

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE

HOUARI BOUMEDIENNE

FACULTE DE CHIMIE



THESE

Présentée pour l'obtention du grade de **DOCTEUR**

En: CHIMIE

Spécialité: **CHIMIE ORGANIQUE APPLIQUEE**

Par : **BOUHOUN ALI MUSTAPHA**

Sujet:

**SYNTHESE D'ACIDES DIPHOSPHONIQUES PAR CHAUFFAGE
CLASSIQUE ET PAR IRRADIATION AUX MICRO-ONDES.
CARACTERISATION ET APPLICATION A L'EXTRACTION
LIQUIDE-LIQUIDE**

Soutenue publiquement le 22/01/2014, devant le jury composé de :

Mr. D.E. AKRETCHE, Professeur à l'U.S.T.H.B.	Président
Mr. A.Y. BADJAH HADJ AHMED, Professeur à l'U. King Saud, Riyadh	Directeur de thèse
Mr. D.E. HADJ-BOUSSAAD, Professeur à l'U.S.D.B., Blida	Examineur
Mr. N. MAMERI, Professeur à l'E.N.P., El Harrach	Examineur
Mr. M. AMARA, Professeur à l'U.S.T.H.B.	Examineur

Remerciements

Tout d'abord, je remercie Dieu pour le courage et la volonté sans lesquels mon travail n'aurait jamais pu voir la lumière de ce jour.

Le présent travail a été réalisé au Centre de Recherche Nucléaire de Draria (CRND), au niveau de la Division de Génie des Procédés des Matériaux et Département de Caractérisation et d'Evaluation. Il a été dirigé par Monsieur Ahmed Yacine BADJAH HADJ AHMED, Professeur à l'Université King Saud de Riyadh, Arabie Saoudite, auquel j'adresse ma profonde reconnaissance pour l'aide et le soutien qu'il m'a apporté en vue de concrétiser ce travail.

Mes vifs remerciements s'adressent à Monsieur Djamel Eddine AKRETCHE, Professeur et Vice-Recteur à l'Université de l'USTHB, pour nous avoir honoré de présider le jury de cette thèse.

Ma gratitude et profonde considération s'adresse à Monsieur Djamel Eddine HADJ-BOUSSAAD, Professeur à l'Université Saad Dahlab de Blida, pour l'honneur qu'il nous fait d'examiner ce travail.

Que Monsieur Nabil MAMERI Professeur à l'Ecole Nationale Polytechnique d'El Harrache, trouve mes vifs remerciements pour l'honneur qu'il nous fait d'examiner cette thèse.

J'adresse ma profonde gratitude à Monsieur Mourad AMARA, Professeur à l'Université de l'USTHB, qui nous a honoré d'examiner à cette thèse.

Mes remerciements vont à monsieur A. MAGNOUCHE, Directeur Général du Centre de Recherche Nucléaire de Draria, à monsieur S. CHEGROUCHE, Secrétaire Général du CRND, à monsieur M. ATTOU, Directeur de la Division de Génie des Procédés des Matériaux au CRND, pour tous les moyens mis à notre disposition pendant la réalisation de cette thèse.

Je tiens également à remercier tout le personnel de la Division et tous ceux qui de près ou de loin, ont contribué à la réalisation de ce modeste travail.

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail :

A la mémoire de mon père

A ma chère mère

A ma chère femme

A mes enfants

A mes frères et sœurs

A tous mes amis

ملخص

يهدف هذا العمل الى إصطناع مركبات عضوية فسفورية, من نوع أحماض ثنائية فوسفونيك ذات سلاسل هيدروكربونية طويلة بواسطة التسخين الحراري الكلاسيكي و بواسطة تقنية الموجات الدقيقة. الأحماض الفوسفونية الثنائية المصنعة من نوع هيدروكسي-1،1-الكيلين ثنائي فوسفونيك مثل حمض 1-هيدروكسي-1،1-هكزادسيلين ثنائي فوسفونيك (HPHPA) و حمض 1-هيدروكسي-1،1-دودسيلين ثنائي فوسفونيك (HPDPA) (بواسطة التسخين الكلاسيكي) و أحماض الكيلين أمينو ثنائي ميثيلين ثنائي فوسفونيك مثل حمض هكزاديسيل أمينوديميثيلين ثنائي فوسفونيك (HADMP) و حمض دوديسيل أمينوديميثيلين ديفوسفونيك (DADMP) (بواسطة التسخين الكلاسيكي و كذلك تقنية الموجات الدقيقة). الأحماض ثنائية فوسفونيك المصنعة قد تم توصيفها و تحديد خصائصها عن طريق عدة تقنيات تحليلية: pH-ميتري, مطيافية ما تحت الحمراء (FTIR), مطيافية الرنين المغناطيسي النووي للبروتون (^1H RMN), الكربون ^{13}C (RMN), و الفوسفور ^{31}P (RMN) و كذلك تحليل العناصر. أخضعت أحماض ثنائي فوسفونيك المصنعة لاختبارات تطبيقية خاصة في إستخلاص سائل- سائل للمعادن مثل اليورانيوم السداسي (U^{VI}) و الموليبدان السداسي (Mo^{VI}) انطلاقا من محاليل اصطناعية محضرة تحتوي على اليورانيوم والموليبدان. لقد تمت دراسة عوامل إستخلاص اليورانيوم السداسي و الموليبدان السداسي, و المتمثلة في مدة التواصل، التركيز البدائي للمعدن، حموضة الطور المائي، نسبة حجم الطور المائي على حجم الطور العضوي حماء/حعض، تركيز حمض ثنائي فوسفونيك و درجة الحرارة, ثم تبعثها دراسة ثرموديناميكية. لقد تم التطبيق على مركز حقيقي من اليورانيوم معروف بـ "الكعكة الصفراء".

إن إستخلاص اليورانيوم السداسي و الموليبدان السداسي قد تمت دراسته نموذجيا بواسطة تصميم توا فقي كامل 2^4 كما تم تحديد دالة مبسطة.

Résumé

Le présent travail a pour objectif la synthèse par chauffage classique et par irradiation aux micro-ondes d'agents extractants organophosphorés de type acides diphosphoniques à longue chaîne hydrocarbonée. Les acides diphosphoniques synthétisés sont de type acide hydroxyalkylène-diphosphonique tels l'acide 1-hydroxyhédécylène-1,1-diphosphonique (HHPHA) et l'acide 1-hydroxydodécylène-1,1-diphosphonique (HPDPA) (par chauffage classique) et de type acide alkylaminodiméthylènediphosphonique tels l'acide hédécylaminodiméthylènediphosphonique (HADMP) et l'acide dodécylaminodiméthylène diphosphonique (DADMP) (aussi bien par chauffage classique que par irradiation aux micro-ondes). Les acides diphosphoniques synthétisés ont été caractérisés par différentes techniques d'analyse : pH-métrie, spectroscopie infrarouge (FTIR), résonance magnétique nucléaire RMN du ^1H , RMN du ^{13}C , RMN du ^{31}P et analyse élémentaire.

Les acides diphosphoniques synthétisés ont fait l'objet de tests d'application notamment dans l'extraction liquide-liquide de métaux tels l'uranium(VI) et le molybdène(VI) à partir de solutions synthétiques uranifère et molybdique. Une étude paramétrique de l'extraction de l'uranium(VI) et du molybdène(VI) a été réalisée sur différents facteurs à savoir : le temps de contact, la concentration initiale du métal, l'acidité de la phase aqueuse, le rapport des volumes des deux phases $V_{\text{aq}} / V_{\text{org}}$, la concentration de l'acide diphosphonique et la température ; elle a été suivie d'une étude thermodynamique. Une application sur un concentré uranifère réel « Yellow Cake » a été effectuée.

L'extraction de l'uranium(VI) et du molybdène(VI) ont été modélisées par un plan factoriel complet 2^4 , une fonction objective a pu être déterminée et simplifiée.

Abstract

The aim of the present work was the synthesis of organophosphorus extracting agents such as diphosphonic acids substituted with long alkyl chains, either by classical heating or by the means of microwave irradiation technique. The prepared diphosphonic acids were: hydroxyalkylene-diphosphonic acids such 1-hydroxyhexadecylene-1,1-diphosphonic acid (HPHPA) and 1-hydroxydodecylene-diphosphonic acid (HPDPA) (by classical heating) and alkylamino-dimethylenediphosphonic acids such as hexadecylaminodimethylenediphosphonic (HADMP) acid and dodecylaminodimethylenediphosphonic acid (DADMP) (by classical heating and by microwave irradiation technique). The prepared diphosphonic acids were characterized by various analytical techniques: pH-metry, infrared spectroscopy (FTIR), nuclear magnetic resonance (^1H NMR, ^{13}C NMR and ^{31}P NMR) and elemental analysis.

The synthesized diphosphonic acids were tested in some applications, mainly in the liquid-liquid extraction of metals such as uranium(VI) and molybdenum(VI) from synthetic solutions containing different concentrations of uranium and molybdenum. A parametric study of the extraction of uranium(VI) and of molybdenum(VI) was carried out to optimize the following parameters: the time of contact, the initial concentration of metal, the acidity of the aqueous phase, the volume ratio $V_{\text{aq}}/V_{\text{org}}$, the concentration of the diphosphonic acid and the temperature; this investigation was followed by a thermodynamic study. An application on extracting a real uranium concentrate "Yellow Cake" was also carried out.

The extraction of uranium(VI) and molybdenum(VI) were modelled by a complete 2^4 factorial design and an objective function was determined and simplified.

SOMMAIRE

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

Chapitre I : Partie théorique

I.1. La technologie micro-ondes	4
I.1.1. Généralités sur les micro-ondes	4
I.1.1.1. Principes de la technologie micro-ondes	4
I.1.1.2. Historique.....	5
I.1.1.3. Spécificités de l'activation micro-onde	5
I.1.2. Description et fonctionnement du four à micro-ondes	5
I.1.3. Les micro-ondes dans la chimie	7
I.1.3.1. Interaction micro-ondes-matière	7
I.1.3.2. Échauffement et répartition de chaleur.....	9
I.1.3.3. Procédures de réalisation des réactions chimiques sous irradiation micro-ondes.....	10
I.1.4. Application des micro-ondes	11
I.2. Les composés organophosphorés	11
I.2.1. Introduction.....	11
I.2.2. Généralités sur le phosphore	11
I.2.3. Les grandes familles des composés organophosphorés.....	13
I.2.3.1. Les composés organiques du phosphore trivalent.....	13
I.2.3.1.1. les phosphines et leurs dérivés	13
I.2.3.1.2. les acides phosphoreux, phosphoneux, phosphineux et leurs dérivés	14
I.2.3.2. Les composés organiques du phosphore pentavalent.....	15
I.2.4. Les grandes familles d'agents extractants organophosphorés	16
I.2.5. Les extractants organophosphorés dans l'extraction des métaux	16
I.2.6. Les agents extractants organophosphorés dans l'industrie	17
I.3. Les grandes classes d'agents extractants.....	18
I.3.1. Introduction.....	18
I.3.2. Propriétés générales.....	18
I.3.3. Conditions d'un extractant.....	19
I.3.4. Les différents types d'agents extractants	19

I.4. Les acides diphosphoniques	21
I.4.1. Introduction.....	21
I.4.2. Nomenclature.....	21
I.4.3. Méthodes de synthèse.....	22
I.4.3.1. Synthèse d'acides hydroxyalkylènediphosphoniques.....	23
I.4.3.2. Synthèse d'acides alkylaminodiméthylènediphosphoniques.....	26
I.4.4. Structure des acides diphosphoniques.....	27
I.4.5. L'acidité des acides diphosphoniques.....	28
I.4.6. Complexation des métaux.....	29
I.4.6.1. Complexation des ions métalliques alcalins.....	30
I.4.6.2. Complexation des ions métalliques Fe(III) par les acides HPHPA et HPDPA.....	30
I.4.6.3. Pouvoir d'extraction de l'acide HPOPA.....	31
I.4.6.4. Pouvoir de complexation des acides alkylaminodiméthylènediphosphoniques.....	31
I.4.7. Stabilité des acides diphosphoniques.....	31
I.4.8. Propriétés spectrales.....	32
I.4.8.1. Spectrométrie RMN du ^{31}P	32
I.4.8.2. Spectrométrie RMN du ^1H	32
I.4.8.3. Spectrophotométrie infrarouge.....	32
I.4.9. Domaines d'application.....	32
I.5. Extraction liquide-liquide	33
I.5.1. Introduction.....	33
I.5.2. Principe.....	33
I.5.3. Différents types d'extractions.....	35
I.5.3.1. Simple équilibre.....	35
I.5.3.2. Extraction discontinue.....	37
I.5.3.3. Extraction continue.....	37
I.5.4. Evaluation du pouvoir d'extraction d'un système.....	38
I.5.4.1. Coefficient de distribution.....	38
I.5.4.2. Efficacité de l'extraction ou le taux de métal extrait, ou rendement d'extraction.....	38
I.5.5. Application du procédé d'extraction liquide-liquide.....	39
I.6. Caractéristiques des ions métalliques utilisés dans ce travail	40
I.6.1. Généralité sur l'uranium.....	40
I.6.1.1. Les isotopes de l'uranium naturel.....	41

I.6.1.2. Propriétés chimiques.....	41
I.6.1.3. Chimie de l'uranium en solution	42
I.6.1.4. Cycle du combustible	43
I.6.2. Généralité sur molybdène	46
I.6.2.1. Minerais de molybdène.....	46
I.6.2.2. Propriétés du molybdène.....	46
I.6.2.3. Les espèces du molybdène en solution	47
I.6.2.4. Le molybdène dans l'industrie	47
I.7. Conclusion	48
I.8. Références bibliographiques	49

Chapitre II : Partie expérimentale

II.1. Introduction	57
II.2. Synthèse des acides diphosphoniques	57
II.2.1. Synthèse des acides HPHPA et HPDPA	57
II.2.1.1. Synthèse de l'acide HPHPA par chauffage classique	57
II.2.1.1.1. Réactifs de synthèse	57
II.2.1.1.2. Montage	58
II.2.1.1.3. Procédure de synthèse	58
II.2.1.1.4. Purification.....	58
II.2.1.2. Synthèse de l'acide HPDPA par chauffage classique	58
II.2.1.2.1. Réactifs de synthèse	58
II.2.1.2.2. Montage	59
II.2.1.2.3. Procédure de synthèse	59
II.2.1.2.4. Purification.....	59
II.2.2. Synthèse des acides HADMP et DADMP.....	59
II.2.2.1. Synthèse de l'acide HADMP par chauffage classique	59
II.2.2.1.1. Réactifs de synthèse	59
II.2.2.1.2. Montage	59
II.2.2.1.3. Procédure de synthèse	59
II.2.2.1.4. Purification.....	60
II.2.2.2. Synthèse de l'acide HADMP sous irradiations micro-ondes	60

II.2.2.2.1. Réactifs de synthèse	60
II.2.2.2.2. Montage	60
II.2.2.2.3. Procédure de synthèse	60
II.2.2.3. Synthèse de l'acide DADMP par chauffage classique	60
II.2.2.3.1. Réactifs de synthèse	60
II.2.2.3.2. Montage	61
II.2.2.3.3. Procédure de synthèse	61
II.2.2.3.4. Purification.....	61
II.2.2.4. Synthèse de l'acide DADMP sous irradiations micro-ondes	61
II.2.2.4.1. Réactifs de synthèse	61
II.2.2.4.2. Montage	61
II.2.2.4.3. Procédure de synthèse	61
II.3. Caractérisation et identification des acides diphosphoniques synthétisés.....	62
II.3.1. Dosage pH-métrique	62
II.3.2. Analyses spectroscopiques	62
II.3.2.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	62
II.3.2.2. Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire	62
II.3.3. Analyse élémentaire	62
II.3.4. Points de fusion.....	62
II.4. Application des acides diphosphoniques synthétisés dans l'extraction liquide-liquide de l'uranium(VI) et du molybdène(VI).....	63
II.4.1. Extraction de l'uranium(VI) par les acides diphosphoniques.....	63
II.4.1.1. Produits utilisés	63
II.4.1.2. Appareillage	63
II.4.1.3. Procédure d'extraction.....	63
II.4.2. Extraction du molybdène(VI) par les acides diphosphoniques	64
II.4.2.1. Produits utilisés	64
II.4.2.2. Appareillage	64
II.4.2.3. Procédure d'extraction.....	65
II.5. Conclusion.....	65
II.6. Références bibliographiques	66

Chapitre III : Résultats et interprétations

III.1. Introduction.....	68
III.2. Synthèse des acides diphosphoniques.....	68
III.2.1. Présentation des acides diphosphoniques synthétisés.....	68
III.2.2. Synthèse des acides HPHPA et HPDPA.....	69
III.2.3. Synthèse des acides HADMP et DADMP.....	70
III.3. Caractérisation et identification des acides diphosphoniques synthétisés	73
III.3.1. Analyse de l'acide HPHPA.....	73
III.3.1.1. Dosage pH-métrique.....	73
III.3.1.2. Analyse par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	73
III.3.1.3. Analyse par spectrométrie de résonance magnétique nucléaire.....	75
III.3.1.3.1. Analyse par spectrométrie de résonance magnétique nucléaire du proton (RMN- ¹ H).....	75
III.3.1.3.2. Analyse par spectrométrie de résonance magnétique nucléaire du carbone 13 (RMN- ¹³ C).....	76
III.3.1.3.3. Analyse par spectrométrie de résonance magnétique nucléaire du phosphore 31 (RMN- ³¹ P).....	77
III.3.1.4. Analyse élémentaire.....	78
III.3.2. Analyse de l'acide HPDPA.....	78
III.3.2.1. Dosage pH-métrique.....	78
III.3.2.2. Analyse par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	79
III.3.2.3. Analyse par spectrométrie de résonance magnétique nucléaire.....	80
III.3.2.3.1. Analyse par spectrométrie de résonance magnétique nucléaire du proton (RM- ¹ H)..	80
III.3.2.3.2. Analyse par spectrométrie de résonance magnétique nucléaire du carbone 13 (RMN- ¹³ C).....	81
III.3.2.3.3. Analyse par spectrométrie de résonance magnétique nucléaire du phosphore 31 (RMN- ³¹ P).....	82
III.3.2.4. Analyse élémentaire.....	83
III.3.3. Analyse de l'acide HADMP.....	83
III.3.3.1. Dosage pH-métrique.....	83
III.3.3.2. Analyse par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	84
III.3.3.3. Analyse par spectrométrie de résonance magnétique nucléaire.....	86
III.3.3.3.1. Analyse par spectrométrie de résonance magnétique nucléaire du proton (RM- ¹ H)..	86

III.3.3.3.2. Analyse par spectrométrie de résonance magnétique nucléaire du carbone 13 (RMN- ¹³ C).....	87
III.3.3.3.3. Analyse par spectrométrie de résonance magnétique nucléaire du phosphore 31 (RMN- ³¹ P).....	88
III.3.3.4. Analyse élémentaire.....	88
III.3.4. Analyse de l'acide DADMP.....	89
III.3.4.1. Dosage pH-métrique.....	89
III.3.4.2. Analyse par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	89
III.3.4.3. Analyse par spectrométrie de résonance magnétique nucléaire.....	91
III.3.4.3.1. Analyse par spectrométrie de résonance magnétique nucléaire du proton (RM- ¹ H)..	91
III.3.4.3.2. Analyse par spectrométrie de résonance magnétique nucléaire du carbone 13 (RMN- ¹³ C).....	92
III.3.4.3.3. Analyse par spectrométrie de résonance magnétique nucléaire du phosphore 31 (RMN- ³¹ P).....	93
III.3.4.4. Analyse élémentaire.....	93
III.4. Application des acides diphosponiques synthétisés dans l'extraction liquide-liquide de l'uranium(VI) et du molybdène(VI).....	94
III.4.1. Extraction de l'uranium(VI) par les acides diphosponiques.....	94
III.4.1.1. Etude paramétrique de l'extraction de l'uranium(VI) par les acides diphosponiques	94
III.4.1.1.1. Effet du temps de contact.....	94
III.4.1.1.2. Effet de la concentration initiale de l'uranium(VI).....	96
III.4.1.1.3. Effet de la concentration de l'acide nitrique.....	98
III.4.1.1.4. Effet du rapport des volumes V_{aq} / V_{org}	100
III.4.1.1.5. Effet de la concentration de l'acide diphosponique.....	102
III.4.1.1.6. Effet de la température.....	104
III.4.1.2. Détermination des coefficients stœchiométrique des espèces extraites.....	106
III.4.1.3. Spectroscopie infrarouge des complexes extraits.....	111
III.4.1.4. Etude thermodynamique de l'extraction de l'uranium(VI) par les acides diphosponiques.....	113
III.4.1.4.1. Détermination des paramètres thermodynamiques.....	113
III.4.2. Extraction du molybdène(VI) par les acides diphosponiques.....	116
III.4.2.1. Etude paramétrique de l'extraction du molybdène(VI) par les acides diphosponiques.....	116

III.4.2.1.1. Effet du temps de contact	116
III.4.2.1.2. Effet de la concentration initiale du molybdène(VI).....	119
III.4.2.1.3. Effet de la concentration de l'acide nitrique.....	121
III.4.2.1.4. Effet du rapport des volumes V_{aq} / V_{org}	123
III.4.2.1.5. Effet de la concentration de l'acide diphosphonique	125
III.4.2.1.6. Effet de la température	127
III.4.2.2. Détermination des coefficients stœchiométrique des espèces extraites.....	129
III.4.2.3. Spectroscopie infrarouge des complexes extraits	132
III.4.2.4. Etude thermodynamique de l'extraction du molybdène(VI) par les acides diphosphoniques.....	134
III.4.2.4.1. Détermination des paramètres thermodynamiques	134
III.4.3. Extraction de l'uranium(VI) par les acides diphosphoniques en présence du molybdène(VI).....	137
III.4.4. Application des paramètres sur un concentré uranifère réel « Yellow Cake »	138
III.5. Conclusion	140
III.6. Références bibliographiques.....	144

Chapitre IV : Etude du plan factoriel

IV.1. Introduction.....	146
IV.2. Modélisation des essais d'extraction.....	146
IV.2.1. Généralités.....	146
IV.2.2. Plan factoriel complet	147
IV.2.3. Notion de modélisation mathématique	148
IV.2.4. Choix des facteurs d'étude.....	148
IV.2.5. Domaine d'étude.....	149
IV.3. Modélisation de l'extraction des solutés	150
IV.4. Modélisation par planification factorielle de l'extraction de l'uranium(VI).....	152
IV.4.1. Test de Student	160
IV.4.2. Modèle réel.....	167
IV.5. Modélisation par planification factorielle de l'extraction du molybdène(VI).....	168
IV.5.1. Test de Student	176
IV.5.2. Modèle réel.....	180
III.6. Conclusion	182

III.7. Références bibliographiques.....	182
Conclusion générale.....	185
Annexe	

Liste des abréviations

$C_{i,org}$: concentration massique du soluté i dans la phase organique (g/l).

$C_{i,aq}$: concentration massique du soluté i dans la phase aqueuse (g/l).

D : coefficient de distribution.

FTIR : infrarouge à transformée de Fourier.

DADMP : acide dodécylaminodiméthylènediphosphonique.

HADMP : acide hexadécylaminodiméthylènediphosphonique.

HEDP: acide 1-hydroxyéthylidène-1,1-diphosphonique.

HPDPA : acide 1-hydroxydodécylène-1,1-diphosphonique.

HPHPA : acide 1-hydroxyhexadécylène-1,1-diphosphonique.

HPOPA : acide 1-hydroxyoctadécylène-1,1-diphosphonique.

H_4L : agent extractant (acide diphosphonique).

K_{ex} : constante d'équilibre de la réaction d'extraction.

M : concentration en mole/L.

Mo(VI) : molybdène hexavalent.

MDP: acide méthylènediphosphonique.

R : rendement d'extraction (%).

RMN : résonance magnétique nucléaire.

T : température ($^{\circ}C$).

T_f : température de fusion ($^{\circ}C$).

t : temps de contact (min).

TMS : tétraméthylsilane.

V_{org} : volume de la phase organique (ml).

V_{aq} : volume de la phase aqueuse (ml).

U(VI): uranium hexavalent.

UV-Visible: ultraviolet-Visible

ΔH° : enthalpie molaire standard apparente (kJ/mol).

ΔS° : entropie molaire standard apparente (kJ/mol.K).

ΔG° : énergie libre standard apparent de Gibbs (kJ/mol).

Liste des Figures

Chapitre I

Figure I.1: Spectre électromagnétique4

Figure I.2: Schéma d'un four micro-ondes monomode (A) et multimode (B).....6

Figure I.3: Influence de l'application d'un champ électrique sur le comportement des molécules polaires7

Figure I.4: Molécules dipolaires qui tendent à s'aligner avec le champ électrique8

Figure I.5: Répartition de température au sein d'un milieu réactionnel selon le mode d'activation9

Figure I.6 : Présentation d'une extraction liquide-liquide.....34

Figure I.7: Etape de l'extraction liquide-liquide.....35

Figure I.8: La pechblende ou l'uranite40

Figure I.9: Aspect de l'uranium41

Figure I.10: Spéciation de l'uranium(VI) en solution.....43

Figure I.11: Potentiels d'oxydoréduction de l'uranium dissous à température ambiante43

Figure I.12: Différents procédés de purification de concentrés d'uranium.....45

Figure I.13: Organigramme du cycle du combustible.....46

Figure I.14: Aspect du molybdène47

Chapitre III

Figure III.1: Aspect des acides HPHPA et HPDP synthétisés70

Figure III.2: Aspect des acides HADMP et DADMP synthétisés.....72

Figure III.3: Dosage par pH-métrie de l'acide HPHPA.....73

Figure III.4 : Spectre FTIR de l'acide HPHPA75

Figure III.5: Spectre RMN-¹H de l'acide HPHPA76

Figure III.6: Spectre RMN- ¹³ C de l'acide HPHPA	77
Figure III.7: Spectre RMN- ³¹ P de l'acide HPHPA.....	77
Figure III.8: Dosage par pH-métrie de l'acide HPDPA.....	78
Figure III.9 : Spectre FTIR de l'acide HPDPA	80
Figure III.10: Spectre RMN- ¹ H de l'acide HPDPA	81
Figure III.11: Spectre RMN- ¹³ C de l'acide HPDPA	82
Figure III.12: Spectre RMN- ³¹ P de l'acide HPDPA.....	83
Figure III.13: Dosage par pH-métrie de l'acide HADMP	84
Figure III.14 : Spectre FTIR de l'acide HADMP	85
Figure III.15: Spectre RMN- ¹ H de l'acide HADMP	86
Figure III.16: Spectre RMN- ¹³ C de l'acide HADMP	87
Figure III.17: Spectre RMN- ³¹ P de l'acide HADMP	88
Figure III.18: Dosage par pH-métrie de l'acide DADMP	89
Figure III.19 : Spectre FTIR de l'acide DADMP.....	90
Figure III.20: Spectre RMN- ¹ H de l'acide DADMP	91
Figure III.21: Spectre RMN- ¹³ C de l'acide DADMP	92
Figure III.22: Spectre RMN- ³¹ P de l'acide DADMP	93
Figure III.23: Effet du temps de contact sur le rendement d'extraction de l'uranium(VI).....	95
Figure III.24: Effet de la concentration initiale de l'uranium(VI) sur le rendement d'extraction	97
Figure III.25: Effet de la concentration de l'acide nitrique sur le rendement d'extraction de l'uranium(VI)	99
Figure III.26: Effet du rapport des volumes Vaq / Vorg sur le rendement d'extraction de l'uranium(VI)	101

Figure III.27: Effet de la concentration de l'extractant sur le rendement d'extraction de l'uranium(VI)	103
Figure III.28: Effet de la température sur le rendement d'extraction de l'uranium(VI)	106
Figure III.29 : Effet de la concentration des acides diphosphoniques sur le coefficient de distribution de l'uranium(VI).....	108
Figure III.30: Effet du $\log[H^+]$ sur le coefficient de distribution de l'uranium(VI)	109
Figure III.31: Structure des complexes HPHPA- UO_2 et HPDPA- UO_2	110
Figure III.32: Structure des complexes HADMP- UO_2 et DADMP- UO_2	110
Figure III.33: Spectre FTIR du complexe HPHPA- UO_2	111
Figure III.34: Spectre FTIR du complexe HPDPA- UO_2	112
Figure III.35: Spectre FTIR du complexe HADMP- UO_2	112
Figure III.36: Spectre FTIR du complexe DADMP- UO_2	113
Figure III.37: Détermination des paramètres thermodynamiques ΔH° et ΔS°	115
Figure III.38: Effet du temps de contact sur le rendement d'extraction du molybdène(VI).....	118
Figure III.39: Effet de la concentration initiale du molybdène(VI) sur le rendement d'extraction	120
Figure III.40: Effet de la concentration de l'acide nitrique sur le rendement d'extraction du molybdène(VI)	122
Figure III.41: Effet du rapport des volumes V_{aq} / V_{org} sur le rendement d'extraction du molybdène(VI)	124
Figure III.42: Effet de la concentration de l'extractant sur le rendement d'extraction du molybdène(VI)	126
Figure III.43: Effet de la température sur le rendement d'extraction du molybdène(VI)	128
Figure III.44 : Effet de la concentration des acides diphosphoniques sur le coefficient de distribution du molybdène(VI).....	129

Figure III.45: Effet du $\log[H^+]$ sur le coefficient de distribution du molybdène(VI)	130
Figure III.46: Structure des complexes HPHPA-MoO ₂ et HPDPA-MoO ₂	131
Figure III.47: Structure des complexes HADMP-MoO ₂ et DADMP-MoO ₂	131
Figure III.48: Spectre FTIR du complexe HPHPA-MoO ₂	132
Figure III.49: Spectre FTIR du complexe HPDPA-MoO ₂	133
Figure III.50: Spectre FTIR du complexe HADMP-MoO ₂	133
Figure III.51: Spectre FTIR du complexe DADMP-MoO ₂	134
Figure III.52: Détermination des paramètres thermodynamiques ΔH° et ΔS°	135

Chapitre IV

Figure IV.1: Variance du rendement de l'extraction en fonction des paramètres pour les différents acides diphosphoniques.....	158
Figure IV.2: Principaux coefficients d'effets et d'interaction significatifs modélisés pour l'extraction de l'uranium(VI) par différents acides diphosphoniques.....	166
Figure IV.3: Variance du rendement de l'extraction en fonction des paramètres pour les différents extractants	174
Figure IV.4: Coefficients d'effets significatifs pour l'extraction du molybdène(VI) par différents acides diphosphoniques.....	179

Liste des Tableaux

Chapitre I

Tableau I.1: Energie de quelques liaisons chimiques du phosphore	12
Tableau I.2: Les phosphines et leurs dérivés.....	13
Tableau I.3: Les acides phosphoreux, phosphoneux, phosphineux et leurs dérivés.....	14
Tableau I.4: Quelques composés du phosphore pentavalent.....	15
Tableau I.5: Agents extractants utilisés dans les procédés industriels.....	17
Tableau I.6: Nomenclature des acides diphosphoniques	22
Tableau I.7: Constantes de dissociation des acides diphosphoniques	29

Chapitre III

Tableau III.1: Résultats obtenus pour la synthèse des acides HPHPA et HPDPA par chauffage classique.....	69
Tableau III.2: Résultats obtenus pour la synthèse des acides HADMP et DADMP par chauffage classique et sous irradiations micro-ondes	71
Tableau III.3: Bandes d'absorption infrarouge caractéristiques de l'acide HPHPA synthétisé .	74
Tableau III.4: Les déplacements chimiques caractéristiques de RMN- ¹ H de l'acide HPHPA ..	75
Tableau III.5: Les déplacements chimiques caractéristiques de RMN- ¹³ C de l'acide HPHPA	76
Tableau III.6: Résultats de l'analyse élémentaire de l'acide HPHPA.....	78
Tableau III.7: Bandes d'absorption infrarouge caractéristiques de l'acide HPDPA synthétisé .	79
Tableau III.8: Les déplacements chimiques caractéristiques de RMN- ¹ H de l'acide HPDPA ..	80
Tableau III.9: Les déplacements chimiques caractéristiques de RMN- ¹³ C de l'acide HPDPA	81
Tableau III.10 : Résultats de l'analyse élémentaire de l'acide HPDPA.....	83
Tableau III.11: Bandes d'absorption infrarouge caractéristiques de l'acide HADMP synthétisé	85

Tableau III.12: Les déplacements chimiques caractéristiques de RMN- ¹ H de l'acide HADMP	86
Tableau III.13: Les déplacements caractéristiques de RMN- ¹³ C de l'acide HADMP	87
Tableau III.14: Résultats de l'analyse élémentaire de l'acide HADMP.....	88
Tableau III.15: Bandes d'absorption infrarouge caractéristiques de l'acide DADMP synthétisé	90
Tableau III.16 : Les déplacements chimiques caractéristiques de RMN- ¹ H de l'acide DADMP	91
Tableau III.17 : Les déplacements chimiques caractéristiques de RMN- ¹³ C de l'acide DADMP	92
Tableau III.18 : Résultats de l'analyse élémentaire de l'acide DADMP.....	93
Tableau III.19 : Paramètres thermodynamiques de l'extraction de l'uranium par les acides diphosphoniques.....	115
Tableau III.20 : Paramètres thermodynamiques de l'extraction du molybdène(VI) par les acides diphosphoniques	136
Tableau III.21 : Résultats de l'extraction d'uranium(VI) par les acides diphosphoniques en absence et en présence du molybdène(VI)	137
Tableau III.22 : Fiche technique d'un concentré uranifère réel « Yellow Cake »	138
Tableau III.23 : Comparaison du rendement d'extraction entre une solution uranifère synthétique et un concentré uranifère réel	139

Chapitre IV

Tableau IV.1 : Plans factoriels complets à deux niveaux 2 ⁴ à quatre facteurs de l'extraction de l'uranium(VI) et du molybdène(VI)	151
Tableau IV.2 : Valeurs des paramètres et leurs réponses lors de l'extraction de l'uranium(VI) par l'acide HPHPA	153

Tableau IV.3 : Valeurs des paramètres et leurs réponses lors de l'extraction de l'uranium(VI) par l'acide HPDPA	154
Tableau IV.4 : Valeurs des paramètres et leurs réponses lors de l'extraction de l'uranium(VI) par l'acide HADMP	155
Tableau IV.5 : Valeurs des paramètres et leurs réponses lors de l'extraction de l'uranium(VI) par l'acide DADMP	156
Tableau IV.6 : Coefficients du modèle utilisé	159
Tableau IV.7 : Conditions des quatre expériences répétées	161
Tableau IV.8 : Coefficients de l'équation (57), (58), (59) et (60) dans le système réduit avant et après le test du Student	163
Tableau IV.9 : Passage du système réduit vers le système réel	167
Tableau IV.10 : Coefficients des équations (63), (64), (65) et (66) dans le système réel	167
Tableau IV.11 : Valeurs des paramètres et leurs réponses lors de l'extraction du molybdène(VI) par l'acide HPHPA	169
Tableau IV.12 : Valeurs des paramètres et leurs réponses lors de l'extraction du molybdène(VI) par l'acide HPDPA	170
Tableau IV.13 : Valeurs des paramètres et leurs réponses lors de l'extraction du molybdène(VI) par l'acide HADMP	171
Tableau IV.14 : Valeurs des paramètres et leurs réponses lors de l'extraction du molybdène(VI) par l'acide DADMP	172
Tableau IV.15 : Coefficients du modèle utilisé	175
Tableau IV.16 : Conditions des quatre expériences répétées	176
Tableau IV.17 : Passage du système réduit vers le système réel	180
Tableau IV.18 : Coefficients des équations (74), (75), (76) et (77) dans le système réel	181

Introduction générale

Introduction générale

De nos jours, la chimie du phosphore offre un large champ d'applications scientifique et technologique. La chimie de tels composés organiques du phosphore représente un domaine très spécifique. En effet, la chimie du phosphore est devenue une science à part entière. Ainsi la production industrielle des composés organophosphorés s'est largement accrue et diversifiée tout au long de ce siècle grâce à la demande toujours croissante et à la découverte continue de nouvelles combinaisons chimiques à base de phosphore avec des propriétés inconnues jusqu'à aujourd'hui [1].

Il existe une formidable synergie entre la chimie organique du phosphore et celle des métaux, surtout les métaux de transition, où un sur deux complexes, nouvellement découverts, contiennent des ligands phosphorés [2].

Les composés organophosphorés à longues chaînes hydrocarbonées, tels que les acides diphosphoniques, sont d'excellents agents complexant des ions métalliques et sont fréquemment utilisés dans les procédés d'extraction liquide-liquide pour la séparation, la purification et la récupération de divers métaux [2-10]. La métallisation des matériaux diélectriques, la stabilisation et la catalyse de systèmes complexes peuvent être résolus avec succès en utilisant les acides organophosphorés [6].

