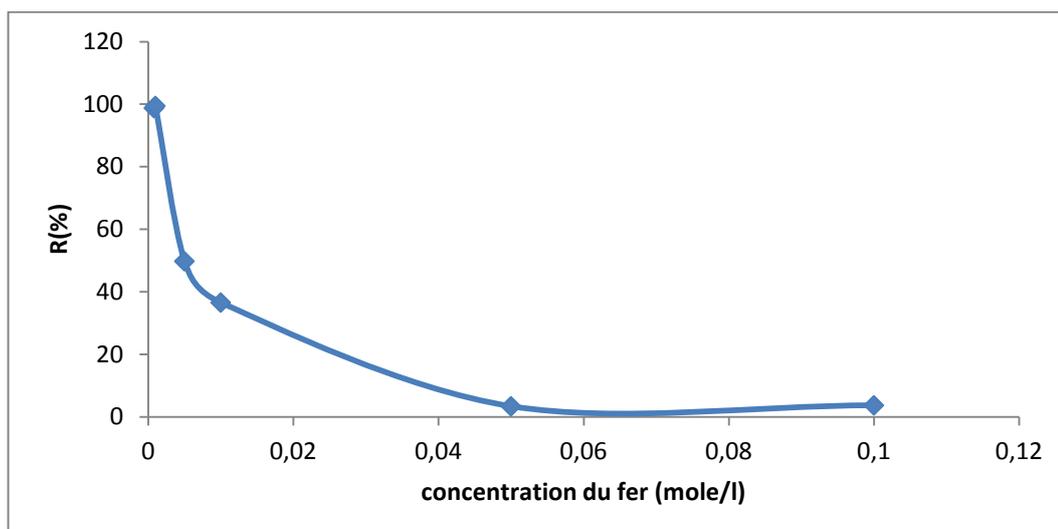


Figure 6.20. Évolution du rendement d'extraction en fonction de la concentration du fer dans le cas de l'extraction par le HDPPA.

La Figure 18 montre que le rendement de l'extraction par l'HPHP atteint un maximum de 99,99 % pour une concentration en fer de $10^{-2}M$, au-delà, le rendement diminue. Il est donc préférable de travailler à un rapport extractant/métal= $0,24/0,01=24$.

Dans le cas de l'extraction par les acides DDPPA et HDPPA, les Figures 19 et 20 montrent que l'extraction atteint respectivement un maximum de 99,98% pour une concentration en fer de $8 \cdot 10^{-4}M$, et un maximum de 99,42% pour une concentration en fer(III) de $10^{-3}M$, au delà, les rendements diminuent.

Il est donc préférable de travailler à un rapport DDPPA/fer= $0,024/0,0008=30$, et un rapport HDPPA /fer= $0,024/0,001=24$.

La diminution de la concentration du fer dans la phase organique après ces maximums peut être expliquée d'une part par la consommation d'agents extractants dans la phase organique, d'autre part, par un apport excessif en élément à extraire.

- Variation de l'acidité du milieu

La variation de l'acidité est un paramètre important qui doit être considéré lors de l'étude de l'extraction liquide-liquide.

L'influence de l'acidité de la solution ferrique sur le rendement d'extraction du fer (III) a été étudiée dans les conditions opératoires suivantes :

- Concentration en fer :
[Fe]= 0,015M (837.6 ppm) dans le cas de l'extraction par HPHPA ;
[Fe]= $8,4 \cdot 10^{-4}$ M (44,6 PPM) dans le cas de l'extraction par DDPPA et HDPPA ;
- Concentration de l'extractant : [HPHPA]= 0.24M; [DDPPA]= [HDPPA]=0,024M ;
Temps d'agitation : t=15 min.
- Le rapport $V_{aqu}/\bar{V}_{org}=1$.

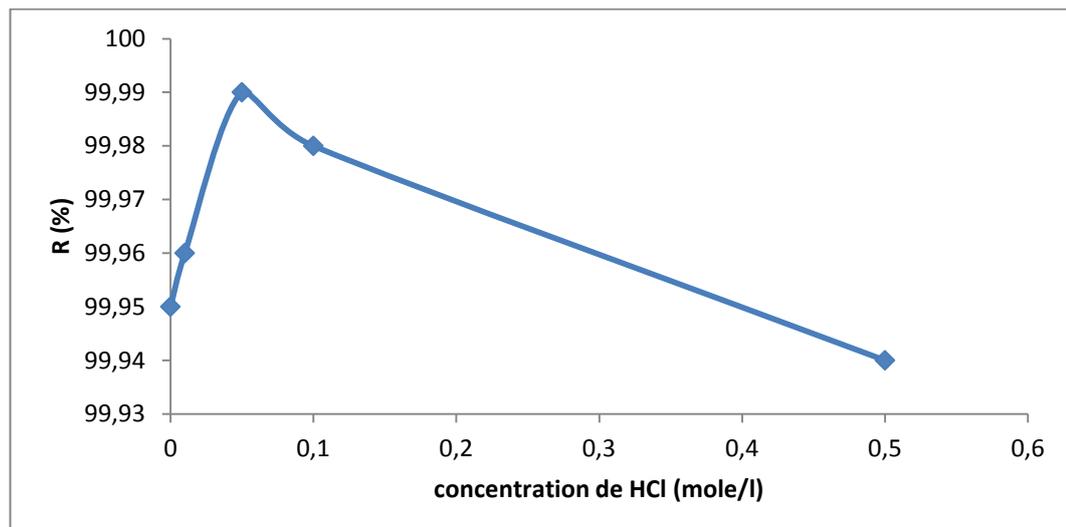


Figure 6.21. Évolution du rendement d'extraction en fonction de [HCl] dans le cas de l'extraction par l'HPHPA.

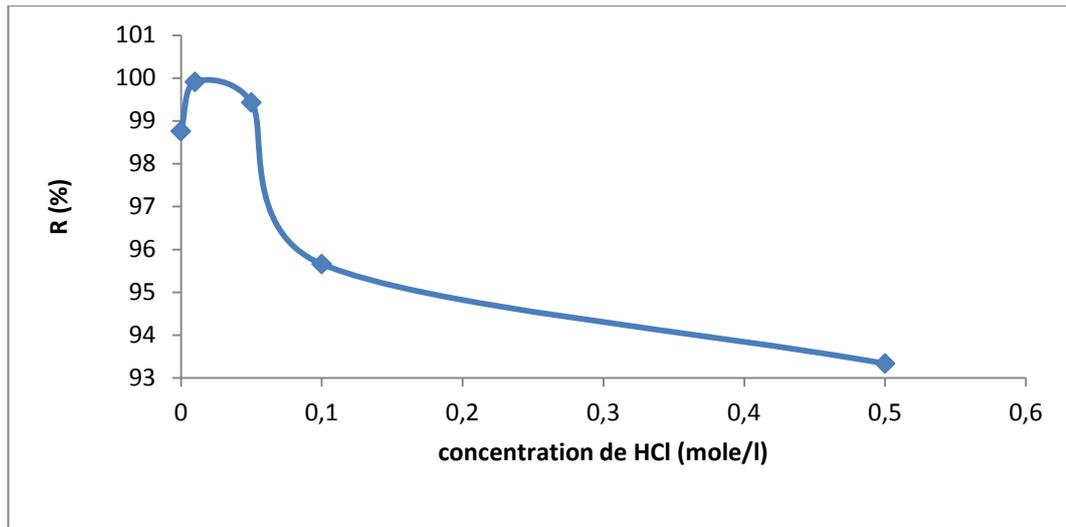


Figure 6.22. Évolution du rendement d'extraction en fonction de [HCl] dans le cas de l'extraction par le DDPPA.

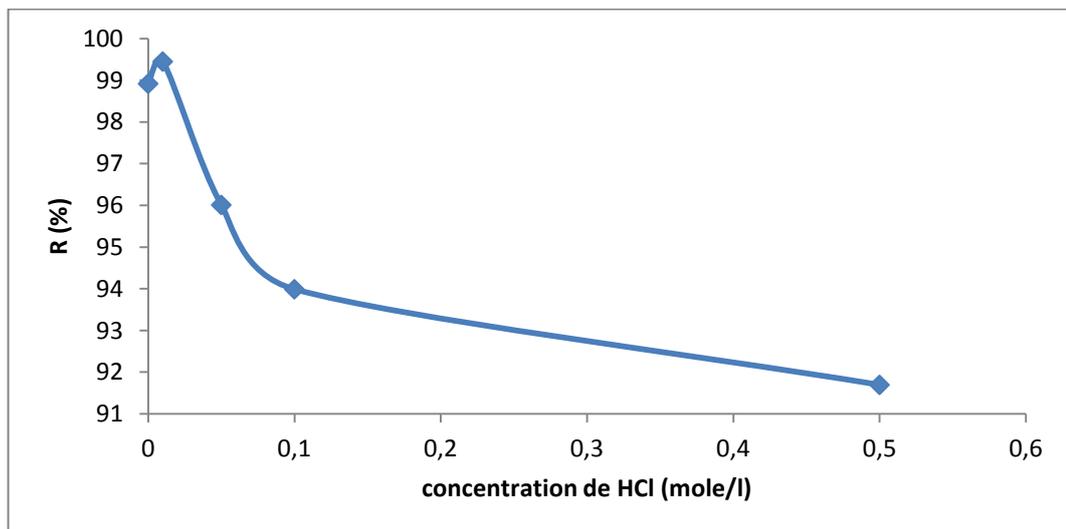


Figure 6.23. Évolution du rendement d'extraction en fonction de [HCl] dans le cas de l'extraction par le HDPPA.

Les Figures 12, 13, 14 montrent que l'extraction par HPPHA, DDPPA et HDPPA atteignent respectivement des maximums de 99,99%, 99,9% et 99,45% pour connaître une diminution au delà de ces derniers.

Cette totalité d'extraction du fer dans ces conditions peut être expliquée par la dissociation totale des ions ferriques dans la phase aqueuse, et celle-ci favorise les molécules d'agents extractants de faire l'échange cationique facilement jusqu'à la saturation de la phase aqueuse par les protons d'acide chlorhydrique qui

provoque ainsi un recule d'ionisation de l'extractant, et donc un échange cationique difficile.

6.3.2. Extraction de l'uranium par les acides HPHPA, DDPPA et HDPPA

- Variation du temps d'agitation

Nous avons réalisé des extractions à différents temps d'agitation en milieu neutre, dans le cas de l'extraction par l'acide HPHPA, la concentration de l'uranium est fixée à 0,015M (3,57g/l), et celle de l'extractant à 0,24M.

Pour l'extraction par les acides DDPPA et HDPPA, la concentration de l'uranium est fixée à $8,4 \cdot 10^{-4}$ M (0,2g/l) et celle de l'extractant à 0,03M.

Le rapport $V_{aqu}/\bar{V}_{org}=1$.

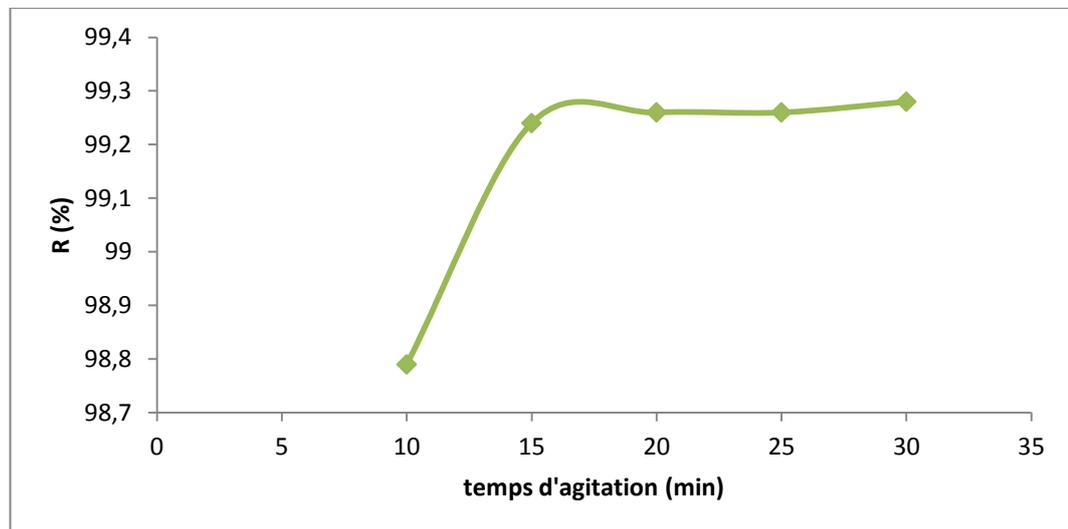


Figure 6.24. Evolution du rendement d'extraction en fonction du temps d'agitation dans le cas de l'extraction par l'HPHPA.