Parmi les multiples applications des organophosphorés, l'extraction des minerais contenant des métaux rares et le traitement des effluents aqueux contenant des métaux lourds, occupent une place prépondérante [1, 6, 11]. C'est à cet effet que l'extraction liquide-liquide est parmi les procédés physico-chimiques de séparation celui, qui a connu le développement le plus spectaculaire. Son domaine d'application est très étendu puisqu'on peut l'utiliser pour éliminer d'une solution, des espèces chimiques minérales ou organiques sous forme moléculaire ou ionique [12, 13].

L'optimisation de ces procédés d'extraction nécessite la recherche de meilleures procédures de récupération et de purification ainsi que, la prospection de nouvelles applications de ces agents. C'est dans ce cadre que se situent les principaux objectifs de cette thèse où nous nous proposons de synthétiser, purifier et caractériser quelques extractants d'acides diphosphoniques. Nous nous proposons ensuite, de tester ces substances dans des systèmes d'extraction liquide-liquide de métaux tels l'uranium(VI) et le molybdène(VI) à partir de solutions synthétiques uranifère et molybdique.

L'une des techniques utilisées pour améliorer certaines procédures de synthèse, est l'activation des réactions chimiques par irradiation aux micro-ondes. Cette technique

d'activation est relativement récente, par rapport à celles déjà existantes, notamment l'activation thermique proprement dite ou chauffage classique (chauffage conventionnel). Son application a connu, à partir des années quatre-vingt-dix, un essor considérable dans le domaine de la synthèse organique. Les irradiations par micro-ondes activent particulièrement les réactions engendrant des molécules polaires volatiles. Ce mode d'activation est très recommandé dans les réactions lentes ou nécessitant des températures élevées et/ou des temps de réaction longs, et principalement quand les produits formés se décomposent par séjour prolongé à haute température [14-18].

L'uranium est un métal radioactif et un combustible nucléaire, sous la forme de dioxyde d'uranium (la forme hexavalente). Il constitue la matière première de base, comme source d'énergie nucléaire utilisée dans les réacteurs nucléaires. Ces dernières années la séparation, la purification et la récupération de l'uranium à partir du minerai est devenue très importante [19].

Le molybdène est un métal stratégique pour le secteur industriel. Il est souvent contenu dans les minerais d'uranium en quantités parfois importantes et constitue une impureté gênante pour les applications ultérieures de l'uranium en tant que combustible (il a la même section efficace d'absorption des neutrons de l'uranium). Il est, par conséquent, très important de développer des méthodes pour son extraction et sa valorisation [20].

Le pouvoir des acides diphosphoniques synthétisés à extraire l'uranium(VI) et molybdène(VI) a été présentée comme dépendant de certains paramètres expérimentaux (le temps de contact, la concentration initiale du métal, l'acidité du milieu, le rapport des volumes (V_{aq} / V_{org}), la concentration de l'acide diphosphonique et la température). Une étude thermodynamique de l'extraction de deux ions métalliques par ces agents extractant a été effectuée.

Dans cette étude, nous nous proposons dans une première étape, de synthétiser par chauffage classique (bain d'huile) et par la technique des micro-ondes un certain nombre de agents extractants organophosphorés, de types acides diphosphoniques à long chaîne hydrocarbonées. Les acides diphosphoniques synthétisés sont: deux acides hydroxyalkylènediphosphoniques qui sont l'acide 1-hydroxyhédécylène-1,1-diphosphonique (HPHPA) et l'acide 1-hydroxydodécylène-1,1-diphosphonique (HPDPA), ainsi que deux acides de type alkylaminodiméthylènediphosphonique qui sont l'acide hédécylaminodiméthylènediphosphonique (HADMP) et l'acide dodécylaminodiméthylènediphosphonique (DADMP).

Dans une deuxième étape, ces produits synthétisés ont fait l'objet d'une caractérisation par différentes techniques d'analyse à savoir, le dosage par pH-métrie, la spectrophotométrie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), la spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (RMN du ^1H , RMN du ^{13}C , RMN du ^{31}P) ainsi que l'analyse élémentaire.

Dans une dernière étape, il a été procédé à des tests d'application des acides diphosphoniques synthétisés dans l'extraction liquide-liquide de métaux tels l'uranium(VI) et le molybdène(VI) à partir de solution synthétiques uranifère et molybdique. Une étude paramétrique et thermodynamique a permis de faire une corrélation entre ces différentes interactions et d'optimiser les conditions d'extraction de l'uranium et du molybdène, elle a été suivie d'une application sur un concentré uranifère réel de type « Yellow Cake ».

Chapitre I

Partie théorique

I.1. La technologie micro-ondes

I.1.1. Généralités sur les micro-ondes

L'activation des réactions chimiques sous micro-ondes est une technique de plus en plus utilisée. Elle est simple à mettre en œuvre, rapide et sélective. Le chauffage sous micro-ondes peut être une alternative au chauffage traditionnel. Il présente souvent de grandes améliorations par rapport à ce dernier

I.1.1.1. Principes de la technologie micro-ondes

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 1m. La fréquence la plus utilisée est de 2450MHz qui correspond à la fréquence de la majorité des magnétrons des fours micro-ondes de cuisine ayant une puissance de 600 à 1000 Watts et une longueur d'onde dans l'air de 12,2 cm. Les micro-ondes 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 vide, appelé magnétron, constitué d'une anode cylindrique creuse et d'une cathode situées dans le même axe. L'espace d'interaction, situé entre l'anode et la cathode, est soumis à un vide 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 perpendiculaire appliqués entre l'anode et la cathode. Le tube convertit l'énergie électrique en énergie cinétique des électrons puis en énergie électromagnétique [21-25].

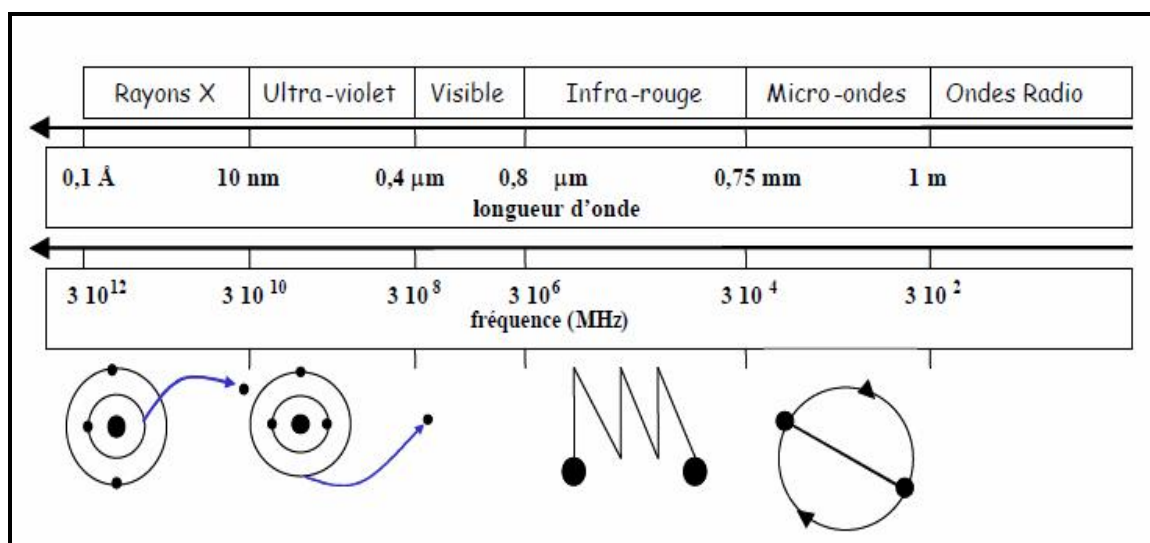


Figure I.1 : Spectre électromagnétique

I.1.1.2. Historique

La découverte du phénomène d'échauffement par les rayonnements micro-ondes date des années cinquante. Pendant de nombreuses années, les chimistes organiciens ont montré peu d'intérêt pour ce nouveau procédé de chauffage. Le premier procédé breveté utilisant les micro-ondes en chimie, notamment dans les réactions de polymérisation, date de 1969. Les potentialités de cette technique, à travers les premiers résultats obtenus, n'ont été appréhendées que par les chimistes du domaine des polymères qui ont su développer les micro-ondes comme source d'activation. En synthèse organique, les premières notes, traitant de l'utilisation des fours micro-ondes domestiques, sont publiées en 1986 et la généralisation de la technique d'activation des réactions de synthèse organique par les micro-ondes, n'a lieu qu'à partir de 1989. Un chauffage au cœur de la matière assurant un gain de temps considérable (les synthèses se font en quelques minutes) ainsi que l'augmentation de la sélectivité et du rendement d'un grand nombre de réactions ont fait que l'intérêt pour cette technique s'est très vite développé [21-23, 26-30].

I.1.1.3. Spécificités de l'activation micro-onde

L'activation micro-onde résulte de deux contributions :

- une d'origine purement thermique résultant de l'agitation moléculaire causée par l'inversion des dipôles avec les alternances du champ électrique,
- une contribution spécifique, d'origine électrostatique résultant d'interactions de type dipôles-dipôles entre les molécules polaires et le champ électrique : l'apparition de charges dans l'état de transition, comme par exemple la formation d'un intermédiaire tétraédrique dans un mécanisme d'addition-élimination, est stabilisé sous irradiation micro-onde. On a donc un effet direct sur la cinétique par la diminution de l'énergie d'activation [26].

L'importance relative de ces deux types d'effets peut être appréciée en comparant les résultats obtenus sous micro-ondes ou par chauffage classique (dans un bain d'huile thermostaté) toutes conditions égales par ailleurs (temps, température,...).

I.1.2. Description et fonctionnement du four à micro-ondes

Un four à micro-ondes est constitué de trois éléments principaux : le générateur micro-ondes, le guide d'onde et la cavité micro-ondes (figure I.2). Les micro-ondes de forte puissance sont produites par des tubes à vide. Le plus habituel est le magnétron : c'est une diode thermoïonique composé d'une cathode chauffée qui émet des électrons et d'une anode

polarisée positivement par rapport à la cathode pour attirer les électrons par le champ électrique continu E_0 . Ce champ à haute tension est produit par une alimentation électrique à 50 Hz à partir du secteur redressé.

Le guide d'onde permet de convoier et de guider les ondes émises par le magnétron. C'est un tube métallique ou conducteur cylindrique dont la section droite est limitée par un contour fermé pouvant contenir d'autres contours. Sa génératrice sera choisie comme axe de propagation. Deux modes de propagation peuvent exister: le mode TM (transverse magnétique), ou bien, le mode TE (transverse électrique).

L'applicateur est une cavité fermée qui doit assurer le transfert au matériau à traiter de l'énergie électromagnétique provenant du magnétron. Deux grandes catégories d'applicateurs existent : monomode et multimode. Un applicateur est dit monomode lorsque ses dimensions géométriques sont choisies de telle sorte qu'à la fréquence de travail, il n'existe qu'une configuration de champ. L'énergie électromagnétique emprisonnée se réfléchit sur les parois et donne lieu à des ondes stationnaires. L'applicateur monomode permet le contrôle précis du champ électrique mais est réservé aux matériaux de petit volume. L'applicateur multimode est une cavité suffisamment grande pour qu'il existe plusieurs types de configurations de champ. Le champ électrique n'est pas stable comme dans une cavité monomode et sa distribution varie. Ce type d'applicateur permet de traiter dans des volumes importants, des matériaux dont les paramètres électriques et magnétiques varient peu [24, 25, 31-34].

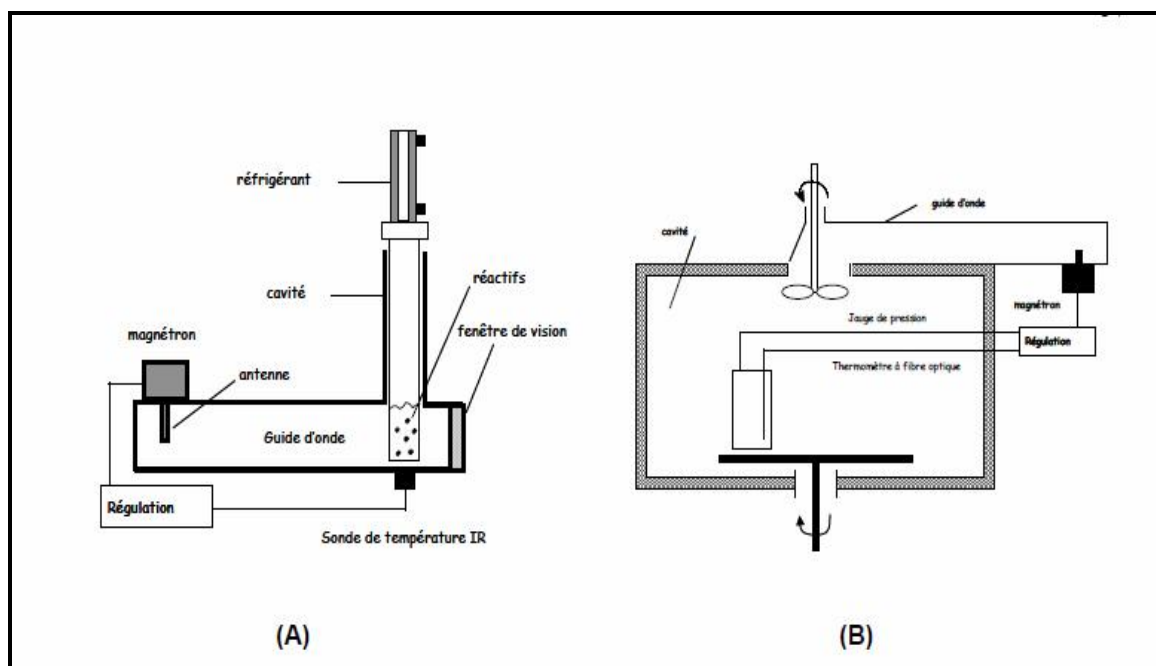


Figure I.2 : Schéma d'un four micro-ondes monomode (A) et multimode (B)

I.1.3. Les micro-ondes dans la chimie

L'activation des réactions chimiques par les micro-ondes est une technique relativement récente qui s'ajoute à d'autres méthodes déjà existantes comme la catalyse, l'activation thermique proprement dite et l'activation par les rayonnements ultraviolets et visibles.

L'activation par micro-ondes des réactions chimiques est très recommandée dans la chimie organique et organométallique et en particulier dans les réactions nécessitant des niveaux thermiques élevés et/ou des temps de réactions longs, les réactions dont les produits se décomposent par séjour prolongé à haute température et les réactions engendrant des molécules polaires volatiles [21, 22].

Les avantages spécifiques à l'utilisation des micro-ondes dans l'activation des réactions chimiques par rapport aux conditions classiques de chauffage, sont [34-37] :

- la rapidité des réactions qui peuvent avoir, dans certains cas, des vitesses mille fois plus importantes; les temps de réaction sont le plus souvent de quelques minutes.
- la pureté des produits est accrue; cela résulte du moindre séjour à haute température des produits d'où l'absence de décomposition (dégradation des produits), du croutage ou du grillage, ce qui permet aussi la régénération facile des catalyseurs (alumine, silice, argiles) même après plusieurs cycles d'utilisation.
- les rendements de synthèse sont souvent nettement meilleurs par rapport aux conditions de chauffage classique.
- un chauffage à cœur (dans toute la masse).
- un chauffage homogène (sans surchauffe superficielle) et rapide même dans le cas des mauvais conducteurs de chaleur.
- un chauffage sélectif (molécules polaires).
- un chauffage quasi-instantané (jusqu'à 10°C/seconde..).

I.1.3.1. Interaction micro-ondes-matière

L'interaction onde-matière se traduit par le chauffage de la matière irradiée. Ce chauffage résulte de la conversion directe de l'énergie électromagnétique en chaleur au sein d'un matériau diélectrique polaire. Les molécules polaires absorbent fortement l'énergie micro-ondes alors que les molécules non polaires n'en absorbent pas ou absorbent faiblement. Lorsqu'un milieu polaire est soumis à un chauffage classique, l'orientation des molécules, sous forme de dipôles, est aléatoire (fig. I.3). Dans le cas de l'application d'un champ électrique continu, les molécules auront tendance à s'orienter, par polarisation dipolaire, dans le sens du

champ appliqué. Si, au contraire, le champ électrique imposé est alternatif à haute fréquence, l'orientation des molécules dipolaires va changer à chaque alternance du champ, créant ainsi une agitation interne au milieu. En conséquence, les mouvements moléculaires provoquent des frottements, d'autant plus importants que les distances intermoléculaires sont plus faibles, qui transforment sous forme de chaleur une partie de l'énergie micro-onde absorbée par les dipôles (dégradation d'énergie électrique). Il en résulte un échauffement des molécules polaires qui se traduit par un dégagement instantané de chaleur dans la masse (jusqu'à 10°C par seconde) [26, 35].

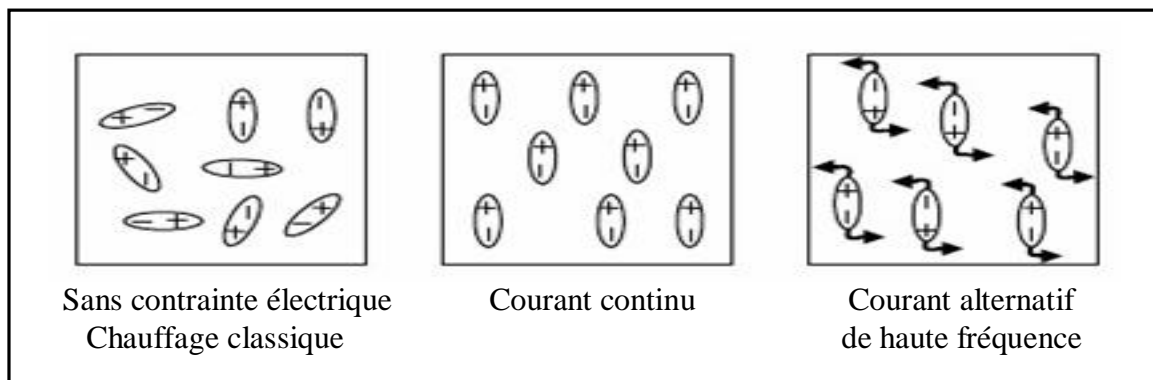


Figure I.3 : Influence de l'application d'un champ électrique sur le comportement des molécules polaires.

Il existe deux types d'activation par micro-ondes [35, 38]

- ❖ La rotation dipolaire.
- ❖ La conduction ionique.

Quand une molécule est irradiée par micro-ondes, elle tend à s'aligner avec le champ électrique par rotation dipolaire (fig. I.4).

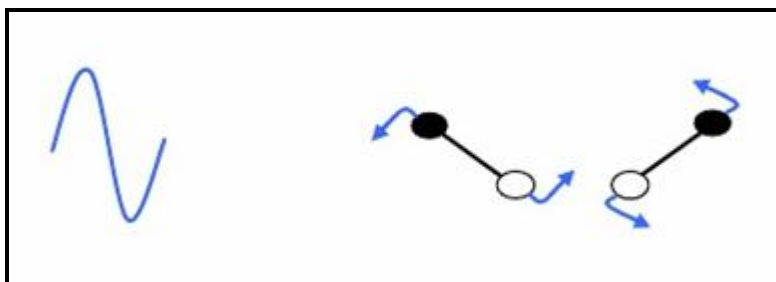


Figure I.4 : Molécules dipolaires qui tendent à s'aligner avec le champ électrique

Dans ce cas, la molécule doit présenter obligatoirement un moment dipolaire permanent ou induit. A une fréquence de 2450 MHz (2,45 GHz) le champ électrique oscille $4,9 \times 10^9$ fois par seconde, d'où un échauffement intense qui atteint $10^\circ\text{C}/\text{Sec}$.

I.1.3.2. Échauffement et répartition de chaleur [23, 35]

L'échauffement de ces molécules par action des micro-ondes présente les caractéristiques particulières d'un chauffage à cœur du milieu réactionnel et d'une homogénéité de chauffage. Ces deux caractéristiques entraînent une répartition homogène de la température au sein du milieu réactionnel, contrairement au cas d'un chauffage classique, où l'on observe un gradient de température décroissant du bord au centre du récipient (fig.I.5).

Enfin les dernières caractéristiques des micro-ondes sont le chauffage sélectif des molécules polaires ainsi que le caractère quasi instantané de ce chauffage. La profondeur de pénétration de l'onde, qui atteint des centaines de mètres peut expliquer la rapidité du chauffage micro-ondes.

L'irradiation micro-onde augmente simultanément la température d'une façon homogène et permet un chauffage à cœur du mélange réactionnel. Cependant, dans le cas d'un chauffage par un bain d'huile le mélange réactionnel au contact des parois du récipient sont chauffés en premier lieu.

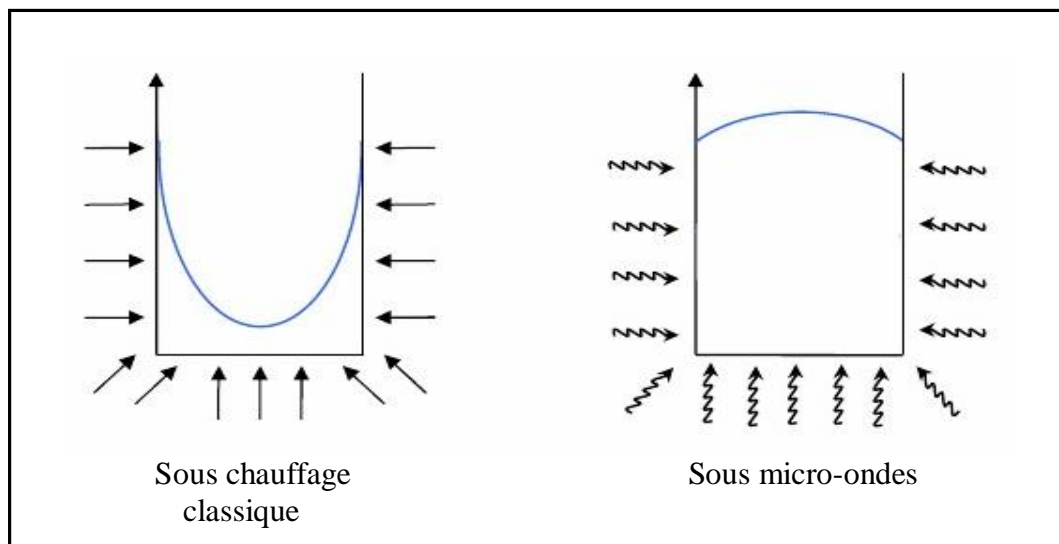


Figure I.5 : Répartition de la température au sein d'un milieu réactionnel selon le mode d'activation

Le dégagement de chaleur par chauffage micro-ondes dépend de plusieurs paramètres; les uns sont 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 semble être impliquée aussi dans la potentialité de ceux-ci à absorber les rayonnements micro-ondes; certains produits (méthanol, propanol) s'échauffent plus rapidement que l'eau malgré des constants diélectriques plus faibles, ceci grâce à leurs capacités calorifiques de valeurs inférieures à celle de l'eau. Les autres paramètres sont liés à l'appareillage utilisé, comme la puissance, qui plus elle est importante, plus le dégagement de chaleur est grand [21-25].

I.1.3.3. Procédures de réalisation des réactions chimiques sous irradiation micro-ondes

Sous irradiation micro-ondes, les réactions chimiques peuvent être réalisées en présence ou en absence de solvant et dans des récipients ouverts ou fermés. Elles peuvent être effectuées aussi à reflux dans des fours domestiques modifiés ou dans des réacteurs monomodes adéquats [21-52].

En présence de solvant, la procédure expérimentale peut être simple et réalisable dans des récipients ouverts (erlenmeyer) avec des périodes d'irradiation très courtes. Quand les irradiations sont de fortes puissances, les solvants, les réactifs et les produits polaires peuvent s'évaporer rapidement. Les sous-produits sont parfois évaporés au cours des réactions en évitant ainsi des étapes de purification ultérieures des produits désirés. Dans le cas où les réactifs et le solvant ne couplent pas avec les micro-ondes, des additifs actifs sous micro-ondes doivent être ajoutés pour mener la réaction à chaud. Des précautions doivent être prises, cependant dans le cas des additifs solides, comme les catalyseurs métalliques supportés ; ces derniers peuvent atteindre des températures élevées et engendrer des surchauffes, la dégradation des produits et même un risque d'incendie et d'explosion. Par ailleurs, l'utilisation d'un solvant polaire protège les molécules des réactifs des micro-ondes dont l'effet spécifique n'apparaît pas sur la réaction, dans ce cas; le déroulement de la réaction ressemble à celui observé dans les conditions classiques de chauffage [24, 25].

Dans les récipients fermés, l'augmentation de la pression peut causer l'explosion du four; les récipients fermés en téflon sont recommandés mais en utilisant 1/10 du volume du récipient en réactif afin que la pression n'excède pas la valeur limite de sécurité. Cela limite la réalisation des réactions avec des petites quantités, ce qui est peu compatible aussi avec le fait que la pénétration idéale dans la matière doit être du même ordre de grandeur que la longueur du rayonnement [21].

Les techniques de réactions sans solvants et/ou en milieu hétérogène, présentent plusieurs avantages qui justifient leurs applications dans diverses et nombreuses réactions

chimiques [38-52]. La diminution des risques d'explosion, permet une utilisation plus simple des fours micro-ondes domestiques qui est cependant limitée, du fait des fortes surpressions et des élévations de température provoquées par les solvants. Cela permet aussi d'opérer, en toute sécurité, sous pression atmosphérique dans un matériel simple (récipients standards: béchers, erlenmeyers) sur des quantités accrues en réactifs (100-200 g par récipient).

I.1.4. Application des micro-ondes

Les micro-ondes sont utilisées dans trois domaines d'applications :

- 1- les applications de mesures comme dans le cas du fonctionnement des radars, dans les mesures des températures et des dimensions et dans la spectrométrie micro-ondes.
- 2- les applications des télécommunications (télévision, radio).
- 3- les applications énergétiques dans divers domaines tels que :
 - l'industrie : le séchage, le soudage, le collage, le traitement des élastomères et des déchets nucléaires, la polymérisation et l'activation des réactions chimiques.
 - le domaine des applications agroalimentaires : la cuisson, la décongélation, le séchage, la désinsectisation, la débactérisation, le grillage, la stérilisation et la protection des récoltes.
 - les applications biomédicales : le traitement des cancers (hyperthermie anticancéreuse).
 - les applications de laboratoires : le séchage de la verrerie, activation et développement des plaques en chromatographie sur couche mince, régénération des adsorbants utilisés en chromatographie et des produits utilisés pour le séchage et des tamis moléculaires [21, 23, 25, 35, 53].

I.2. Les composés organophosphorés

I.2.1. Introduction

La chimie des dérivés organiques du phosphore représente un domaine très spécifique. À cet effet la chimie du phosphore est devenue une science à part entière, d'autre part la production des composés organophosphorés s'est largement développée et diversifiée grâce à la demande croissante et à la découverte de nouvelles combinaisons chimiques à base du phosphore [1].

Les dérivés organiques du phosphore sont très utilisés dans différents domaines [2]. Ils servent à:

- la production d'additifs pour lubrifiants, carburants et fluides hydrauliques,
- la production de plastifiants et de stabilisants pour matières plastiques,
- dans les engrais, ils apportent leurs qualités fertilisantes particulières,
- dans les textiles, les plastiques et le traitement du bois, le P_2O_5 apporte des qualités de résistance à l'inflammation,

Par ailleurs, ils apparaissent comme des réactifs de flottation, comme des anti-oxydants, comme agents ininflammables et comme des agents complexants ou extractants, où l'extraction des minerais contenant des métaux rares et le traitement des effluents, occupent une place prépondérante.

I.2.2. Généralités sur le phosphore

Le phosphore est indispensable à toute forme de vie. Il est plus rare et plus coûteux que les métalloïdes les plus largement utilisés dans l'industrie, il est le seul parmi les éléments de la classification périodique qui présente la plus grande possibilité de développer un système de composés chimiques aussi vaste, à l'exception du carbone.

Le phosphore est très présent dans la nature et plus particulièrement dans l'organisme vivant, à titre d'exemple, le corps humain comporte environ 1% de son poids en phosphore. La découverte du phosphore par Brandt remonte à 1699 par la mise en évidence de sa présence dans l'urine.

Le phosphore est un élément du groupe V_A de la troisième période du tableau périodique. Il présente un numéro atomique de 15, une masse atomique de 31. 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 I.1 [3].

Tableau I.1: Energie 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 $[Ne]3s^2 3p^3$, elle est semblable à celle de l'azote mais il présente des différences évidentes en ce qui concerne leurs liaisons chimiques [3, 4]. Ainsi, contrairement à l'azote, le phosphore peut avoir plus de quatre liaisons covalentes; il peut

former des composés non saturés ayant des doubles liaisons de type $P_{\pi}-P_{\pi}$ avec l'oxygène, l'azote ou le carbone et il ne forme pas de composés hétérocycliques aromatiques stables analogues à la pyridine.

I.2.3. 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, oxyacide et oxyde du phosphore par remplacement de l'hydrogène des liaisons **P-H** ou **P-O-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 (**NH₂**, **NHR** ou **NH₂**) [3-6].

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

I.2.3.1. Les composés organiques du phosphore trivalent

I.2.3.1.1. 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 I.2 présente la nomenclature des phosphines et leurs dérivés:

Tableau I.2: Les phosphines et leurs dérivés

Formule chimique	Nomenclature
$H_3P:$	Phosphine
$RH_2P:$	Monoalkylphosphine
$R_2HP:$	Dialkylphosphine
$R_3P:$	Trialkylphosphine
$[R_2P]_2(CH_2)_n$	bis (dialkylphosphino)-alcane ou tétraalkylènediphosphine

Le doublet d'électrons libres sur l'atome du phosphore offre à ces molécules un caractère basique et nucléophile. Ainsi, 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 substituants électronégatifs.

I.2.3.1.2. Les acides phosphoreux, phosphoneux, phosphineux et leurs dérivés

Les acides phosphoreux, phosphoneux, et phosphineux sont mentionnés dans le tableau I.3.

Tableau I.3: Les acides phosphoreux, phosphoneux, phosphineux et leurs dérivés

Formule chimique	Nomenclature
(HO) ₃ P:	acide phosphoreux
(RO) ₂ (HO)P:	dialkylphosphite
(RO) ₃ P:	trialkylphosphite
(HO) ₂ HP:	acide phosphoneux
(HO) ₂ RP:	acide alkylphosphoneux
(RO) ₂ RP:	dialkylalkylphosphonite
Cl ₂ RP:	dichlorure de l'acide alkylphosphoneux
(HO)H ₂ P:	acide phosphineux
(HO)R ₂ P:	acide dialkylphosphineux
R ₂ CIP:	chlorure de l'acide dialkylphosphineux
(RO)R ₂ P:	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 $(\text{HO})_2\text{HP}(\text{O})$. Ainsi, leurs dérivés sont instables comme les dialkylphosphites qui existent sous forme de dialkylphosphonates $(\text{RO})_2\text{HP}(\text{O})$. 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 du groupe alkoxy; également ce caractère offre à ces molécules une potentialité de réactions, on cite parmi les plus importantes, celle de Michaelis-Arbuzov qui forme des phosphonates, des phosphinates et des oxydes de phosphines respectivement à partir des alkyl-phosphites, phosphonites et phosphinites [4].

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.

I.2.3.2. 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 doublet, c'est le cas des acides phosphoriques, phosphoniques et phosphiniques, des oxydes de phosphines et leurs dérivés comme l'illustre le tableau I.4.

Tableau I.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 tetraalkyl-phosphonium $\text{R}_4\text{P}^+\text{X}^-$. 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 et l'oxygène. Parmi ces réactions on trouve la condensation, l'alkylation, l'hydrolyse et la désalkylation [3].

I.2.4. Les grandes familles d'agents extractants organophosphorés

La plupart des composés organophosphorés possédant un pouvoir de complexation des éléments dissous dans des phases aqueuses, dérivent des grandes familles suivantes [3, 7]:

- Les acides alkylphosphoniques.
- Les esters phosphoriques.
- Les phosphines.
- Les pyroesters.
- Les alkylalkylène-diphosphonates.
- Les phosphoramides.
- D'autres combinaisons avec l'azote, le soufre,...etc.

I.2.5. 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 polaires (cation + anion) de sels ou d'acides.

L'extraction liquide-liquide 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, en particulier 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 [6].

Actuellement, l'extraction par complexation des métaux lourds et des terres rares, est l'une des principales applications industrielles dont l'élément à extraire est obtenu à partir d'une phase d'alimentation aqueuse, mise en contact avec 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 des substances chimiques à propriétés complexantes. Parmi ces substances, les extractants organophosphorés occupent une place prépondérante avec leurs multiples applications, à titre d'exemple, les procédés de traitement des minerais uranifères et la séparation uranium- plutonium- produits de fission, au moment des traitements des combustibles nucléaires usés [1].

I.2.6. 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 des terres rares, en général (tableau I.5) [8].

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 chélation.

Tableau I.5: Agents extractants utilisés dans les procédés industriels

Composé	Abréviation	Eléments extraits	Références
Acide mono (2-éthylhexyl) phosphorique	M ₂ EHPA	Co/Ni, Zn Be, C Terres rares, V	[1, 6, 9]
Acide di(2-éthylhexyl)phosphorique	D ₂ EHPA	Uranium avec H ₃ PO ₄	[10, 11, 35]
Acide p di(octylphenylphosphorique)	DOPPA	Uranium avec H ₃ PO ₄	[1, 6]
Acide 2-éthylhexylphosphonique	PC-88A SME-418	CO/Ni, Zn, Ag, Mo	[8, 35]
Acide bi(2-éthylhexyl)phosphinique	P-229	CO/Ni, V, terre rare	[6, 20]
Tri-n-butylphosphate	TBP	U, Zr/HF	[19, 20, 35]
Di-butylbutylphosphate	DBBP	Fe, Th, Mo	
Tri-n-octylphosphineoxyde	TOPO	U/ H ₃ PO ₄	[6, 9, 12]

Les procédés d'extraction dans l'industrie de l'énergie atomique, emploient souvent comme agent extractant, les composés aminés et organophosphorés à longue chaîne hydrocarbonée. Comme l'indique clairement le tableau précédent les agents extractants les plus demandés sont à base d'esters plus ou moins alkylés des acides phosphorique, phosphinique et phosphonique; les phosphines oxydes ou sulfides sont également des agents extractants très performants, mais leurs domaines d'utilisation sont plus étroits.

I.3. Les grandes classes d'agents extractants

I.3.1. Introduction

Les agents extractants sont des substances chimiques possédant des caractéristiques spéciales; ils sont utilisés dans l'extraction par solvant des métaux lourds et des métaux uranifères, à partir des minerais et des déchets industriels.

La majorité des agents extractants sont utilisés dans les procédés de traitement des minerais uranifères, le recyclage du combustible nucléaire, et les procédés d'extraction et de purification des matériaux radioactifs, principalement l'uranium [1, 9].

I.3.2. Propriétés générales

En général, les agents extractants sont formés avec un ion de soluté métallique un complexe organo-soluble. Ce complexe doit être capable d'extraire les métaux qui sont dissous dans la phase aqueuse, lorsque les conditions technologiques et physico- chimiques lui sont favorables [1, 9].

Les caractéristiques favorables d'un extractant pour l'extraction liquide- liquide, sont la forte stabilité thermique, la grande capacité de chargement du métal extrait et la bonne cinétique d'extraction.

Ces extractants permettent :

- La séparation des composés à forte différence de solubilité: traitement des combustibles nucléaires irradiés,
- La séparation des composés à températures d'ébullition voisines: séparation des hydrocarbures aromatiques et aliphatiques,
- La séparation azéotropique: eau-acides minéraux, eau- alcools,
- La séparation des composés instables: l'obtention des antibiotiques.

I.3.3. Conditions d'un extractant

Les conditions générales d'un bon extractant utilisable dans des opérations commerciales d'extraction par solvants sont les suivantes [1, 9]:

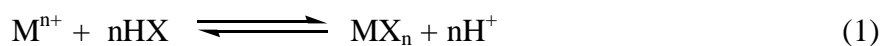
- être relativement peu coûteux,
- avoir une bonne solubilité chimique dans la phase organique,
- avoir une faible solubilité dans la phase aqueuse,
- avoir une bonne stabilité chimique,
- être ininflammable, non volatil et non toxique,
- ne pas former d'émulsions stables avec une phase aqueuse,
- avoir une bonne propriété de fusion une fois mélangé avec le diluant,
- être fortement soluble dans les diluants (et dans les modificateurs),
- avoir une bonne sélectivité,
- avoir une bonne cinétique d'extraction.

I.3.4. Les différents types d'agents extractants

Selon leurs propriétés physico-chimiques et leur mode d'action, les extractants peuvent être classés selon quatre groupes [9]:

I.3.4.1. Extractants acides

Les extractants acides, ou échangeurs liquides cationiques d'ions, sont caractérisés par leur groupement donneur et par leur solubilité dans la phase organique. Ils peuvent aussi extraire des cations métalliques par échange d'un ou plusieurs protons entre l'extractant acide et le cation métallique de la phase aqueuse [1-12].



M^{n+} : Le cation à extraire ; n: La valence ; HX : l'acide extractant.

I.3.4.2. Extractants basiques

L'extractant basique ou échangeur anionique, est un composé organique cationique R^+ soluble dans la phase organique. Généralement les extractants basiques se limitent aux amines aliphatiques, qu'elles soient primaires, secondaires ou tertiaires, et aussi quaternaires

d'ammonium. Avec l'extractant, se forme une paire d'ions entre le réactif cationique et le complexe métallique anionique; la réaction de l'extraction s'écrit [1-9]:



A : Anion de l'acide dans lequel le métal M se trouve en solution ; n : charge du complexe MA.

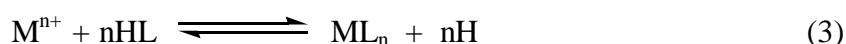
Les principaux représentants de ce type d'extractants basiques ou échangeurs anioniques sont les suivants : amines primaires, secondaires et tertiaires.

I.3.4.3. Extractants chélatants

Les extractants chélatants sont des composés organiques qui contiennent des groupements capables de former des complexes avec les ions de métal, ces extractants sont très peu solubles dans l'eau; ils fonctionnent à la fois comme échangeurs de cations (acide faible) et comme solvants, ils possèdent d'une part un atome d'hydrogène mobile remplaçable par le métal à extraire, et d'autre part un groupement donneur d'électrons [1].

Les molécules contenant fréquemment des atomes d'azote, d'oxygène et de soufre forment des liaisons de coordination avec les ions métalliques en donnant des composés chélatés, ou tout simplement des chélates [1, 9].

La réaction globale d'extraction s'écrit:



Parmi les principaux extractants chélatants, on peut citer à titre d'exemple: les hydroxyoximes, les oximes hydroxybenzophénones et les dicétones [9].

I.3.4.4. Extractants par solvation

Les extractants par solvation sont des composés organiques neutres. Avec ce type d'extractants, on utilise des solvants basiques polaires présentant un groupe fonctionnel avec des atomes d'oxygène, de soufre, de phosphore ou d'azote, susceptibles d'engager un doublet électronique dans une liaison [1].

L'extraction correspond à la solvation non stœchiométrique d'un composé neutre, selon la réaction suivante :



A⁻ : anion ; S : agent de solvation.

Il y a deux principaux groupes d'extractants par solvation:

- les réactifs organiques contenant la liaison entre l'oxygène et le carbone, tels que les éthers, les esters, les alcools et les cétones,
- les réactifs organiques contenant la liaison entre l'oxygène ou le soufre et phosphore, comme les alkyl-phosphates (TBP, TOPO, isobutylmethylcétone...) [1].

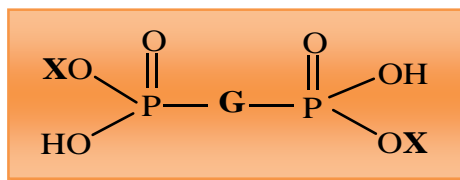
I.4. Les acides diphosphoniques

I.4.1. Introduction

Les acides diphosphoniques sont des substances organophosphorées et des agents de chélation dont la structure est constituée particulièrement par deux groupements d'acides phosphoniques (HO)₂P=O. La nature des groupements fonctionnels, entre les deux atomes de phosphore, influe sur l'action et les propriétés des acides diphosphoniques. Ces ligands forment avec les cations métalliques des complexes dont les propriétés ouvrent de vastes perspectives à des applications nouvelles dans l'industrie, la médecine et l'agriculture [6, 13, 14].

I.4.2. Nomenclature

Il y a plusieurs 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 X = H, R

G = (CH₂)_n-, -C(OH)(R)-, -C(R)(NH₂)- ou -CH₂-N(R)-CH₂-,...

Comme indiqué dans les exemples mentionnés dans le tableau I.6.

Tableau I.6: Nomenclature des acides diphosphoniques

X	G	Formule chimique	Nomenclature
H	(CH ₂) _n -	[(HO) ₂ (O)P] ₂ (CH ₂) _n	acide alkylènediphosphonique
R	(CH ₂) _n -	[(RO)(HO)(O)P] ₂ (CH ₂) _n	acide dialkylalkylènediphosphonique
H	C(R)(NH ₂)	[(HO) ₂ (O)P] ₂ C(R)(NH ₂)	acide aminoalkylènediphosphonique
H	RN(CH ₂) ₂	[(HO) ₂ (O)P-CH ₂] ₂ N(R)	acide alkylaminodiméthylènediphosphonique
H	C(OH)(R)	[(HO) ₂ (O)P] ₂ C(OH)(R)	acide hydroxyalkylènediphosphonique

Les acides hydroxyalkylènediphosphoniques [(HO)₂(O)P]₂C(OH)(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) phosphonique ou bis (dihydroxy-phosphinyl)-hydroxyalcane [15-18, 54, 55].

I.4.3. Méthodes de synthèse

Il existe plusieurs méthodes de synthèse pour divers types d'acides diphosphoniques. Les réactions mises en jeu 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.

Les acides alkylènediphosphoniques (OH)(OH)(O)P-(CH₂)_n-P(O)(OH)(OH), appelés aussi bis-(dihydroxyphosphinyl)-alcane, sont facilement préparés par hydrolyse à reflux des tétraalkylènediphosphonates sous l'action d'une solution concentrée d'acide chlorhydrique [18, 54, 56-58].

L'alkylation des acides précités par des alcools, engendre la formation d'un autre type d'acides diphosphoniques, notamment les acides dialkylalkylènediphosphoniques (HO)(RO)(O)P-(CH₂)_n-P(O)(OR)(OH) [59].

Les acides aminoalkylènediphosphoniques [(HO)(HO)(O)P]₂C(R)(NH₂) peuvent être préparés par les réactions du trichlorure de phosphore avec les nitriles en présence d'acide phosphoreux [18, 13].

Les acides hydroxyalkylènediphosphoniques [(HO)(OH)(O)P]₂C(OH)(R) et les acides alkylaminodiméthylènediphosphoniques [(HO)(OH)(O)P-CH₂]₂N(R), que nous avons testés dans l'extraction de l'uranium(VI) et du molybdène(VI), peuvent être préparés par différentes méthodes que nous allons décrire le paragraphe suivant :

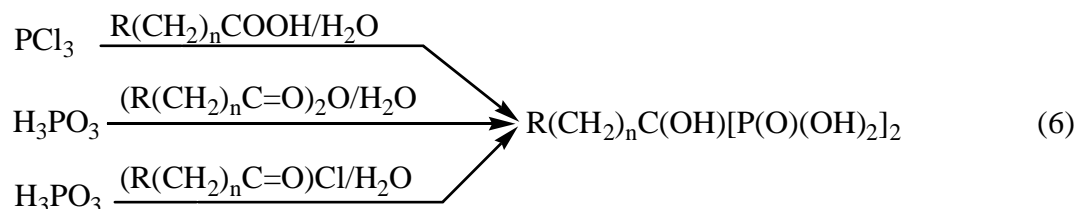
I.4.3.1. Synthèse d'acides hydroxyalkylènediphosphoniques

a) Réaction de condensation

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 (5) [60] :



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 (6)) [13, 18, 60, 61].



La réaction de l'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 [60, 62]. 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 l'anhydride d'acide ou l'halogénure d'acyle), suivie d'une reconstitution du groupement carbonyle qui permet l'addition d'une seconde molécule d'acide phosphoreux [60].

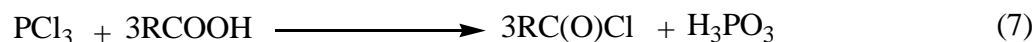
Dans le cas de la réaction de l'anhydride acétique avec l'acide phosphoreux, J. B. Prentice et ses collaborateurs, ont isolé cinq intermédiaires (espèces condensées) [60].

Les réactions de condensation peuvent être réalisées avec ou sans solvant. Les solvants utilisés sont inertes, comme le chlorobenzène, le tétrahydrofurane et le sulfolane [60].

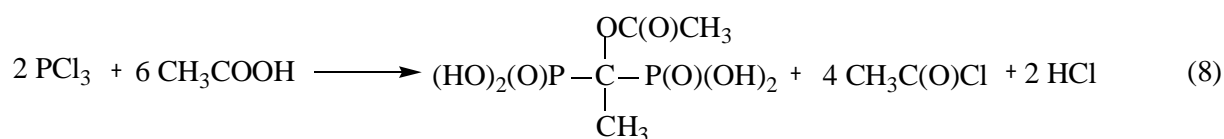
b) Réactions d'acides carboxyliques avec les halogénures de phosphore

Cade et Gérard ont montré que l'hydroxylation du PCl_3 a lieu par étapes en formant du $\text{Cl}_2\text{P(O)H}$ puis du ClP(O)(OH)H comme produits intermédiaires, qui continuent à réagir avec l'acide carboxylique ou se dégradent en HCl et en acides phosphoreux condensés. La réaction

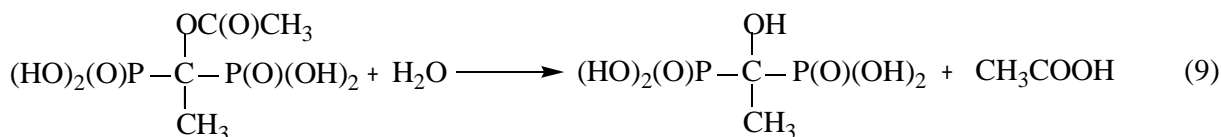
classique (7) de préparation du chlorure d'acide, qui s'effectue avec un excès de PCl_3 , ne semble pas suivre le mécanisme réactionnel réel comme c'est rapporté antérieurement dans la littérature car elle ne mentionne pas la formation du chlorure d'hydrogène [60].



Kabachnik et al. ont schématisé alors la réaction du trichlorure de phosphore avec les acides carboxyliques en deux étapes importantes, comme c'est explicité dans l'exemple de la synthèse de l'acide 1-hydroxyéthylène-1,1-diphosphonique où la première étape est décrite par la réaction (8) [13]:

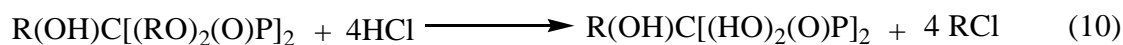


La seconde étape consiste à hydrolyser par l'eau l'acide acétoxyéthylène-diphosphonique intermédiaire pour former l'acide 1-hydroxyéthylène-1,1-diphosphonique.



c) Désalkylation des esters par hydrolyse

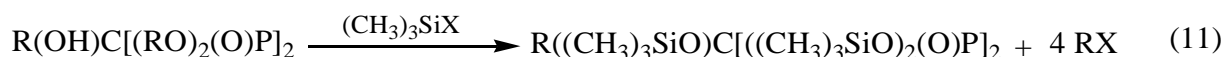
L'hydrolyse à reflux des diphosphonates sous l'action d'une solution concentrée ($\sim 6 \text{ N}$) d'acide chlorhydrique, est décrite par la réaction (10) [18, 54, 60].



Elle permet aussi la synthèse d'autres types d'acides diphosphoniques, tels les acides alkylènediphosphoniques [63, 56]. 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 [63, 56].

d) Désalkylation de tétrakis(triméthylsilyl) 1-triméthylsiloxyalcylène-1,1-diphosphonate

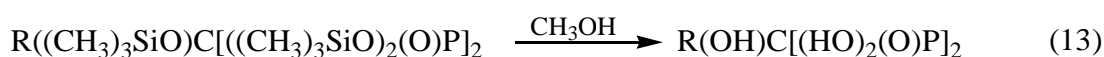
Les tétraalkyl-1-hydroxyalcylène-1,1-diphosphonates sont d'abord convertis en esters tétrakis(triméthylsilyl) sous l'action du bromo- ou du iodotriméthylsilane ou par action du chlorotriméthylsilane avec l'iodure de sodium suivant la réaction (11) [60]:



L'ester tétrakis(triméthylsilyl) de l'acide 1-triméthylsiloxyalcylène-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 benzoyle) suivant la réaction (12) [60, 64] :



La désalkylation de l'ester obtenu pour former l'acide hydroxyalcylène-diphosphonique, s'effectue dans des conditions douces par solvolysé à l'aide d'un alcool (méthanol) ou l'eau suivant la réaction (13) [56, 60]:

**e) Autres méthodes de synthèse**

Il existe d'autres réactions de synthèse de ces acides telles les réactions du phosphore blanc avec les acides carboxyliques, [18].



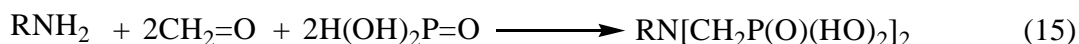
Une autre méthode indirecte, implique initialement une réaction d'Arbuzov entre un dialcylphosphite et un halogénure d'acide pour former un α -cétophosphonate. Ce dernier réagit dans une seconde étape avec le dialcylphosphite qui s'additionne sur le groupement carbonyle du phosphonate pour former le 1-hydroxy-1,1-diphosphonate lequel, par désalkylation engendre la formation de l'acide diphosphonique correspondant [60, 64].

I.4.3.2. Synthèse d'acides alkylaminodiméthylènediphosphoniques

Les acides alkylaminodiméthylènediphosphoniques sont obtenus d'après les méthodes suivantes :

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

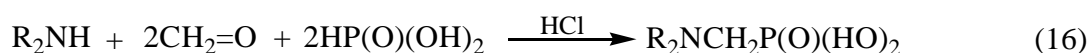
Cette méthode est basée sur la réaction d'une amine primaire avec le formaldéhyde et l'acide phosphoreux, suivant l'équation (15) [15]:



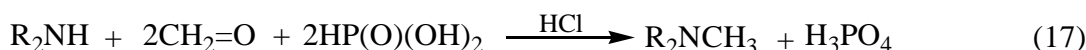
L'utilisation d'une amine secondaire ou de l'ammoniac engendre, respectivement la formation des acides monophosphonique et triphosphonique.

Moedritzer et Irani [55] constatèrent que les liaisons N-C-P peuvent être générées toutes par des réactions de type Mannich en utilisant divers réactifs possédant un atome d'hydrogène lié directement à l'atome de phosphore; c'est le cas des phosphines, des alkylalkylphosphinates, des acides hypophosphoreux, des oxydes de phosphine secondaires et des dialkylphosphonates. Moedritzer considéra aussi que la réaction (15) qu'il proposait, nécessiterait un milieu fortement acide, contrairement aux autres réactions de type Mannich qui peuvent s'effectuer dans un milieu neutre ou basique et dont la réactivité est assurée par les hydrogènes acides des liaisons P-H [55].

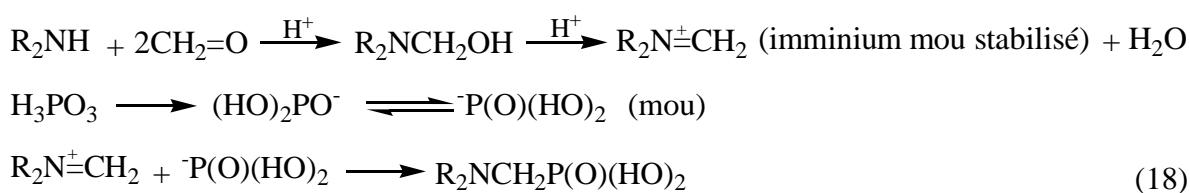
L'action d'amines secondaires illustre de manière plus simple le schéma réactionnel de ce type de réactions qui peuvent suivre deux voies, comme indiqué dans les équations 16 et 17 [55].



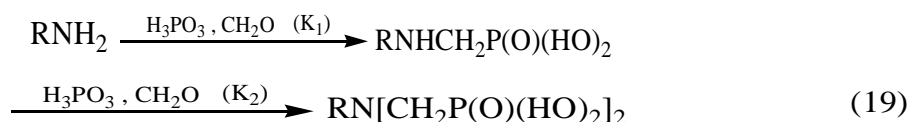
Ou bien



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 ($\text{pK}_a = 1,3$); le schéma du mécanisme réactionnel dans ce cas est le suivant (schéma 18) [55]:



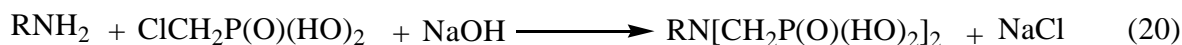
Ce même mécanisme a lieu dans le cas d'une amine primaire dont la réaction engendre, dans une première étape, la formation d'un acide monophosphonique. Ce dernier continue à réagir, dans une seconde étape, de façon extrêmement plus rapide que son précurseur l'amine primaire ($K_2 \gg K_1$) pour former l'acide diphosphonique (schéma 19) [55].



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 chlorhydrate d'amine. Une forte acidité accroît la vitesse de la réaction, inhibe la réaction secondaire de formation de phosphate par oxydation et engendre 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'iminium ait lieu [15, 55].

b) Réaction de Schwarzenbach

Cette méthode consiste à faire réagir une amine primaire avec l'acide chlorométhylphosphonique en solution alcaline suivant la réaction (20) [15].



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 indésirables, parfois en quantités importantes et difficilement séparables du produit principal. 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 chlorométhyl-phosphonique sous l'action de la solution alcaline [15].

I.4.4. 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) [13]. 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 [57].

La liaison π entre l'oxygène et le phosphore (P=O) est beaucoup plus faible que celle de la liaison carboxyle (C=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 [13].

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 pentagonaux par le biais de liaisons intramoléculaires [13].

Il existe une corrélation entre l'action des acides diphosphoniques, comme agent complexant, leurs propriétés et leurs structures, comme: la nature des atomes donneurs d'électrons et leurs environnements immédiats, la stéréochimie de ces 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 [13].

I.4.5. 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_a est inférieur 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 virage dû à la neutralisation du proton acide le plus faible. Le MDP est le seul acide qui exhibe une courbe de titrage graduelle avec deux sauts nettement définis pour les deux protons faiblement dissociés [57].

Les valeurs du pK_a 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 I.7) [16, 17, 57].

Tableau I.7: Constantes de dissociation des acides diphosphoniques [16, 57]

Acide diphosphonique	PK _{a1}	PK _{a2}	PK _{a3}	PK _{a4}
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

Les acides alkylaminodiméthylènediphosphoniques sont des acides tribasiques qui, en solution, existent comme des ions hermaphrodites (zwitterions) avec trois protons titrables. Le premier proton est fortement dissocié avec un point d'inflexion observé à pH = 4,5 ; les deux autres sont faiblement dissociés, révélés par un seul point d'inflexion au pH = 9. Le quatrième point disponible est coordonné avec l'atome d'azote central [15].

I.4.6. 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 [13]. L'interaction des ions métalliques, d'après certains auteurs, est purement électrostatique, cet effet est capable de déplacer la couche de solvation des cations métalliques dans la phase aqueuse [57].

Les groupements hydroxyle et amine, 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, aussi bien en milieu acide ou basique [13]. Ainsi les constantes de stabilité 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 est particulièrement élevée [13].

Les acides hydroxyalkylènediphosphoniques substitués peuvent se comporter comme des ligands tridentés avec un seul cation malgré la présence de cinq atomes donneurs

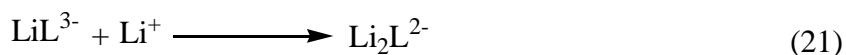
d'électrons. Ils favorisent la formation de complexes dinucléaires stables avec les métaux de transition et alcalino-terreux mais ils peuvent aussi former des chaînes de complexes polynucléaires avec certains cations, comme dans le cas du HEDP avec le calcium [13, 57].

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 sites 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 [13].

I.4.6.1. 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 [57].

Les acides diphosphoniques non protonés, forment des complexes de type ligand/métal = 2:1 avec les cations Li⁺ (réaction 21) 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 [57].

I.4.6.2. 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-hydroxydodécylène-1,1-diphosphonique (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'acides 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 (C_{16}), plus longue que celle du HPDPA (C_{12}). 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 [6, 16, 17].

I.4.6.3. Pouvoir d'extraction de l'acide HPOPA

Kris Tribasuki et al. [65] ont effectué l'extraction du fer(II et III) et de l'uranium (IV et VI) contenus dans l'acide perchlorique et l'acide phosphorique, de manière sélective, par l'acide 1-hydroxyoctadécylène-1,1-diphosphonique (HPOPA).

L'acide HPOPA est un extractant très puissant qui possède quatre acidités mais ne peut échanger au maximum que deux protons par molécule. En milieu acide perchlorique, l'extraction est quasi-totale pour les ions Fe(III) et U(IV et VI) quelle que soit la température et l'acidité; cependant, 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(VI) dépend de l'acidité et elle est quasi nulle si $[H_3PO_4] = 8M$. Le Fe(II) étant très peu extrait, l'extraction de Fe(III) dépend de l'acidité et dépend peu de la température.

I.4.6.4. Pouvoir de complexation des acides alkylaminodiméthylènediphosphoniques

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'aminométhylphosphonate et la stabilité des complexes métalliques formés, décroît avec l'accroissement de la longueur de la chaîne alkyle entre les deux atomes de phosphore [15].

I.4.7. Stabilité des acides diphosphoniques

Les acides diphosphoniques résistent aux attaques chimiques des acides et des bases. Les acides alkylaminodiméthylènediphosphoniques sont stables même sous un long chauffage à reflux. Ils peuvent cependant être décomposés par incinération dans un milieu d'acide perchlorique [15].

I.4.8. Propriétés spectrales

I.4.8.1. Spectrométrie RMN du ^{31}P

En spectrométrie RMN du ^{31}P , 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 [16, 17, 55, 63, 66].

Les spectres RMN du ^{31}P des acides alkylaminodiméthylènediphosphoniques, 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 $J_{\text{P-H}}^2 = 13\text{Hz}$. Les déplacements chimiques pour divers acides de ce type sont proches; le « blindage » de l'atome de phosphore par les autres atomes plus éloignés que l'azote est négligeable. Ils sont plutôt influencés par l'acidité du milieu d'analyse [15].

I.4.8.2. 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 [16, 17, 63].

Dans le cas des acides alkylaminodiméthylènediphosphoniques, les raies caractéristiques sont celles du doublet relatif aux protons des groupements méthyle voisins des atomes du phosphore. D'après K. Moedritzer et R. R. Irani [15], ce doublet est centré entre 4,1 et 4,3 ppm (avec une constante de couplage $J_{\text{P-H}}^2 = 13\text{Hz}$).

I.4.8.3. 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 [16, 17, 55, 67, 68].

I.4.9. Domaines d'application

Les acides diphosphoniques peuvent être utilisés dans l'industrie pour la séparation et pour la purification de divers métaux par extraction liquide-liquide [13, 17]. Ils sont utilisés aussi pour la fabrication des inhibiteurs de corrosion, 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 [13].

Les acides diphosphoniques appliqués dans la médecine, sont à courtes chaînes hydrocarbonées, marquées au technétium 99m. Ils sont également utilisés dans la scintigraphie osseuse pour le diagnostic des métastases osseuses; c'est le cas de l'acide méthylène diphosphonique et de l'acide hydroxy-éthylène diphosphonique. 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 [13, 60, 61, 64, 69, 70].

Dans le domaine de l'agriculture, certains acides diphosphoniques sont impliqués dans la composition des engrais et des produits utilisés pour le traitement des plantes [13].

I.5. Extraction liquide – liquide

I.5.1. Introduction

L'extraction liquide-liquide est une technique de séparation largement utilisée dans des domaines aussi variés que la pétrochimie, la synthèse organique et pharmaceutique, l'industrie agroalimentaire, traitement des effluents [71, 72], et encore ce procédé trouve son application en hydrométallurgie [73]. Quoique cette méthode de séparation a été employée depuis longtemps, ce sont les industries nucléaire et pharmaceutique qui permirent ses premiers développements industriels au cours des années 1940-1950, puis l'industrie pétrolière et pétrochimique au cours des années 1955-1965.

C'est à partir de 1960 qu'elle a connu un réel essor dans le domaine de l'hydrométallurgie en permettant la récupération de métaux contenus dans des solutions aqueuses variées (cuivre, uranium, gallium, terres rares, etc...).

I.5.2. Principe

L'extraction liquide-liquide est un procédé utilisé en hydrométallurgie qui doit son origine à la chimie analytique dont les méthodes d'identification des espèces en solution sont fondées sur des techniques de séparation.

Plus précisément, elle permet la séparation de deux ou plusieurs constituants d'un mélange en mettant à profit leur distribution inégale entre deux liquides pratiquement non miscibles [6, 71, 74].

Le passage de l'espèce à extraire de la phase aqueuse vers la phase organique se fait par mélange intime entre les deux phases (fig. I.6).

La phase organique (ou solvant) se compose d'une ou plusieurs molécules extractantes dissoutes dans un diluant organique.

La phase aqueuse comporte un ou plusieurs cations métalliques qui seront plus ou moins extraits en phase organique par formation de complexes organosolubles avec l'extractant.

Les applications industrielles de l'extraction liquide-liquide se sont accrues rapidement depuis 25 ans. Le premier procédé utilisé dans l'industrie du pétrole fut le procédé EDLENU en 1907, il était destiné à éliminer les composés aromatiques des huiles de pétrole par traitement au dioxyde de soufre [75].

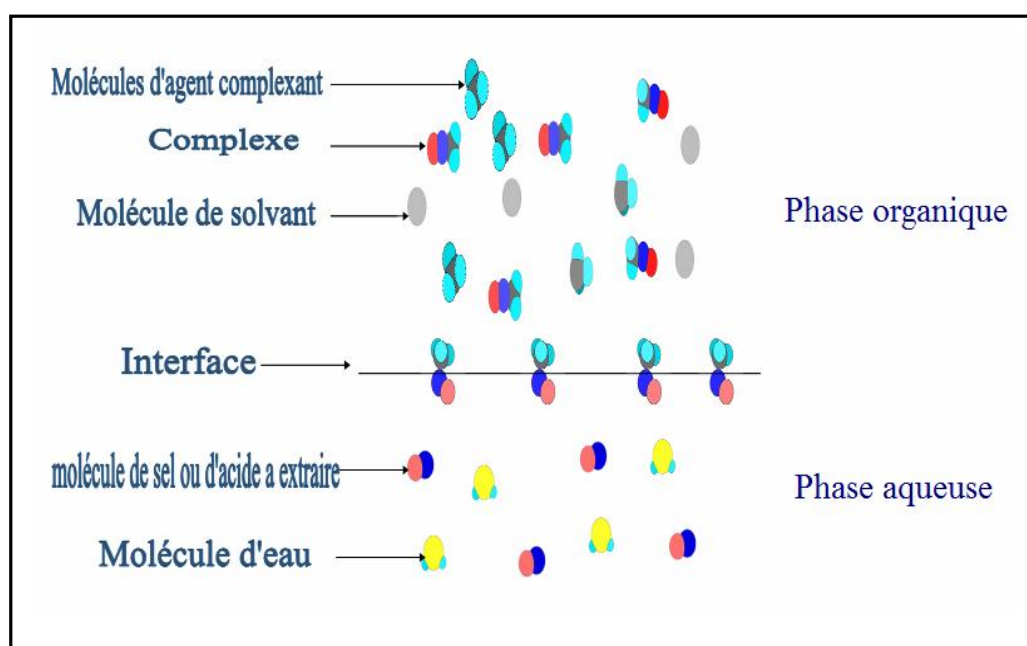


Figure I.6 : Présentation d'une extraction liquide-liquide

En chimie préparative industrielle, l'extraction est généralement suivie par l'opération inverse appelée réextraction ou, plus correctement, dés extraction, qui consiste à faire passer S de la solution B dans une nouvelle phase A'. La dés extraction, systématique dans le cas où S serait une substance minérale (un métal en particulier) conduit à un concentré aqueux de S facilement utilisable pour les étapes ultérieures du traitement (électrodeposition dans le cas d'un métal par exemple). La Figure 1.7 résume l'étape de l'extraction liquide-liquide [1, 9, 76].

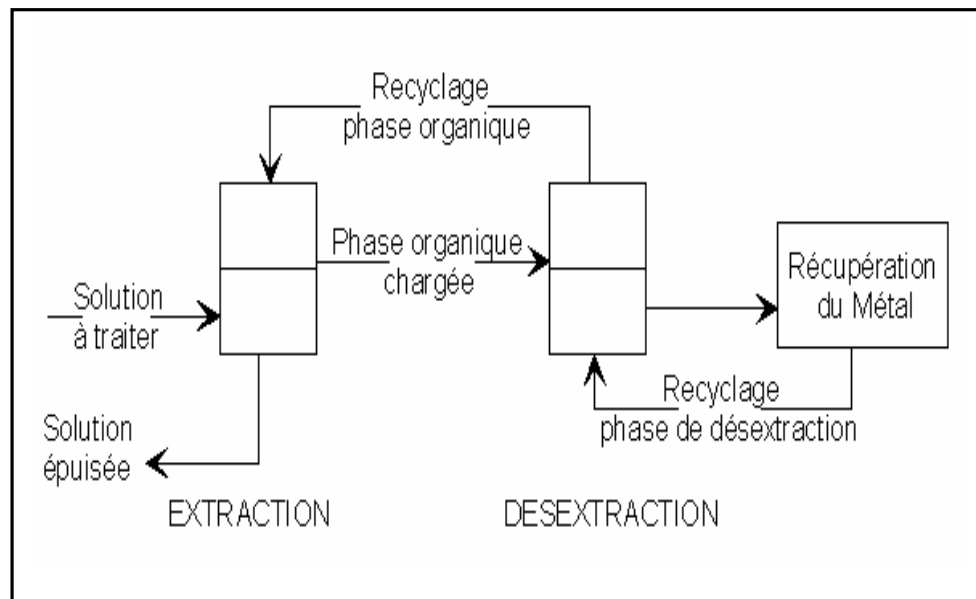


Figure 1.7 : Etape de l'extraction liquide-liquide

I.5.3. Différents types d'extractions

La mise en œuvre pratique de l'extraction liquide-liquide peut être réalisée de plusieurs façons différentes.

I.5.3.1. Simple équilibre

Pour cela, il faut mettre les deux phases liquides non miscibles (phase organique + phase aqueuse) dans un récipient et réaliser l'équilibre par agitation, laisser décanter, puis séparer.

I.5.3.1.1. Choix du système d'extraction

Le choix du système d'extraction se limite au choix du solvant organique. Dans l'extraction des éléments métalliques qui sont dans la phase aqueuse, il est fait appel à des systèmes d'extraction qui peuvent comprendre:

- un solvant organique,
- un ou des réactifs organiques dilués dans le solvant,
- un ou des réactifs ajoutés à la phase aqueuse pour modifier le pH, la force ionique ou les propriétés complexantes de celle-ci.

I.5.3.1.2. Phase aqueuse

Les caractéristiques de la phase aqueuse ont une influence déterminante sur les équilibres de distribution. En particulier, si le soluté en phase aqueuse forme un complexe de stabilité supérieure à celle du complexe qu'il formerait avec l'extractant, on ne pourra pas l'extraire.

- Contrôle du pH de la phase aqueuse

L'étude du pH ou bien l'étude de la concentration de la phase aqueuse permet, de déterminer le rendement de l'extraction, d'étudier le transfert du métal ou de l'acide à extraire (le sens, la quantité), et de suivre l'acidité du milieu (acide, base, ou neutre).

I.5.3.1.3. Phase organique

La phase organique est un mélange d'un extractant et d'un solvant qui sont définis comme suit:

a. Extractant

L'extractant peut être sous forme liquide ou solide; il possède le pouvoir de séparer les deux phases non miscibles.

b. Solvant

Le solvant est un liquide organique qui dissout un composé en une forme plus élémentaire, et qui permet la séparation des produits et la combinaison avec le soluté métallique, soluble dans la phase organique. Il doit répondre aux conditions suivantes [72, 9]:

- faible coût,
- faible toxicité,
- caractéristiques physico-chimiques permettant une récupération facile,
- hydrophobe pour éviter sa fuite vers la phase aqueuse,
- solubilité négligeable dans la phase aqueuse,
- avoir une grande sélectivité d'extraction du soluté désiré vis-à-vis d'un autre soluté caractérisé par le facteur ou le coefficient de sélectivité,
- avoir un bon pouvoir complexant.

c. Diluant

Le diluant est un composé organique dans lequel l'extractant et le modifiant sont dissous pour former le solvant. Dans la majorité des cas le diluant représente le constituant

principal d'un solvant d'extraction (60 à 95% en volume) [72, 9]. Le diluant joue parfois le rôle de second extractant et peut provoquer un phénomène de synergisme [5]. Il est généralement employé pour solubiliser les extractants et surtout pour stabiliser les propriétés physico-chimiques de la phase organique (densité, viscosité, ...etc.) [9].

Un diluant doit respecter les conditions générales suivantes [69, 70]:

- insoluble dans la phase aqueuse,
- doit être soluble avec, et l'extractant et le modifiant,
- avoir une faible tension de surface,
- faible volatilité,
- faible coût,
- faible toxicité,
- avoir un grand pouvoir solubilisant de l'espèce métallique extraite, ce qui minimise à la fois les problèmes de la formation d'une troisième phase et de la faiblesse de capacité du solvant.

d. Modifiant

Quand on dissout l'extractant dans le diluant, on a quelque fois un problème d'apparition d'une troisième phase. Pour modifier la solubilité de ce complexe, il faut ajouter un modificateur [9].

I.5.3.2. Extraction discontinue

L'extraction liquide-liquide discontinue s'effectue par l'agitation vigoureuse du solvant et de la solution à extraire dans une ampoule à décanter [77]. La phase aqueuse est recyclée jusqu'à appauvrissement total en élément à extraire [1].

Le volume de l'ampoule doit être environ le double de celui de la solution à extraire et, chaque extraction est effectuée avec un volume de solvant égal au $\frac{1}{4}$ ou au $\frac{1}{3}$ environ de celui de la solution [77].

I.5.3.3. Extraction continue

La solution à extraire est alimentée en solvant de façon continue; le solvant est recyclé par distillation [73]. Les deux phases en restant toujours en contact, ne peuvent à aucun niveau de l'appareil être en équilibre (exemple : appareils à garnissage de type colonne) [1]. Lorsque le solvant est moins dense que la solution à extraire, l'alimentation se fait par le bas de l'extracteur; s'il est plus dense, l'introduction du solvant s'effectue par le haut [73].

I.5.4. Evaluation du pouvoir d'extraction d'un système

Pour évaluer le degré d'extraction d'une espèce métallique par un système d'extraction dans des conditions données, on fait appel au coefficient de distribution et au rendement d'extraction. Mais dans la pratique, la notion la plus utilisée est celle de rendement d'extraction [78-80].

I.5.4.1. Coefficient de distribution

On appelle coefficient de distribution D du métal le rapport entre les concentrations en métal des deux phases organique et aqueuse à l'équilibre :

$$D = \frac{C_{i,org}}{C_{i,aq}} \quad (22)$$

Où $C_{i,aq}$, $C_{i,org}$ sont les concentrations du soluté i dans la phase aqueuse et dans la phase organique (après extraction).

Le coefficient D est un nombre qui n'a pas d'unité, et 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 $C_{i,org}$ et $C_{i,aq}$ s'accroîtront.

Une extraction importante est caractérisée par une valeur de D élevée ($D \gg 1$), par contre une faible valeur de D ($D \ll 1$), indique une faible extraction du soluté.

La valeur de D dépend de plusieurs facteurs: température, V_{aq}/V_{org} , concentration de l'extractant, pH, complexation du métal dans les deux phases, concentration du métal dans la phase aqueuse.

I.5.4.2. Efficacité de l'extraction ou le taux de métal extrait, ou rendement d'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 i présente en phase organique et la quantité totale de i introduite dans le système d'extraction.

$$R(\%) = \frac{C_{i,org} \times V_{org}}{C_{i,org} \times V_{org} + C_{i,aq} \times V_{aq}} \times 100 \quad (23)$$

Où $C_{i,aq}$, $C_{i,org}$ sont les concentrations du soluté i dans la phase aqueuse et dans la phase organique (après extraction), V_{aq} , V_{org} sont le volume de la phase aqueuse et le volume de la phase organique.

On peut écrire cette relation en fonction du coefficient de distribution :

$$R(\%) = \frac{D}{D + \frac{V_{aq}}{V_{org}}} \times 100 \quad (24)$$

Si $V_{org} = V_{aq}$ alors la relation devient

$$R(\%) = \frac{D}{D + 1} \times 100 \quad (25)$$

I.5.5. Applications du procédé d'extraction liquide-liquide [6, 9, 35, 71]

Cette technique est efficace et peu coûteuse, elle a fait l'objet de plusieurs études et améliorations portant sur la récupération et la purification de molécules chimiques ou de biomolécules.