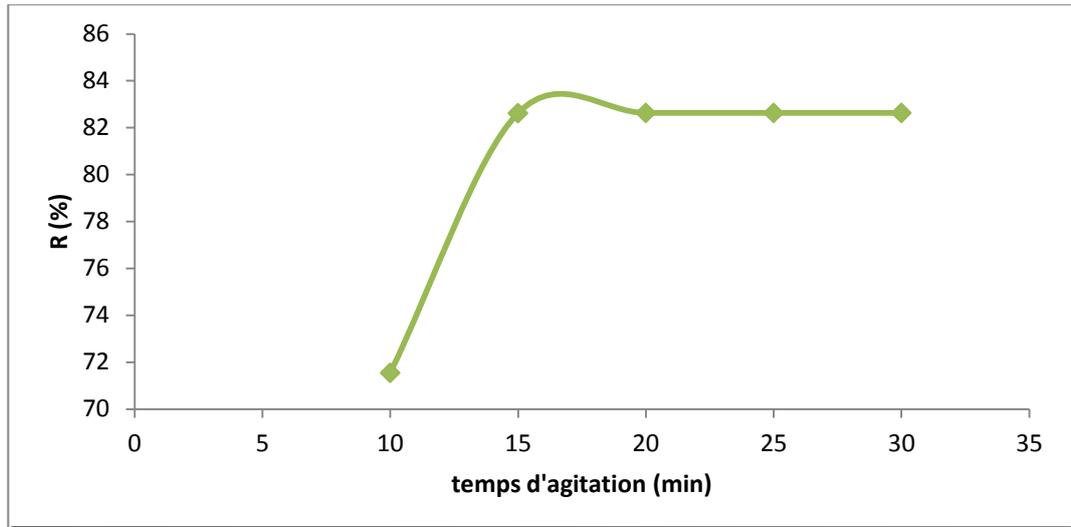


Figure 6.25. Evolution du rendement d'extraction en fonction du temps d'agitation dans le cas de l'extraction par le DDPPA.

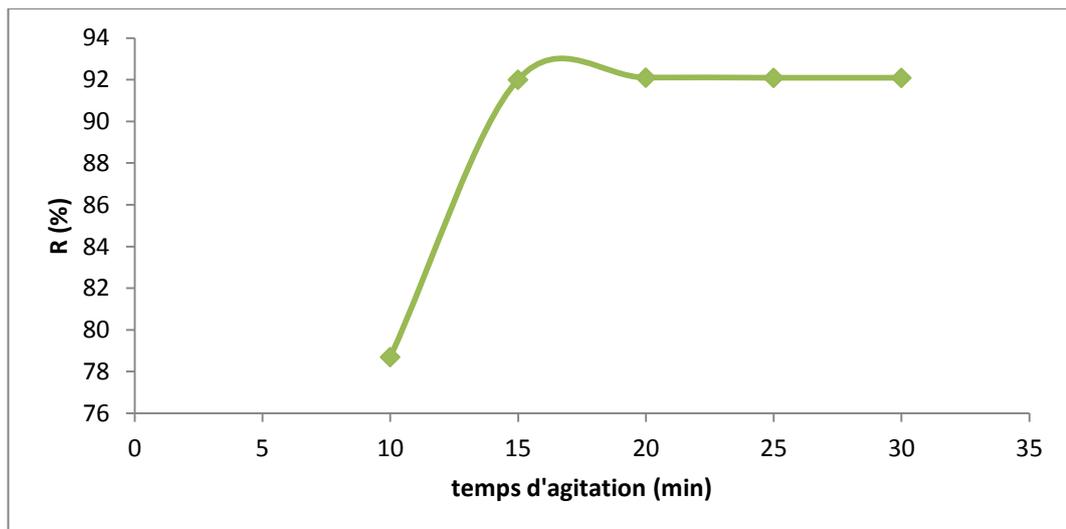


Figure 6.26. Evolution du rendement d'extraction en fonction du temps d'agitation dans le cas de l'extraction par le HDPPA.

Les Figures 24-25-26 montrent que le rendement d'extraction augmente avec l'augmentation du temps d'agitation. Au-delà de 15 minutes d'agitation le rendement d'extraction est pratiquement constant. Cela veut dire que 15 minutes d'agitation est suffisant pour atteindre l'équilibre.

Ce temps sera adopté pour toutes les opérations d'extraction qui vont suivre.

- Variation de la concentration de l'extractant

L'extraction de l'uranium est réalisée en milieu neutre, en variant la concentration de l'extractant et en fixant celle de l'uranium.

Dans le cas de l'extraction par l'acide HPHPA, la concentration de l'extractant est variée de 0,03M à 0,3M, et celle de l'uranium est fixée à 0,015M (3,75 g/l), dans le cas de l'extraction par les acides DDPPA et HDPPA, la concentration de l'extractant est variée de 0,003M à 0,03M, et celle de l'uranium est fixée à $8,4 \cdot 10^{-4}$ M (0,2 g/l).

Le rapport $V_{aqu}/\bar{V}_{org}=1$.

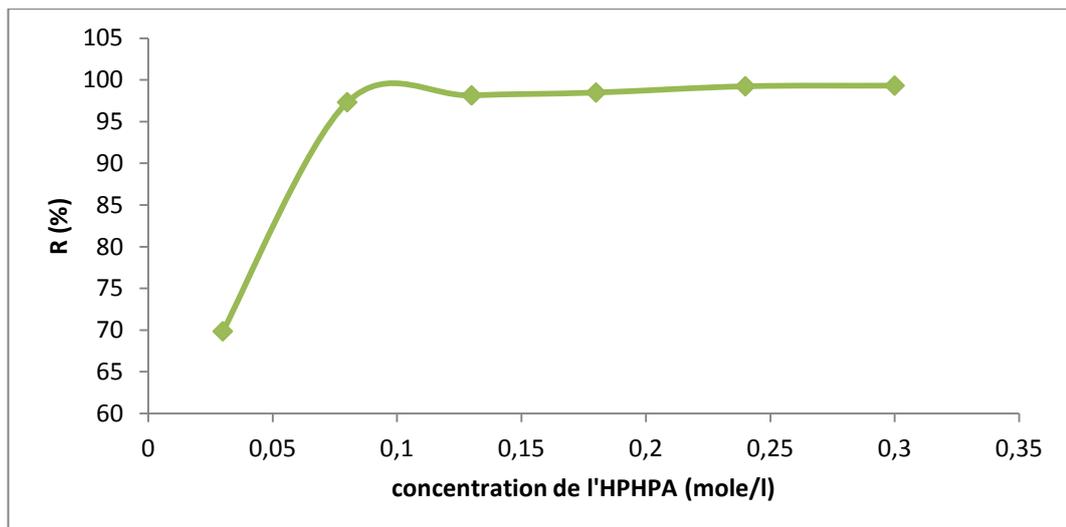


Figure 6.27: évolution du rendement d'extraction en fonction de la concentration de l'extractant dans le cas de l'extraction par l'HPHPA.

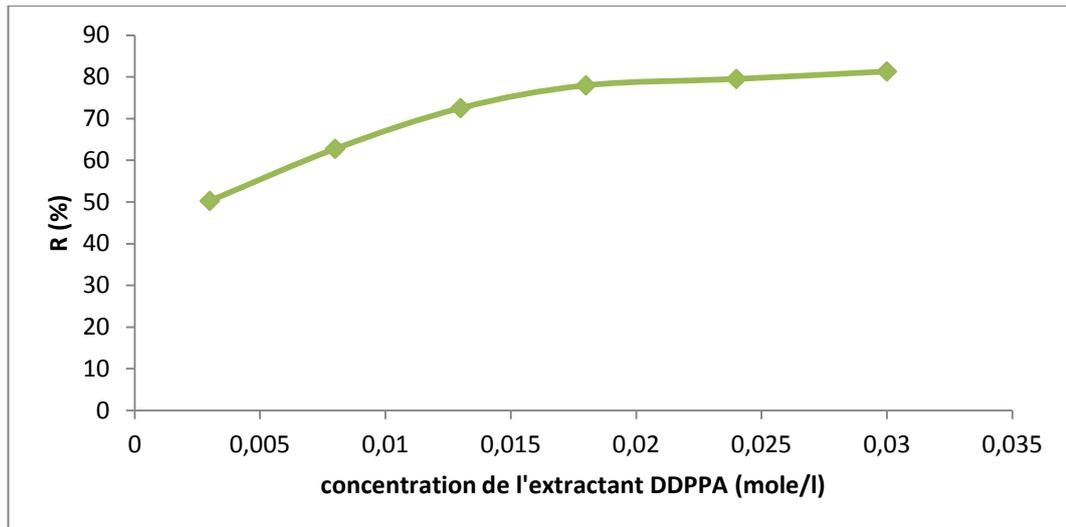


Figure 6.28. Evolution du rendement d'extraction en fonction de la concentration de l'extractant dans le cas de l'extraction par le DDPPA.

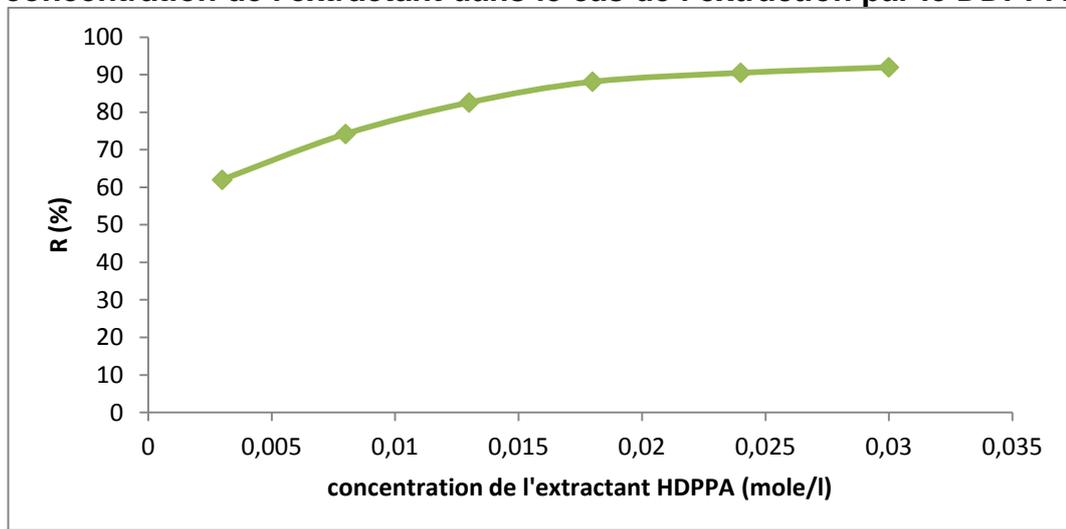


Figure 6.29. Évolution du rendement d'extraction en fonction de la concentration de l'extractant dans le cas de l'extraction par le HDPPA.

La Figure 27 montre que dans le cas de l'HPHPA, l'extraction augmente pour atteindre un maximum dans une gamme de concentration en extractant de 0,03-0,18M. au delà le rendement d'extraction devient pratiquement constant. Il est donc préférable de travailler avec des concentrations élevées en extractant pour mieux charger la phase organique de métal à extraire.

Les Figures 28 et 29 montrent que dans le cas de DDPPA et HDPPA l'extraction augmente pour atteindre un maximum dans une gamme de concentration en extractant de 0,003-0,018M. au delà le rendement d'extraction

devient pratiquement constant. Mais dans ce dernier cas, l'extraction est limitée par la solubilité de l'extractant dans le diluant, car en effet, le tétrachlorure de carbone que nous avons utilisé comme diluant ne solubilise que de petite concentration d'acide ($< 0.03M$).

Nous remarquons que, comme pour l'extraction du fer(III), les rendements d'extraction sont plus importants dans le cas de l'HPHPA et ce grâce:

- 1- à la longueur de la chaîne hydrocarbonée de l'HPHPA qui dotée entre les deux atomes de phosphore, qui peut générer, à cause de l'effet donneur d'électron, un caractère acide plus important favorise l'extractant de faire l'échange de protons par la réaction de complexation (3.1). La longueur de la chaîne hydrocarbonée engendre aussi un caractère d'hydrophobe pour l'HPHPA, d'où une séparation des phases plus facile après l'extraction et plus faible perte, par dissolution, dans la phase aqueuse [116].
- 2- aux groupements acides $(OH)_2$ $P=O$ et au groupements hydroxyles, constituant la structure d'HPHPA, qui interviennent dans la coordination de l'ion ferrique.

- Variation de la concentration de l'uranium

L'extraction de l'uranium est réalisée en milieu neutre, en variant la concentration de l'uranium et en fixant celle des acides DDPPA et HDPPA à $0.03M$, et celle de l'HPHPA à $0,24M$.