Actuellement, ce procédé est tout particulièrement utilisé lorsque les conditions technologiques ou physico-chimiques lui sont favorables, comme c'est le cas pour :

- la séparation des composés à températures d'ébullition voisines (séparation de certains hydrocarbures aromatiques et aliphatiques) ;
- la séparation de composés thermosensibles ou instables (obtention des antibiotiques) ;
- la concentration et la purification de solutions diluées, opérations souvent plus économiques que la distillation (cas des solutions diluées de sels métalliques tels que cuivre, uranium, vanadium) ;
- la séparation d'éléments ayant des propriétés chimiques voisines (séparation uranium-vanadium et hafnium-zirconium) ;
- l'obtention de produits de haute pureté (sels d'uranium de pureté nucléaire, sels de terres rares destinés à l'industrie optique ou électronique) ;
- Production des radionucléides ; un grand nombre parmi ces derniers utilisés en agriculture, médecine et dans le domaine de la recherche scientifique est obtenu par extraction liquide-liquide.

- En chimie organique, les applications sont aussi nombreuses et importantes tant au point de vue quantitatif (pétrochimie) que qualitatif (industries alimentaire et pharmaceutique, récupération des polluants dans des effluents d'usine).
- Traitement des effluents industriels, les eaux contaminées afin de répondre aux exigences environnementales.

I.6. Caractéristiques des ions métalliques utilisés dans ce travail

I.6.1. Généralité sur l'uranium

L'uranium a été mis en évidence en 1789 par le chimiste allemand Martin Heinrich Klaproth, en chauffant la pechblende (UO_2) (fig. I.8), qui est un minerai d'uranium. Klaproth donna le nom d'« urane » ou « uranite » au composé qu'il venait d'identifier, en référence à la découverte de la planète Uranus faite par William Herschel huit ans plus tôt (1781) [81]. Le physicien français Henri Becquerel découvrit la propriété radioactive de l'uranium, en 1896, lorsqu'il constata que des plaques photographiques placées à côté de sels d'uranium avaient été impressionnées sans avoir été exposées à la lumière du soleil.



Figure I.8 : La pechblende ou l'uranite

L'uranium est un élément chimique de symbole U et de numéro atomique 92. C'est un élément naturel assez fréquent: plus abondant que l'argent, autant que le molybdène ou l'arsenic, quatre fois moins abondant que le thorium. Il se trouve partout à l'état de trace, y compris dans l'eau de mer [81].

C'est un métal lourd radioactif (émetteur alpha) de période très longue (~4,5 milliards d'années pour l'uranium 238 et ~700 millions pour l'uranium 235). L'isotope ^{235}U est le seul élément fissile naturel. Sa fission libère une énergie voisine de 200MeV par atome fissionné. Cette énergie est plus d'un million de fois supérieure à celle des combustibles fossiles pour une masse équivalente. De ce fait, c'est aujourd'hui la matière initiale pour toute l'industrie nucléaire [81-83].

I.6.1.1. Les isotopes de l'uranium naturel

L'uranium a 17 isotopes, tous radioactifs, dont 3 seulement sont présents à l'état naturel: ^{238}U ; ^{235}U ; ^{234}U .

Quelles que soient les teneurs en uranium des milieux, les proportions entre les trois isotopes formant l'uranium naturel sont (presque) exactement les mêmes : ^{238}U : 99,28% ; ^{235}U : 0,71% ; ^{234}U : 0,0054% [81, 84, 85].

Une tonne d'uranium naturel pur est constituée de 992,8 kg d'uranium 238, 7,1 kg d'uranium 235 et 54 g d'uranium 234. L'isotope 234 est toujours présent sur Terre à l'état de traces, bien qu'il ait une demi vie de seulement 245.500 ans ; car il est constamment généré par désintégration radioactive de l'isotope 238 (après 3 étapes : une transition α donnant ^{234}Th , puis deux transitions β^- donnant ^{234}Pa , puis ^{234}U).

L'isotope ^{236}U a disparu depuis longtemps, par suite de sa désintégration α en ^{234}Th , bien qu'ayant une demi-vie presque du centuple de celle de l'isotope ^{234}U .

I.6.1.2. Propriétés chimiques

L'uranium est le dernier élément naturel du tableau périodique de Mendeleïev. Chaque atome d'uranium possède 92 protons et entre 125 et 150 neutrons. Sa structure électronique de à l'état fondamentale est : $[\text{Rn}] 4s^2 5f^4$.

A l'état pur, l'uranium solide est un métal radioactif gris à blanc (voire argenté), qui rappelle la couleur du nickel (fig. I.9). Il est dur et très dense. De plus, l'uranium est l'atome le plus lourd (qui contient le plus de nucléons) présent naturellement sur la Terre [81].



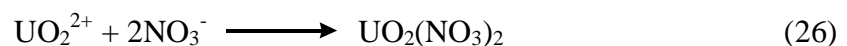
Figure I.9 : Aspect de l'uranium

En raison de son affinité pour l'oxygène, l'uranium s'enflamme spontanément dans l'air à température élevée, voire à température ambiante lorsqu'il se trouve sous forme de microparticules. Il est pyrophorique [81].

L'élément uranium se retrouve ainsi dans la nature toujours associés à d'autres éléments, tels l'oxygène, l'azote, le soufre, le carbone, sous forme d'oxydes, de nitrates, de sulfates ou de carbonates et qui constitue la gangue. On le trouve, par exemple, en combinaison avec l'oxygène dans l'uranite et la pechblende, deux des principaux minerais d'uranium, constitués d'oxyde uraneux (UO_2).

L'uranium a quatre valences possibles (+III à +VI), les valences IV et VI étant les plus répandues dans les minerais. Les conditions de passage de la valence IV à la valence VI dépendent du potentiel d'oxydoréduction du milieu [81].

Enfin, les composés uranifères (minéraux, sels, oxydes) se dissolvent très bien dans la plupart des acides, tel que l'acide nitrique, fluorhydrique et sulfurique en donnant des sels d'uranyle tels que le nitrate d'uranyle. L'équation de la dissolution de l'ion uranyle UO_2^{2+} en sel uranyle dans l'acide nitrique est la suivante :



I.6.1.3. Chimie de l'uranium en solution

La chimie de l'uranium en solution est complexe du fait de nombreuses propriétés de réaction du radionucléide et de l'hydrolyse de ses ions, qui conduit à la formation d'espèces polynucléaires [86, 87].

D'après la littérature de spécialité [88-93], pour des pH inférieurs ou égaux à 3, l'uranium(VI) se présente sous la forme d'ion uranyle UO_2^{2+} qui est l'espèce prédominante. Pour des pH compris entre 3 et 5, trois espèces sont en présence, en l'occurrence l'ion uranyle UO_2^{2+} et les ions hydroxocomplexes UO_2OH^+ et $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$. Pour des valeurs de pH comprises entre 5 et 7, l'uranium(VI) forme les différents complexes suivants : $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$, $(\text{UO}_2)_4(\text{OH})_7^+$ et $(\text{UO}_2)_2\text{CO}_3(\text{OH})_3^-$. Lorsque le pH est compris entre 7 et 9, il y'a présence d'anions polynucléaire $((\text{UO}_2)_2\text{CO}_3(\text{OH})_3^-)$ et les anions carbonates mononucléaires $(\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ et $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$). Aux valeurs de pH supérieures à 9, l'uranium(VI) se présente en solution, seulement sous forme d'anions carbonates complexes $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ (fig. I.10).

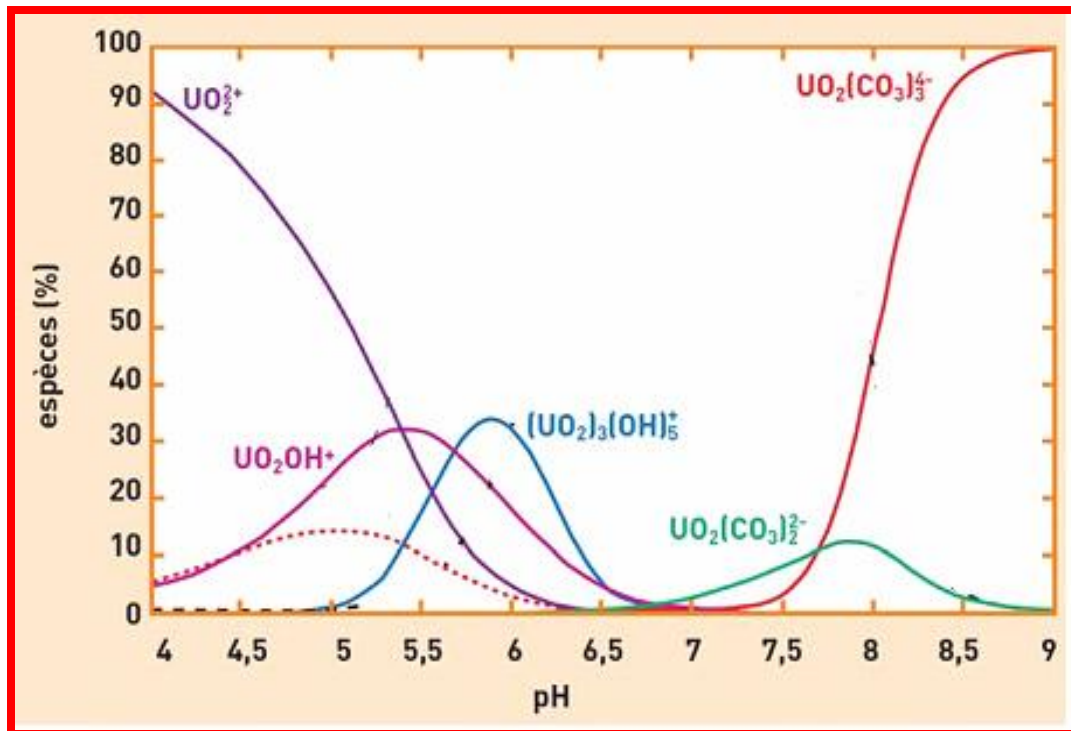


Figure I.10 : Spéciation de l'uranium(VI) en solution

Ces différentes propriétés sont principalement régies par le pH et le potentiel d'oxydoréduction du milieu, sont présentés à la figure I.11.

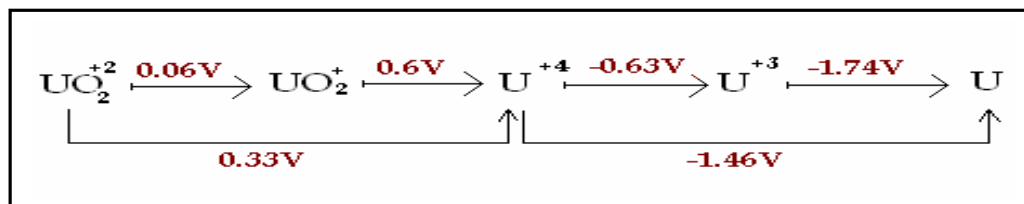


Figure I.11 : Potentiels d'oxydoréduction de l'uranium dissous à température ambiante

I.6.1.4. Le cycle du combustible

L'uranium est un métal qui se présente sous une multitude d'associations minérales (uranates de calcium, de magnésium, de sodium) ou d'oxydes intermédiaires entre le dioxyde UO_2 et le sesquioxyde U_3O_8 . Il constitue la matière de base, comme source d'énergie nucléaire, pour la fabrication du combustible des centrales électronucléaires. L'uranium est un matériau hautement stratégique, car il peut être utilisé à des fins militaires de dissuasion [94, 95].

Le cycle du combustible est la succession d'opérations de génie chimique utilisées pour la transformation de l'uranium et les éléments qui l'accompagnent présent dans le minerai, en éléments combustibles apte à être utilisé dans un réacteur nucléaire et même jusqu'à l'entreposage définitif comme déchets radioactifs.

Parler de cycle c'est aussi évoquer la durée et le parcours, entre la mine et le réacteur nucléaire, pour la production de l'énergie obtenue sous forme électrique.

Il s'agit donc en amont, du long processus qui va de la mine d'uranium jusqu'aux éléments combustibles à charger dans le cœur du réacteur à travers les procédés suivants : extraction et purification du minerai, enrichissement, conversion en oxyde et fabrication du combustible et en aval, après quelques années de « refroidissement » en piscine pour la réduction du niveau de radioactivité, le combustible est ensuite entreposé avant d'être retraité avant le stockage définitif comme déchets non recyclables.

La production de combustible nucléaire est constituée des étapes suivantes [96, 97] :

- Le traitement du minerai d'uranium consiste en une série d'opérations qui a pour but de le séparer de la gangue à laquelle il est associé. L'objectif est de produire un concentré aussi pur que possible titrant au minimum 65% en uranium appelée « yellow cake ».
- Le concentré d'uranium ainsi produit est impur et nécessite un traitement ultérieur afin d'éliminer les impuretés dissoutes, c'est l'étape de purification dont le but essentiel est de fabriquer un bioxyde d'uranium UO_2 répondant aux spécifications de pureté nucléaire. L' UO_2 est le matériau combustible utilisé dans la plupart des réacteurs nucléaires, il est utilisé sous forme de pastilles d' UO_2 frittées contenues dans des tubes en Zircaloy ou en acier inox. Ces tubes ou crayons combustibles sont réunis sous forme d'assemblage avant d'être utilisé dans les réacteurs.

La purification des concentrés uranifères consiste en trois étapes principales et successives (fig. I.12):

- une dissolution nitrique du concentré,
- une extraction liquide-liquide (TBP/kérosène),
- une précipitation du produit intermédiaire (Ammonium Di-Uranate ADU ou Ammonium Uranyl tri-Carbonate, AUC) qui servira à l'élaboration du dioxyde d'uranium UO_2 (le produit final de la purification).

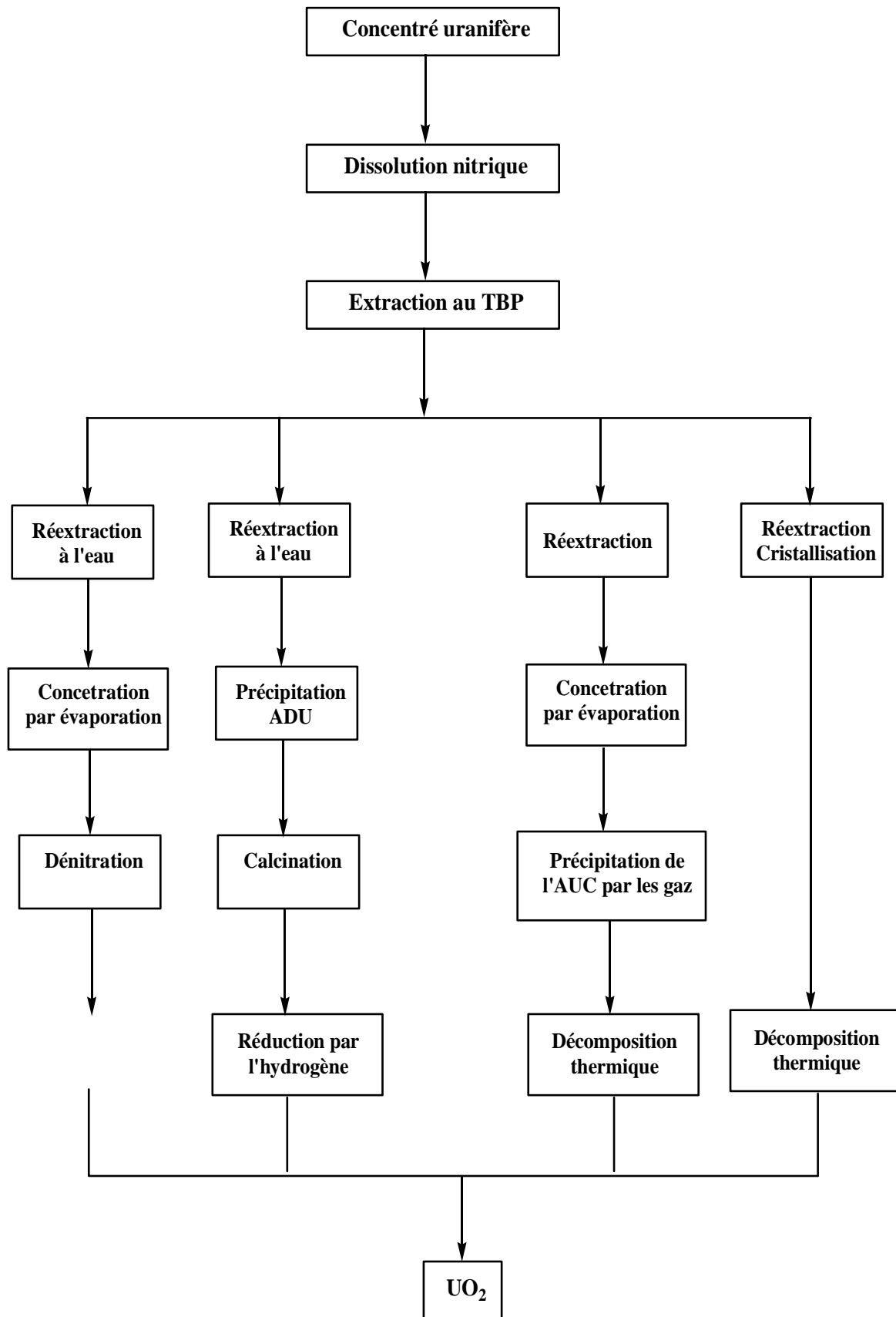


Figure I.12 : Différents procédés de purification de concentrés d'uranium

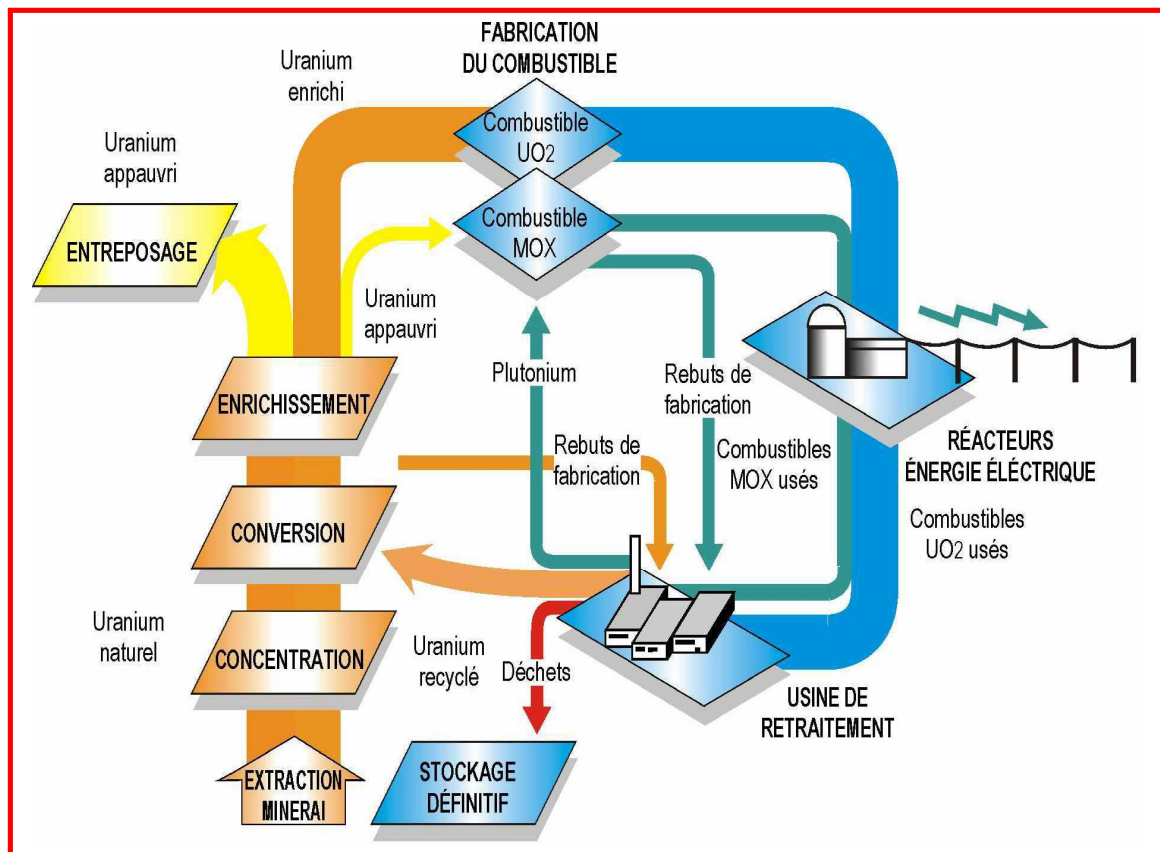


Figure I.13: Organigramme du cycle du combustible

I.6.2. Généralité sur le molybdène

I.6.2.1. Minerais de molybdène

Le molybdène n'existe pas à l'état libre dans la nature, il se présente dans la nature sous forme de sulfure de molybdène et de molybdate de plomb. On le trouve dans des minéraux tel que la wulfénite (MoO_4Pb) ou la powellite (CaMoO_4), La principale source commerciale du molybdène est la molybdénite (MoS_2) [98, 99].

I.6.2.2. Propriétés du molybdène

Le molybdène est un métal de transition. Le métal pur est d'aspect blanc métallique et il est très dur (fig. I.14). Il a été souvent confondu avec du minerai de graphite et de galène. Il a un haut module d'élasticité. En 1778, Carl Wilhelm Scheele réussit à séparer le molybdène du graphite et du plomb, puis à isoler l'oxyde de molybdène de la molybdénite. En 1782,

Peter Jacob Hjelm obtient un métal impur en réduisant l'oxyde de molybdène par le carbone. Le molybdène est un élément chimique, de symbole Mo, de numéro atomique 42, de masse molaire moyenne 95,94 g/mol et de densité 10,2. Il appartient au groupe des éléments de transition et présente des propriétés chimiques voisines de celles du chrome. A l'état naturel, il se trouve sous la forme de 7 isotopes stables [98, 99].

La structure électronique de l'atome de molybdène à l'état fondamental est la suivante : $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^5 5s^1$. Ses degrés d'oxydations sont : 0, II, III, IV, V, VI. Le plus courant, parce qu'il est le plus stable, est le degré VI.



Figure I.14 : Aspect du molybdène

I.6.2.3. Les espèces du molybdène en solution

En milieu basique le molybdène se trouve sous la forme de molybdate MoO_4^{2-} quelle que soit sa concentration. L'acidification progressive d'une telle solution conduit en général à une condensation du molybdène. De nombreuses études ont porté sur ces composés appelés généralement acides molybdiques [99, 100].

Sur la base de la chimie de molybdène(VI) en solution [101], le molybdène(VI) se présente sous la forme d'espèce cationique MoO_2^{2+} à pH inférieur à 1,8. Pour des valeurs de pH supérieures à 1,8, le molybdène(VI) se présente en solution, sous forme d'anions polynucléaires (H_2MoO_4 , $\text{Mo}_7\text{O}_{21}(\text{OH})_3^{3-}$, $\text{Mo}_7\text{O}_{23}(\text{OH})_5^{5-}$ et MoO_4^{2-}).

I.6.2.4. Le molybdène dans l'industrie

Le molybdène est utilisé dans plusieurs domaines, en particulier dans le domaine industriel [100-104] dont nous citerons quelques utilisations importantes :

- Les alliages de hautes résistances, les aciers pour hautes températures, les aciers inoxydables, certaines parties d'avions et de missiles.
- Utilisation comme catalyseur, particulièrement dans l'industrie pétrolière.
- La fabrication des matériaux structurels utilisés dans les industries chimiques et nucléaires.

Les études sur la séparation et la récupération du molybdène à partir de différents déchets industriels sont d'un grand intérêt [100].

Le molybdène est souvent contenu dans les minerais d'uranium en quantités parfois importantes et constitue une impureté gênante pour les applications ultérieures de l'uranium en tant que combustible. Il est par conséquent très important et rentable de développer des méthodes pour son extraction et sa valorisation [11].

Le molybdène-99 est l'un des produits importants de la fission de l'uranium et sa séparation est effectué en utilisant des extractants de type acide organophosphoré [105-107].

I.7. Conclusion

A travers ce chapitre, nous avons présenté une étude bibliographique sur le chauffage par micro-ondes, nous nous sommes intéressés à l'activation des réactions chimiques par micro-ondes, c'est une technique qui offre plusieurs avantages par rapport aux conditions classiques de chauffage, comme : l'obtention de meilleurs rendements en produits, la diminution du temps de réaction et diminution du risque de dégradation des produits. Nous avons détaillé les procédures de réalisation des réactions chimiques sous micro-ondes en présence ou en absence de solvant. Nous avons présenté aussi une étude sur les composés organophosphorés et les agents extractants organophosphorés, tels que les acides diphosphoniques. Ces acides diphosphoniques sont d'excellents agents complexant des ions métalliques et sont fréquemment utilisés dans l'extraction liquide-liquide des métaux. L'extraction liquide-liquide présente de nombreux avantages qui rendent son utilisation très générale. C'est une méthode simple, rapide, de mise en œuvre facile, s'appliquant à de très nombreuses substances et plus utilisée dans le cycle du combustible nucléaire dans les procédés visant à récupérer l'uranium de ses sources primaires, à purifier les concentrés uranifères et traiter les combustibles irradiés

Les ions métalliques considérés dans ce présent travail sont l'uranium(VI) et le molybdène(VI). L'uranium constitue la matière de base, comme source d'énergie nucléaire, pour la fabrication du combustible des centrales nucléaires. Sa production (l'uranium) est

réalisée par le cycle du combustible. Le molybdène est souvent contenu dans les minerais d'uranium et constitue une impureté gênante pour les applications ultérieures de l'uranium en tant que combustible.

I.8. Références bibliographiques

- [1]. A. Azzouz, M. A. Didi, M. Attou, A. Elias, B. Zaoui, L. Meddour, D. dorohoi-Morariu, Physico-chimie des agents complexants organophosphorés, Editions Gamma (Iasi-Roumanie) (1998).
- [2]. R. Dumon, Le phosphore et les composés phosphorés, Edition Masson (1980).
- [3]. J. D. Robert, M.C. Caserio, Chimie organique moderne, Inter-édition, Paris, p.810 (1977).
- [4]. J.I.G. Cadogan, Organophosphorus reagents in organic synthesis, Edition Academic Press, London, p.1 (1979).
- [5]. A. Elias, L. Rodehuser, A. Azzouz, M. Attou, Tetrabutylalkyldiphosphonates and tetrabutylalkylenediphosphonates-di(2-ethylhexyl)phosphoric acid mixtures in solvent extraction of uranyl nitrate, Hydrometallurgy, **40**, 189-194 (1996).
- [6]. M.A. Didi, A. Elias, L. Meddour, M. Attou, A. Azzouz, Science et technologie des agents extractants organophosphorés, Office des Publication Universités, Alger (2004).
- [7]. B. Pavlov, Terentiev. Chimie organique, Edition Mir, Moscou (1974).
- [8]. J.G. Gregory, B. Evans, P.C. Weston, Solvent extraction proceedings of the international solvent extraction conference, vol.1 (1971).
- [9]. G. M. Ritcey, A.W. Ashbrook, Solvent extraction principles and applications to process metallurgy, part 1 (1984).
- [10]. Y. Marcus, Z. Kolarik, Thermodynamics of liquid-liquid distribution reactions-III The U(VI), Nd(III) or Ho(III) nitrate-water-di(2-ethylhexyl) phosphoric acid-hydrocarbon diluent extraction system, J. Inorg. Nucl. Chem., **38**, 1069-1074 (1976).
- [11]. T. Sato, The extraction of uranium (VI) from sulphuric acid solutions by di(2-ethylhexyl)-phosphoric acid, J. Inorg. Nucl. Chem., **24**, 699-706 (1962).
- [12]. H.O.Liem, Solvent extraction chemistry, Eds. D. Durssen, Amsterdam, p.264 (1967).
- [13]. M.I. Kabachnik, T.Y. Medved, N.M. Dyaltova, M. V. Rudomino, Organophosphorus complexones, Russian Chem. Rev., **43**, 1554-1574 (1974).
- [14]. A. Fischer, Les radioéléments et leurs utilisations, Ed. CEA, 248, Paris (1980).
- [15]. K. Moedritzer, R.R. Irani, The direct synthesis of α -aminomethylphosphonic acids. Mannich-Type reactions with orthophosphorous acid, J. Org. Chem., **31**, 1603-1607 (1966).

- [16]. M.A. Didi, A. Elias, D. Villemin, Effet of chain length of alkaine-1-hydroxy-1,1-methyldiphosphonics acids on the iron(III) liquid-liquid extraction, *Solvent Extr. Ion Exch.*, **20**, 407-415 (2002).
- [17]. A. Elias, Synthèse d'agents extractants organophosphores sous irradiations micro-ondes, Séparation d'agents extractants amines (octylamines), Caractérisation et application d'acides diphosphoniques à l'extraction liquide-liquide, Thèse de doctorat, Université ABB de Tlemcen (2003).
- [18]. L. Maier, Colloques Internationaux du C.N.R.S., Ed. C.N.R.S., 182, 50, Paris, (1970).
- [19]. C.R. Edwards, A.J. Oliver, Uranium processing: A review of current methods and technology, *JOM*, **52**, 12-20 (2000).
- [20]. P. Behera, R. Mishra, V. Chakravortty, Solvent extraction of uranium(VI) and molybdenum(VI) by alamine 310 and its mixtures from aqueous H₃PO₄ solution, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **173**, 161-169 (1993).
- [21]. G. Bram, A. Loupy, D. Villemin, *Organic synthesis*, Ed. K. Smith, E. Harwood and P. Hall, Chichester, England, p.302 (1992).
- [22]. M. Benoit, Transition épidémiologique et santé orale au Burkina Faso: Disparités d'états de santé et de recours aux soins, Thèse de doctorat, Université de Caen, 6, France (1992).
- [23]. J. Thuéry, Les micro-ondes et leurs effets sur la matière, Ed. Technique et documentation, Lavoisier, Paris, France, 71 (1989).
- [24]. D. Michael, P. Mingos, D.R. Baghurst, Tilden Lecture. Applications of microwave dielectric heating effects to synthetic problems in chemistry *Chem. Soc. Rev.*, **20**, 1-47 (1991).
- [25]. S. Caddick, Microwave assisted organic reactions, *Tetrahedron*, **51**, 10403-10432 (1995).
- [26]. A. Loupy, Les micro-ondes en synthèse organique: une méthodologie propre et performante: Préparation d'échantillons, *Spectra 2000 analyse*, **22**, 33-38 (1993).
- [27]. A. Loupy A, *Microwaves in Organic Synthesis*, Wiley-VCH (2002).
- [28]. P. Lidström, J. Tierney, B. Wathey, J. Westman, Microwave assisted organic synthesis, *Tetrahedron*, **57**, 9225-9283 (2001).
- [29]. S. Horikochi, N. Serpone, Photochemistry with microwaves: Catalysts and environmental applications, *J. Photochem. Photobiol. C*, **10**, 96-110 (2009).
- [30]. G. Majetich, R. Hicks, Applications of microwave-accelerated organic synthesis, *Phys. Chem*, **45**, 567-579 (1995).

- [31]. A. Loupy, G. Bram, J. Sansoulet, Activation anionique en milieu hétérogène sans solvant. Utilisation des fours micro-ondes. *New J. Chem.*, **16**, 233-242 (1992).
- [32]. A. Loupy, Les micro-ondes: leurs applications potentielles dans la chimie des corps gras, *OCL*, **1**, 62-68 (1994).
- [33]. T. Matsumura-Inoue, M. Tanabe, T. Minami, T. Ohashi, A Remarkably Rapid Synthesis of Ruthenium(II) Polypyridine Complexes by Microwave Irradiation, *Chem. Lett.*, **23**, 2443-2446 (1994).
- [34]. D. R. Baghurst, D.M. P. Mingos, Design and application of a reflux modification for the synthesis of organometallic compounds using microwave dielectric loss heating effects, *J. Organomet. Chem.*, **384**, 57-60 (1990).
- [35]. M. Kaid, Synthèse d'acides phosphoniques et préparation de catalyseurs. Applications à la catalyse et à l'extraction du Zn(II), Cu(II) et La(III), Thèse de doctorat, Université ABB de Tlemcen (2009).
- [36]. D. Villemin, F.T. Starzyk, Domestic microwave ovens in the laboratory, *J. Chem. Educ.*, **68**, 346 (1991).
- [37]. A. Loupy, Bulletin de l'Institut de Chimie Moléculaire d'Orsay, **19**, 1 (1995).
- [38]. M. Delmotte, Génie chimique et procédés micro-ondes : des illusions aux certitudes, *l'Actualité Chimique*, **3**, 19-20 (1995).
- [39]. A. Loupy, A. Petit, M. Ramdani, C. Yvanaeff, M. Majdoub, B. Labiad, D. Villemin, The synthesis of esters under microwave irradiation using dry-media conditions, *Can. J. Chem.*, **71**, 90-95 (1993).
- [40]. G. Bram, A. Loupy, M. Majdoub, Microwave irradiation plus solid-liquid phase transfer catalysis without solvent: further improvement in anionic activation, *Synthetic Communications*, **20**, 125-129 (1990).
- [41]. E. Gutierrez, A. Loupy, G. Bram, E. R. Hitzky, Inorganic solids in dry media an efficient way for developing microwave irradiation activated organic reactions, *Tetrahedron Letters*, **30**, 945-948 (1989).
- [42]. G. Bram, A. Loupy, M. Majdoub, E. Gutierrez, E. R. Hitzky, Alkylation of potassium acetate in "dry media" thermal activation in commercial microwave ovens, *Tetrahedron*, **46**, 5167-5176 (1990).
- [43]. A. Loupy, P. Pigeon M. Ramdani, P. Jacquault, Solid-Liquid Phase Transfer Catalysis Without Solvent Coupled with Microwave Irradiation: A Quick and Efficient Method for Saponification of Esters, *Synthetic Communications*, **24**, 159-165 (1994).

- [44]. D. Villemin, A. Ben Alloun, Alkylation of sodium phenylsulfinate on alumina. activation by microwaves or ultrasounds, *Synthetic Communications*, **20**, 925-932 (1990).
- [45]. D. Abenhaïm, A. Loupy, C. P. Ngoc Son, N. Ba Hiep, Synthesis of jasminaldehyde by solid-liquid phase transfer catalysis without solvent, under microwave irradiation, *Synthetic Communications*, **24**, 1199-1205 (1994).
- [46]. A. Loupy, L.N. Thach, Base-catalysed isomerization of eugenol: solvent-free conditions and microwave activation, *Synthetic Communications*, **23**, 2571-2577 (1993).
- [47]. J.P. Barnier, A. Loupy, P. Pigeon, M. Ramdani, P. Jacquault, Synthesis of 2-alkylcyclohexanones using solvent-free conditions and microwave technology, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, **1**, 397-398 (1993).
- [48]. D. Villemin, B. Martin, Synthesis of quinoxalines under focussed microwave irradiation, *Synthetic Communications*, **25**, 2319-2326 (1995).
- [49]. M. Majdoub, A. Loupy, A. Petit, S. Roudesli, Coupling focused microwaves and solvent-free phase transfer catalysis: Application to the synthesis of new furanic diethers, *Tetrahedron*, **52**, 617-628 (1996).
- [50]. B. Kaboudin, R. Nazari, Microwave-assisted synthesis of 1-aminoalkyl phosphonates under solvent-free conditions, *Tetrahedron Letters*, **42**, 8211-8213 (2001).
- [51]. B. Kaboudin, N. As-habei, Microwave-assisted synthesis of α -aminophosphinic acids from hypophosphorus acid salts under solvent free conditions, *Tetrahedron Letters*, **44**, 4243-4245(2003).
- [52]. A. Acosta, P. De Miguel, A. Loupy et al., Microwave assisted synthesis of heterocyclic fused quinones in dry media, *Tetrahedron Letters*, **36**, 2165-2168 (1995).
- [53]. Y. Zhao, J. Chen, Application of microwaves in nuclear chemistry and engineering, *Progress in Nuclear Energy*, **50**, 1-6 (2008).
- [54]. J.J. Richard, K.E. Burke, J.W. O'Laughlin, C.V. Banks, Gem-bis-(disubstituted-phosphinyl)-alkanes. I. Synthesis and properties of bis-(di-n-hexylphosphinyl)-methane and related compounds, *J. Amer. Chem. Soc.*, **83**, 1722-1726 (1961).
- [55]. F. Simeon, De la molécule organique phosphonylée aux matériaux mixtes organiques-inorganiques. Préparation de dérivés phosphonylés: - Par utilisation de catalyseurs organométalliques - Par activation micro-ondes, Thèse de Doctorat, Université de Caen, France (1998).
- [56]. C.H. Roy, Method for preparing tetra-secondary alkyl methylenediphosphonates, Brevet U.S., N° 3 251 907, (Cl. 260-969), (1966).

- [57]. L.R. Carroll, R.R. Irani, Acidity of substituted methylenediphosphonates and their interaction with alkali metal ions, *Inorg. Chem.*, **6**, 1994-1998 (1967).
- [58]. G.M. Kosolapoff, The chemistry of aliphatic phosphonic acids. I. Alkylation of methanediphosphonic acid, *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 1500-1501 (1953).
- [59]. A.W. Herlinger, R. Chiarizia, J.R. Ferraro, P.G. Rickert, E.P. Horwitz, Metal extraction by alkyl substituted diphosphonic acid. Part 2. P,P'-Di(2-ethylhexyl) ethanediphosphonic acid aggregation and IR study, *Solvent Extr. Ion Exch.*, **15**, 401-416 (1997).
- [60]. M. Lecouvey, Y. Leroux, Synthesis of 1-hydroxy-1,1-bisphosphonates, *Heteroatom Chemistry*, **11**, 556-561 (2000).
- [61]. K. Othmer, *Encyclopedia of chemical technology*, Ed John Wiley, **18**, p.745, New york, (1996).
- [62]. T. Largman, S. Sifniades, Extraction of uranium, U.S. Patent 4,402,917,1983; *Chem. Abstr.*, **99**, 179568k (1983).
- [63]. O.T. Quimby, J.D. Curry, D.A. Nicholson, J.B. Prentice, C.H. Roy, Metalated methylenediphosphonate esters. Preparation, characterization and synthetic applications. *J. Organometal, Chem.*, **13**, 199-207 (1968).
- [64]. M. Lecouvey, I. Mallard, T. Bailly, R. Burgada, Y. Ledoux, A mild and efficient one-pot synthesis of 1-hydroxymethylene-1,1-bisphosphonic acids. Preparation of new tripod ligands, *Tetrahedron Letters*, **42**, 8475-8478 (2001).
- [65]. K. Tribasuki, Extraction du fer(II et III) et de l'uranium(IV et VI) contenus dans l'acide perchlorique and l'acide phosphorique par l'acide octadecylhydroxydiphosphonique: aspects thermodynamique and cinétique, Thèse de doctorat, Université de Paris 6, France (1991).
- [66]. M.M. Crutchfield, C.H. Dungan, ³¹P Nuclear Magnetic Resonance, Ed. Interscience Publishers, New york, p.260 (1967).
- [67]. E. Pretsch, J. Seibl, W. Simon, T. Clerc, *Spectral data for structure determination of organic compounds*. Ed. Springer-Verlag, Berlin (1983).
- [68]. G. Socrates, *Infrared Characteristic Group Frequencies*, Ed. John Wiley, p.121, New York (1990).
- [69]. G. Subramanian, J.G. McAfee, R.J. Blair, F.A. Kalffetz, F.D. Thomas, Technetium-99m-methylene diphosphonate-A Superior agent for skeletal imaging: Comparison with other technetium complexes, *J. Nucl. Med.*, **16**, 744-755 (1975).
- [70]. R. Niemi, P. Turhanen, J. Vepsalainen, H. Taipale, T. Jarvinen, Bisphosphonate prodrugs: synthesis and in vitro evaluation of alkyl and acyloxymethyl esters of etidronic acid

as bioreversible prodrugs of etidronate, *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, **11**, 173-180 (2000).

[71]. A. Buch, Etude thermodynamique et cinétique de l'extraction liquide-liquide du nickel(II) par la 2-éthylhexanal oxime et un mélange de 2-éthylhexanal oxime et d'acide di-2-(éthylhexyl) phosphorique. Thèse de Doctorat, Université de Paris 6, France (2001).

[72]. M. Cox, H. Reinhardt, The use of solvent extraction in the recovery of waste. In: J. Rydberg, M. Cox, C. Musikas, Gregory R. Choppin (eds.), *Solvent Extraction Principles and Practice*. Marcel Dekker pub, 1-39 (2004).

[73]. R. Blumberg, *Liquid-liquid extraction*, Academic Press, Londres, 192 (1988).

[74]. Robert H. Perry, *Perry's chemical engineers hand book*, (1999).

[75]. R.E. Treybal, *Liquid extraction*, 2nd ed., Mc Graw-Hill pub, 523 (1963).

[76]. G. Cote, *Extraction liquide-liquide*, *Technique de l'ingénieur*, J2762 (1998).

[77]. M. Chavanne, *Chimie organique expérimentale*, Modulo éditeur, 2^{ème} éd., France (1986).

[78]. C. Poitrenaude, *Extraction liquide-liquide*, *Technique de l'ingénieur*, P 1425-1-1426-13,10, (1987).

[79]. C. Lorrain, *Extraction liquide-liquide*, *Technique de l'ingénieur*, J 33 2755, (1983).

[80]. Y. Marcus, A.S. Kertes, *Ion Exchange and Solvent Extraction of Metal Complexes*, Wiley-Interscience, (1969).

[81]. A. Kadous, *Extraction de l'ion uranyle par procédés d'extractions solide-liquide & membrane liquide supportée*. Thèse de Doctorat, Université de Telemcen, (2011).

[82]. S. Barillet, *Toxicocinétique, toxicité chimique et radiologique de l'uranium chez le poisson zebre (Danio rerio)*, Thèse de doctorat, Université de Metz, France (2007).

[83]. L. Zavodska, E. Kosorinova, L.J. Lesny. Scerbakova, *Environmental chemistry of uranium*, HU ISSN 1418-7108: HEJ Manuscript no.: ENV-081221-A.

[84]. Ronald A. Bailey, Herbert M. Clark, James P. Ferris, Sonja Krause, Robert L. Strong, *The nuclear environment, Chemistry of the Environment (Second Edition)*, 561-686 (2002).

[85]. Jason L. Saunderson, *A method of uranium isotope analysis by direct reading emission spectroscopy*, *Talanta*, **6**, 63-70 (1960).

[86]. L. Kathren Ronald, K. Burklin Richard, *Acute chemical toxicity of uranium health physics*, **94**, 170-179 (2008).

[87]. O. Conocar. *Synthèse et caractérisation de gels hybrides de silice à propriétés complexantes : Applications à l'extraction des transuraniens des effluents aqueux*, Thèse de Doctorat, Université de Montpellier II (1998).

- [88]. A. Kadous, M.A. Didi, D. Villemin, Extraction of uranium(VI) using D2EHPA/TOPO based supported liquid membrane, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **280**, 157-165 (2009).
- [89]. D.S. Flett, Solvent extraction in hydrometallurgy: the role of organophosphorus extractants, *J. Organometallic chem.*, **690**, 2426- 2438 (2005).
- [90]. S.N. Bhattacharyya, B. (Nandi) Ganguly, Study of the aggregation behavior of di(2-ethylhexyl)phosphoric acid in heptane in the presence of water, *Journal of Colloid and Interface Science*, **118**, 15-19 (1987).
- [91]. D.F. Peppard, J.R. Ferraro, G.W. Mason, Hydrogen bonding in organophosphoric acids, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **7**, 231- 244 (1958).
- [92]. A. Krestou, A. Xenidis, D. Parias, Mechanism of aqueous uranium(VI) uptake by naturel zeolitic tuff, *Minerals Engineering*, **16**, 1363-1370 (2003).
- [93]. J.E. Gindler, The radiochemistry of uranium, subcommittee on radiochemistry, National Academy of Sciences-National Research Council, Los Almos, (1978).
- [94]. C. Valsardieu, Regards sur l'uranium, Tome 1, Editions ASKA (1995).
- [95]. R. Turlay, Les déchets nucléaires, un dossier scientifique, Editions de physique (1997).
- [96]. Agence International de l'Energie Atomique, Technical Reports Series No.359, Uranium extraction technology, (1993).
- [97]. Agence International de l'Energie Atomique, TECDOC, Minimization of waste from uranium purification, enrichment and fuel fabrication, Vienne, ISSN, 1011-4289, (1999).
- [98]. Technique de l'ingénieur de génie des procédés, Opération unitaire J2, Tome II, (1992).
- [99]. C.B. Monier, Propriétés du molybdène, *Traité matériaux métallique, Technique de l'ingénieur*, MB5 Tome I, (1992).
- [100]. S.K. Pathak, S.K. Singh, A. Mahtele, S.C. Tripathi, Studies on extraction behaviour of molybdenum(VI) from acidic radioactive waste using 2-(ethylhexyl)phosphonic acids, mono-2-(ethylhexyl)ester (PC-88A)/n-dodecane, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **284**, 597-603 (2010).
- [101]. X. Li, C. Wei, J. Wu, M. Li, Z. Deng, C. Li, H. Xu, Co-extraction and selective stripping of vanadium(IV) and molybdenum(VI) from sulphuric acid solution using 2-ethylhexylphosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester, *Separation and Purification Technology*, **86**, 64-69 (2012).
- [102]. B.B. Kar, P. Datta, V.N. Mishra, Spent catalyst: secondary source for molybdenum recovery, *Hydrometallurgy*, **72**, 87-92 (2004).
- [103]. F. Maratray, Molybdène et alliages, *Technique de l'ingénieur*, M2374 (1992).

- [104]. P. Behera, Ms. S. Mishra, Ms. I. Mohanty, V. Chakravortty, Organophosphinic, phosphonic acids and their binary mixtures as extractants for molybdenum(VI) and uranium(VI) from aqueous HCl media, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **178**, 179-192 (1994).
- [105]. W.J. Maeck, M.E. Kussy. J. E. Rein, Solvent extraction method for the radiochemical determination of Zinc, *Anal. Chem.*, **33**, 235-236 (1961).
- [106]. K. Saberyan, M. Ghannadi Maragheh, P. Ashtari, S. Keshavarz Alamdari, Liquid-liquid extraction of molybdenum(VI) from acidic media with Cyanex-301, *Minerals Engineering*, **16**, 391-393 (2003).
- [107]. I.L. Jenkins, Solvent extraction chemistry in the atomic energy industry, **4**, 1-20 (1979).

Chapitre II

Partie expérimentale

II.1. Introduction

Cette partie est consacrée à la description de l'ensemble des expériences effectuées.

Dans un premier temps, il s'agit de synthétiser par chauffage classique deux extractants de types acides hydroxyalkylènediphosphoniques, tels l'acide 1-hydroxyhénadécylène-1,1-diphosphonique (HHPHA) et l'acide 1-hydroxydodécylène-1,1-diphosphonique (HPDPA), puis par chauffage classique et sous irradiation micro-ondes deux extractants de type acides alkylaminodiméthylènediphosphoniques, tels l'acide hénadécylaminodiméthylènediphosphonique (HADMP) et l'acide dodécylaminodiméthylènediphosphonique (DADMP).

Dans une deuxième étape, ces produits ont fait l'objet d'une caractérisation par différentes techniques d'analyse à savoir, le dosage pH-métrique, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), la spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (RMN du ^1H , RMN du ^{13}C , RMN du ^{31}P) et enfin l'analyse élémentaire.

La troisième étape consiste à tester ces derniers dans l'extraction liquide-liquide des métaux, en particulier l'uranium(VI) et le molybdène(VI). L'influence du temps de contact, de la concentration initiale du métal, de la concentration d'acide nitrique, du rapport des volumes ($V_{\text{aq}}/V_{\text{org}}$), de la concentration de l'acide diphosphonique et de la température, a été considérée. Les analyses des complexes obtenus, seront également exposées.

II.2. Synthèse des acides diphosphoniques

II.2.1. Synthèse des acides HHPHA et HPDPA

La synthèse acides HHPHA et HPDPA se fait par une méthode directe qui implique la réaction de condensation d'un acide carboxylique (acide palmitique et acide laurique) avec le trichlorure de phosphore, suivie d'une réaction d'hydrolyse [1-3]. Ces acides diphosphoniques ont été préparé par chauffage classique (bain d'huile) selon des procédures décrites précédemment [1, 4-7].

II.2.1.1. Synthèse de l'acide HHPHA par chauffage classique

II.2.1.1.1. Réactifs de synthèse

Les réactifs utilisés pour la préparation du HHPHA sont: l'acide palmitique (Panreac à 98%), le trichlorure de phosphore (BDH à 98,5 %) et l'éthanol absolu (Ficher à 96%).

II.2.1.1.2. Montage

La synthèse du HPHPA est effectuée dans un ballon tricol de 250 mL doté d'un réfrigérant, d'un thermomètre et d'une ampoule à brome.

II.2.1.1.3. Procédure de synthèse

Pour synthétiser 30 g de l'acide HPHPA, mettre 60,18 g (0,23 mole) d'acide palmitique 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 13,35 mL (0,15 moles) de trichlorure de phosphore en gardant la même température et toujours sous agitation. Après l'addition du trichlorure de phosphore, 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).

II.2.1.1.4. Purification

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

II.2.1.2. Synthèse de l'acide HPDPA par chauffage classique

II.2.1.2.1. Réactifs de synthèse

Les réactifs utilisés pour la préparation du HPDPA sont: l'acide laurique (BDH), le trichlorure de phosphore et l'éthanol absolu.

II.2.1.2.2. Montage

Le même montage que celui utilisé dans la synthèse de l'acide HPHPA est employé.

II.2.1.2.3. Procédure de synthèse

La procédure de synthèse est la même que celle utilisée dans la synthèse de l'acide HPHPA.

II.2.1.2.4. Purification

La même procédure de purification que celle utilisée dans la synthèse de l'acide HPHPA a été suivie.

II.2.2. Synthèse des acides HADMP et DADMP

La synthèse des acides HADMP et DADMP est effectuée selon la méthode décrite par Moedritzer et Irani [8]. Cette synthèse est basée sur la réaction d'une amine primaire (hétéradécylamine et dodécylamine) avec le formaldéhyde et l'acide phosphoreux. Ces acides ont été préparés par chauffage classique et sous irradiation micro-ondes selon les procédures décrites précédemment [1, 8, 9, 10-14].

II.2.2.1. Synthèse de l'acide HADMP par chauffage classique

II.2.2.1.1. Réactifs de synthèse

Les réactifs utilisés pour la préparation du HADMP sont: l'hétéradécylamine (Alfa à 90%), l'acide phosphoreux (Aldrich à 99%), le formaldéhyde (Panreac à 37,5%) et l'acide chlorhydrique (World Lab à 36 %).

II.2.2.1.2. Montage

Le même montage que celui utilisé dans les synthèses par chauffage thermique classique est employé.

II.2.2.1.3. Procédure de synthèse

Pour la préparation de 29,63 g d'acide HADMP, chauffer sous agitation, dans un ballon tricol, jusqu'à la fusion, 18,55 g (0,069 mole) de l'hétéradécylamine à une température de 50-65°C. Ajouter lentement pendant une heure, et sous agitation, un mélange d'acide phosphoreux 11,59 g (0,14 mole), 14 mL d'eau et 14 mL d'acide chlorhydrique concentré. 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 22,4 mL de formaldéhyde (0,28 mole) et maintenir à reflux (110-125°C) et sous agitation pendant une heure. Laisser le mélange obtenu sous agitation à la température ambiante pendant une 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.

II.2.2.1.4. Purification

La phase solide est lavée à l'eau et à l'acétone sous agitation, elle est ensuite séchée dans une étuve, puis mise dans un dessiccateur.

II.2.2.2. Synthèse de l'acide HADMP sous irradiations micro-ondes

II.2.2.2.1. Réactifs de synthèse

Les mêmes réactifs que ceux utilisés dans la synthèse par chauffage thermique classique ont été mis en œuvre.

II.2.2.2.2. Montage

La synthèse du HADMP a été effectuée dans un four micro-ondes, d'une cavité monomode de type Synthewave 402 et de marque Prolabo, fonctionnant à la fréquence de 2450MHz et à une puissance maximale de 300W.

II.2.2.2.3. Procédure de synthèse

3,34 g d'acide phosphoreux (40 mmol), 3 mL d'eau et 3 mL d'acide chlorhydrique concentré sont ajoutés à 4,29 g (20 mmol) de 1-héxadecylamine placé dans un tube en quartz. L'ensemble est irradié pendant 2 minutes à 240W. 3,17 mL de formaldéhyde est ajouté rapidement au mélange initial et le tout est irradié pendant 28 minutes à 240W. Le produit précipite directement dans le tube. Il est alors filtré et rincé à l'acétone et à l'eau.

II.2.2.3. Synthèse de l'acide DADMP par chauffage classique

II.2.2.3.1. Réactifs de synthèse

Les réactifs utilisés pour la préparation du DADMP sont: la dodécylamine (Merck à 95%), l'acide phosphoreux, le formaldéhyde et l'acide chlorhydrique.

II.2.2.3.2. Montage

Le même montage que celui utilisé dans les synthèses par chauffage thermique classique précédentes est employé.

II.2.2.3.3. Procédure de synthèse

La synthèse de 25,74 g d'acide DADMP, consiste à ajouter goutte à goutte, à l'aide d'une ampoule à brome, un mélange de 11,59 g (0,14 mole) d'acide phosphoreux, de 14 mL d'eau et de 14 mL d'HCl, à 7,20 mL (0,069 mole) du dodécylamine 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, 22,4 mL (0,28 mole) de formaldéhyde. Laisser le mélange obtenu sous agitation à la température ambiante pendant une 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.

II.2.2.3.4. Purification

La phase solide est lavée à l'eau et à l'acétone sous agitation, elle est ensuite séchée dans une étuve, puis mise dans un dessiccateur.

II.2.2.4. Synthèse de l'acide DADMP sous irradiations micro-ondes

II.2.2.4.1. Réactifs de synthèse

Les mêmes réactifs sont les mêmes que ceux utilisés dans la synthèse par chauffage thermique classique.

II.2.2.4.2. Montage

Le même appareil micro-ondes que celui utilisé dans la synthèse de l'acide HADMP est employé.

II.2.2.4.3. Procédure de synthèse

3,34 g d'acide phosphoreux (40 mmol), 3 mL d'eau et 3 mL d'acide chlorhydrique concentré sont ajoutés à 0,85 mL (20 mmol) de dodécylamine placée dans un tube en quartz. L'ensemble est irradié pendant 2 minutes à 240W. 3,17 mL de formaldéhyde est ajouté rapidement au mélange initial et le tout est irradié pendant 28 minutes à 240W. Le produit précipite directement dans le tube. Il est alors filtré et rincé à l'acétone et à l'eau.

II.3. Caractérisation et identification des acides diphosphoniques synthétisés

II.3.1. Dosage pH-métrique

La pH-métrie est une méthode d'analyse simple et économique, très utilisée pour le dosage des acides organophosphorés [1, 6]. Elle permet un dosage rapide et assez précis (moins de 2% d'erreur).

Dans un mélange eau-acétone (3:17) une masse connue de chaque échantillon a été dosée par une solution NaOH ($2 \times 10^{-3} \text{M}$) et suivie par pH-métrie avec électrode combinée, la solution de référence étant une solution saturée en KCl à laquelle on a ajouté un faible volume d'acétone [1, 6]. Le pH-mètre est de modèle Consort C 831.

II.3.2. Analyses spectroscopiques

II.3.2.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

L'analyse par FTIR a été réalisée à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier de marque Perkin-Elmer, modèle 16 PC FT-IR. Des pastilles d'échantillons mélangés à du KBr, ont été préparées. Le domaine de longueur d'onde couvert est de 4000 cm^{-1} à 500 cm^{-1} .

II.3.2.2. Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire

L'analyse par spectroscopie RMN des acides diphosphoniques synthétisés a été effectuée à l'aide d'un spectromètre Jeol JNM-ECP 400 MHz FT-NMR. Les techniques de RMN du ^1H , du ^{13}C et du ^{31}P ont été utilisées. Les échantillons ont été préparés dans le chloroforme deutéré (CDCl_3) avec comme le référence interne le tétraméthylsilane (TMS). Les déplacements chimiques sont donnés en ppm et les constantes de couplage J en Hz.

II.3.3. Analyse élémentaire

Les analyses élémentaires ont été réalisées à l'aide d'un appareil Thermoquest NA2500. Les résultats sont exprimés en pourcentage.

II.3.4. Points de fusion

Les points de fusion des extractants synthétisés ont été mesurés en tubes capillaires au moyen d'un appareil de type electrothermal digital melting point apparatus.

II.4. Application des acides diphosphoniques synthétisés dans l'extraction liquide-liquide de l'uranium(VI) et du molybdène(VI)

L'objectif de cette étape est d'étudier la faisabilité de l'extraction liquide-liquide de l'uranium(VI) et du molybdène(VI) par les acides diphosphoniques synthétisés. L'extraction de l'uranium(VI) et du molybdène(VI) a été étudiée en fonction des paramètres suivants : le temps de contact, la concentration initiale du métal, la concentration de l'acide nitrique, le rapport des volumes (V_{aq} / V_{org}), la concentration de l'acide diphosphonique et la température. Les complexes obtenus sont analysés par FTIR.

II.4.1. Extraction de l'uranium(VI) par les acides diphosphoniques

II.4.1.1. Produits utilisés

Les produits utilisés dans l'opération d'extraction sont : acides diphosphoniques synthétisés, le nitrate d'uranyle hexahydraté (Merck à 99%), l'acide nitrique (Panreac à 65%), le chloroforme (Sigma-Aldrich à 99%) et le 2-Octanol (Prolabo).

II.4.1.2. Appareillage

- **Equipement d'agitation**

Pour homogénéiser le milieu réactionnel et aussi l'échantillon lors de la mesure, on a utilisé une secoueuse de marque KS 500 JANKE KUNKEL IKA – WERK, qui permet d'atteindre une vitesse d'agitation de 300 tours/min.

- **Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)**

Le même équipement que celui utilisé pour la caractérisation et l'identification des acides diphosphoniques synthétisés a été mis en œuvre.

II.4.1.3. Procédure d'extraction

La phase aqueuse est préparée à partir de nitrate d'uranyle hexahydraté à diverses concentrations (0,084 - 2,520 M), et l'acide nitrique variant entre 0,001 et 3M.

La phase organique est préparée en solubilisant l'acide diphosphonique dans 90% de chloroforme et 10% de 2-octanol à 60°C à diverses concentrations (0,3 - 3,5M).

Les expériences d'extraction sont réalisées à la température ambiante ($20 \pm 2^\circ$), en mettant en contact sous agitation pendant un temps t (1-30 min), un volume de la phase

organique, avec un volume de la phase aqueuse (le rapport des volumes V_{aq} / V_{org} est varié entre 0,25 et 4), dans des ampoules à décanter. Les ampoules à décanter sont agitées à l'aide d'une secoueuse à une vitesse de 300 tours/min. Après un temps de décantation de 15 minutes, on sépare les deux phases.

Afin d'étudier l'effet de la température, des essais d'extraction de l'uranium à différentes températures (20-60°C) ont été effectués en batch dans des béchers à agitation mécanique contenant les deux phases. Les béchers sont ensuite introduits dans des bains thermostats aux températures étudiées. Le contenu est mélangé à une vitesse d'agitation de 300 tours/min. Après l'extraction, les mélanges sont versés dans des ampoules à décanter, après un temps de décantation de 15 minutes, on sépare les deux phases.

Les phases aqueuses, avant et après l'extraction, sont analysées par volumétrie, décrite en annexe. Le complexe obtenu est analysé par FTIR.

Le calcul du rendement d'extraction de l'uranium est illustré dans le chapitre III.

II.4.2. Extraction du molybdène(VI) par les acides diphosphoniques

II.4.2.1. Produits utilisés

Les produits utilisés dans l'opération d'extraction sont : acides diphosphoniques synthétisés, le nitrate molybdique tétrahydraté (BDH à 99%), l'acide nitrique (Panreac à 65%), le chloroforme (Sigma-Aldrich à 99%) et le 2-Octanol (Prolabo).

II.4.2.2. Appareillage

- **Equipement d'agitation**

Le même équipement que pour l'extraction de l'uranium a été utilisé.

- **Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)**

Le même équipement que celui utilisé pour la caractérisation des extractants synthétisés a été mis en œuvre.

- **Spectrophotométrie UV-Visible**

Le dosage des ions du molybdène(VI), existant dans les phases aqueuses avant et après l'extraction, a été effectué à l'aide d'un appareil spectrophotométrie UV-Visible de marque GBC Cintra 40.

II.4.2.3. Procédure d'extraction

La phase aqueuse est préparée à partir de nitrate molybdique tétrahydraté à diverses concentrations (10^{-4} - 5×10^{-4} M), et l'acide nitrique variant entre 0,001 et 3M.

La phase organique est préparée en solubilisant l'acide diphosphonique dans 90% de chloroforme et 10% de 2-octanol à 60°C à diverses concentrations (0,3 - 3,5M).

Les expériences d'extraction sont réalisées de la même manière que celles utilisées dans l'extraction de l'uranium(VI).

Les phases aqueuses, avant et après l'extraction, sont analysées par spectrophotométrie UV-Visible, décrite en annexe. Le complexe obtenu est analysé quant à lui par FTIR.

Le calcul du rendement d'extraction du molybdène est représenté dans le chapitre III.

II.5. Conclusion

Dans ce chapitre, a été présentée dans une première étape la synthèse par chauffage classique des acides 1-hydroxyhexasadécylène-1,1-diphosphonique (HPHPA) et l'acide 1-hydroxydodécylène-1,1-diphosphonique (HPDPA), puis la synthèse par chauffage classique et sous irradiation aux micro-ondes des acides hexasadécylaminodiméthylènediphosphonique (HADMP) et dodécylaminodiméthylènediphosphonique (DADMP).

La synthèse par chauffage classique des acides HPHPA et HPDPA se fait par la réaction de condensation de l'acide carboxylique (acide palmitique et acide laurique) avec le trichlorure de phosphore, suivie d'une réaction d'hydrolyse. La réaction se déroule à 110-120°C.

La synthèse des acides HADMP et DADMP par chauffage classique et sous micro-ondes est réalisée selon la méthode décrite par Moedritzer et Irani. Cette synthèse est basée sur la réaction d'une amine primaire (hexasadécylamine et dodécylamine) avec le formaldéhyde et l'acide phosphoreux. La synthèse est effectuée à 110-120°C dans le cas du chauffage classique, et sous une puissance de 240W dans le cas du chauffage sous micro-ondes.

Dans une deuxième étape, les produits de synthèse ont fait l'objet d'une caractérisation par différentes techniques d'analyse à savoir, le dosage pH-métrique, la spectrophotométrie infrarouge à transformée de Fourier, la spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (RMN du ^1H , RMN du ^{13}C , RMN du ^{31}P) et enfin l'analyse élémentaire.

Dans une dernière étape, les acides diphosphoniques caractérisés ont été testés dans l'extraction liquide-liquide des métaux, en particulier l'uranium(VI) et le molybdène(VI).

L'étude de l'influence du temps de contact, de la concentration initiale du métal, de la concentration d'acide nitrique, du rapport des volumes (V_{aq} / V_{org}), de la concentration de l'acide diphosphonique et de la température, a été effectuée.

II.6. Références bibliographiques

- [1]. M.A. Didi, A. Elias, L. Meddour, M. Attou, A. Azzouz, Science et technologie des agents extractants organophosphorés, Office des Publication Universités, Alger (2004).
- [2]. M.I. Kabachnik, T.Y. Medved, N.M. Dyaltova, M. V. Rudomino, Organophosphorus complexones, Russian Chem. Rev., **43**, 1554-1574 (1974).
- [3]. M. Lecouvey, Y. Leroux, Synthesis of 1-hydroxy-1,1-bisphosphonates, Heteroatom Chemistry, **11**, 556-561 (2000).
- [4]. M.A. Didi, A. Elias, D. Villemin, Effet of chain length of alkaine-1-hydroxy-1,1-methyldiphosphonic acids on the iron (III) liquid-liquid extraction, Solvent Extr. Ion Exch., **20**, 407-415 (2002).
- [5]. Didi, M., Kaid, M., Villemin, D., Dodecylhydroxydiphosphonic acid for solvent extraction. Solvent Extr. Ion Exch., **26**, 113-127 (2008).
- [6]. A. Elias, Synthèse d'agents extractants organophosphores sous irradiations micro-ondes, Séparation d'agents extractants amines (octylamines), Caractérisation et application d'acides diphosphoniques a l'extraction liquide-liquide, Thèse de doctorat, université ABB de Tlemcen, (2003).
- [7]. T. Largman, S. Sifniades, Extraction of uranium from Phosphoric acid using supported extractants, U.S. Patent 4,402,917,1983; Chem. Abstr., 99, 179568k (1983).
- [8]. K. Moedritzer, R.R. Irani, The direct synthesis of α -aminomethylphosphonic acids. Mannich-Type reactions with orthophosphorous acid, J. Org. Chem., **31**, 1603-1607 (1966).
- [9]. F. Simeon, De la molécule organique phosphonylée aux matériaux mixtes organiques-inorganiques. Préparation de dérivés phosphonylés: - Par utilisation de catalyseurs organométalliques - Par activation micro-ondes, Thèse de Doctorat, Université de Caen, France. (1998).
- [10]. M. Kaid, Synthèse d'acides phosphoniques et préparation de catalyseurs. Applications à la catalyse et à l'extraction du Zn(II), Cu(II) et La(III), Thèse de doctorat, Université ABB de Tlemcen (2009).

[11]. M.A. Didi, B. Makhoukhi, D. Villemin, Synthèse d'extractants acides hétéradécyl- et décyaminobiméthylénédi-phosphoniques. Application à l'extraction liquide-liquide de Ni(II), *Sciences & Technologie A*, **25**, 09-14 (2007).

[12]. D. Villemin, B. Moreau, M. Kaid, M. A. Didi, P.A. Jaffrès, Synthesis in water under focussed microwave irradiation: a rapid and convenient synthesis of polyaminopolyméthylénéphosphonic acids. Proceedings of ECSOC-12, The Twelfth International Electronic Conference on Synthetic Organic Chemistry, J.A. Seijas, M. Pilar Vázquez (Eds.), Universidad de Santiago de Compostela, Facultad de Ciencias-Campus de Lugo, Spain, E0002 (2008).

[13]. A. Turner, P.-A. Jaffrès, E.J. MacLean, D. Villemin, V. McKee, G.B. Hix, Hydrothermal synthesis and crystal structure of two Co phosphonates containing trifunctional phosphonate anions: $\text{Co}_3(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{NH}_2\text{CH}_2\text{PO}_3)_2$ and $\text{Co}_3(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{-NC}_4\text{H}_7\text{-CO}_2)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, *Dalton Trans.*, **7**, 1314-1319 (2003).

[14]. K. Yoshikawa, Heterocyclic iminobisméthylénébisphosphonic acid derivatives, US Patent .5,444,945, (1995).

Chapitre III

Résultats et interprétations

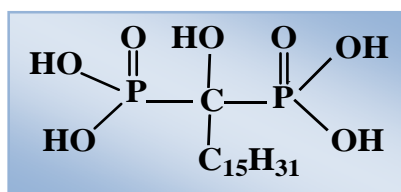
III.1. Introduction

Dans cette partie du travail, nous allons présenter les résultats de la synthèse et de la caractérisation des acides diphosphoniques, puis l'application de ces derniers dans l'extraction liquide-liquide de l'uranium(VI) et du molybdène(VI).

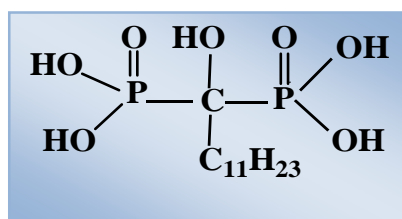
III.2. Synthèse des acides diphosphoniques

III.2.1. Présentation des acides diphosphoniques synthétisés

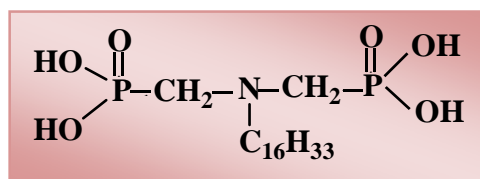
Les acides diphosphoniques objets du présent travail, peuvent être représentés, selon leur structure chimique respective, de la manière suivante :



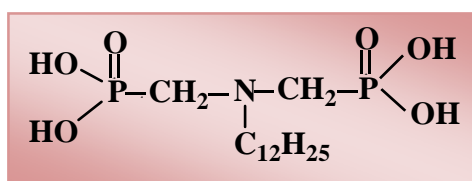
Acide 1-hydroxyhéxadécylène-1,1-diphosphonique (HPHPA)



Acide 1-hydroxydodécylène-1,1-diphosphonique (HPDPA)



Acide héxadécylaminodiméthylènediphosphonique (HADMP)

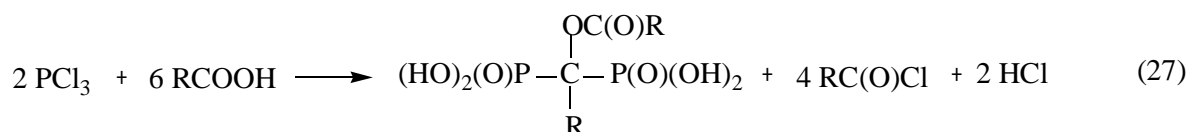


Acide dodécylaminodiméthylènediphosphonique (DADMP)

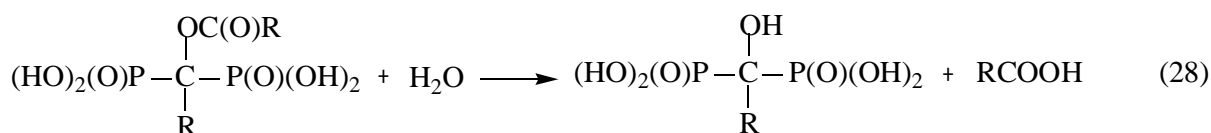
III.2.2. Synthèse des acides HPHPA et HPDPA

Les acides 1-hydroxyhexadécylène-1,1-diphosphonique (HPHPA) et 1-hydroxydodécylène-1,1-diphosphonique (HPDPA) obtenus dans les conditions de synthèse classique (chauffage classique) se préparent suivant une réaction de condensation. Celle-ci se déroule selon les deux étapes réactionnelles 27 et 28 (schéma III.1) [1, 2] :

- **Première étape :** la réaction de l'acide carboxylique avec le trichlorure de phosphore



- **Deuxième étape :** l'hydrolyse du produit intermédiaire pour former l'acide hydroxyalkylènediphosphonique



avec $\text{R} = \text{C}_{11}\text{H}_{23}, \text{C}_{15}\text{H}_{31}$

Schéma III.1: Réaction de synthèse des acides HPHPA et HPDPA

Les différents résultats obtenus pour la synthèse des acides HPHPA et HPDPA sont reportés dans le tableau suivant (tableau III.1).

Tableau III.1 : Résultats obtenus pour la synthèse des acides HPHPA et HPDPA par chauffage classique [1-3]

Produit	Formule brute	Masse Molaire (g/mole)	Chauffage classique		Aspect	T _f (°C)
			R(%)	t(h)		
HPHPA	C ₁₆ H ₃₆ O ₇ P ₂	402	71,3	5-6	Solide jaunâtre	62-65
HPDPA	C ₁₂ H ₂₈ O ₇ P ₂	346	60	5-6	Solide jaunâtre	42-45

R(%) : le rendement de la synthèse en (%), t (h) : le temps de synthèse en heure.

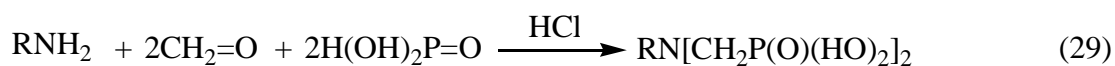
Les résultats obtenus montrent que les rendements sont importants dans le cas des acides HPHPA et HPDPA qui sont dotés d'une chaîne hydrocarbonée (C₁₆ et C₁₂) relativement longue qui les rend peu solubles dans l'eau [1-3]. La synthèse des acides HPHPA et HPDPA présente des avantages, tels la simplicité de la procédure et la disponibilité des réactifs. La durée de la synthèse par chauffage classique est jugée cependant assez longue (5-6 heures).



Figure III.1: Aspect des acides HPHPA et HPDPA synthétisés

III.2.3. Synthèse des acides HADMP et DADMP

Au cours de ce travail nous avons pu préparer les acides hexasécyaminodiméthylène-diphosphonique (HADMP) et dodécylaminodiméthylène-diphosphonique (DADMP) dans deux conditions par la réaction de Modritz et Irani (schéma III.2). La première avec un chauffage classique et la deuxième en utilisant les irradiations micro-ondes [4-6, 8].



avec $\text{R} = \text{C}_{12}\text{H}_{25}$, $\text{C}_{16}\text{H}_{33}$

Schéma III.2: Réaction de synthèse des acides alkylaminodiméthylène-diphosphoniques.

La réaction (29) présente plusieurs avantages, tels la simplicité de la procédure, la disponibilité des réactifs et l'absence des risques d'explosion. Les différents résultats obtenus pour la synthèse des acides HADMP et DADMP sont reportés dans le tableau suivant :

Tableau III.2: Résultats obtenus pour la synthèse des acides HADMP et DADMP par chauffage classique et sous irradiations micro-ondes [4-6, 8]

Produit	Formule brute	Masse Molaire (g/mole)	Chauffage classique		Irradiations micro-ondes		Aspect	T _f (°C)
			R(%)	t(h)	R(%)	t(min)		
HADMP	C ₁₆ H ₄₁ NO ₆ P ₂	429	74,25	4	92	30	Poudre blanche	280-284
DADMP	C ₁₂ H ₃₃ NO ₆ P ₂	373	70,20	4	90	30	Poudre blanche	240-243

R(%) : le rendement de la synthèse en (%), t (h, min) : le temps de synthèse en heure et en minute.