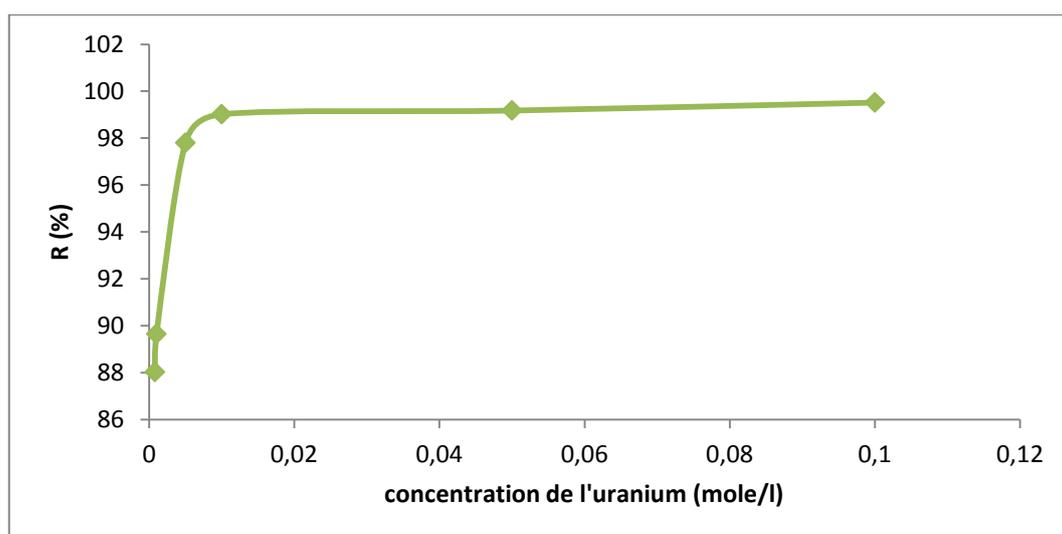


Figure 6.30. Évolution du rendement d'extraction en fonction de la concentration de l'uranium dans le cas de l'extraction par l'HPHPA.

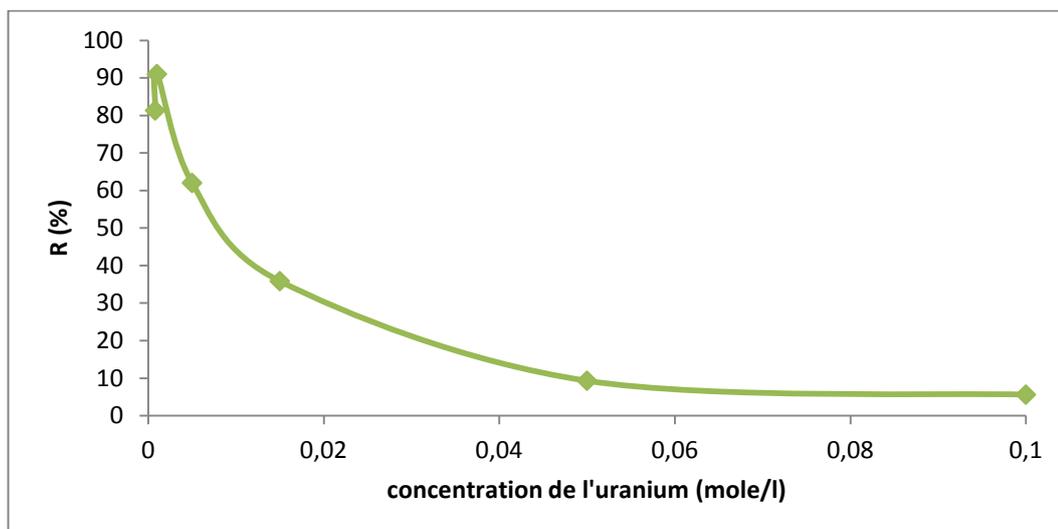


Figure 6.31. Évolution du rendement d'extraction en fonction de la concentration de l'uranium dans le cas de l'extraction par le DDPPA.

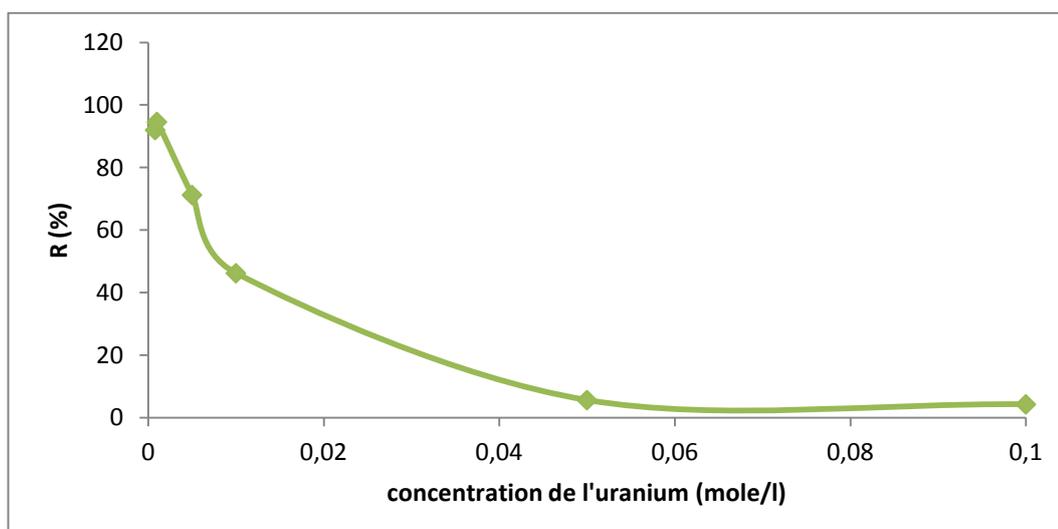


Figure 6.32. Évolution du rendement d'extraction en fonction de la concentration de l'uranium dans le cas de l'extraction par le HDPPA.

La Figure 30 montre que l'HPHPA peut extraire jusqu'à 0,1M (24g/l) d'uranium avec un rendement de 99.52%.

La Figure 31 montre que l'extraction par la DDPPA atteint un maximum de 91% pour une concentration en uranium de 10^{-3} M, au delà, le rendement diminue. Il est donc préférable de travailler à un rapport extractant/métal=0.03/0.001=30.

La Figure 32 montre que l'extraction par la HDPPA atteint un maximum de 94.6% pour une concentration en uranium de 10^{-3} M, au delà, le rendement diminue. Il est donc préférable de travailler à un rapport extractant/métal=0.03/0.001=30.

- variation de l'acidité du milieu

L'influence de l'acidité de la solution d'uranium sur le rendement d'extraction a été étudiée dans les conditions opératoires suivantes :

- Concentration en uranium :
[U]= 0,015M (3,57g/l) dans le cas de l'extraction par HPHPA ;
[U]= $8,4 \cdot 10^{-4}$ M (0,2g/l) dans le cas de l'extraction par DDPPA et HDPPA ;
- Concentration de l'extractant :
[HPHPA]= 0.24M;
[DDPPA]= [HDPPA]=0,024M ;
- Temps d'agitation : t=15 min.
- Le rapport $V_{aqu}/\bar{V}_{org}=1$.

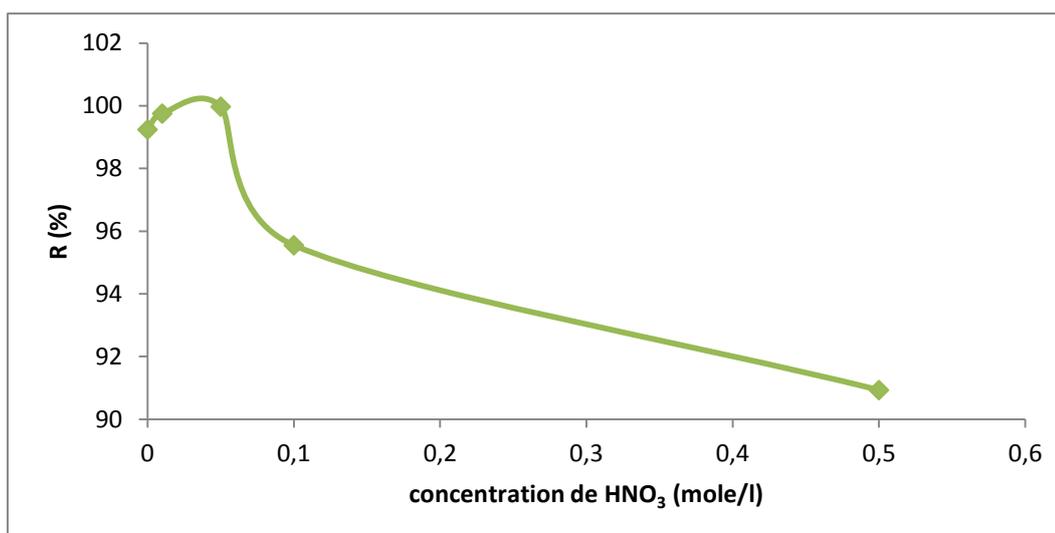


Figure 6.33. Évolution du rendement d'extraction en fonction de [HNO₃] dans le cas de l'extraction par l'HPHPA.

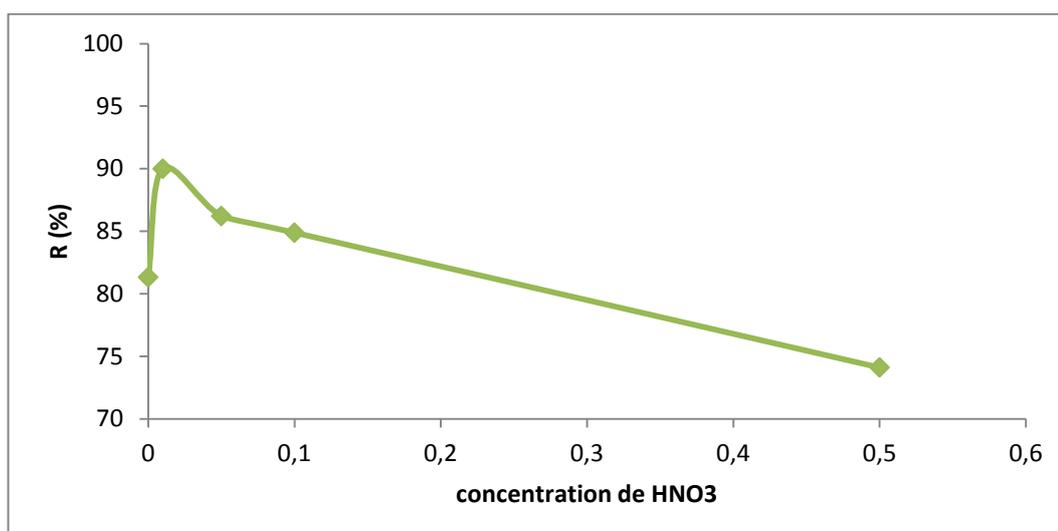


Figure 6.34. Evolution du rendement d'extraction en fonction de [HNO₃] dans le cas de l'extraction par le DDPPA.

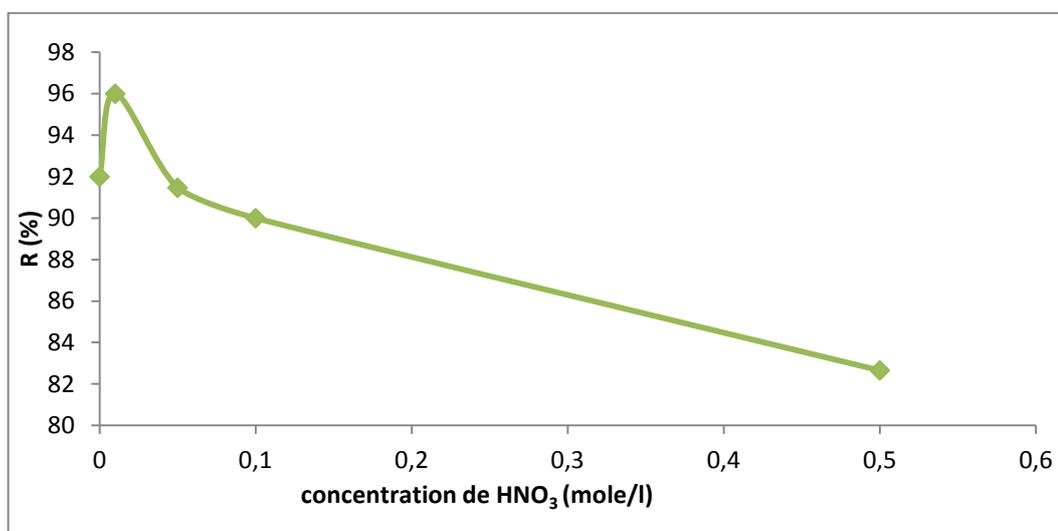


Figure 6.35. Evolution du rendement d'extraction en fonction de [HNO₃] dans le cas de l'extraction par le HDPPA.

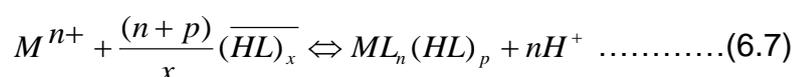
Les Figures 33, 34 et 35 montrent que l'extraction par HPHPA, DDPPA et HDPPA atteignent respectivement des maximums de 95,80%, 90% et 96 % pour connaître une diminution au delà de ces derniers.