Les résultats obtenus montrent que les rendements sont meilleurs dans le cas des acides HADMP et DADMP qui sont dotés d'une chaîne hydrocarbonée saturée (C₁₆ et C₁₂) relativement longue qui les rend peu solubles dans l'eau [2, 4-6]. Les produits de synthèse sous irradiation micro-ondes sont identiques à ceux obtenus par chauffage classique. L'activation par micro-ondes permet la préparation des acides HADMP et DADMP avec des rendements plus élevés (90,00 et 92,00%) que ceux obtenus dans les conditions classiques de chauffage (70,20 et 74,25%). La durée de la synthèse est de 30 minutes sous irradiation micro-ondes alors qu'elle est de 4 heures dans les conditions classiques de chauffage c'est-à-dire que le temps de réaction est diminué dans rapport de 8. D'autre part, la synthèse sous irradiation micro-ondes diminue le risque de décomposition des produits formés par séjour prolongé à haute température (110-125°C). Cependant, il est indispensable d'appliquer une puissance relativement importante (240 W dans notre cas) pour atteindre des températures de chauffage adéquates (110-125°C), proches de celles appliquées dans les synthèses par chauffage classique.

L'eau formée absorbe fortement les micro-ondes et est évaporée quasi instantanément, déplaçant la réaction vers la droite. L'efficacité de la méthode est aussi liée aux réactifs utilisés. Les aldéhydes sont des molécules polaires qui s'échauffent en général très rapidement sous un champ micro-ondes [8].

Ces différences entre les deux modes de chauffage sont dues à la nature de leur mode de transfert de chaleur. Il est intéressant de les rappeler ici. Dans les laboratoires et l'industrie, le chauffage par conduction ou convection (appelé chauffage classique ou conventionnel) est souvent utilisé pour la mise en œuvre de réactions. Le transfert de chaleur au milieu chauffé est parfois limité par l'aptitude au transfert thermique des parois du récipient. Pour le chauffage par micro-ondes, son principe est basé sur l'absorption directe de l'énergie par le réactif qui s'échauffe directement; les transferts de chaleur sont alors inversés par rapport au chauffage par conduction ou par convection. Au contraire, les micro-ondes permettent un chauffage dans la masse. On parle alors de chauffage volumique. Il n'est pas nécessaire de surchauffer les parois du réacteur pour maintenir la température désirée. Ainsi, les micro-ondes se montrent comme un moyen de chauffage volumique à "cœur" du mélange réactionnel, et permettent un chauffage plus "doux" qui évite la dégradation des produits désirés surtout à hautes températures [1, 5, 8].

La différence fondamentale de ce mode de chauffage avec le chauffage classique permet de dégager quelques intérêts incontestables :

Réponse rapide :

- chauffage instantané
- montée en température rapide
- régulation aisée et peu d'inertie du système

Chauffage au cœur :

- pas de problème de transfert thermique en paroi
- pas de détérioration en paroi par surchauffe locale



Figure III.2: Aspect des acides HADMP et DADMP synthétisés

III.3. Caractérisation et identification des acides diphosphoniques synthétisés

III.3.1. Analyse de l'acide HPHPA

III.3.1.1. Dosage pH-métrique

Les résultats de dosage par pH-métrie de l'acide HPHPA, est représenté dans la figure III.3.

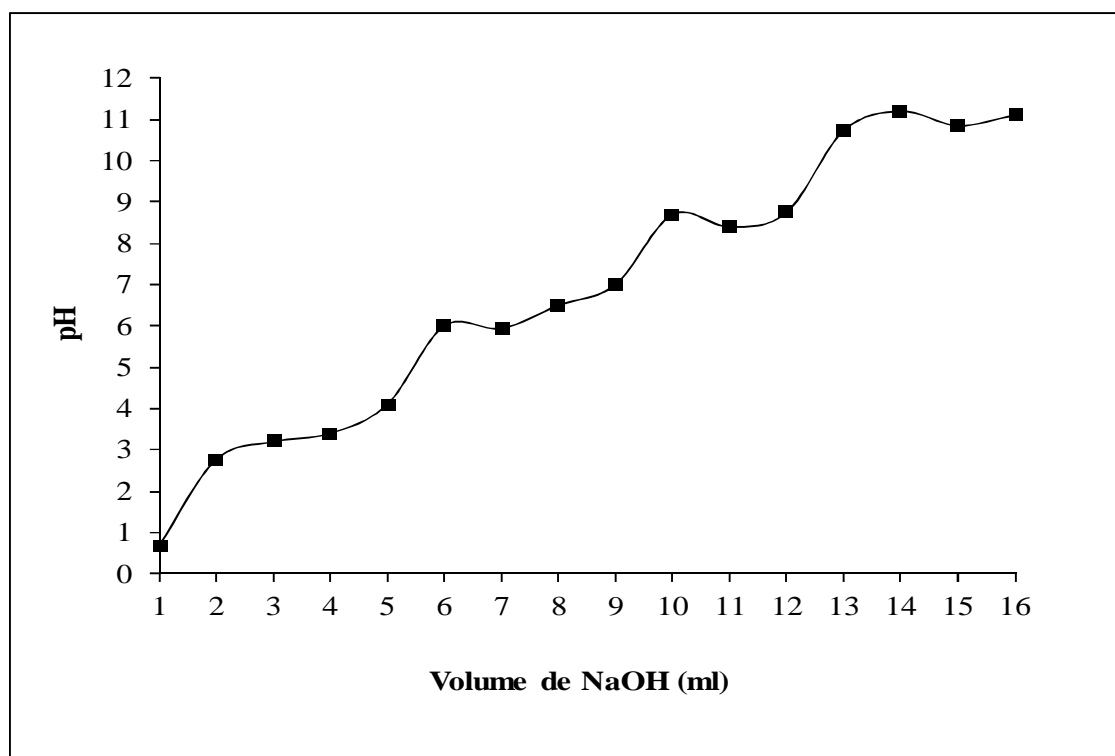


Figure III.3: Dosage de pH-métrie de l'acide HPHPA

Le dosage pH-métrique de l'échantillon de l'acide HPHPA, montre que deux protons de cet acide sont fortement dissociés, alors que le troisième proton est faiblement dissocié, le quatrième proton étant extrêmement faible.

La figure III.3, représentant le dosage pH-métrique de l'acide HPHPA, permet d'observer quatre 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} de cet acide [1-3].

III.3.1.2. Analyse par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

Le spectre FTIR (fig.III.4) montre les bandes de vibration les plus caractéristiques de l'acide HPHPA. Elles correspondent aux allongements des liaisons suivantes CO-H (3450-3000

cm^{-1}), PO-H (2700-2600 et 2350-2190 cm^{-1}) et P=O (1204 cm^{-1}), comme l'illustre le tableau suivant [1-3]:

Tableau III.3: Bandes d'absorption infrarouge caractéristiques de l'acide HPPHA synthétisé

Nombre d'onde (cm^{-1})	Modes de vibration et type de liaison
3450 - 3200	Allongement CO-H
2925	Allongement asymétrique de C-H des groupements CH_3 et CH_2
2854	Allongement symétrique de C-H des groupes CH_3 et CH_2
2700 - 2600 & 2350 - 2190	Allongement symétrique PO-H
1650	Vibration de H_2O
1465 - 1413	Vibration de déformation asymétrique de CH_2
1410	Vibration de déformation asymétrique de CO-H
1204	Allongement P=O
1095	Allongement asymétrique P-OH
1010	Allongement C-OH
937	Allongement symétrique P-OH
780 - 725	Allongement P-C-P

L'apparition de la vibration à 1703 cm^{-1} , est due à l'interaction intermoléculaire caractérisant l'équilibre $\text{C-OH}\cdots\cdots\text{O=P} \leftrightarrow \text{C=O}\cdots\cdots\text{POH}$.

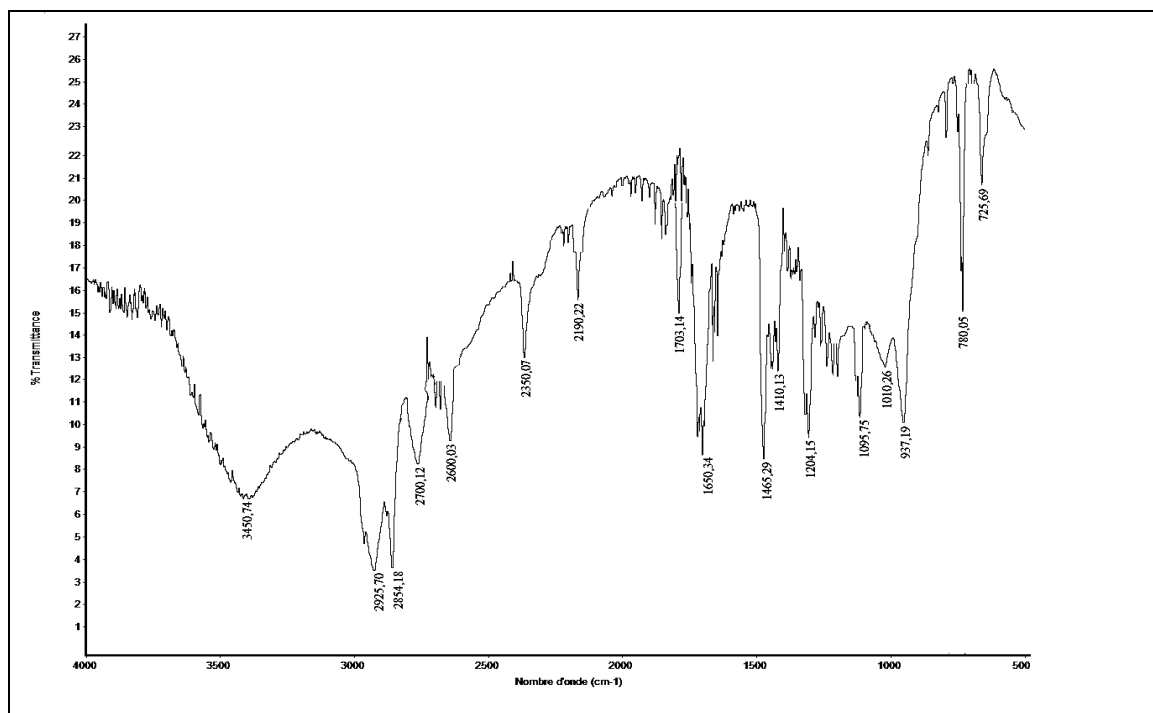


Figure III.4: Spectre FTIR de l'acide HPPHA

III.3.1.3. Analyse par spectrométrie de résonance magnétique nucléaire

III.3.1.3.1. Analyse par spectrométrie de résonance magnétique nucléaire du proton (RMN-¹H)

Le spectre RMN-¹H (fig.III.5) confirme l'identité de l'acide HPPHA par les raies caractéristiques observées aux environs de 7,4-8,0 et 10,25 ppm correspondant, respectivement aux protons de P(OH) et C-OH. Les déplacements caractéristiques en RMN-¹H des signaux de l'acide HPPHA sont récapitulés dans le tableau suivant [1-3]:

Tableau III.4: Les déplacements chimiques caractéristiques de RMN-¹H de l'acide HPPHA

Nature du groupement	δ (ppm)
CH ₃	0,88 (t)
(CH ₂) ₁₃ (chaîne linéaire)	1,28 (m)
(CH ₂) en β	1,63 (q)
(CH ₂) en α	2,37 (t)
P(O)(OH) ₂	7,4 ; 7,8 ; 8,4 (d)
COH	10,25 (s, large)

δ : déplacement chimique par rapport au TMS, s : singulet, d : doublet, t : triplet, q : quadruplet.

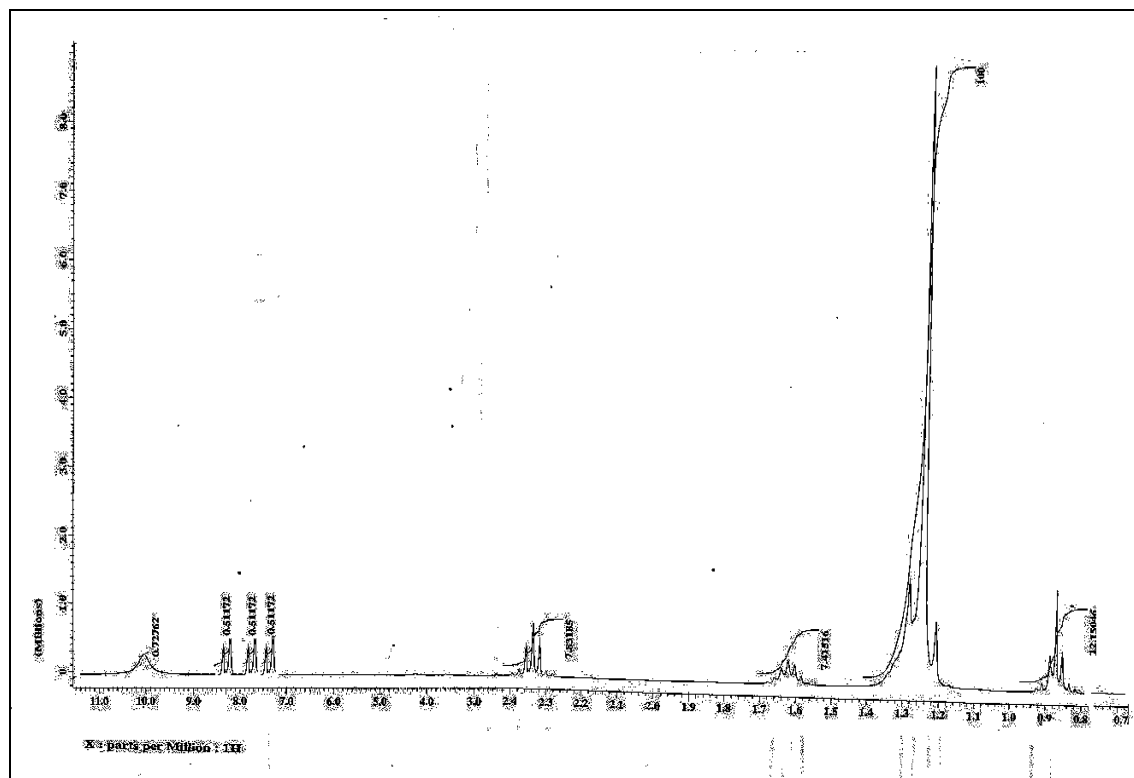


Figure III.5: Spectre RMN-¹H de l'acide HPHA

III.3.1.3.2. Analyse par spectrométrie de résonance magnétique nucléaire du carbone 13 (RMN-¹³C)

Le spectre RMN-¹³C (fig.III.6) de l'acide HPHA confirme la présence des raies caractéristiques des carbones CH₂-COH et C-OH, observées respectivement aux environs de 128 et 130 ppm, comme le présente dans le tableau suivant :

Tableau III.5: Les déplacements chimiques caractéristiques de RMN-¹³C du HPHA

Nature du groupement	δ (ppm)
CH ₃	14,10 (s)
(CH ₂) ₁₄ (chaîne linéaire)	22 - 34 (s)
CH ₂ -COH	128,43 (s)
C-OH	130,10 (s)

δ: déplacement chimique par rapport au TMS, s : singulet.

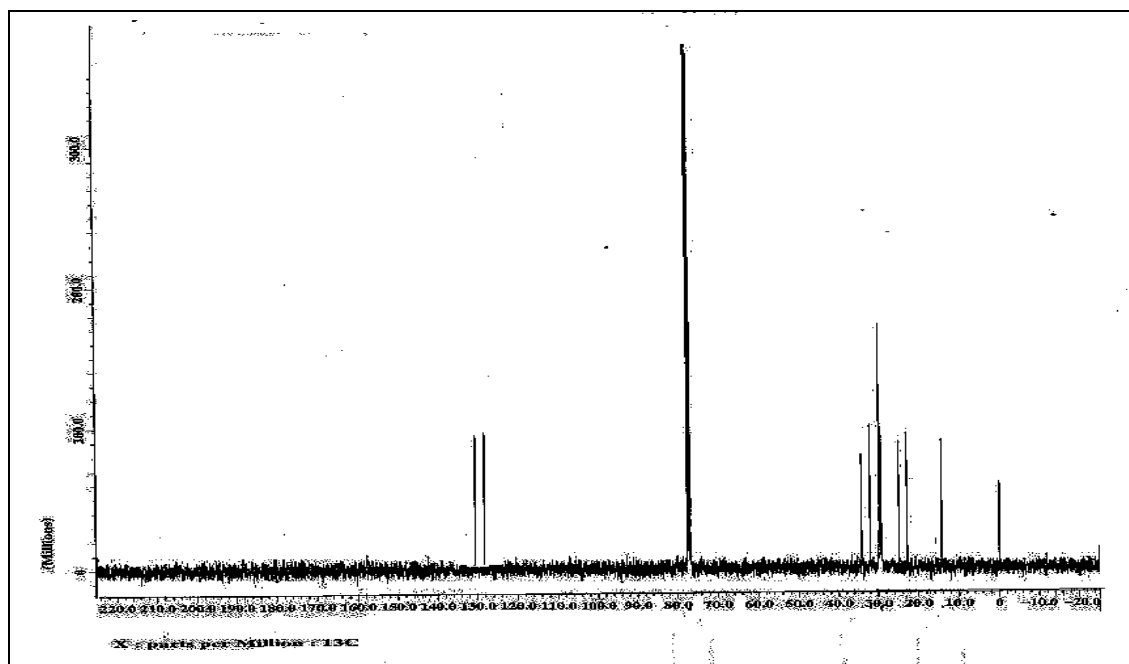


Figure III.6: Spectre RMN-¹³C de l'acide HPHA

III.3.1.3.3. Analyse par spectrométrie de résonance magnétique nucléaire du phosphore 31 (RMN-³¹P)

Le spectre RMN-³¹P (fig.III.7) de l'acide HPHA confirme la présence d'une seule raie à 18 ppm, correspondant, respectivement aux deux atomes phosphores [1-3].

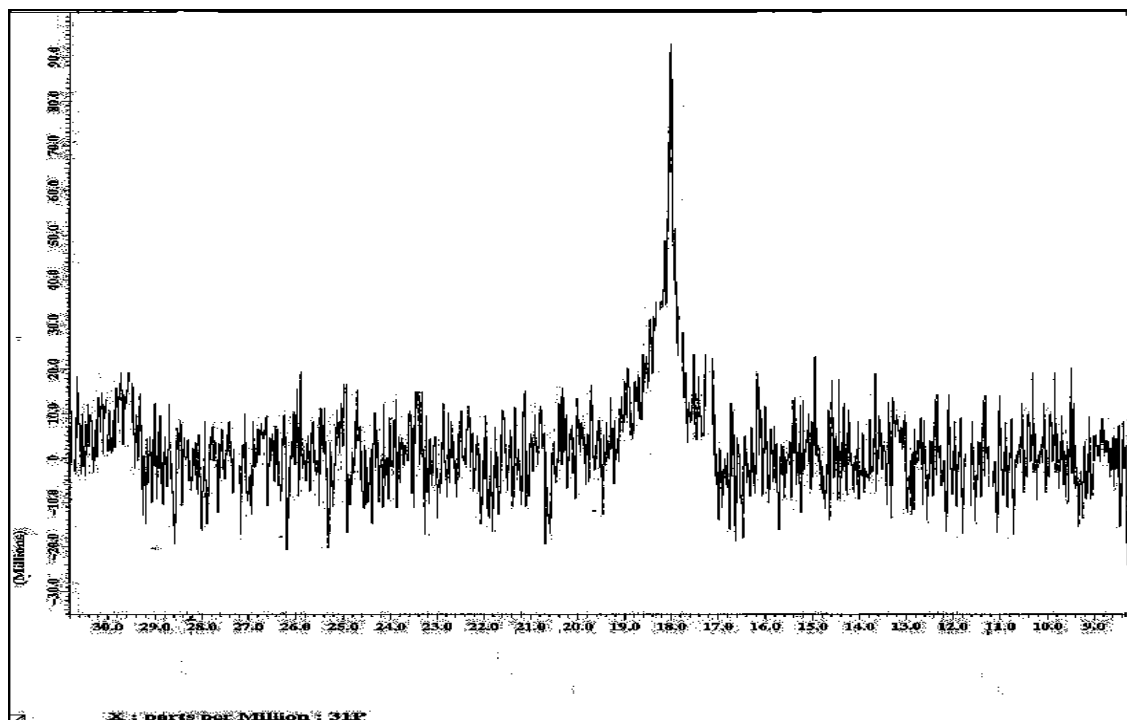


Figure III.7: Spectre RMN-³¹P de l'acide HPHA

III.3.1.4. Analyse élémentaire

Les résultats de l'analyse élémentaire de l'acide HPHPA est présentés dans le tableau III.6 [3].

Tableau III.6: Résultats de l'analyse élémentaire de l'acide HPHPA

Produit	Analyse élémentaire	%C	%H	%P
HPHPA	Mesuré	46,75	8,60	14,68
	Calculé	47,76	8,95	15,42

III.3.2. Analyse de l'acide HPDPA

III.3.2.1. Dosage pH-métrique

Les résultats de dosage par pH-métrie de l'acide HPDPA, sont représentés dans la figure III.8.

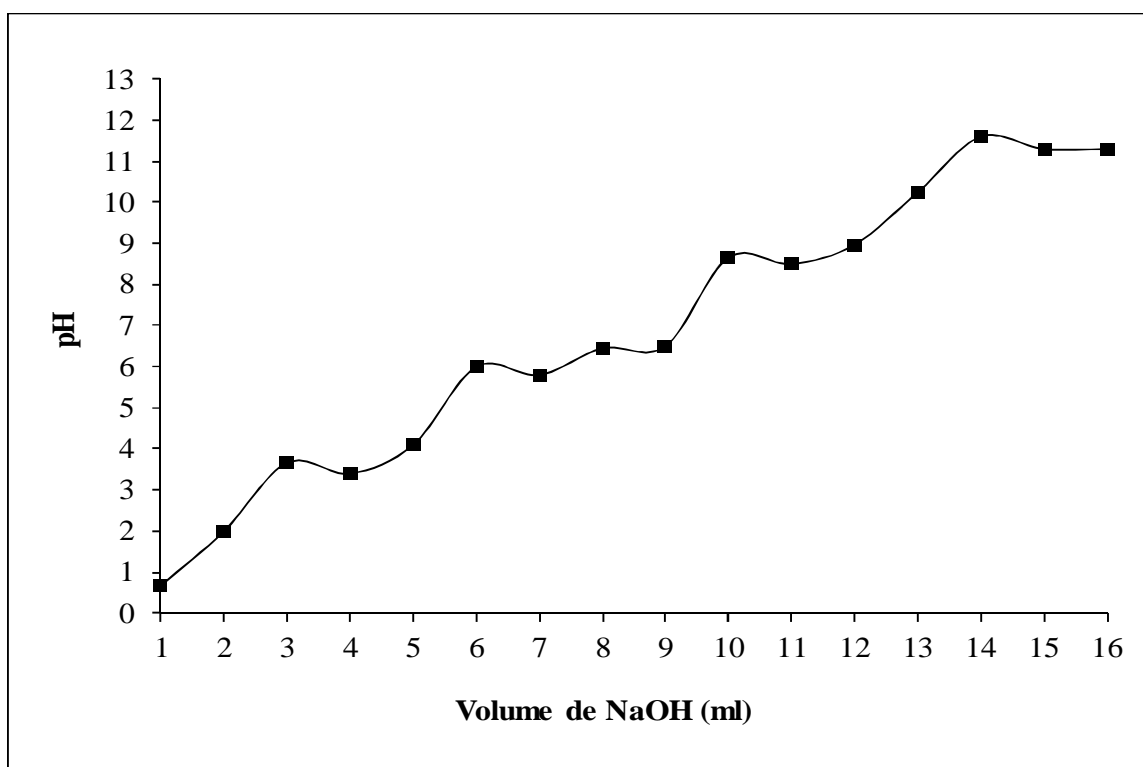


Figure III.8: Dosage de pH-métrie de l'acide HPDPA

Le dosage pH-métrie de l'acide HPDPA, montre que deux protons de cet acide sont fortement dissociés, le troisième proton est faiblement dissocié et le quatrième proton est extrêmement faible [1-3, 7].

La Figure III.8 représentant le dosage pH-métrie de l'acide HPDPA, permet d'observer des points d'inflexion aux valeurs de pH suivantes : 3,66 ; 6,45 ; 8,66 et 11,3 correspondant respectivement aux pKa₁, pKa₂, pKa₃, pKa₄.

III.3.2.2. Analyse par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

Le spectre FTIR (fig.III.9) de l'acide HPDPA confirme la présence des allongements des liaisons CO-H (3445-3000 cm⁻¹), PO-H (2710-2620 et 2340-2200 cm⁻¹) et P=O (1195 cm⁻¹), comme le montre le tableau suivant [1-3, 7]:

Tableau III.7: Bandes d'absorption infrarouge caractéristiques de l'acide HPDPA synthétisé

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Modes de vibration et type de liaison
3445 - 3300	Allongement CO-H
2923	Allongement asymétrique de C-H des groupements CH ₃ et CH ₂
2852	Allongement symétrique de C-H des groupes CH ₃ et CH ₂
2710 - 2620 & 2340 - 2200	Allongement symétrique PO-H
1650	Vibration de H ₂ O
1463 - 1415	Vibration de déformation asymétrique de CH ₃ et CH ₂
1407	Vibration de déformation asymétrique de CO-H
1195	Allongement P=O
1090	Allongement asymétrique P-OH
1006	Allongement C-OH
940	Allongement symétrique P-OH
774 - 720	Allongement P-C-P

L'apparition de la vibration à 1700 cm⁻¹, est due à l'interaction intermoléculaire caractérisant l'équilibre C-OH...O=P ↔ C=O...POH.

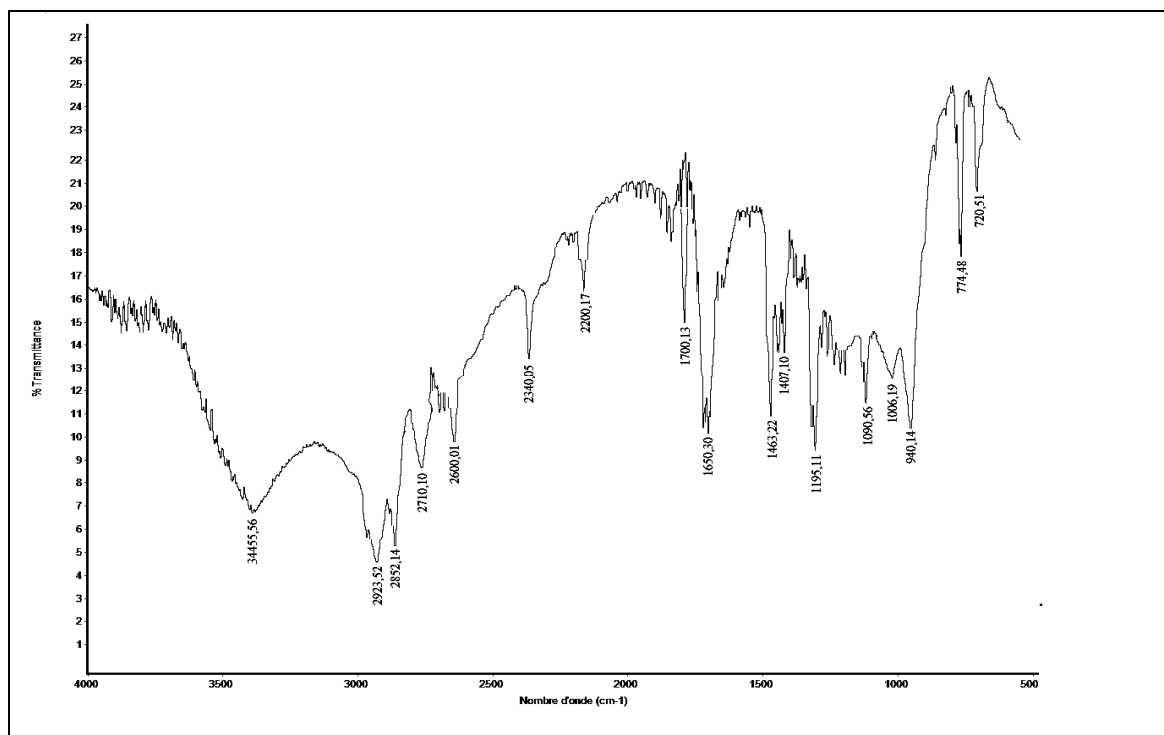


Figure III.9: Spectre FTIR de l'acide HPDPA

III.3.2.3. Analyse par spectrométrie de résonance magnétique nucléaire

III.3.2.3.1. Analyse par spectrométrie de résonance magnétique nucléaire du proton (RMN- ^1H)

Le spectre RMN- ^1H (fig.III.10) de l'acide HPDPA confirme la présence des raies caractéristiques des protons P(OH) et C-OH et observées respectivement aux environs de 7,6-8,2 et 10,1 ppm par rapport au tétraméthylsilane, comme le présente dans le tableau suivant [1-3, 7]:

Tableau III.8: Les déplacements chimiques caractéristiques de RMN- ^1H de l'acide HPDPA

Nature du groupement	δ (ppm)
CH_3	0,90 (t)
$(\text{CH}_2)_{13}$ (chaîne linéaire)	1,3 (m)
(CH_2) en β	1,65 (q)
(CH_2) en α	2,4 (t)
$\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$	7,4 ; 7,8 ; 8,3 (d)
COH	10,1 (s, large)

δ : déplacement chimique par rapport au TMS, s : singulet, d : doublet, t : triplet, q : quadruplet.

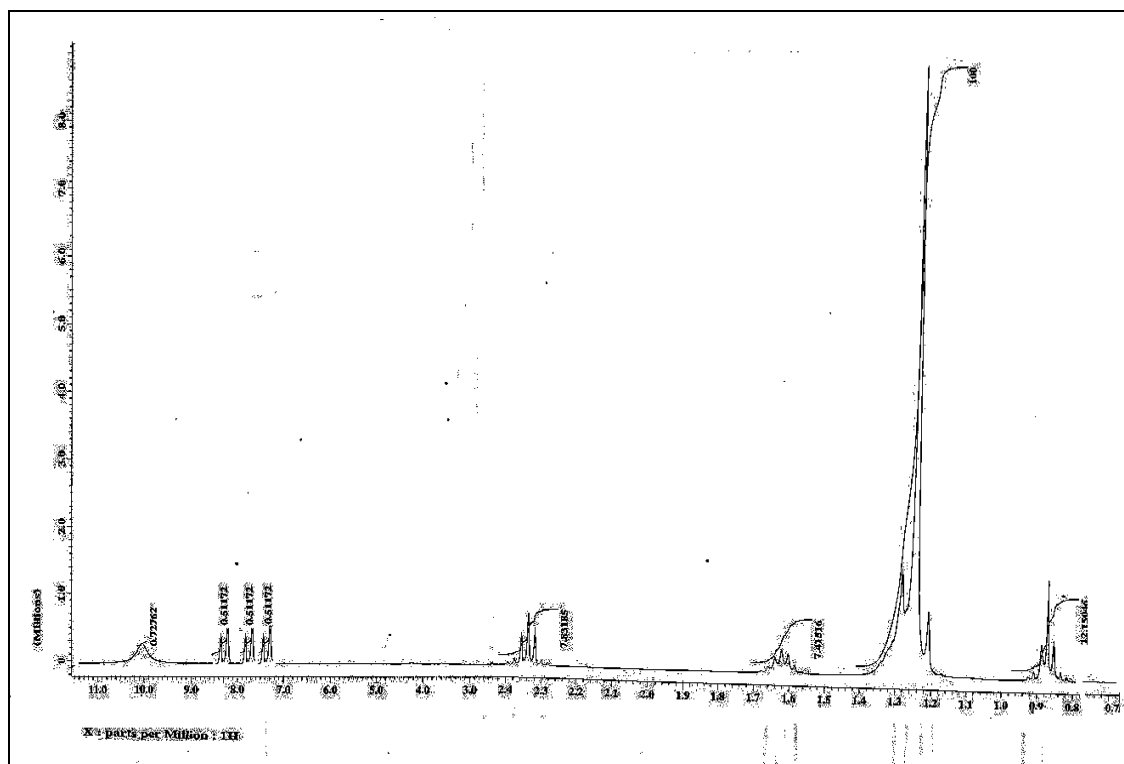


Figure III.10: Spectre RMN-¹H de l'acide HPDPA

III.3.2.3.2. Analyse par spectrométrie de résonance magnétique nucléaire du carbone 13 (RMN-¹³C)

La spectrométrie RMN du ¹³C (fig.III.11) révèle la présence de deux raies importantes à 128,41 et 130,14 ppm, correspondant respectivement aux groupements CH₂-COH et C-OH. Les déplacements caractéristiques en RMN du ¹³C de l'acide HPDPA sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau III.9: Les déplacements chimiques caractéristiques de RMN-¹³C de l'acide HPDPA

Nature du groupement	δ (ppm)
CH ₃	14,12 (s)
(CH ₂) ₁₀ (chaîne linéaire)	22 - 34 (s)
CH ₂ -COH	128,41 (s)
C-OH	130,14 (s)

δ: déplacement chimique par rapport au TMS, s : singulet.

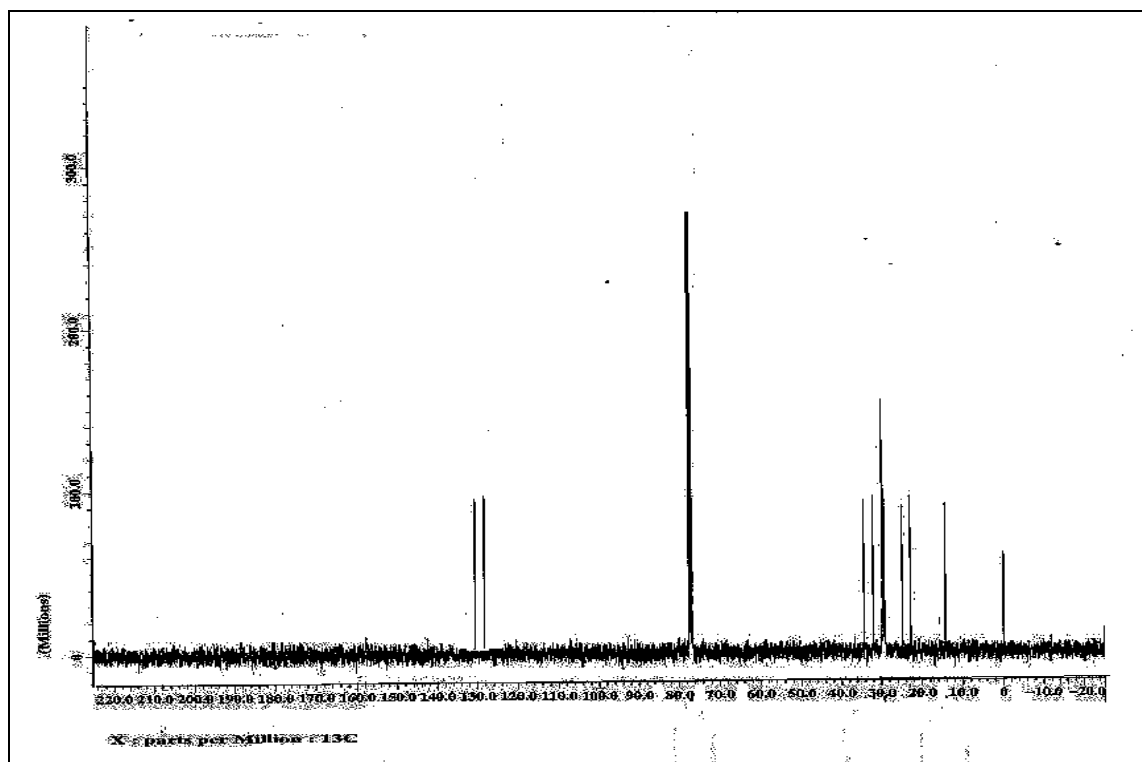


Figure III.11: Spectre RMN-¹³C de l'acide HPDPA

III.3.2.3.3. Analyse par spectrométrie de résonance magnétique nucléaire du phosphore 31 (RMN-³¹P)

Le spectre RMN du ³¹P a été enregistré avec découplage large bande du proton. Le spectre obtenu présente une seule raie correspondant à 17,3 ppm qui représente les deux atomes de phosphore de notre acide HPDPA (fig.III.12) [1-3, 7].

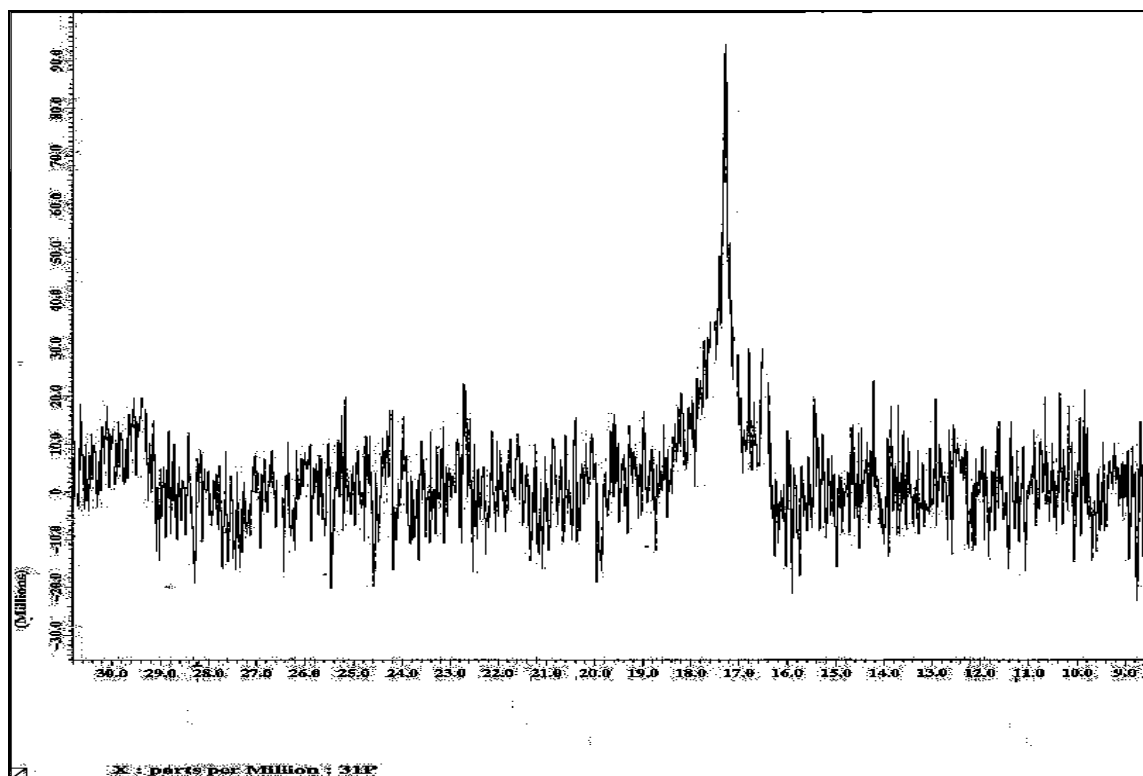


Figure III.12: Spectre RMN-³¹P de l'acide HPDPA

III.3.2.4. Analyse élémentaire

Les résultats de l'analyse élémentaire de l'acide HPDPA est présentés dans le tableau III.10 [3].

Tableau III.10: Résultats de l'analyse élémentaire de l'acide HPDPA.

Produit	Analyse élémentaire	%C	%H	%P
HPDPA	mesuré	46,75	8,60	14,68
	calculé	47,76	8,95	15,42

III.3.3. Analyse de l'acide HADMP

III.3.3.1. Dosage pH-métrique

Les résultats de dosage par pH-métrie du HADMP sont illustrés dans la figure III.13.

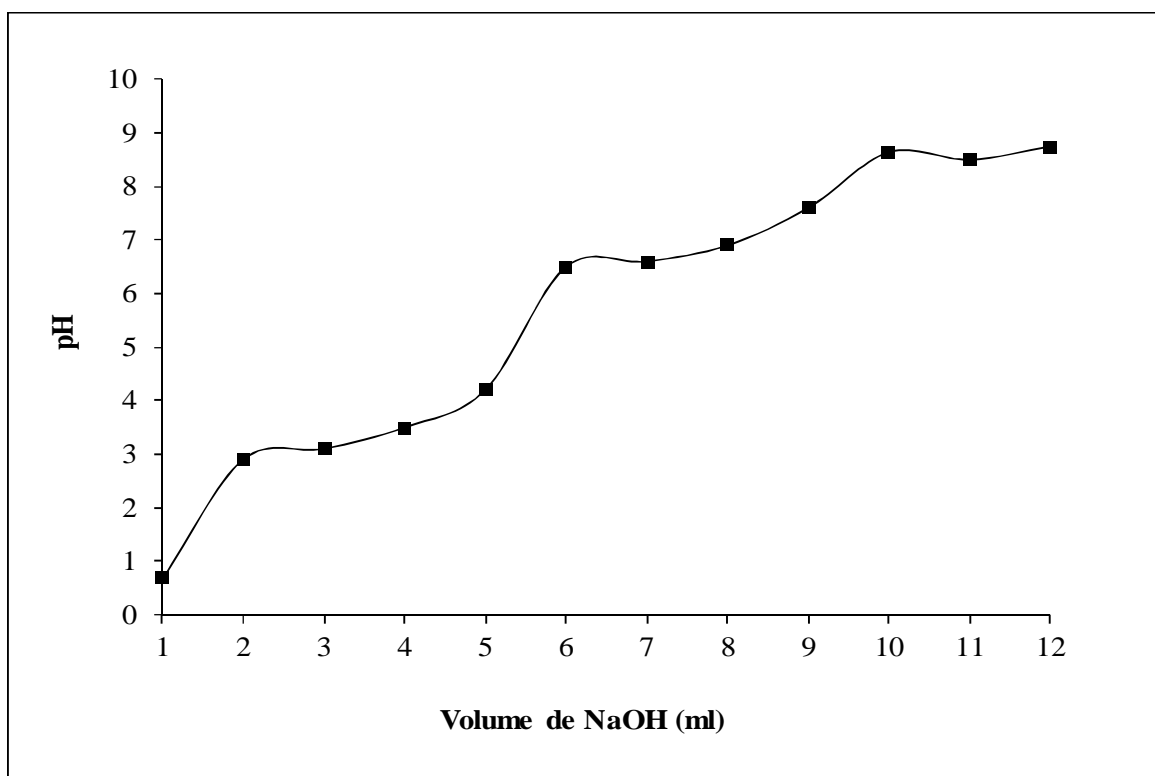


Figure III.13: Dosage par pH-métrie de l'acide HADMP

La figure III.13 représente le dosage de l'échantillon de l'acide HADMP. La courbe montre trois points d'inflexion qui apparaissent aux valeurs de pH suivantes : 3,2 ; 6,5 et 8,64 correspondant respectivement aux pK_{a1} , pK_{a2} et pK_{a3} [2, 4, 6, 8].

III.3.3.2. Analyse par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

Le spectre FTIR (fig.III.14) révèle des bandes de vibration caractéristiques de l'acide HADMP synthétisé. Ces bandes sont celles de : l'élongation symétrique de la liaison PO-H ($2750-2550$ & $2380-2100$ cm^{-1}), l'élongation symétrique N-CH₂ ($1650-1520$ cm^{-1}), l'élongation symétrique P=O (1180 cm^{-1}), l'élongation P-OH (945 cm^{-1}) ainsi que l'élongation N-CH₂-P (716 cm^{-1}). Le tableau suivant donne les bandes d'absorption infrarouge caractéristiques de l'acide HADMP synthétisé [2, 5, 6, 8].

Tableau III.11 : Bandes d'absorption infrarouge caractéristiques de l'acide HADMP synthétisé

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Modes de vibration et type de liaison
2928	Vibration d'élongation asymétrique C-H des groupements CH ₃ et CH ₂
2858	Vibration d'élongation symétrique C-H des groupements CH ₃ et CH ₂
2750 - 2550 & 2380 - 2100	Vibration d'élongation symétrique PO-H
1650 - 1520	Vibration d'élongation symétrique N-CH ₂
1463	Vibration de déformation du CH ₃ et du CH ₂
1180	Vibration d'élongation symétrique P=O
945	Vibration d'élongation P-OH
716	Vibration d'élongation N-CH ₂ -P

Le déplacement de la fréquence $\nu(\text{P-OH})$ de 2750 cm⁻¹ à 2550 cm⁻¹ et de 2380 cm⁻¹ à 2100 cm⁻¹ indique l'existence de liaisons hydrogènes intramoléculaires P=O...H-OP. La bande apparaissant entre 1650 et 1520 cm⁻¹ indique l'existence d'une liaison N...H intramoléculaire de type N...H-O-P.

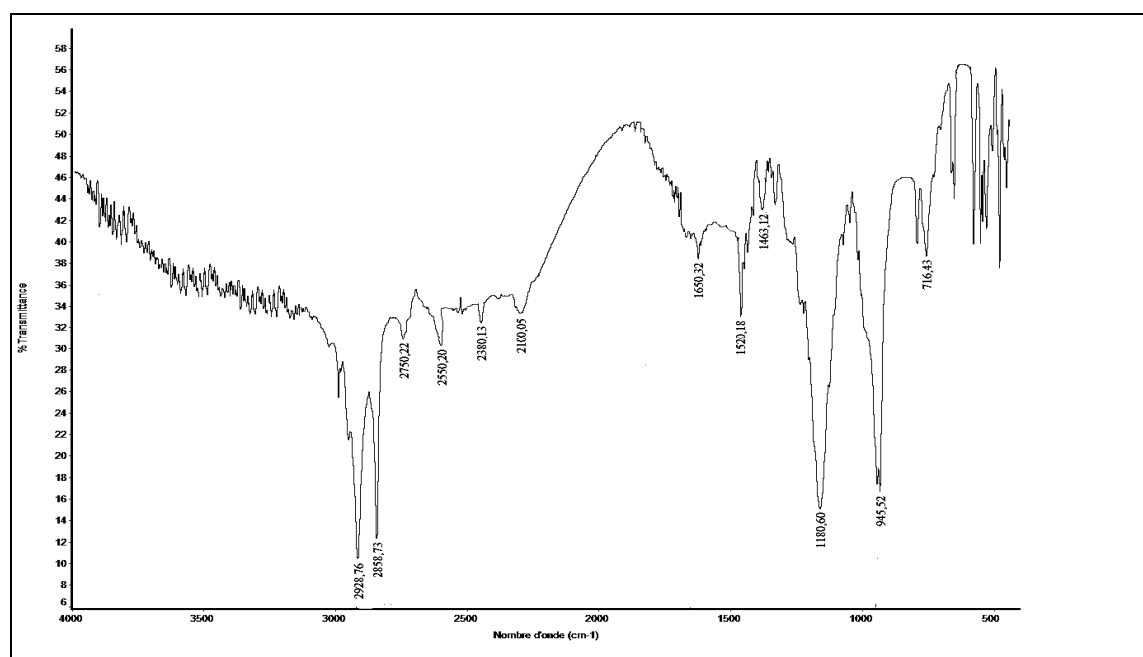


Figure III.14: Spectre FTIR de l'acide HADMP

III.3.3.3. Analyse par spectrométrie de résonance magnétique nucléaire

III.3.3.3.1. Analyse par spectrométrie de résonance magnétique nucléaire du proton (RMN- ^1H)

Le spectre RMN du ^1H (fig.III.15) de l'acide HADMP révèle aussi un doublet relatif aux protons N-CH₂-P à 3,21 ppm ($J^2_{\text{PH}} = 12,38$ Hz) et un doublet correspond aux protons P(O)(OH)₂ à 4,89 ppm. Le tableau suivant donne les déplacements caractéristiques de RMN du ^1H de l'acide HADMP [2, 4-6, 8].

Tableau III.12: Les déplacements chimiques caractéristiques de RMN- ^1H de l'acide HADMP

Nature du groupement	δ (ppm)
CH ₃	0,85 (t)
(CH ₂) ₁₃ (chaîne linéaire)	1,38(m)
$^{\beta}\text{CH}_2$	1,83 (d)
$^{\alpha}\text{CH}_2\text{-N}$	3,06 (t)
N-CH ₂ -P	3,21 (d), $J_{\text{PH}} = 12,38$ Hz
P(O)(OH) ₂	4,89 (d)

δ : déplacement chimique par rapport au TMS, d: doublet, t: triplet, m: multiplet, J : constante de couplage (Hz).

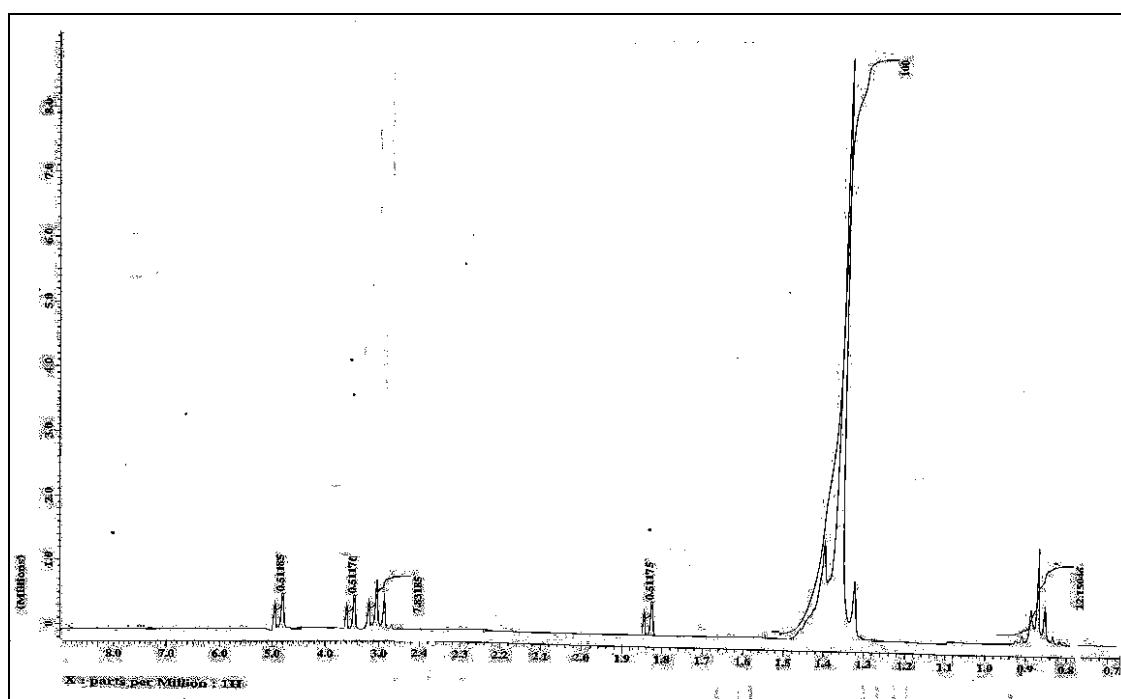


Figure III.15: Spectre RMN- ^1H de l'acide HADMP

III.3.3.3.2. Analyse par spectrométrie de résonance magnétique nucléaire du carbone 13 (RMN-¹³C)

L'identité de l'acide HADMP est confirmée par deux raies caractéristiques observées aux environs de 51 ($J_{CP} = 142$) et 53,28 ppm (fig. III.16). Le tableau suivant donne les déplacements caractéristiques de RMN du ¹³C de l'acide HADMP [5, 8].

Tableau III.13: Les déplacements chimiques caractéristiques de RMN-¹³C du HADMP

Nature du groupement	δ (ppm)
CH ₃	14 (s)
(CH ₂) ₁₄ (chaîne linéaire)	22 - 34 (s)
N-CH ₂ -P	51 (d) ; $^1J_{CP} = 142$ Hz
CH ₂ -N	53 (s)

δ : déplacement chimique par rapport au TMS, s: singulet, d: doublet, J: constante de couplage (Hz).

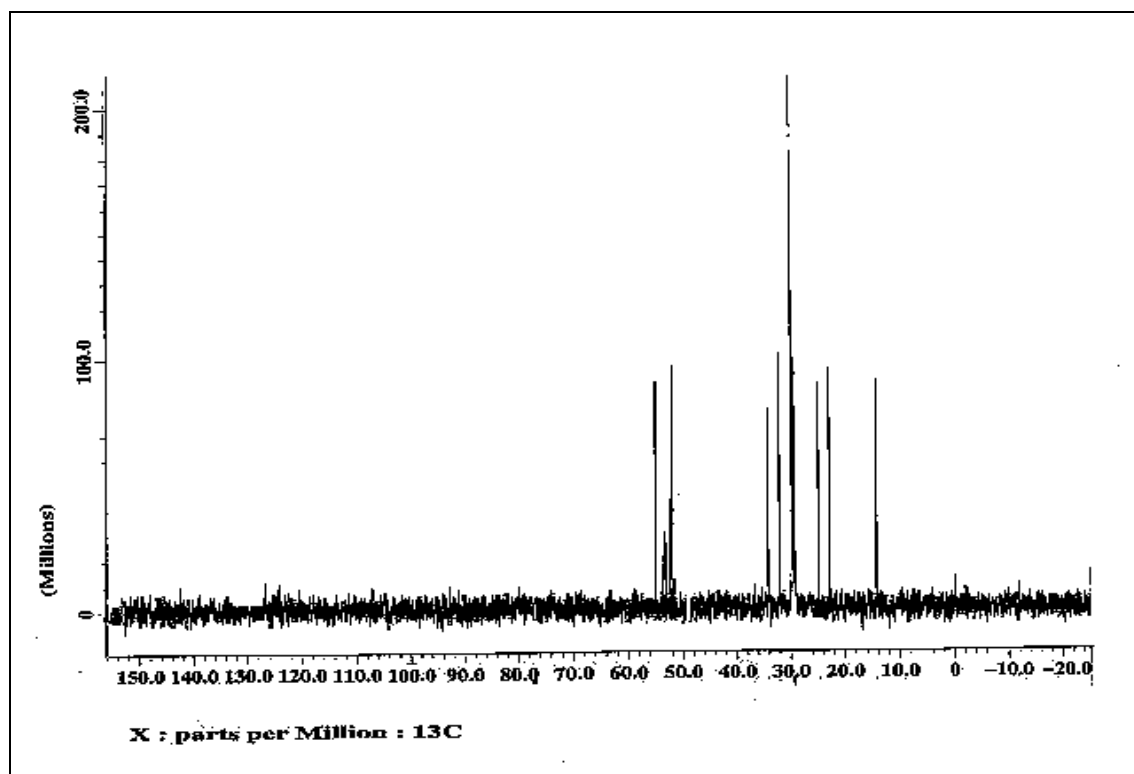


Figure III.16: Spectre RMN-¹³C de l'acide HADMP

III.3.3.3. Analyse par spectrométrie de résonance magnétique nucléaire du phosphore 31 (RMN-³¹P)

Le spectre RMN du ³¹P de l'acide HADMP a été réalisé sans découplage large bande du proton. Le spectre obtenu présente un triplet centré à 8,29 ppm, avec une constante de couplage de deuxième degré, ²J_{P-H} = 13 Hz. La protection de l'atome de phosphore par les autres atomes plus éloignés que l'azote, est négligeable (fig.III.17) [4-6, 8].

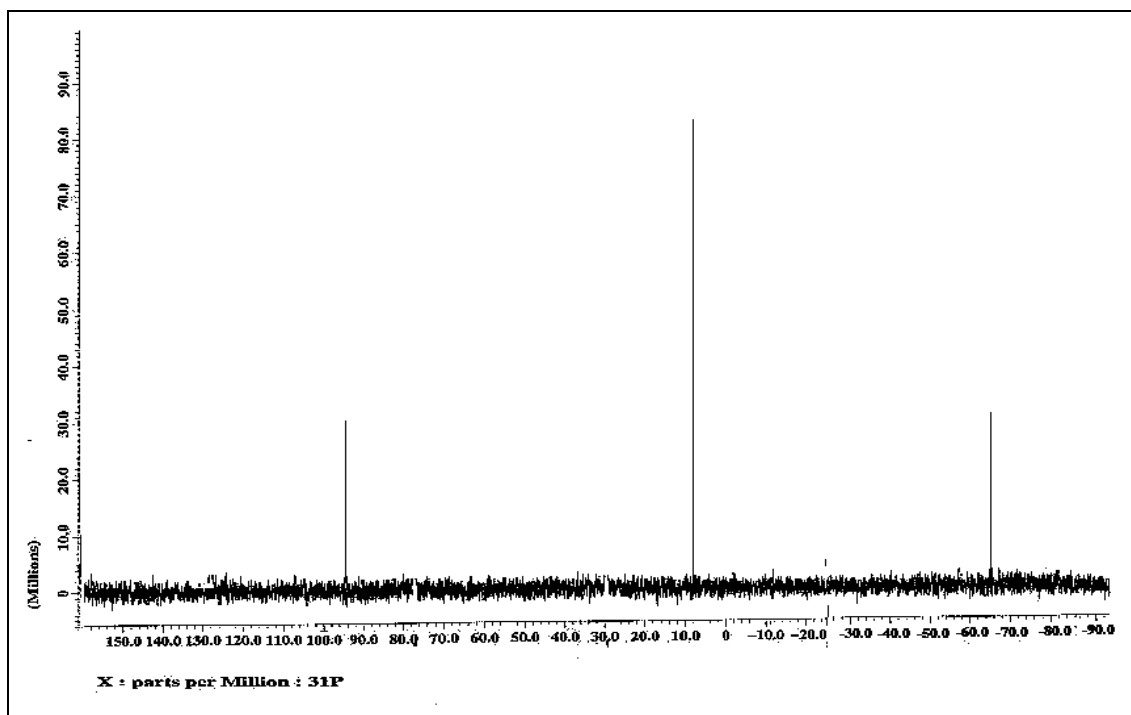


Figure III.17: Spectre RMN-³¹P de l'acide HADMP

III.3.3.4. Analyse élémentaire

Les résultats de l'analyse élémentaire de l'acide HADMP est présenté dans le tableau III.14.

Tableau III.14: Résultats de l'analyse élémentaire de l'acide HADMP [4]

Produit	Analyse élémentaire	%C	%H	%N	%P
HADMP	mesuré	50,43	9,88	6,40	14,68
	calculé	50,34	9,62	6,17	15,42

III.3.4. Analyse de l'acide DADMP

III.3.4.1. Dosage pH-métrique

La figure III.18 représentant le dosage pH-métrique de l'échantillon de l'acide DADMP, permet d'observer trois protons titrables; un proton fortement dissocié et deux protons faiblement dissociés. Le quatrième point disponible est coordonné avec l'atome d'azote central.

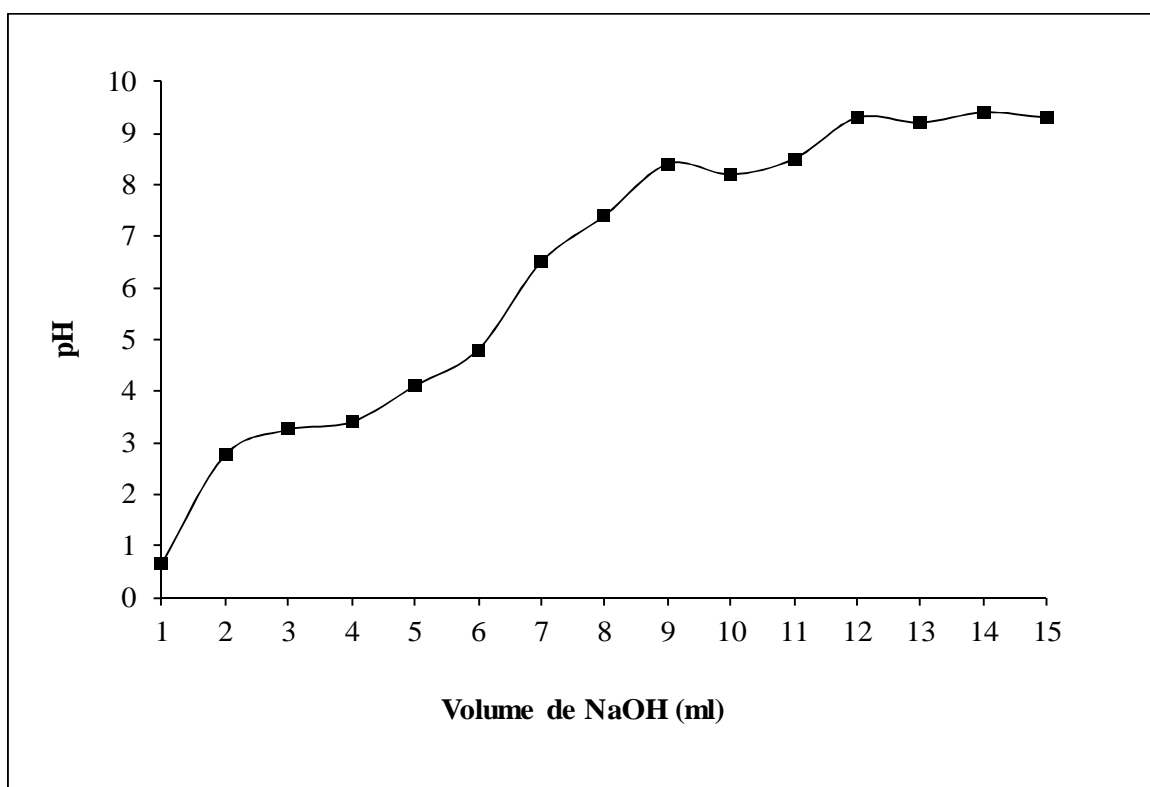


Figure III.18: Dosage par pH-métrie de l'acide DADMP

Le dosage par pH-métrie de l'acide DADMP montre que trois points d'inflexion sont observables, ils apparaissent aux valeurs de pH suivantes : 3,25 ; 8,40 et 9,30 correspondant respectivement aux pK_{a1} , pK_{a2} et pK_{a3} [2, 4, 6, 8].

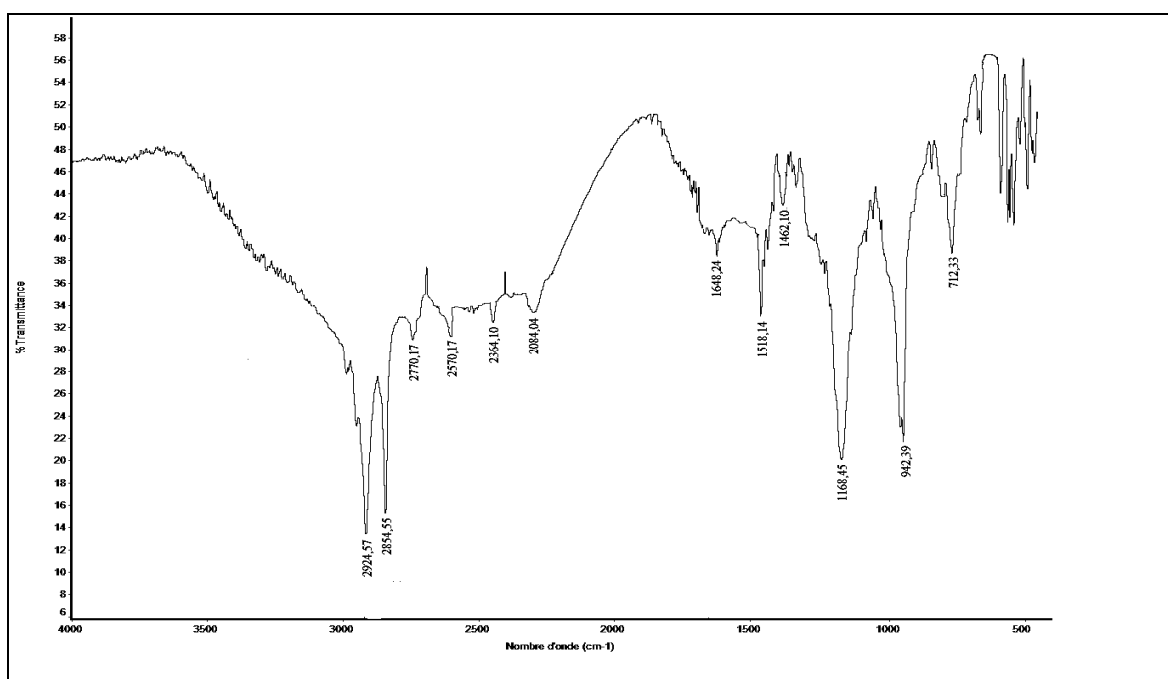
III.3.4.2. Analyse par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

Le spectre FTIR (fig.III.19) de l'acide DADMP confirme la présence des vibrations d'élongation des liaisons suivantes : P-OH, N-CH₂, P=O, P-OH et N-CH₂-P, respectivement à 2770-2570, 2364-2084, 1648-1518, 1168, 942 et 712 cm⁻¹, comme ceci est présenté sur le tableau III.15 suivant [2, 5, 6, 8]:

Tableau III.15: Bandes d'absorption infrarouge caractéristiques de l'acide DADMP synthétisé.

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Modes de vibration et type de liaison
2924	Vibration d'élongation asymétrique de la liaison C-H des groupements CH ₃ et CH ₂
2854	Vibration d'élongation symétrique de C-H des groupements CH ₃ et CH ₂
2770 - 2570 & 2364 - 2084	Vibration d'élongation symétrique du PO-H
1648 - 1518	Vibration d'élongation symétrique du N-CH ₂
1462	Vibration de déformation du CH ₃ et du CH ₂
1168	Vibration d'élongation symétrique du P=O
942	Vibration d'élongation du P-OH
712	Vibration d'élongation du N-CH ₂ -P

La présence de la fréquence de $\nu_{\text{P-OH}}$ de 2770 cm⁻¹ à 2570 cm⁻¹ et entre 2364 cm⁻¹ et 2084 cm⁻¹ indique l'existence de liaisons hydrogènes intramoléculaires P=O...H-OP. La bande apparaissant entre 1648 et 1518 cm⁻¹ indique l'existence d'une liaison N...H intramoléculaire de type N...H-O-P.

**Figure III.19:** Spectre FTIR de l'acide DADMP

III.3.4.3. Analyse par spectrométrie de résonance magnétique nucléaire

III.3.4.3.1. Analyse par spectrométrie de résonance magnétique nucléaire du proton (RMN- ^1H)

La formation de l'acide DADMP est confirmée sur le spectre RMN du ^1H (fig.III.20) par la présence des raies caractéristiques du doublet relatif aux protons N-CH₂-P à 3,39 ppm (avec un couplage $^2J_{\text{PH}} = 12,38$ Hz) et un autre doublet correspondant aux protons P(O)(OH)₂ à 4,10 ppm par rapport au tétraméthylsilane, comme le présente le tableau suivant [2, 4-6, 8]:

Tableau III.16: Les déplacements chimiques caractéristiques de RMN- ^1H de l'acide DADMP

Nature du groupement	δ (ppm)
CH ₃	0,85 (t)
(CH ₂) ₈ (chaîne linéaire)	1,24 (m)
$^{\beta}\text{CH}_2$	1,75 (d)
$^{\alpha}\text{CH}_2\text{-N}$	3,28 (t)
N-CH ₂ -P	3,39 (d), $^2J_{\text{PH}} = 12,38$ Hz
P(O)(OH) ₂	4,10 (d)

δ : déplacement chimique par rapport au TMS, d: doublet, t: triplet, m: multiplet, J : constante de couplage (Hz).

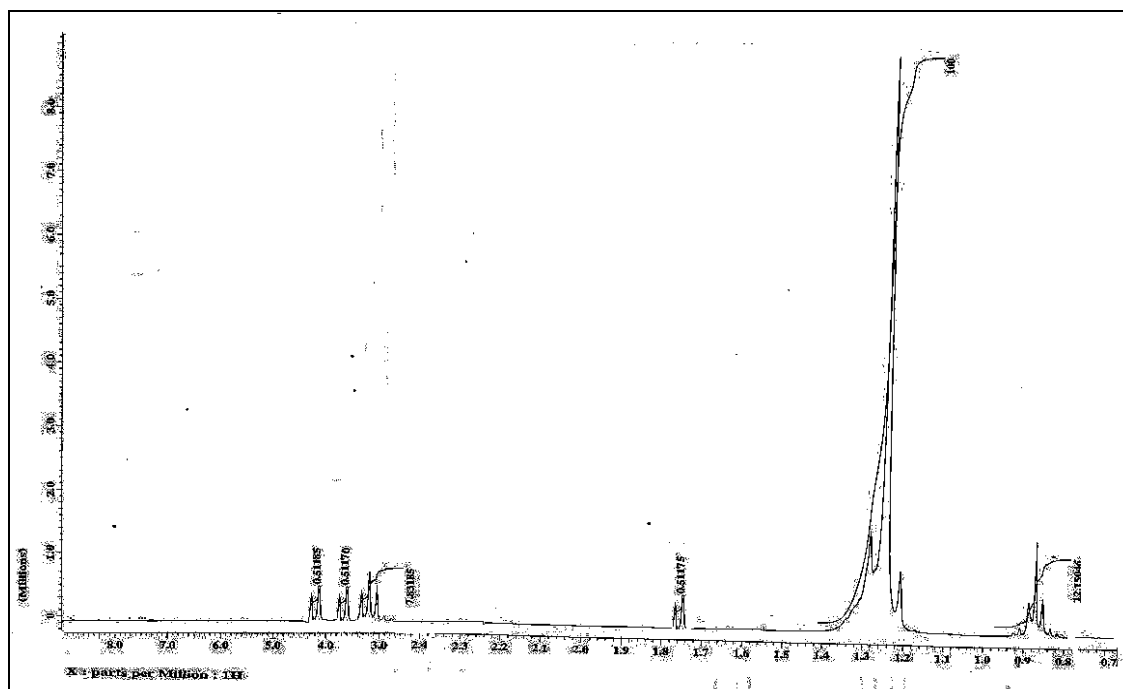


Figure III.20: Spectre RMN- ^1H de l'acide DADMP

III.3.4.3.2. Analyse par spectrométrie de résonance magnétique nucléaire du carbone 13 (RMN-¹³C)

Le spectre RMN du ¹³C (fig.III.21) de l'acide DADMP avec découplage du proton révèle deux signaux relatifs aux carbones N-CH₂-P et CH₂-N apparaissant respectivement à 51,2 ppm (doublet avec ¹J_{CP} = 142,1 Hz) et 53,5 ppm, comme le présente dans le tableau suivant [5, 8]:

Tableau III.17: Les déplacements chimiques caractéristiques de RMN-¹³C de l'acide DADMP

Nature du groupement	δ (ppm)
CH ₃	14 (s)
(CH ₂) ₁₀ (chaîne linéaire)	22,10 - 31,30 (s)
N-CH ₂ -P	51,2 (d) ; ¹ J _{CP} = 142,1 Hz
CH ₂ -N	53,5 (s)

δ: déplacement chimique par rapport au TMS, s: singulet, d: doublet, J: constante de couplage (Hz).

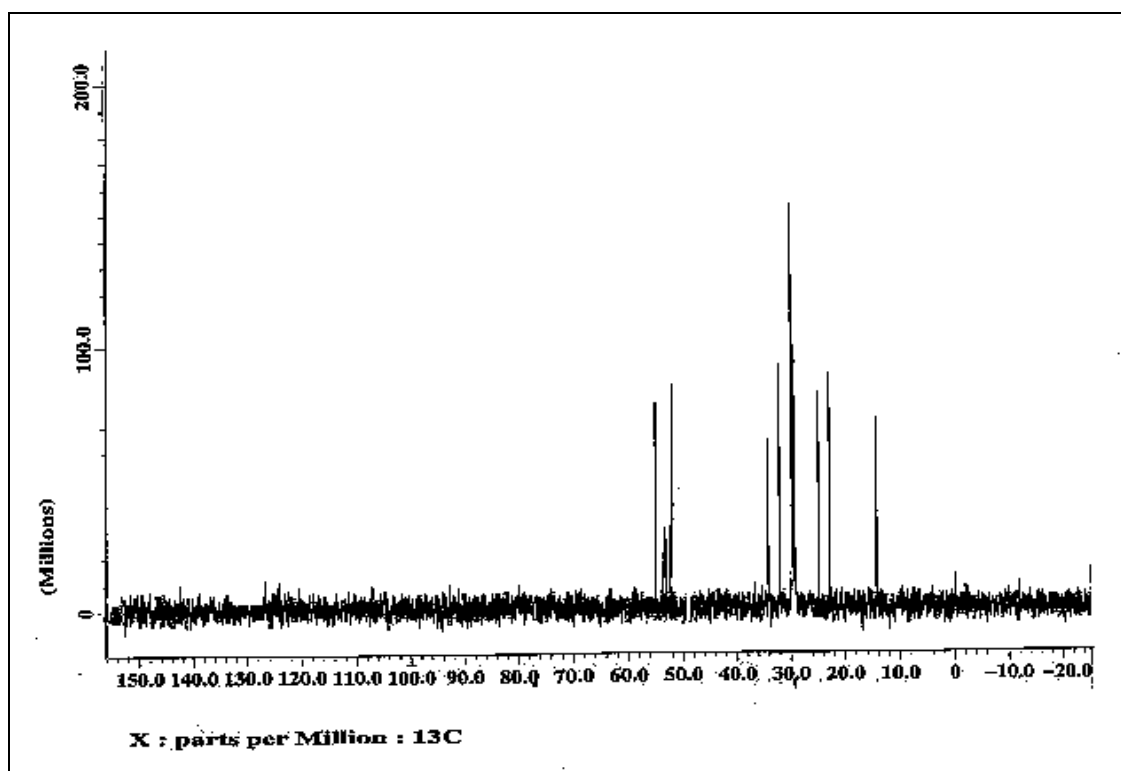


Figure III.21: Spectre RMN-¹³C de l'acide DADMP

III.3.4.3. Analyse par spectrométrie de résonance magnétique nucléaire du phosphore 31 (RMN-³¹P)

Le spectre RMN du ³¹P de l'acide DADMP a été réalisé sans découplage large bande du proton. Le spectre obtenu présente un triplet centré à 8,20 ppm, avec une constante de couplage de deuxième degré ${}^2J_{P-H} = 13$ Hz correspondant à N-CH₂-P. L'interaction de l'atome de phosphore avec les autres atomes plus éloignés que l'azote est négligeable (fig.III.22) [4-6, 8].