Cette diminution en rendements peut être expliquée par le fait que le milieu acide favorise la libération des ions d'uranium dans la solution aqueuse.

Ces résultats sont similaires à ceux trouvés par KREA [117] et HURST pour l'extraction de l'uranium à partir de l'acide phosphorique. BAES et THAMER ont expliqué la diminution du rendement d'extraction par le passage de cations à des molécules neutres. De plus, l'augmentation de la concentration de l'acide provoque un recule d'ionisation de l'extractant, ce qui diminue son pouvoir d'extraction.

6.3.3. Formule des complexes extraits :

L'extraction par échange de cations avec formation simultanée de complexes ou de chélates se produit selon le mécanisme suivant [1]:



Avec

n : le nombre de protons échangés dans la réaction d'extraction

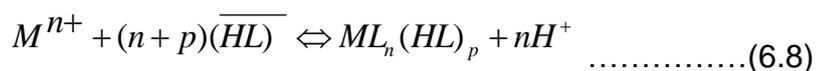
p : le nombre de molécules d'extractants engagés dans la réaction.

(HL)_x : l'extractant sous forme dimère ou monomère.

M : le métal à extraire.

x : le nombre de dimérisation, et est égale à 1 ou 2.

Dans le cas où les acides utilisés existent sous forme de monomères dans le solvant utilisé, la relation (6.7) devient :



La constante d'équilibre a pour expression :

$$K_e = \frac{[\overline{ML_n(HL)_p}] [H^+]^n}{[M^{n+}] [\overline{HL}]^{(n+p)}} \dots\dots\dots (6.9)$$

L'expression du coefficient de distribution s'écrit :

$$D_M = K_e \frac{|\overline{HL}|^{n+p}}{|H^+|^n} \dots\dots\dots (6.10)$$

Une fois linéarisée, elle donne :

$$\log D_M = \log K_e + (n + p) \log \overline{HL} - n \log H^+ \dots\dots\dots(6.11)$$

D'après cette expression, il est possible d'avoir une idée sur la formule du complexe extrait.

En effet, en portant log D en fonction du log (H⁺), les autres facteurs maintenus constants, nous obtenons une droite dont la pente représente le nombre de protons échangés dans la réaction, puis en portant log D en fonction de log [HL], nous obtenons, de même p qui est le nombre de molécules d'extractants engagés dans la même réaction d'extraction. Nous déterminons ainsi la formule du complexe extrait.

6.3.3.1. Extraction du fer(III) :

- Variation de log D avec l'acidité de la phase aqueuse

Les Figures 36 ,37 et 38, montrent les résultats de la relation log D=f (log [HCl]).

Nous obtenons des pentes égales à 1 pour les trois extractions par HPHPA, DDPPA, et HDPPA. Donc le nombre de protons échangés pour chaque extraction est de n= 1.

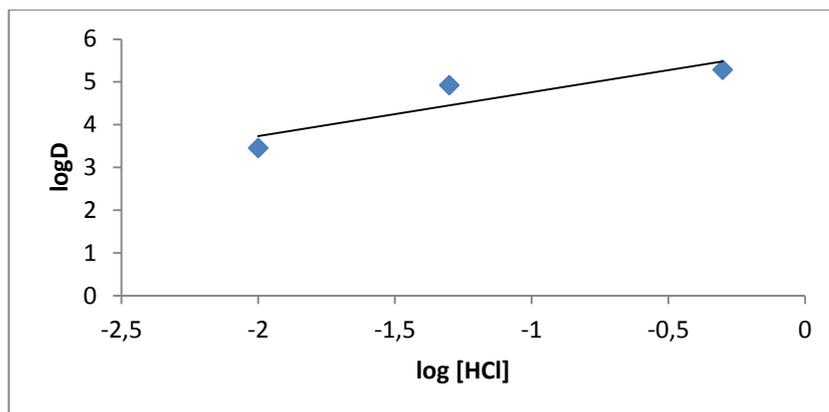


Figure 6.36. Variation de $\log D$ en fonction de $\log [HCl]$ dans le cas de l'extraction par HPPA.

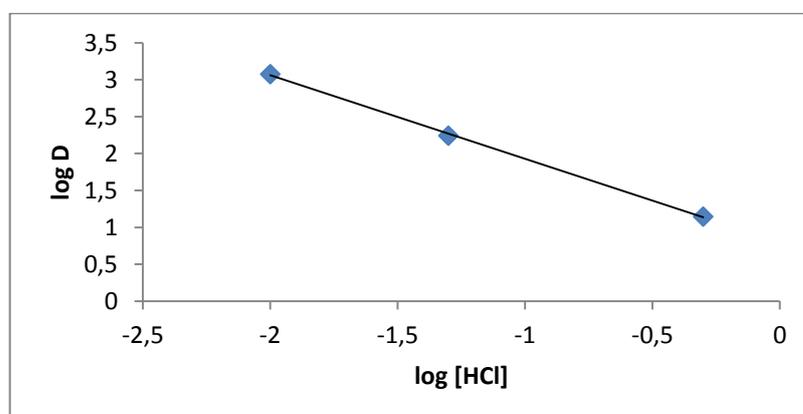


Figure 6.37. Variation de $\log D$ en fonction de $\log [HCl]$ dans le cas de l'extraction par DDPPA

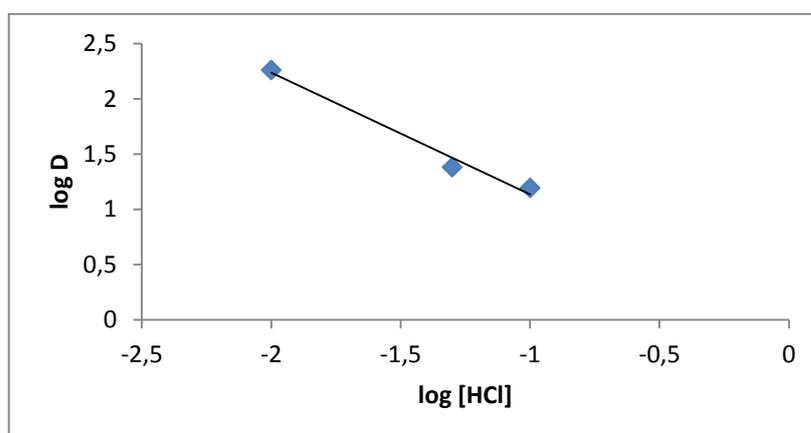


Figure 6.38. Variation de $\log D$ en fonction de $\log [HCl]$ dans le cas de l'extraction par HDPPA.

- Variation de log D en fonction de log[HL] :

La variation de log D en fonction du log [HPHPA] est une droite de pente égale à 3 (Figure 39). A cet effet, les coefficients stœchiométriques de la réaction d'extraction de6ennent $n = 1$ et le nombre de molécules d'extractants misent en jeux est $p= 2$

Ainsi, on peut suggérer pour le complexe extrait, la structure ***FeL(HL)₂***.

où L: $(HO)_2(O)P C_{16}H_{31}(OH) P(O)(OH)O^-$.

Dans le cas de l'extraction par l'acide DDPPA ET HDPPA, nous obtenons deux droites de pentes également à 2 (Figure 40 et 41). ainsi, les coefficients stœchiométriques des réactions d'extraction de6ennent $n = 1$ et le nombre de molécules d'extractants misent en jeux est $p=1$.

Nous pouvons alors suggérer au complexe extrait la structure ***FeL(HL)***.

où L: $RN(CH_2P(O)(OH)_2)(CH_2P(O)(OH)O^-)$

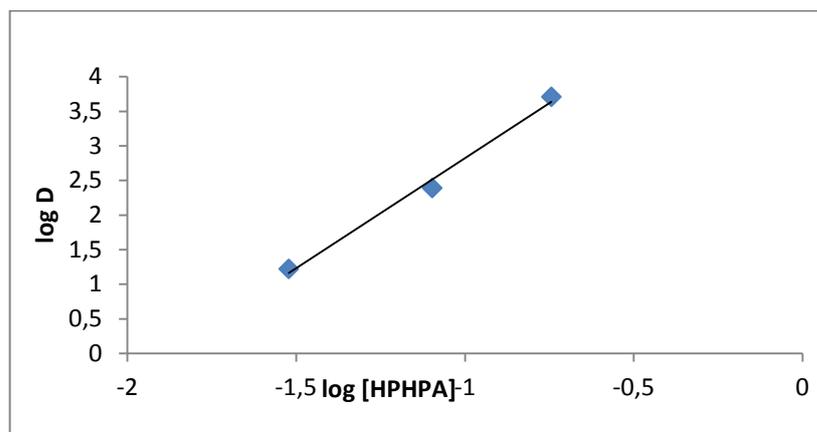


Figure 6.39. Variation de log D en fonction de log[HPHPA] .

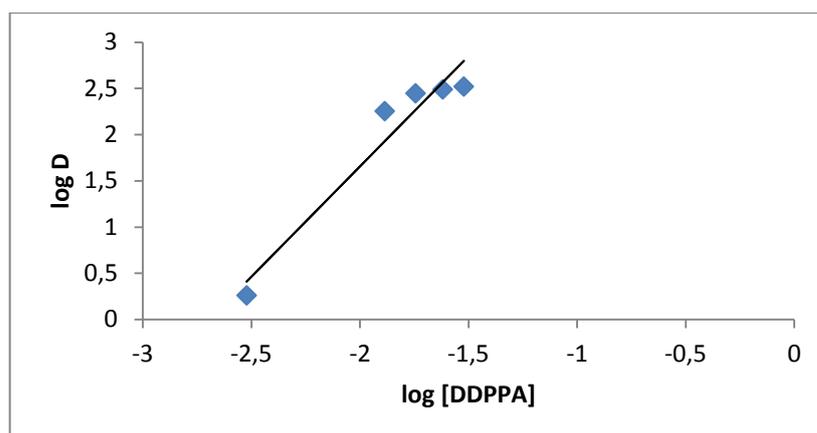


Figure 6.40. Variation de log D en fonction de log[DDPPA] .

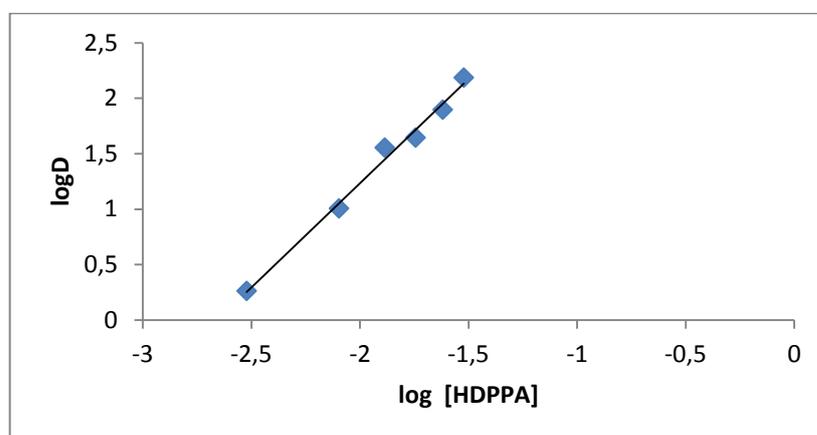


Figure 6.41. Variation de log D en fonction de log[HDPPA] .

6.3.3.2. Extraction de l'uranium (VI) :

- Variation de log D avec l'acidité de la phase aqueuse

les Figures 42 ,43 et 44, montrent les résultats de la relation $\log D=f(\log[\text{HNO}_3])$.

Nous obtenant des pentes égales à 0,75 pour l'extraction par HPPHA (Figure 42), et une pente $n=0,25$ dans le cas de l'extraction par les acides DDPPA, et HDPPA (Figure 43 et 44).

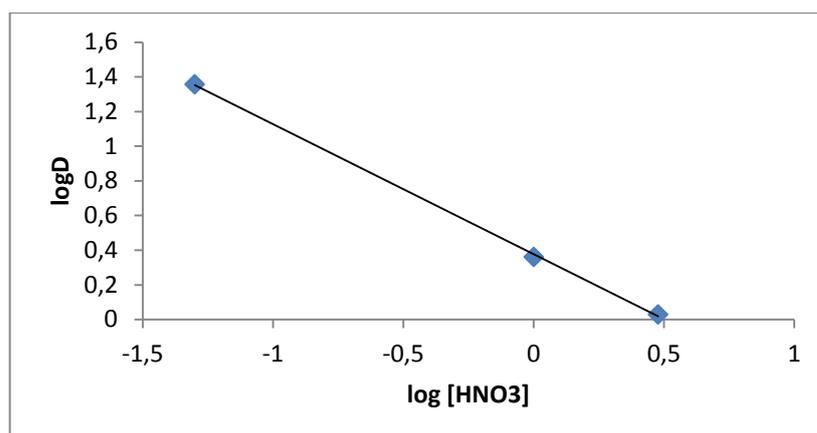


Figure 6.42. Variation de log D en fonction de log[HNO₃] dans le cas de l'extraction par HPHA

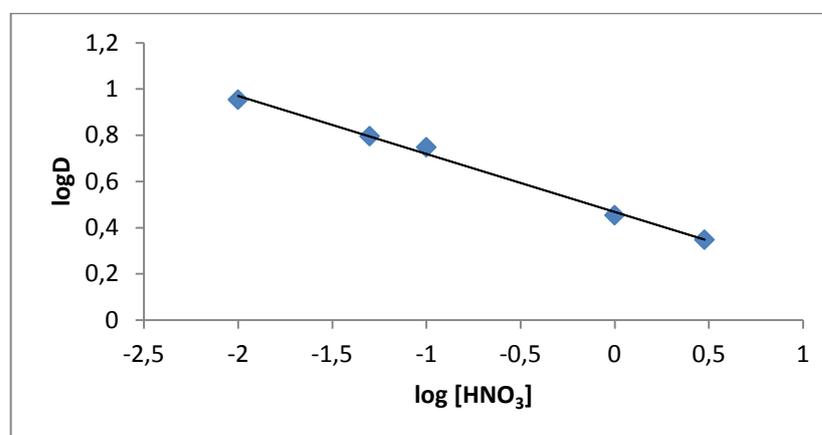


Figure 6.43. Variation de log D en fonction de log[HNO₃] dans le cas de l'extraction par DDPPA

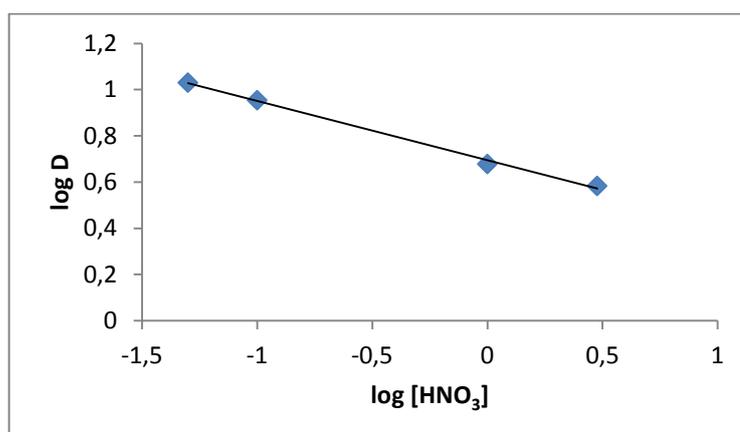


Figure 6.44. Variation de log D en fonction de log[HNO₃] dans le cas de l'extraction par HDPPA

- Variation de log D en fonction de log [HL] :

La variation de logD en fonction du log[HPHPA] est une droite de pente égale à 2

(Figure 45). Nous pouvons alors déduire la valeur des coefficients stœchiométriques de la réaction d'extraction qui sont $n = 0,75$ et le nombre de molécules d'extractants mis en jeux est $p=1,25$.

Ainsi, on peut suggérer pour le complexe extrait, la structure $UO_2L_{0,75}(HL)_{1,25}$, où L: $(HO)_2(O)P C_{16}H_{31}(OH) P(O)(OH)O^-$.

La Figure 46 montre les résultats de la relation log D en fonction de log[DDPPA].

nous obtenant une pente de 0,7. Les coefficients stœchiométriques de la réaction d'extraction sont alors : $n=0,25$ et $p= 0,45$.

La formule du complexe extrait peut être écrite comme suit : $UO_2L_{0,25}(HL)_{0,45}$. où L: $RN(CH_2P(O)(OH)_2)(CH_2P(O)(OH)O^-)$.

La pente de la droite dans le cas de l'extraction par HDPPA (Figure 47) et voisine

de 1. De ce fait, les coefficients stœchiométriques de la réaction d'extraction sont $n=0,25$ et $p=0,75$. On peut alors suggérer pour le complexe extrait, la structure $UO_2L_{0,25}(HL)_{0,7}$,

Où L: $RN(CH_2P(O)(OH)_2)(CH_2P(O)(OH)O^-)$

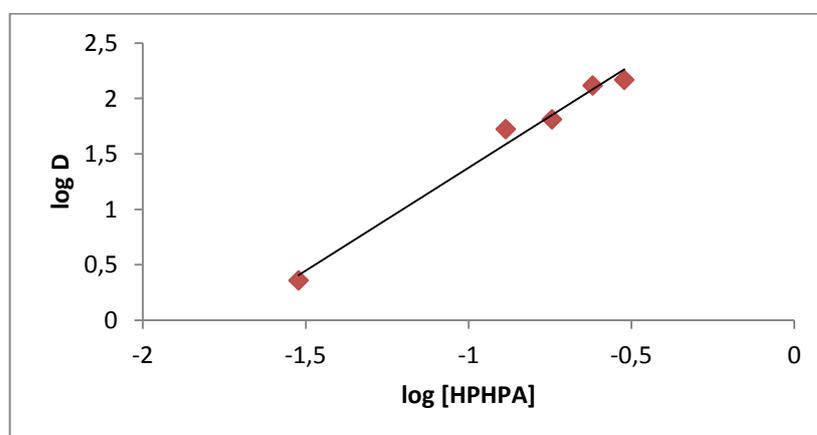


Figure 6.45. Variation de log D en fonction de log[HPHPA] .

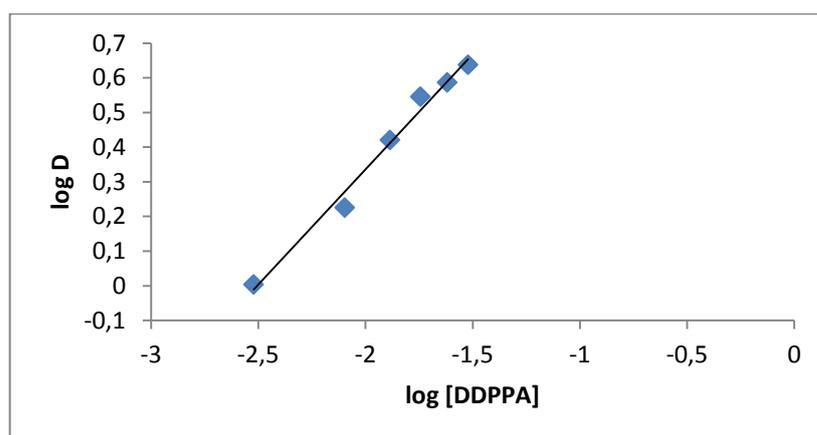


Figure 6.46. Variation de log D en fonction de log[DDPPA] .

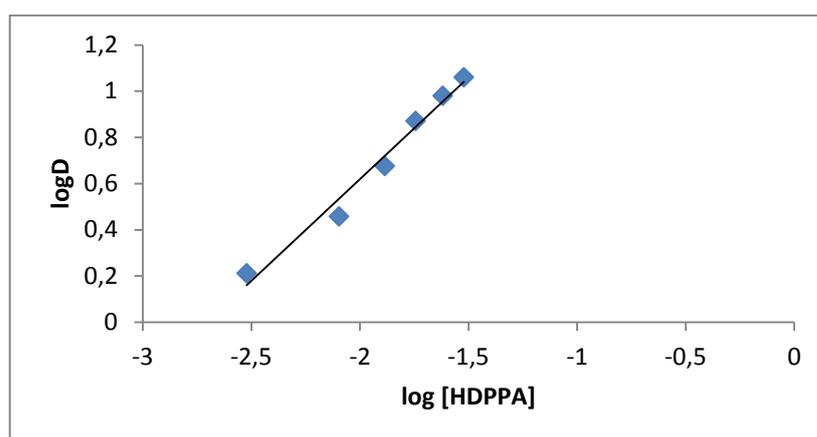


Figure 6.47. Variation de log D en fonction de log[HDPPA] .

6.4. Extraction du fer (III) par la méthode des micro-ondes :

Le but de cette étude est de déterminer si les irradiations micro-ondes permettent ou pas d'extraire le fer dans les conditions expérimentales choisies.

- Mode opératoire :

La procédure d'extraction, consiste à mettre en contact dans des bécher, un volume de phase organique et un volume de phase aqueuse. Après une brève agitation de 5 secondes, les échantillons sont introduits dans un four à micro-ondes et à différents temps d'irradiation.

Afin de mieux contrôler la température à l'intérieure du four à micro-ondes, nous avons travaillé à une puissance de 90W, ce qui permet aussi de réaliser des extractions à des températures proches de celles utilisées dans l'extraction classique (25°C) et éviter ainsi la surchauffe du mélange et l'évaporation du solvant.

Les phases aqueuses sont analysées par spectrophotométrie d'absorption atomique.

6.4.1. Extraction du fer (III) par les acides HPHPA, DDPPA et HDPPA :

L'extraction du Fer (III) est réalisée en milieu d'acide chlorhydrique 0,02M. Dans le cas de l'extraction par l'HPHPA, la concentration de l'extractant est fixée à 0.03M, et celle du fer est fixée à 0.015M (837.5ppm).

Dans le cas de l'extraction par les acides DDPPA et HDPPA, la concentration de l'extractant est fixée à 0,003M et celle du fer est fixée à $8 \cdot 10^{-4}$ M.

Les résultats de l'analyse par l'absorption atomique ainsi que les rendements sont donnés dans les Tableaux 5,6 et 7.

Tableau 6.5. Valeur du coefficient de distribution et du rendement d'extraction en fonction du temps d'irradiation (extraction par HPHPA)

temps (min)	10	15	20
C_i (ppm)	269.41	207.11	28.23
\bar{C}_i (ppm)	493.73	556.03	734.90
D	1.832	2.684	26.03
R %	64.69	72.87	96.31

Tableau 6.6. Valeur du coefficient de distribution et du rendement d'extraction en fonction du temps d'irradiation (extraction par DDPPA)

temps(min)	10	15	20
C_i (ppm)	19.384	16.33	8.371
\bar{C}_i (ppm)	24,53	27,67	35,63
D	1,26	1,69	4,25
R (%)	55,76	62,98	80,97

Tableau 6.7. Valeur du coefficient de distribution et du rendement d'extraction en fonction du temps d'irradiation (extraction par HDPPA)

temps(min)	10	15	20
C_i (ppm)	26.415	23.743	11.228
\bar{C}_i (ppm)	17.585	20.257	32.772
D	0.665	0.853	2.918
R %	39.98	46.04	74.49

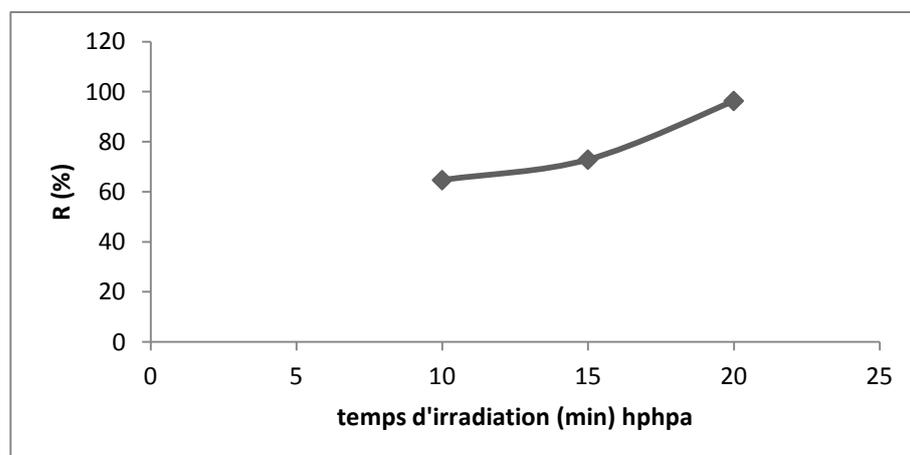


Figure 6.48. Évolution du rendement d'extraction en fonction du temps d'irradiation(extraction par HPHPA).

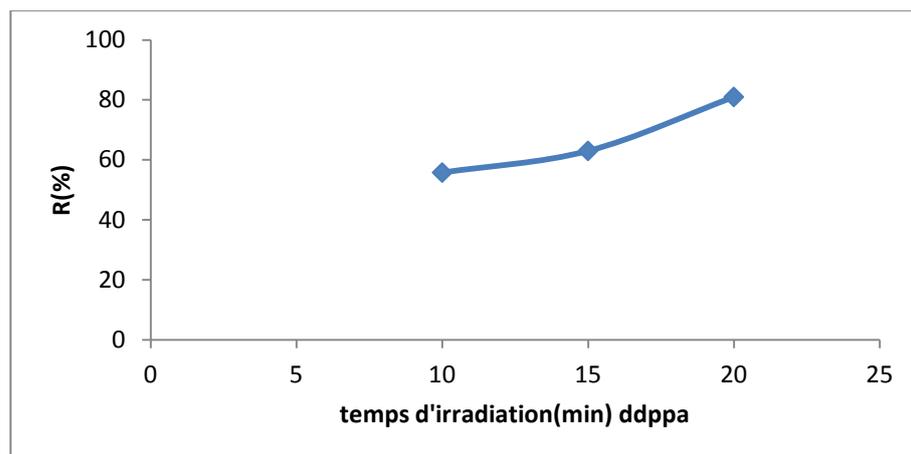


Figure 6.49. Evolution du rendement d'extraction en fonction du temps d'irradiation(extraction par DDPPA).

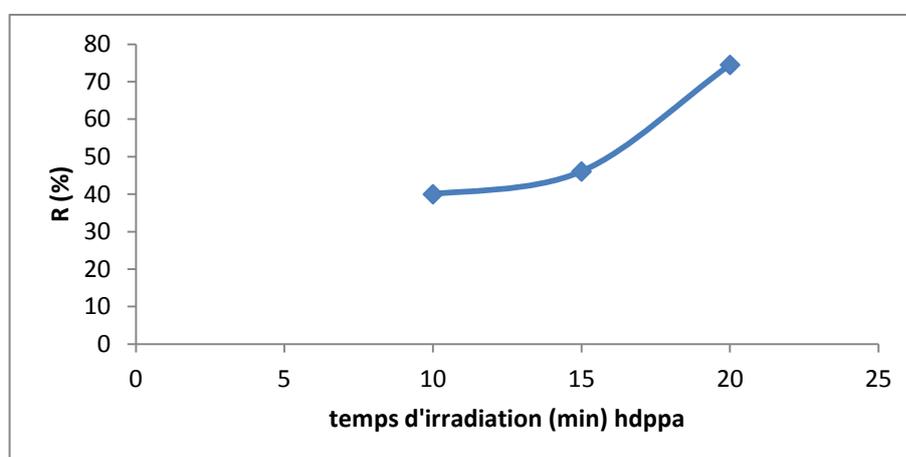


Figure 6.50. Évolution du rendement d'extraction en fonction du temps d'irradiation (extraction par HDPPA).

Les Figures 48, 49, et 50, montrent que les rendements d'extraction du fer (III) augmentent avec l'augmentation du temps d'irradiation.

Il est à noter que la température du mélange réactionnelle atteint 45°C après 20 minutes d'irradiation et elle avoisine 25°C après 15 minutes d'irradiations.

Les tableaux 5,6, et 7 montrent que les radiations micro-ondes ont permis d'activer les réactions d'extraction du fer (III) avec des rendements appréciables.

Le fer (III) est extrait par l'HPHPA avec un rendement de 72,9% au bout de 15 minutes d'irradiation.

Les acides DDPPA et HDPPA extraient le fer (III) avec des rendements qui atteignent respectivement les 63% et 46%, et cela au bout de 15 minutes d'irradiation.

Le tableau 8 montre que pour des temps d'irradiations de 15 minutes, les rendements d'extraction obtenus sous micro-ondes sont inférieurs à ceux obtenus en extraction par voie classique. Cette comparaison ne peut être effectuée pour un temps d'irradiation de 20 minutes vu que la température du mélange réactionnelle atteint 45°C, ce qui est loin de la température utilisée en extraction par voie classique.

Tableau 6.8. Rendement de l'extraction par agitation et sous micro ondes

Extractant	Decyl	Hexa	HPHPA
R% de l'extraction classique pour T=15min	64.70	64.75	94.13
R% extraction sous micro-ondes pour T=15min	55.76	46.04	64.69
R% extraction sous micro-ondes pour T=20min	80.97	74.49	79.83

CONCLUSION

L'acide 1-hydroxyhénadécylène-1,1-diphosphonique (HPHPA) est synthétisé à partir d'un acide hénadécanoïque avec le trichlorure de phosphore à une température de l'ordre de 120 °C. La synthèse se fait en deux étapes, la première consiste en une réaction de condensation avec formation d'un acide intermédiaire, la deuxième est une réaction d'hydrolyse de l'espèce intermédiaire en acide désiré. Le rendement obtenu est de 70.7%.

La synthèse des deux types d'acides alkyl-amino-diméthylène diphosphoniques étudiés est réalisée selon la méthode de Moedritzer et Irani, donne des rendements appréciables. Il a été obtenu 74, 3% dans le cas de l'acide hénadécyl-amino-diméthylène diphosphonique et 59% pour la synthèse de l'acide décyl-amino-diméthylène diphosphonique.

Concernant le titrage des acides tétrabasiqes élaborés, seul deux protons sont observés, leurs points d'inflexion ne sont pas indépendants ; les deux autres protons sont faiblement dissociés. Quant aux acides tribasiqes, les alkyl-amino-diméthylène diphosphoniques, deux paliers sont détectables.

En spectrophotométrie infrarouge, les bandes caractéristiques des acides élaborés (C-OH, P-OH, P=O et C-N), ont été identifiées.

Les spectroscopies de résonance magnétique nucléaire du proton (RMN-¹H), du carbone (RMN-¹³C) et du phosphore (RMN-³¹P), ont permis de montrer les différents déplacements chimiques caractéristiques des acides synthétisés.

Dans le but d'optimiser l'extraction liquide-liquide du fer(III) et de l'uranium(6) par les acides synthétisés, nous avons procédé à une étude paramétrique en tenant compte de la composition de la phase organique et aqueuse ainsi que de l'acidité du milieu d'extraction. Cette étude nous a permis de

déterminer les conditions optimales d'extraction qui permettraient d'obtenir d'excellents rendements d'extraction sans avoir recours à l'utilisation de larges excès d'agents extractants.

En effet, les acides élaborés peuvent complexer et extraire, les ions de fer (III) et d'uranium (6) avec des rendements assez élevés qui peuvent atteindre les 99 % pour l'extraction du fer(III) et 90% pour l'extraction de l'uranium(6), et ce à partir d'un milieu acide à $\text{pH} \geq 2$. Dans les cas où l'extraction s'effectue à un pH de la solution inférieur à 2, les rendements d'extractions diminuent à cause du recule de l'ionisation de l'extractant.

Les acides diphosphoniques, dotés d'une longue chaîne hydrocarbonée entre les deux atomes de phosphore, possèdent un meilleur pouvoir d'extraction comme c'est le cas du HPPHA.

L'étude de l'aspect thermodynamique de l'extraction liquide-liquide du fer(III) et de l'uranium(6), nous a permis d'identifier les structures des complexes extraits. Néanmoins, il serait intéressant d'étudier la structure des complexes extraits par des techniques physiques, telles que la spectrophotométrie, l'infrarouge, la résonance magnétique nucléaire (RMN), ou la diffraction X.

L'extraction du fer(III) sous irradiations micro-ondes permet d'atteindre de bons rendements, cependant, pour le même temps d'extraction, ces derniers sont inférieurs aux rendements de l'extraction par voie classique.

REFERENCE BIBLIOGRAPHIQUE

1. KENTISH S.E., STEVENS G.W., Innovation in Separation Technology for the Recycling and re-Use of Liquid Waste Streams, Chem Eng J 2001; 84: 149-159.
2. Myrtil Celestine D., Parfait A., HPLC Determination of Organic Acids in Sugar-cane and its Industrial by Products, Int Sugar J (1988); 28-32.
3. MOURGUES J., MAUGENET J., VIGNE H., Les Eaux Résiduaire des Cuves de Vinification et Récupération de l'Acide Tartrique dans les Solutions Alcalines de Détartrage des Cuves, Ind Alim Agri 1970 ; 87(12) : 1535-1541.
4. Malmary G., Mémoire d'habilitation à diriger des recherches, Institut National Polytechnique de Toulouse (1995).
5. KERTES A.S., KING C.J., Extraction Chemistry of Fermentation Product Carboxylic Acids, Biotechnol Bioeng (1986), 28: 269-282.
6. Cusack R.W., Solve Waste Water Problems with Liquid/Liquid Extraction, Chem Eng Prog (1996) 56-63.
7. Cusack R.W., Glatz D.J., Apply liquid-liquid Extraction to today's Problems.
Chem Eng 1996; July: 94-103
8. Schulz W.W., ET Navratil J.D., Chemical Processing of Reactor Fuels ,
Ed. Academic Press, New York, (1963).
9. Yao B., Yukio N., Masatada S., Akihiko N., Kiyoshi H., Solvent Extraction and Ion exchange, 14(5), 849-870, (1996).
10. Preston J.S., Hydrometallurgy, 9, 115-133, (1982).
11. Giganov G.P., Travkin 5.F., Pushkov A.A., Yakshin 5.5., Kravchenko 5.5.,
Kotukhov S.B., Lanin 5.P., Loseva M.5., Proceeding of International Solvent Extraction, Conference, 3, 228-230, (1988).
12. Awall M.A., Carswell D.J., Chem.Rev, 66, 279, (1966).
13. Baybarz R., Weaver B., Kinzer H., Nucl. Sc. Eng., 17, 457, (1963).
14. Leuze R.E., Baybarz R., Weaver B., Nucl. Sc. Eng, 17, 252 (1963).
15. Cote G., Extraction Liquide-Liquide, Technique de L'ingénieur J. 2760 (1996).
16. Baaden M., Thèse de Doctorat, Université de Strasbourg I, Luis Pasteur (2000).

17. Humphrey J.L., Keller G.E., Procédés de Séparation, Technique, Sélection, Dimensionnement, Dunod, Paris 2001.
18. Flagg J.F., Chemical Processing of Reactor Fuels , Ed. Academic Press, New York, (1963).
19. Laddha G.S., Degaleesant T.E., Transport Phenomena in liquid Extraction, Ed. Mc Graw-Hill, New Delhi, (1976).
20. Oubouzar A., Milieu Chlorhydrique dans l'Extraction Liquide-Liquide de l'Uranium et du Molybdène, Appliquée aux Solutions Réelles , Thèse de magister, USTHB-Alger, (1983).
21. Extraction Liquide-liquide, Encyclopedia Of Chemical Technology, Volume 10.
22. Nibou D., Elaboration et caractérisation de matériaux microporeux solides, Thèse de Doctorat en Sciences Physiques- USTHB- Alger, (1999).
33. Allinger N.L., Cava , M.P., De Jongh D.C ., Johnson CR., Lebel NA et Stevens CL., Chimie Organique , Edition Mc Graw Hill, auckland, volume III, P. 898, (1979)
34. Schulz W.W, Navratil J.D., Science and Technology of Tributylphosphate, Ed. CRC Press, Vol. 1, P. 3, Florida, USA, (1984).
35. Robert J.D., Caserio M.C., Chimie Organique Moderne., Inter-édition, Paris, P.810, (1977).
36. Lee T.W., Ting G., Separation Science and Technologie , 16 (8), (1981).
37. Robert J.D., Caserio M.C., Chimie Organique Moderne, Inter- Edition, Paris, P.810, (1977).
38. Lumbroso J., Medecine Nucléaire-Imagerie Fonctionnelle et Métabolique , Edition elsevier, paris, 17, P. 359, (1993).
39. Elias A, Rodehuser L, Azzouz A et attou M, Hydrometallurgy, 40, 189-194, (1996).
40. Allinger N.L., Cava M.P., De jongh D.C., Johnson C.R., Lebel N.A., et Stevens C.L., chimie organique , édition Mc Graw Hill, auckland, volume III, P. 898, (1979).
41. Lebel C., Stevents L., Chimie organique , Edition Mc, Graw Hill, Auckland, volume III, p.828, (1979).
42. Lumbroso J., Médecine nucléaire-imagerie fonctionnelle et métabolique, Edition Elsevier, Paris, 17, P.359, (1993).
43. Danesi Pier R., Reichley-Yinger L., Mason G., Kaplan L., Horwitz E.P., Diamond., Solvent Extraction and Ion Exchange, 3(4), 435-452, (1985).
44. Sainz-Diaz C.I., Klocker H., Marr R., Bart H.J., Hydrometallurgy, 42, 1-11, (1996).
45. Tait Brian K., Hydrometallurgy, 32, 365-372, (1993).
46. Sole Kathryn C., Hiskkey Brent J., Hydrometallurgy, 30, 345-365, (1992).

47. Elias A., Rodehuser L., Azzouz A., Attou M. « hydrometallurgy », 40,189-194, (1996).
48. Kabachnik M.I., Medved T.Y., Dyaltova M.N., ET Rudomino M.5., Russian Chemical Reviews, 43 (9), 733, (1974).
49. Moedritzer K., et Irani R.R., Org J., Chem., 31, 1603, (1966).
50. Carroll L.R., et Irani R.R., Inorganic Chemistry, 6(11), 1994, (1967).
51. Quimby O.T., Curry J.D., Nicholson D.A., Prentice J.B., et Roy C.H., Organometal. Chem., 13, 199, (1968).
52. Largman T., et Sifniades S., Brevet U.S., N° 4 402 917, (1983).
53. Didi M., Elias A., et Villemin D., Solvent Extraction and Ion Exchange, 20(3), 407, (2002).
54. Chiarizia R., McAlister D.R et Herlinger A.W., Solvent Extraction and Ion Exchange, 19(3), 415, (2001).
55. Barrans R.E., McAlister D.R., Herlinger A.W., Chiarizia R., et J.R., Ferraro, Solvent Extraction and Ion Exchange, 17(5), 1195, (1999).
56. Chiarizia R., Urban V., Thiyagarajan P et Herlinger A.W., Solvent Extraction and Ion Exchange, 16(5), 1257, (1998).
57. Herlinger A.W., Chiarizia R., Ferraro J.R., Rickert P.G et Horwitz E.P., Solvent Extraction and Ion Exchange, 15(3), 401, (1997).
58. Chiarizia R., Urban V., Thiyagarajan V.P et Herlinger A.W., Solvent Extraction and Ion Exchange, 17(1), 113, (1999).
59. Elias A., Thèse de doctorat, Université de Tlemcen, 107, 2003.
60. Divna Dj., Drina Lj., Janko6c., Nadez'da S., Nikolic L., Characterization, and in Localization of a new 90Y-based Phosphonate chelate 2,3-dicarboxypropane-1,1-diphosphonic Acid for the Treatment of Bone Metastases: Comparison with 99mTc-DPD Complex, Bioorganic & Medicinal Chemistry 16 (2008) 4457–4465
61. Fisher C., Les Radioéléments et Leurs Utilisations, Ed. CEA, 248, Paris, (1980)
62. DIDI M.A., Elias A.H., Meddour L., Attou M., Azzouz A.E.K., Science et Technologie des Agents Extractants Organophosphores, Office des Publication Universitaire, Alger, (2004)
63. Bouhsina S., Bugly P., Abi Aad E., Aboukais A., Kiss T., Formation of Oligonuclear Complexes Between Copper(II) and 1-hydroxyethane-1,1-diphosphonic Acid, Inorganica Chimica Acta 357 (2004) 305–310

64. Matczak-Jon E., Kurzak B., Kafarski P., Woz'na A., Coordination Abilities Of Piperid-1-yl-methane-1,1-diphosphonic Acids Towards Zinc(II), Magnesium(II) and Calcium(II): Potentiometric and NMR studies, *Journal of Inorganic Biochemistry* 100 (2006) 1155–1166
65. Deep A., Correia P.F.M., Carvalho J.M.R., Selective Recoveries of Fe(III) and Cr(III) From a Tannery Filtrate Using Cyanex 923, *Analytica Chimica Acta* 558 (2006) 254–260
- 66 . Takeshita K., Watanabe K., Nakano Y., Watanabe M., Solvent Extraction Separation of Cd(II) and Zn(II) With the Organophosphorus Extractant D2EHPA and the Aqueous Nitrogen-donor Ligand TPEN, *Hydrometallurgy* 70 (2003) 63–71
67. Selective separation and recovery of divalent Cd and Ni from sulphate solutions with mixtures of TOPS 99 and Cyanex 471 X
68. Belkhouche N.E., Didi M.A., Romerob R., Johnsson J.A., Illemin D, Study of New Organophosphorus Derivates Carriers on the Selective Recovery of M (II) and M (III) Metals, Using Supported Liquid Membrane Extraction, *Journal of Membrane Science* 284 (2006) 398–405
69. Kozłowska J., Kozłowski C.A., Koziol J.J., Transport of Zn(II), Cd(II), and Pb(II) Across CTA Plasticized Membranes Containing Organophosphorous Acids as an Ion Carriers, *Separation and Purification Technology* 57 (2007) 430–434
70. Blomen L.J.M.J., Bijvoet O.L.M., Fleish H.A., Canfield R.E., Russel R.G.G (Eds.), *Bisphosphonates on Bones*, Else6er, Amsterdam, 1995, p. 111.
71. Maier L., colloques internationaux du CNRS. Ed. C.N.R.S, 182, 50, Paris, (1970).
72. Richard J.J., Burke K.E., O'Laughlin J. WetBanks C.V., Amer J., *Chem.Soc*, 83 1722 (1961)
73. Simeon F., Thèse de Doctorat, Université de Caen, (1998).
74. Carroll L.R et R. R, Irani, *Inorganic Chemistry*, 6(11), 1994, (1967).
75. Tribasuki K, Thèse de doctorat, Paris 6, (1991)
76. Simeon F., Thèse de Doctorat, Université de Caen, (1998).
77. Crutchfield M.M., Dungan C.H., 31P Nuclear Magnetic Resonance, Ed. Interscience Publishers, New york, 260, (1967).
78. Pretsch E., Seibl J., Simon W et Clerc T., *Spectral Data for Structure Determination of Organic Compounds*, Ed. Springer-Verlag, Berlin, (1983).
79. Socrates G., *Infrared Characteristic Group Frequencies*, Ed. John Wiley, 121, New York, (1990).

80. Lecouvey M., Leroux Y., *Heteroatom Chemistry*, 11(7)2000
81. Roy C.H., Brevet U.S. N° 3 251 907, (CL.260 969), (1966).
82. Lecouvey M., Leroux Y., *Heteroatom Chemistry*, 11, 7, (2000).
83. Bram G., Loupy A., Gillemain D., *Organique synthèse*, Ed. K. Smith, E. Harwood and P. Hall, Chichester, England, 302, (1992).
84. Benoit M., Thèse de doctorat, Université de Caen, 6, (1992).
85. Thuéry J., *Les micro-ondes et leurs effets sur la matière*, Ed, technique et documentation, Lavoisier, Paris, France, 71, (1989).
86. Michael D., Mingos P., Baghurst D.R., *Chem. Soc. Rev.* 20, 1, (1991).
87. BESSON T. *Chimie assistée par les micro-ondes, de la stratégie expérimentale au résultat : application à la préparation d'hétérocycles aromatiques*, Séminaire SCM, Université La Rochelle, mai (2006).
88. Sarah L., Cresswell and Stephen J., Haswell., *Evaluation of on-line Methodology for Microwave-Assisted Extraction of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) from Sediment Samples*, *Analyst*, (1999), 124, 1361–1366.
89. Kingston H.M., Haswell S.J., *Microwave Enhanced Chemistry: Fundamentals, Sample Preparation and Applications*, American Chemical Society, Washington (1997).
90. García-Ayuso L.E., Velasco J., Dobarganes M.C., Luque de Castro M.D., *Double Use of Focused Microwave Irradiation for Accelerated Matrix Hydrolysis and Lipid Extraction in Milk Samples*, *International Dairy Journal* 9 (1999) 667- 674.
91. Guido Flamini A., Marianna Tebano A., Pier Luigi Cioni A., Lucia Ceccarini B., Andrea Simone Ricci C., Iginio Longoc., *Comparison Between the Conventional Method of Extraction of Essential Oil of *Laurus nobilis* and a Novel Method Which Uses Microwaves Applied in Situ, Without Resorting to an oven*, *Journal of Chromatography A*, (2007).
92. Beste Bayramoglu, Serpil Sahin, Gulum Sumnu, *Solvent-Free Microwave Extraction of Essential Oil from Oregano*, *Journal of Food Engineering* (2008).
93. Fernández-Pérez S., García-Ayuso L.E., M.D. Luque de Castro *Focused Microwave Soxhlet Device for Rapid Extraction of Mercury, Arsenic and Selenium From Coal Prior to Atomic Fluorescence Detection*, *Analytical Chemistry Division, Faculty of Sciences, University of Córdoba, Spain, December 1999*.
94. Esteve-Turrillas F.A., Aman C.S., Pastor A., *Microwave-assisted Extraction of Pyrethroid Insecticides from Soil*, *Analytical Chemistry Department. University of Valencia, Spain, 7 April 2004*
95. Marlene Franke B., Charles L., Winek H.M., Kingston *Extraction of Selected Drugs From Serum Using Microwave Irradiation*, *Forensic Science International* 81 (1996) 51-59.

96. Jin-Xian Wang A., Xiaowei Wu B., Yulai Hu A., Kai Zhaoa and Zhanxiang L., Synthesis of Substituted Glycerol Selenide ethers under Microwave Irradiation J. CHEM. RESEARCH (S), 1999.
97. Paulo Goncalo A., Christophe Roussel B., Jean Marie Mélot A., and Vébrel J., A Contribution of Microwaves in Organic Synthesis: Statement of a Methodology for the Microwave-Induced Preparation of Benzofuran-2(3*H*)-one and its Comparison With Classical heating, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, (1999).
98. Pourjavadi A., and Fatemeh Mirjalili B., Microwave-assisted Rapid Ketalization/Acetalization of Aromatic Aldehydes and Ketones in Aqueous Media, J. CHEM. RESEARCH, (1999).
99. Khalac-Nezhad A., and Hashemi A., Efficient Synthesis of Sodium Aryloxymethanesulfonates Using Microwave Irradiation, J. CHEM. RESEARCH (S), (1999).
100. Dariusz B., Coumarins: Fast Synthesis by Knoevenagel condensation under Microwave Irradiation, J. CHEM. RESEARCH (S), (1998).
101. Reza Hajipour R., Shadpour E., Mallakpour and Gholamhasan Imanzadeh A., Rapid and Convenient Synthesis of Oximes in Dry Media under Microwave Irradiation, J. CHEM. RESEARCH (S), (1999).
102. Esveld E, Chemat F and van Haveren J., Pilot Scale Continuous Microwave Dry-Media Reactor Part II: Application to Waxy Esters Production, *Chem, Eng, Technol.* 23 (2000).
103. Singh J., Kaur J., Sandeep N., and Goverdhan L. Kad Highly Efficient and Single Step Synthesis of 4-Phenylcoumarins and 3,4-Dihydro-4-phenylcoumarins Over Montmorillonite K-10 Clay, Under Microwave Irradiation, J. CHEM. RESEARCH (S), (1998).
104. Singh J., Munisha A., Sharma A., Govesdhan L., Kada and Balder R. Chhabrab Selective Oxidation of Allylic Methyl Groups over a Solid Support under Microwave Irradiation, J. CHEM. RESEARCH (S), (1997).
105. Irina S., Kubrakova A., Andrei A., Formanovsky B., Tamara F., Kudinova and Nicolai M., Kuz'mina., Microwave-assisted Nitric Acid Digestion of Organic Matrices, *Mendeleev Communications*, Issue 3, (1998) (pp. 83-128).
106. Mohammad M., Mojtahedi A., Mohammad R., Saidi A, and Bolourtchian M., Microwave-assisted Aminolysis of Epoxides Under Solvent-free Conditions Catalyzed by Montmorillonite Clay, J. CHEM. RESEARCH (S), (1999).
107. Da6d Michaud A., Sahar Abdallah-El Ayoubi B., Dozias M.J., Toupet L., Texier-Boullet F., and Hamelina J., New route to functionalized cyclohexenes from nitromethane and electrophilic alkenes without solvent under focused microwave irradiation, *Chem. Commun.*, (1997).

108. Cortazar E., Bartolom L., Delgado A., Etxebarria N., Fern´andez A., Usobiaga O., Zuloaga H., Optimisation of Microwave-assisted Extraction for the Determination of Nonylphenols and Phthalate Esters in Sediment Samples and Comparison With Pressurised Solvent Extraction, *Analytica Chimica Acta* 534 (2005) 247–254.
109. Chao-Yin Kuo A., Chung-Hsin Wu B., Shang-Lien L., Removal of Copper from Industrial Sludge by Traditional and Microwave Acid Extraction, *Journal of Hazardous Materials B120* (2005) 249–256.
110. Budzinski H., Letellier M., Garrigues P., Le Menach Optimisation of the Microwave-Assisted Extraction in Open Cell of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons From Soils and Sediments Study of moisture effect, *Journal of Chromatography A*, 837 (1999) 187–200.
111. Chemat F., and Esveld E., Microwave Super-Heated Boiling of Organic Liquids: Origin, Effect and Application, *Chem. Eng. Technol.* (2001).
112. Axean A., Morrison G.M., *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 59-69(1995).
113. Pena A., Pensado A., Casais C., Mejuto A., Phan-Tan-Luu B., Cela R., Optimization of a microwave-assisted extraction method for the analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons from fish samples, *Journal of Chromatography A*, 1121 (2006) 163–169.
114. Régis L., Laporterie A., Microwave technology in chemistry. Its specificity, its applications and its innovations: the chemical reaction in confined media, thèse doctorat Université de Toulouse 3, Toulouse, FRANCE (1994).
115. Besson T., Brain C., Heterocyclic chemistry using microwave assisted approaches, Chap. 3, Publishing, (2005).
116. Krea M., Recupération Globale de L'uranium et des Terres Rares à Partir de L'acide Phosphorique par L'extraction Liquid-Liquide, Thèse de Magistère, 1993, U.B.
117. Thameur., B J., Ameer J., *Chem. Soc.* 1957, 79, 4298.

ANNEXES

1. Rendement d'extraction du fer (III) par l'acide HPHPA

Tableau 1 : Valeurs du coefficient de distribution et du rendement d'extraction en fonction de la concentration d'extractant .

C _{org} (mole/l)	0.03	0.08	0.13	0.18	0.24	0.3
C _i (ppm)	134.79	47.55	3.337	0.164	0.054	0.018
\bar{C}_i (ppm)	702.81	790.05	834.262	837.436	837.546	837.582
D	5.214	16.615	249.966	5106.31	15510.11	46532.30
R %	83.90	94.13	99.60	99.98	99.99	99.99

Tableau 2: Valeur du coefficient de distribution et du rendement d'extraction en fonction de la concentration du fer (III) .

C _m (mole/l)	8.10 ⁻⁴	10 ⁻³	5.10 ⁻³	10 ⁻²	5.10 ⁻²	10 ⁻¹
C _i (ppm)	0.56	0.141	0.079	0.065	0.126	330.27
\bar{C}_i (ppm)	44.04	55.7	279.12	837.53	1395.87	2461.73
D	78.53	395.02	3533.17	12885.15	11078.33	7.45
R %	98.742	99.74	99.97	99.99	99.92	88.20

Tableau 3: Valeur du coefficient de distribution et du rendement d'extraction en fonction du temps d'agitation.

Temps d'agitation (min)	10	15	20	25	30
C _i (ppm)	4.606	0.054	0.053	0.052	0.054
\bar{C}_i (ppm)	832.99	837.546	837.547	837.548	837.546
D	180.818	15510.11	15802.77	16106.69	15510.11
R%	99.45	99.99	99.99	99.99	99.99

Tableau 4: Evolution du coefficient de distribution et du rendement d'extraction en fonction de la concentration d'HCl.

[HCl . (mole/l)	0	0.01	0.05	0.1	0.5
C _i (ppm)	0.390	0.294	0.01	0.14	0.435
\bar{C}_i (ppm)	837.21	837.306	837.59	837.46	837.165
D	2146.69	2847.97	83759	5981.857	1924.51
R%	99.95	99.96	99.99	99.98	99.94

2. Rendement d'extraction du fer (III) par l'acide DDPPA

Tableau 5: Valeurs du coefficient de distribution et du rendement d'extraction en fonction de la concentration de l'extractant:

C _{org} (mole/l)	0.003	0.008	0.013	0.018	0.024	0.03
C _i (ppm)	15.79	9.355	0.247	0.1585	0.144	0.134
\bar{C}_i (ppm)	28.81	35.245	44.353	44.44	44.456	44.466
D	1.824	3.767	179.566	280.38	308.722	331.835
R %	64.70	79.03	99.446	99.647	99.67	99.70

Tableau 6: Valeur du coefficient de distribution et du rendement d'extraction en fonction de la concentration du fer.

C _m (mole/l)	8.10^{-4}	10^{-3}	5.10^{-3}	10^{-2}	5.10^{-2}	10^{-1}
C _i (ppm)	0.007	0.008	140.2	596.56	2583.75	5334.5
\bar{C}_i (ppm)	44.59	55.832	139	241.04	83.30	49.90
D	6370.428	6979	0.9914	0.404	0.08	0.046
R %	99.98	99.985	49.78	28.77	7.46	4.47

Tableau 7: Valeur du coefficient de distribution et du rendement en fonction du temps d'agitation.

Temps d'agitation (min)	10	15	20	25	30
C_i (ppm)	5.513	0.144	0.144	0.142	0.142
\bar{C}_i (ppm)	39.087	44.456	44.456	44.457	44.457
D	7.09	308.722	308.722	311.50	311.50
R%	87.64	99.67	99.67	99.68	99.68

Tableau 8 : Evolution du coefficient de distribution et le rendement d'extraction en fonction de la concentration d'HCl.

[HCl . (mole/l)	0	0.01	0.05	0.1	0.5
C_i (ppm)	0.55	0.0375	0.254	1.935	2.97
\bar{C}_i (ppm)	44.05	44.56	44.346	42.665	41.63
D	80.09	1188.33	174.59	22.049	14.016
R%	98.76	99.91	99.43	95.66	93.34

3. Rendement d'extraction du fer (III) par l'acide HDPPA

Tableau 9 : Valeurs du coefficient de distribution et du rendement d'extraction en fonction de la concentration de l'extractant,

C_{org} (mole/l)	0.003	0.008	0.013	0.018	0.024	0.03
C_i (ppm)	14.507	3.678	1.115	0.911	0.515	.266
\bar{C}_i (ppm)	26.642	37.47	40.034	40.238	40.63	40.88
D	1.836	10.18	35.9	44.17	78.90	153.69
R %	64.75	91.12	97	97.78	98.74	99.35

Tableau 10: Valeur du coefficient de distribution et du rendement d'extraction en fonction de la concentration du fer (III).

C_m (mole/l)	8.10^{-4}	10^{-3}	5.10^{-3}	10^{-2}	5.10^{-2}	10^{-1}
C_i (ppm)	0.558	0.324	140.23	531.80	2697.58	5372.33
\bar{C}_i (ppm)	40.634	41.878	139.17	292.44	77.30	156.70
D	78.90	170.93	0.991	0.575	0.035	0.0394
R %	98.749	99.418	49.77	36.55	3.39	3.7

Tableau 11: Valeur du coefficient de distribution et du rendement en fonction du temps d'agitation.

Temps d'agitation (min)	10	15	20	25	30
C_i (ppm)	6.936	0.562	0.553	0.553	0.548
\bar{C}_i (ppm)	37.66	44.038	44.046	44.046	44.051
D	5.43	78.36	79.64	79.64	80.30
R%	84.46	98.74	98.76	98.76	98.77

Tableau 12 : Evolution du coefficient de distribution et le rendement d'extraction en fonction de la concentration d'HCl.

[HCl . (mole/l)	0	0.01	0.05	0.1	0.5
C_i (ppm)	0.471	0.24	1.756	2.641	3.65
\bar{C}_i (ppm)	43.529	43.76	42.244	41.358	40.35
D	92.418	182.33	24.056	15.656	11.04
R%	98.92	99.45	96.012	93.99	91.697

4. Rendement de l'extraction de l'uranium par l'acide HPHPA

Tableau 13 : Valeurs du coefficient de distribution et du rendement d'extraction en fonction de la concentration de l'extractant,

C_{org} (mole/l)	0.03	0.08	0.13	0.18	0.24	0.3
$C_i 10^{-3}$ (ppm)	1.08	0.096	0.066	0.054	0.027	0.024
$\bar{C}_i 10^{-3}$ (ppm)	2.49	3.472	3.504	3.516	3.543	3.546
D	2.3	36.18	53.09	65.11	131.22	147.75
R %	69.86	97.33	98.15	98.49	99.24	99.32

Tableau 14: Valeurs du coefficient de distribution et du rendement d'extraction en fonction de la concentration de l'uranium

C_m (mole/l)	$8 \cdot 10^{-4}$	10^{-3}	$5 \cdot 10^{-3}$	10^{-2}	$5 \cdot 10^{-2}$	10^{-1}
$C_i 10^{-3}$ (ppm)	0.024	0.052	0.033	0.0291	0.097	0.112
$\bar{C}_i 10^{-3}$ (ppm)	0.176	0.448	1.467	2.97	11.8	23.68
D	7.33	8.61	44.45	102.09	121	210.55
R %	88.03	89.65	97.8	99.02	99.18	99.52

Tableau 15 : Valeurs du coefficient de distribution et du rendement d'extraction en fonction du temps d'agitation .

Temps d'agitation (min)	10	15	20	25	30
$C_i 10^{-3}$ (ppm)	0.043	0.027	0.026	0.026	0.0257
$\bar{C}_i 10^{-3}$ (ppm)	3.526	3.62	3.54	3.54	3.544
D	81.64	134.13	134.135	134.135	137.88
R%	98.79	99.26	99.26	99.26	99.28

Tableau 16: Evolution du coefficient de distribution et le rendement d'extraction en fonction de la concentration d'HNO₃.

[HNO ₃ . (mole/l)	0.01	0.05	0.1	1	3
C _i 10 ⁻³ (ppm)	0.3	0.15	1 .05	1.08	1.72
\bar{C}_i 10 ⁻³ (ppm)	3.27	3.42	2.52	2 .49	1.85
D	10.9	22.8	2.4	2.3	1.07
R%	91.59	95.79	70.58	69.86	51 .96

5. Rendement de l'extraction de l'uranium par l'acide DDPPA

Tableau 17 : Valeurs du coefficient de distribution et du rendement d'extraction en fonction de la concentration de l'extractant.

C _{org} (mole/l)	0.003	0.008	0.013	0.018	0.024	0.03
C _i 10 ⁻³ (ppm)	0.0945	0.0708	0.0522	0.042	0.039	0.0355
\bar{C}_i 10 ⁻³ (ppm)	0.0955	0.1192	0.1378	0.148	0.151	0.1544
D	1.01	1.683	2.64	3.52	3.87	4.35
R %	50.27	62.75	72.52	77.96	79.50	81.308

Tableau 18 : Valeurs du coefficient de distribution et du rendement d'extraction en fonction de la concentration de l'uranium

C _m (mole/l)	8.10 ⁻⁴	10 ⁻³	5.10 ⁻³	10 ⁻²	5.10 ⁻²	10 ⁻¹
C _i 10 ⁻³ (ppm)	0.0355	0.045	0.3795	2.29	10.79	22.474
\bar{C}_i 10 ⁻³ (ppm)	0.1544	0.455	0.6205	1.28	1.11	1.326
D	4.35	1.11	1.63	0.558	0.102	0.059
R %	81.308	91	62	35.83	9.3	5.6

Tableau 19 : Valeurs du coefficient de distribution et du rendement d'extraction en fonction de la concentration du temps d'agitation

Temps d'agitation (min)	10	15	20	25	30
$C_i 10^{-3}$ (ppm)	0.054	0.035	0.033	0.033	0.033
$\bar{C}_i 10^{-3}$ (ppm)	0.136	0.17	0.157	0.157	0.157
D	2.52	4.96	4.75	4.75	4.75
R%	71.55	82.62	82.63	82.63	82.63

Tableau 20: Valeurs du coefficient de distribution et du rendement d'extraction en fonction de la concentration de HNO_3

$[\text{HNO}_3 \text{ (mole/l)}]$	0.01	0.05	0.1	1	3
$C_i 10^{-3}$ (ppm)	0.042	0.022	0.031	0.034	0.058
$\bar{C}_i 10^{-3}$ (ppm)	0.183	0.202	0.194	0.19	0.166
D	4.357	9	6.258	5.60	2.84
R%	81.33	90	86.22	84.89	74.12

6 .Rendement de l'extraction de l'uranium par l'acide HDPPA

Tableau 21 : Valeurs du coefficient de distribution et du rendement d'extraction en fonction de la concentration de l'extractant

C_{org} (mole/l)	0.003	0.008	0.013	0.018	0.024	0.03
$C_i 10^{-3}$ (ppm)	0.0722	0.049	0.033	0.0225	0.018	0.0152
$\bar{C}_i 10^{-3}$ (ppm)	0.1178	0.141	0.157	0.1675	0.172	0.1748
D	1.63	2.877	4.75	7.44	9.55	11.50
R %	62	74.22	82.6	88.15	90.52	92

Tableau 22 : Valeurs du coefficient de distribution et du rendement d'extraction en fonction de la concentration de l'uranium

C_m (mole/l)	8.10^{-4}	10^{-3}	5.10^{-3}	10^{-2}	5.10^{-2}	10^{-1}
$C_i 10^{-3}$ (ppm)	0.018	0.027	0.36	1.92	1.92	22,7
$\bar{C}_i 10^{-3}$ (ppm)	0.207	0.473	0.89	1.65	1.65	1,03
D	11.5	17.52	2.47	0.86	0.86	0,045
R %	92	94.6	71.24	46.23	46.23	4,3

Tableau 23 : Valeurs du coefficient de distribution et du rendement d'extraction en fonction du temps d'agitation

Temps d'agitation (min)	10	15	20	25	30
$C_i 10^{-3}$ (ppm)	0,04	0,015	0,015	0,0157	0,0153
$\bar{C}_i 10^{-3}$ (ppm)	0,15	0,174	0,175	0,17	0,17
D	3,69	11,65	11,66	11,65	11,65
R%	78,70	92,10	92,10	92,10	92,10

Tableau 24 : Valeurs du coefficient de distribution et du rendement d'extraction en fonction de la concentration de HNO_3

$[HNO_3 . (mole/l)]$	$C_i 10^{-3}$ (ppm)	$\bar{C}_i 10^{-3}$ (ppm)	D	R%
3	0.0465	0.1785	3.83	79.34
1	0.039	0.186	4.769	82.66
0.1	0.0225	0.2025	9	90
0.05	0.0192	0.2058	10.718	91.47
0.01	0.009	0.216	24	96
0	0.018	0.207	11.5	92