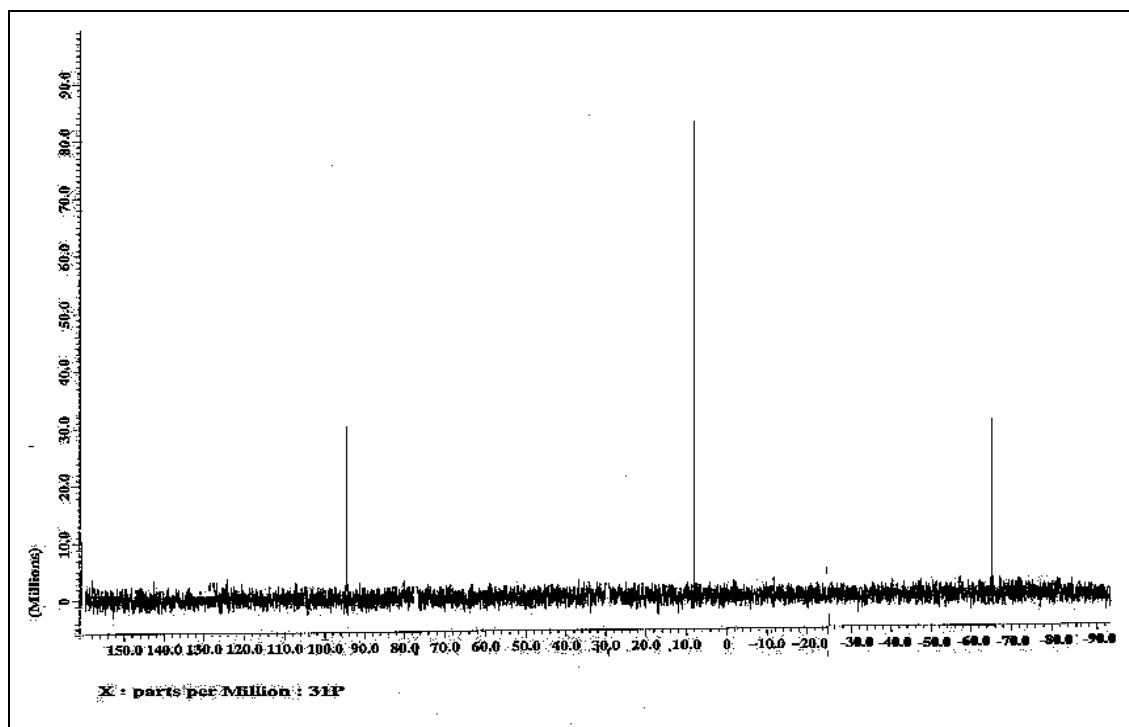


Figure III.22: Spectre RMN-³¹P de l'acide DADMP

III.3.4.4. Analyse élémentaire

Les résultats de l'analyse élémentaire de l'acide DADMP est présenté dans le tableau III.18.

Tableau III.18: Résultats de l'analyse élémentaire de l'acide DADMP [4]

Produit	Analyse élémentaire	%C	%H	%N	%P
DADMP	mesuré	41,25	8,61	6,40	14,68
	calculé	41,73	8,49	6,17	15,42

III.4. Application des acides diphosphoniques synthétisés dans l'extraction liquide-liquide de l'uranium(VI) et du molybdène(VI)

III.4.1. Extraction de l'uranium(VI) par les acides diphosphoniques

L'extraction liquide-liquide d'uranium(VI) a été réalisée en milieu d'acide nitrique en utilisant les acides HPHPA, HPDPA, HADMP et DADMP comme des agents extractants.

III.4.1.1. Etude paramétrique de l'extraction de l'uranium(VI) par les acides diphosphoniques

Dans cette étude nous avons étudié l'influence du temps de contact, de la concentration de l'uranium(VI), de la concentration d'acide nitrique, du rapport des volumes (V_{aq} / V_{org}), de la concentration de l'acide diphosphonique et de la température.

III.4.1.1.1. Effet du temps de contact

L'extraction de l'uranium(VI) par les acides diphosphoniques a été étudiée en fonction du temps de contact à température ambiante dans les conditions opératoires suivantes :

Conditions opératoires

- Temps de contact: $t = 1 \text{ min}, 3 \text{ min}, 5 \text{ min}, 7 \text{ min}, 10 \text{ min}, 15 \text{ min}, 20 \text{ min}, 25 \text{ min}, 30 \text{ min}$;
- Concentration de la solution uranifère: $[U(VI)] = 1,26M$;
- Concentration de l'acide nitrique : $[HNO_3] = 0,001M$;
- Rapport des volumes: $V_{aq} / V_{org} = 1$;
- Concentration de l'agent extractant : $[extractant] = 3M$;
- Température: $T = 20^\circ C$;
- Vitesse d'agitation = 300 tours/min ;
- Temps de décantation = 15 min.

L'effet du temps de contact sur le rendement d'extraction de l'uranium(VI) pour les différents acides diphosphoniques est illustré dans la figure suivante :

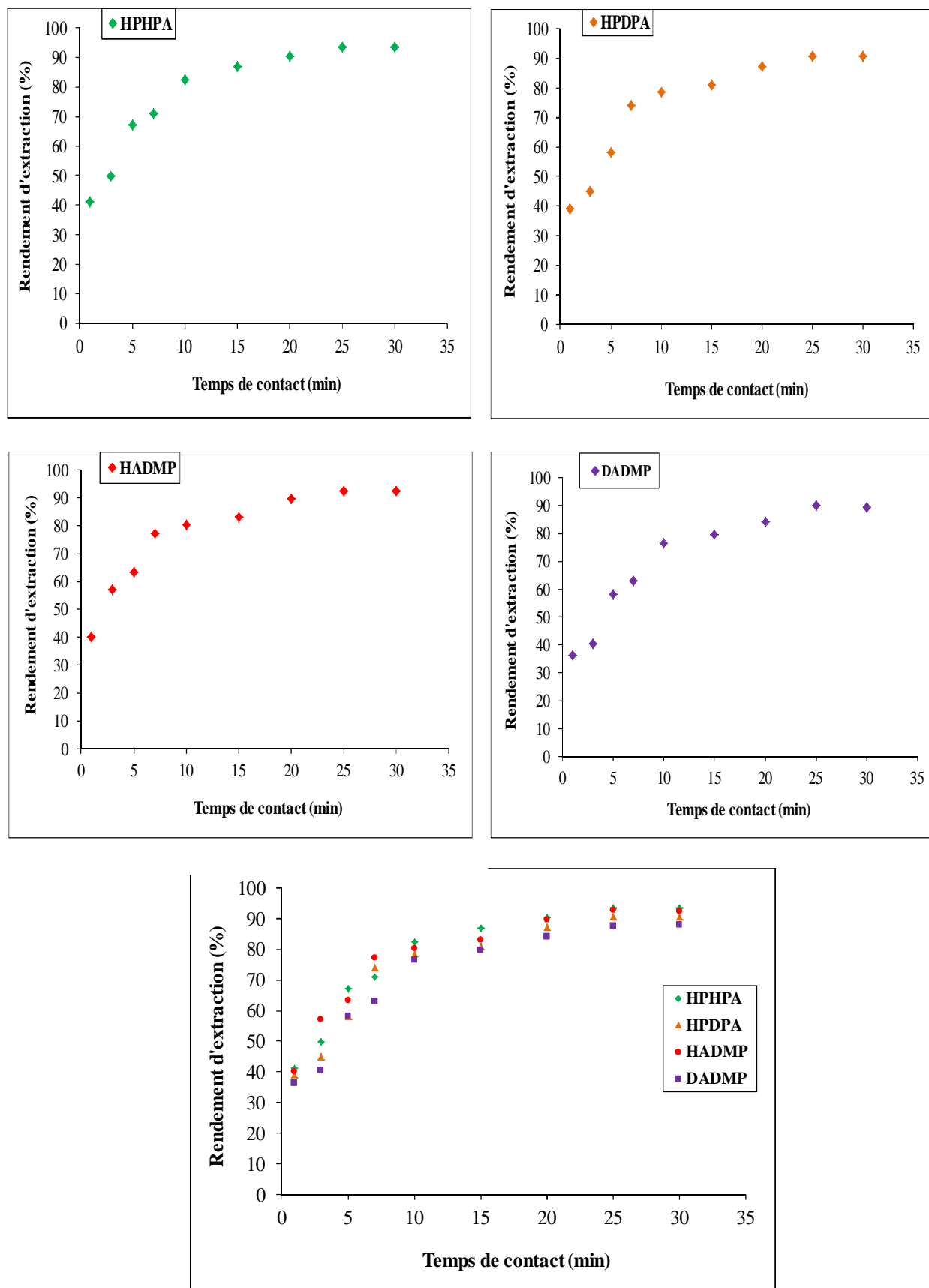


Figure III.23: Effet du temps de contact sur le rendement d'extraction de l'uranium(VI).

[U(VI)] = 1,26M; [HNO₃] = 0,001M ; V_{aq}/ V_{org} = 1 ; [extractant] = 3M ; T = 20°C

La figure III.23 ci-dessus montre que le rendement d'extraction augmente en fonction du temps de contact. Le temps d'équilibre a été établi après 20 minutes pour tous les acides diphosphoniques synthétisés. Cependant, dans toutes les expériences d'extraction un temps de contact de 25 minutes a été choisi pour s'assurer que l'équilibre a été atteint (93,60%, 90,51%, 92,63% et 89,71% pour le HPHPA, le HPDPA, le HADMP et le DADMP respectivement) [9].

Pour l'étude de l'influence des autres paramètres : concentration initiale de l'uranium(VI), concentration d'acide nitrique, rapport des volumes V_{aq} / V_{org} , concentration de l'acide diphosphonique et température, le temps de contact retenu est 25 minutes.

III.4.1.1.2. Effet de la concentration initiale de l'uranium(VI)

L'évolution du rendement d'extraction de l'uranium(VI) a été étudiée en fonction de la concentration initiale d'uranium(VI) dans des conditions opératoires suivantes :

Conditions opératoires

- Temps de contact : $t = 25$ min ;
- Concentration initiale de la solution uranifère synthétique: $[U(VI)] = 0,084M$ (20g/L), 0,168M (40g/L), 0,252M (60g/L), 0,336M (80g/L), 0,420M (100g/L), 0,630M (150g/L), 0,840M (200g/L), 1,260M (300g/L), 1,680M (400g/L), 2,10M (500g/L), 2,520M (600g/L);
- Concentration de l'acide nitrique : $[HNO_3] = 0,001M$;
- Rapport des phases : $V_{aq} / V_{org} = 1$;
- Concentration de l'agent extractant : $[extractant] = 3M$;
- Température : $T = 20^\circ C$;
- Vitesse d'agitation = 300 tours/min ;
- Temps de décantation = 15 min.

L'effet de la concentration initiale de l'uranium(VI) sur le rendement d'extraction est représenté dans la figure suivante :

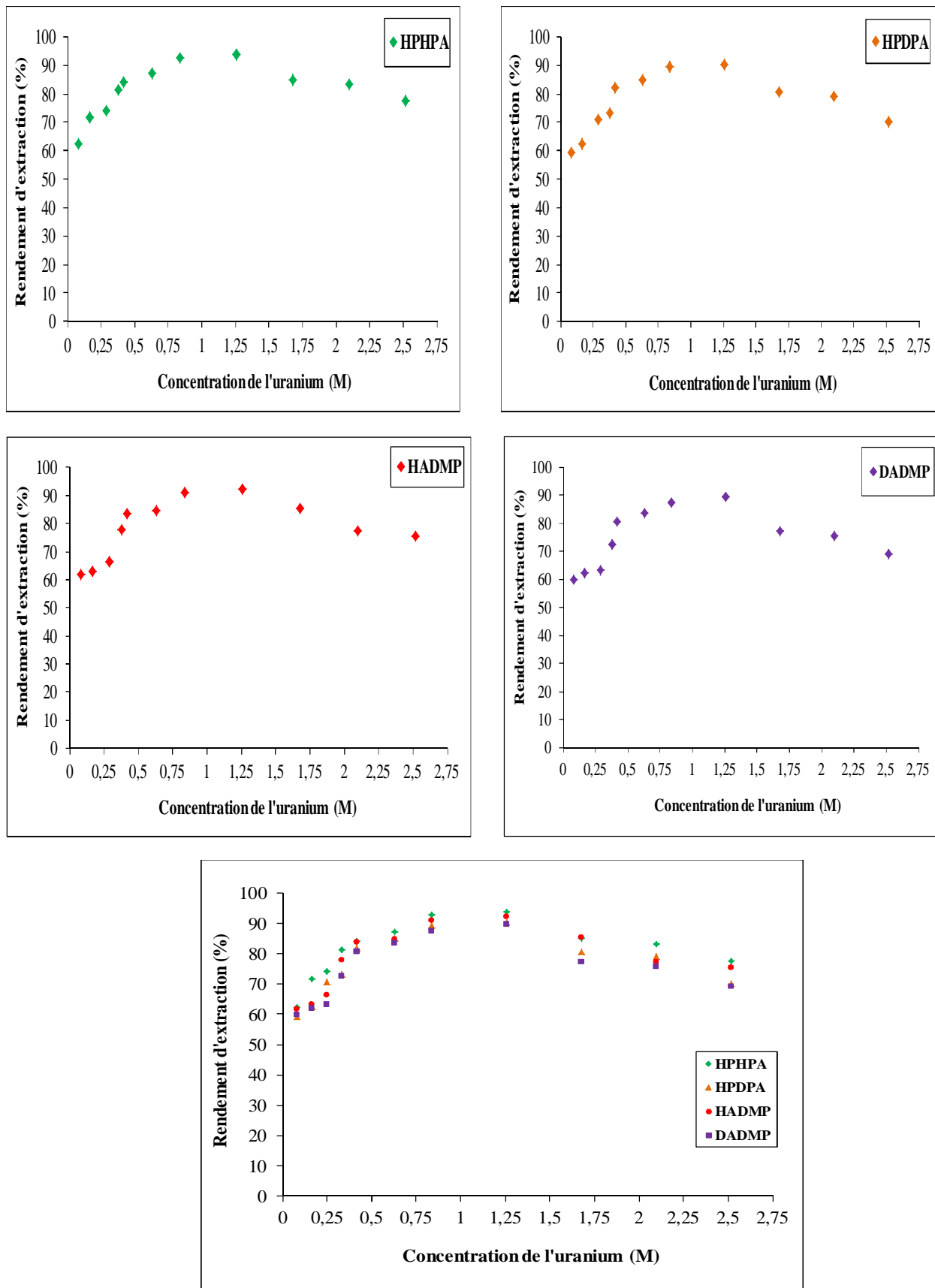


Figure III.24: Effet de la concentration initiale de l'uranium (γ) sur le rendement d'extraction. $[\text{HNO}_3] = 0,001\text{M}$; $V_{\text{aq}} / V_{\text{org}} = 1$; $[\text{extractant}] = 3\text{M}$; $t = 25\text{min}$; $T = 20^\circ\text{C}$

D'après les courbes obtenues (fig.III.24), on constate que le rendement d'extraction augmente avec l'augmentation de la concentration initiale de l'uranium(VI). Des rendements maximaux sont obtenus à une concentration optimale en uranium égale à 1,260M (93,58%, 90,38%, 92,16% et 89,56% pour le HPHPA, le HPDPA, le HADMP et le DADMP, respectivement). Ceci est dû à la mobilité des ions uranium(VI) aux concentrations élevées et au fait que l'interaction de ces ions avec l'extractant augmente [10, 11]. Lorsqu'on dépasse cette concentration (1,260M), les rendements d'extraction diminuent pour atteindre des valeurs minimales, qui varient selon l'acide diphosphonique utilisé, de 69% à 77% à une concentration d'uranium égale à 2,520M [12]. On remarque que les acides HPDPA et DADMP présentent une résistance au transfert de masse plus que les acides HPHPA et HADMP.

III.4.1.1.3. Effet de la concentration de l'acide nitrique

L'acidité d'une solution est un facteur important qui doit être considéré lors de l'étude de l'extraction. L'acidité d'une solution a deux types d'influence sur l'extraction d'un métal : un effet sur la solubilité et la formation des espèces de l'ion métallique en solution, un autre sur la charge totale de l'agent extractant [13].

L'influence de l'acidité de la solution uranifère sur le rendement d'extraction d'uranium(VI) à température ambiante a été étudiée dans des conditions suivantes :

Conditions opératoires

- Temps de contact : $t = 25$ min ;
- Concentration de la solution uranifère : $[U(VI)] = 1,26M$;
- Concentration de l'acide nitrique : $[HNO_3] = 0,001M, 0,01M, 0,1M, 1M, 2M, 3M$;
- Rapport des phases : $V_{aq} / V_{org} = 1$;
- Concentration de l'agent extractant: $[extractant] = 3M$;
- Température : $T = 20^\circ C$;
- Vitesse d'agitation = 300 tours/min ;
- Temps de décantation = 15 min.

La figure III.25 représente l'évolution de rendement d'extraction d'uranium(VI) en fonction de l'acidité de la solution uranifère.

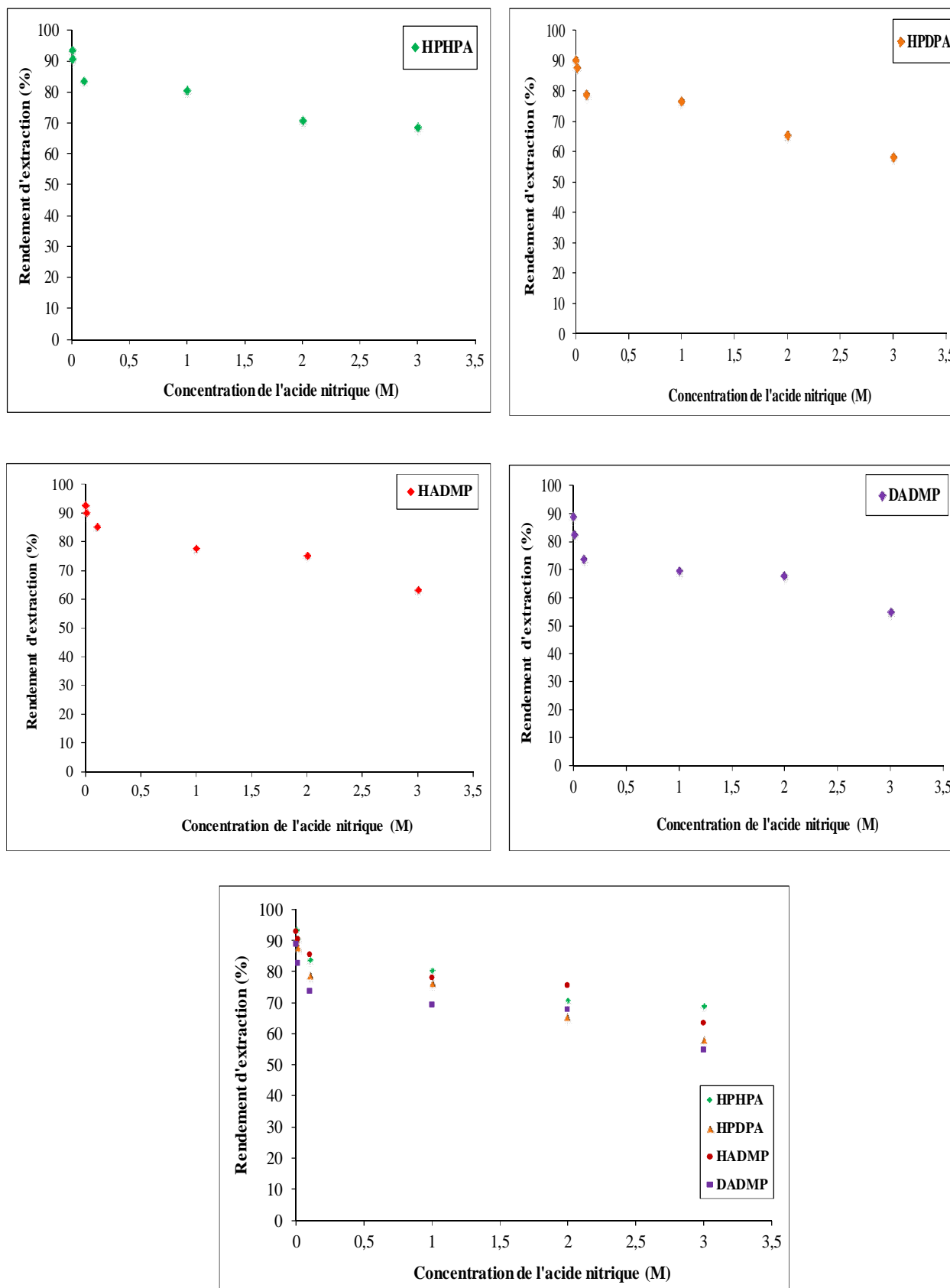


Figure III.25: Effet de la concentration de l'acide nitrique sur le rendement d'extraction de l'uranium(VI). $[U(VI)] = 1,260M$; $V_{aq}/V_{org} = 1$; $[extractant] = 3M$; $t = 25 \text{ min}$; $T = 20^\circ C$

D'après la littérature spécialisée [14], pour une acidité égale ou supérieure à 0,001M, l'uranium(VI) se présente sous forme d'ion uranyle UO_2^{2+} . La figure III.25 montre que les rendements d'extraction atteints ses valeurs maximales (93,55%, 90,33%, 92,67 et 88,90% pour les acides HPHPA, le HPDPA, le HADMP et le DADMP respectivement) pour une valeur d'acidité égale à 0,001M [9]. Ces rendements peuvent-être expliqués par la présence de l'ion uranyle UO_2^{2+} qui est l'espèce prédominante en solution et à l'échange de protons par les acides diphosphoniques. Les valeurs des rendements d'extraction diminuent pour atteindre des valeurs allant de 54% à 69% pour une valeur d'acidité égale à 3M. Cette diminution est due à la l'augmentation de l'acidité de la phase aqueuse qui diminue l'échange de protons par les acides diphosphoniques [2, 15].

III.4.1.1.4. Effet du rapport des volumes $V_{\text{aq}} / V_{\text{org}}$

Les différentes expériences effectuées pour l'étude de l'influence du rapport des volumes $V_{\text{aq}} / V_{\text{org}}$ sur le rendement d'extraction de l'uranium(VI), ont été réalisées sous des conditions suivantes :

Condition opératoires

- Temps de contact : $t = 25$ min ;
- Concentration initiale de la solution uranifère : $[\text{U(VI)}] = 1,260$ M ;
- Concentration de l'acide nitrique : $[\text{HNO}_3] = 0,001$ M ;
- Rapport des phases : $V_{\text{aq}} / V_{\text{org}} = 0,25 , 0,5 , 1, 2 , 3 , 4$;
- Concentration de l'agent extractant : $[\text{extractant}] = 3$ M ;
- Température : $T = 20^\circ\text{C}$;
- Vitesse d'agitation = 300 tours/min ;
- Temps de décantation = 15 min.

Les résultats obtenus sont montrés par les courbes de la figure III.26 présentées ci-dessous.

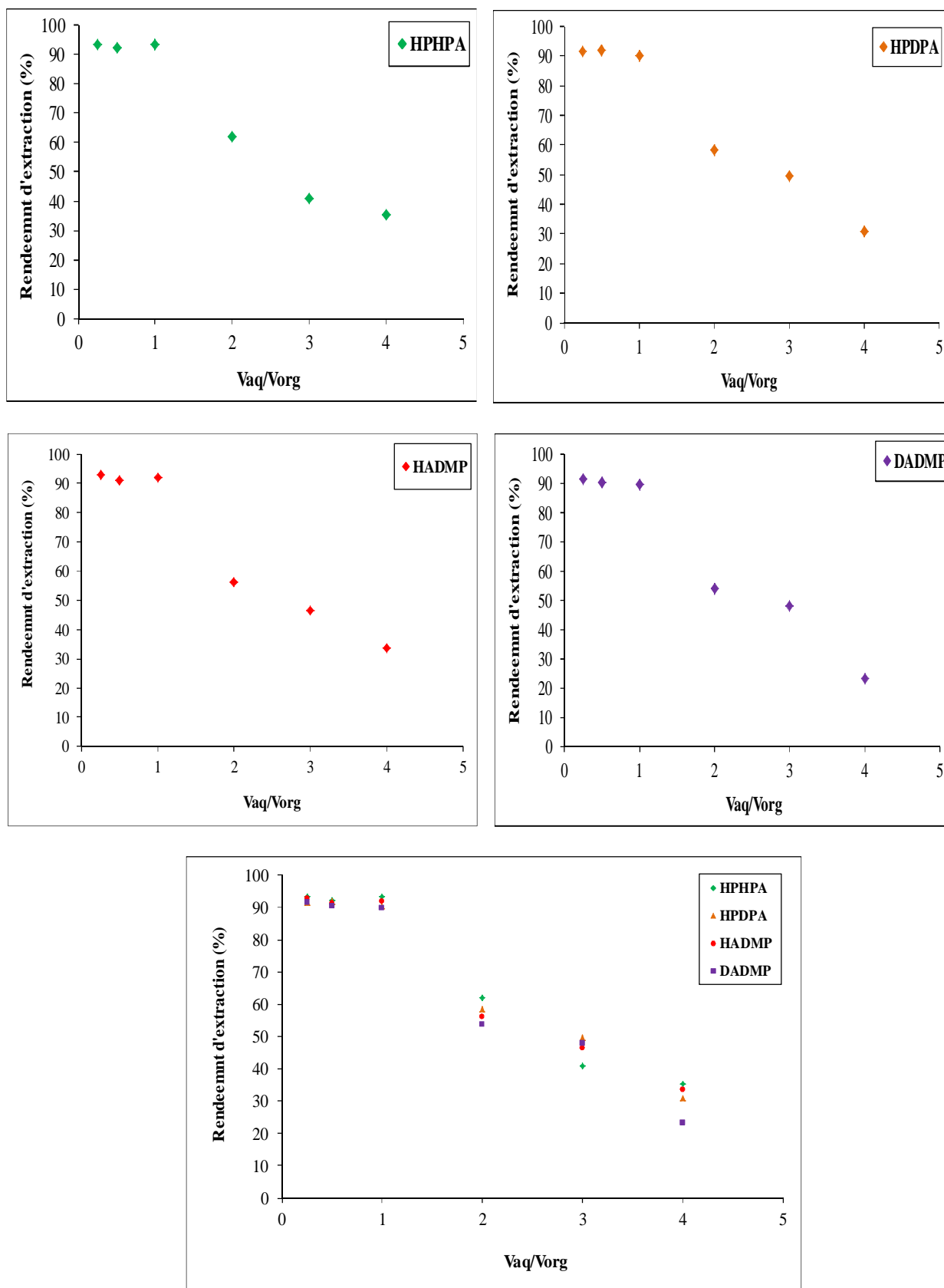


Figure III.26: Effet du rapport des volumes V_{aq} / V_{org} sur le rendement d'extraction de l'uranium(VI). $[U(VI)] = 1,260 M$; $[extractant] = 3M$; $[HNO_3] = 0,001M$; $T = 20^\circ C$

La figure III.26 montre que les meilleurs rendements d'extraction ont été obtenus pour des valeurs du rapport des volumes V_{aq} / V_{org} allant de 0,25 à 1 [9]. Ces rendements peuvent être expliqués d'une part par la consommation de l'uranium(VI), d'autre part par un apport excessif en agent extractant. La diminution des valeurs des rendements observée pour des valeurs du rapport des volumes V_{aq} / V_{org} au-dessus de 1, est probablement due à la consommation de l'agent extractant, d'autre part par l'existence d'un excès en uranium(VI) [6].

III.4.1.1.5. Effet de la concentration de l'acide diphosphonique

L'extraction de l'uranium(VI) a été étudiée en fonction de la concentration de l'acide diphosphonique à température ambiante dans les conditions opératoires suivantes :

Conditions opératoires

- Temps de contact : $t = 25$ min ;
- Concentration de la solution uranifère : $[U(VI)]_i = 1,260M$;
- Concentration de l'acide nitrique : $[HNO_3] = 0,001M$;
- Rapport des volumes : $V_{aq} / V_{org} = 1$;
- Concentration de l'agent extractant : $[extractant] = 0,3M, 0,8M, 1,3M, 1,8M, 2,4M, 3M, 3,5M$;
- Température : $T = 20^\circ C$;
- Vitesse d'agitation = 300 tours/min.
- Temps de décantation = 15 min.

L'évolution du rendement d'extraction d'uranium(VI) en fonction de la concentration de l'acide diphosphonique est illustrée dans la figure suivante:

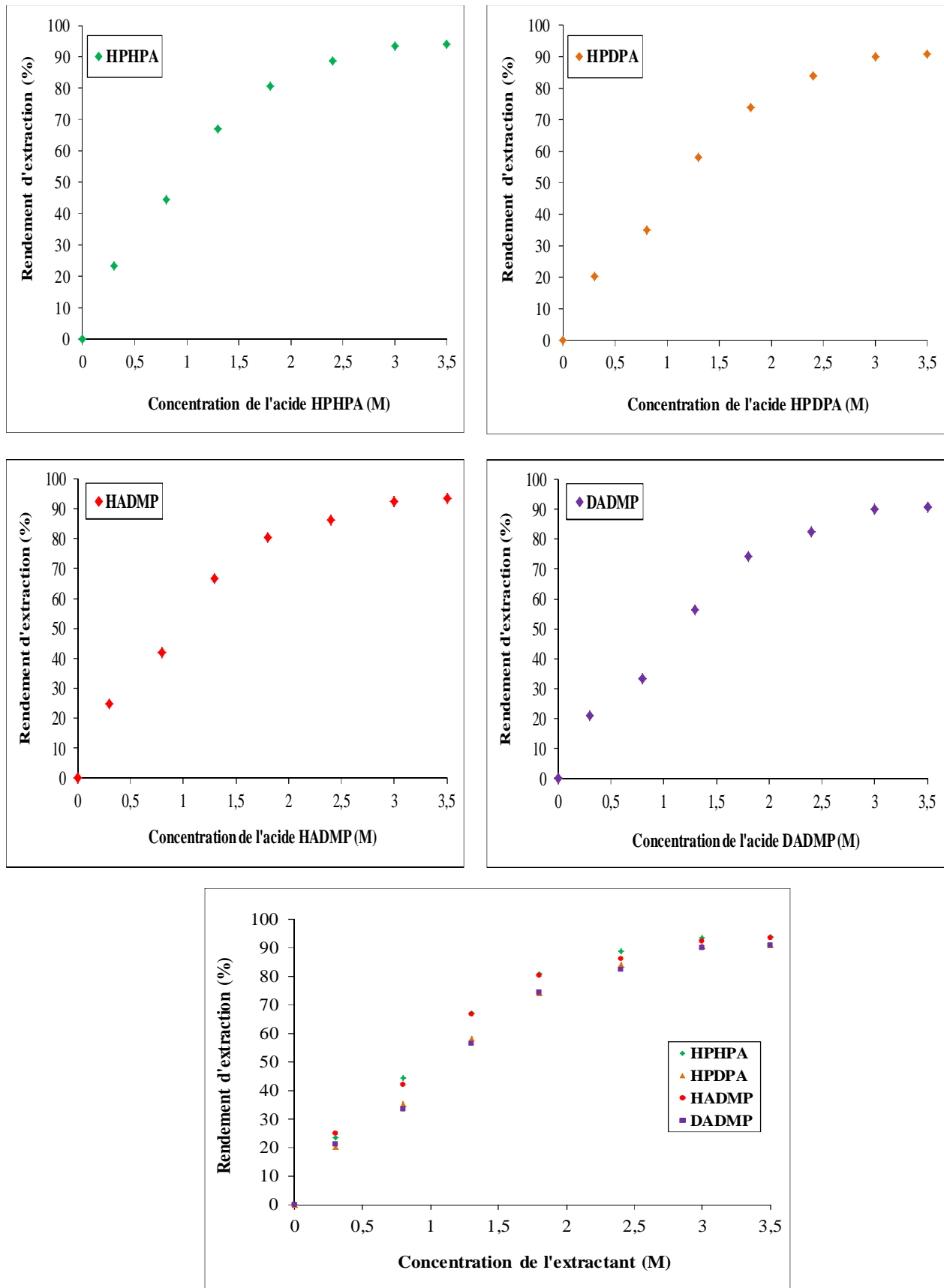


Figure III.27: Effet de la concentration de l'extractant sur le rendement d'extraction de l'uranium(VI). $[U(VI)]_i = 1,260M$; $[HNO_3] = 0,001M$; $V_{aq} / V_{org} = 1$; $t = 25 \text{ min}$; $T = 20^\circ C$

Les résultats obtenus montrent que les rendements d'extraction augmentent avec l'augmentation de la concentration de l'agent extractant. Ces rendements atteignent leurs valeurs maximales (93,58%, 90,46%, 92,33 et 89,91% pour les acides HPHPA, le HPDPA, le HADMP et le DADMP respectivement) à une concentration en agent extractant égale à 3M (fig.III.27). Cela montre qu'en enrichissant la phase organique en agent extractant, on favorise la formation des complexes HPHPA-UO₂, HPDPA-UO₂, HADMP-UO₂ et DADMP-UO₂, ainsi que leur extraction.

Les rendements d'extraction d'uranium sont importants et ce grâce [1-3, 15, 16] :

- aux deux groupements d'acides phosphoniques et aux groupements hydroxyle et amine, constituant la structure des acides diphosphoniques, qui interviennent dans la coordination de l'ion uranyle.
- à la longueur de la chaîne hydrocarbonée entre les deux groupements d'acides phosphoniques. Les rendements d'extraction sont importants dans le cas des acides HPHPA et HADMP qui sont dotés d'une chaîne hydrocarbonée (C₁₆), plus longue que celle des acides HPDPA et DADMP (C₁₂). Cette différence peut générer, grâce à l'effet donneur d'électrons, un caractère acide légèrement plus important dans le cas du HPHPA et du HADMP 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 et le HADMP; d'où une séparation des phases plus facile après l'extraction et une plus faible perte, par dissolution, dans la phase aqueuse.

III.4.1.1.6. Effet de la température

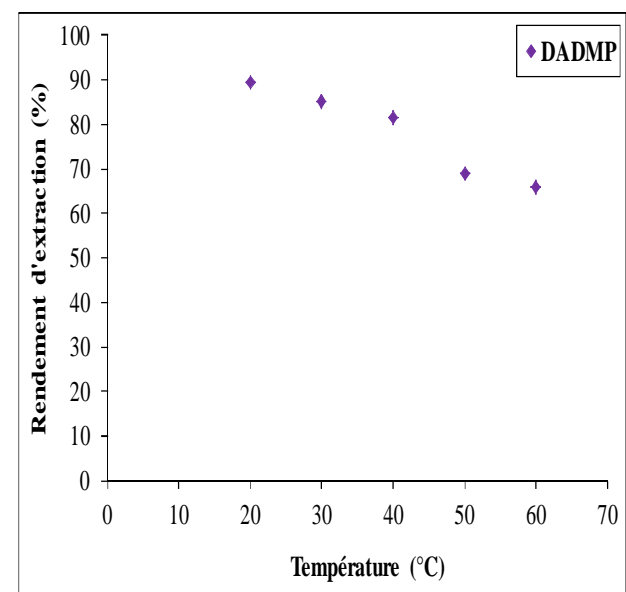
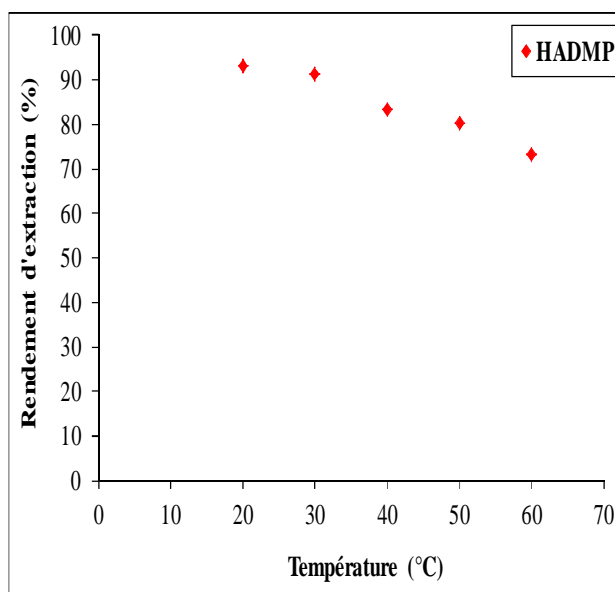
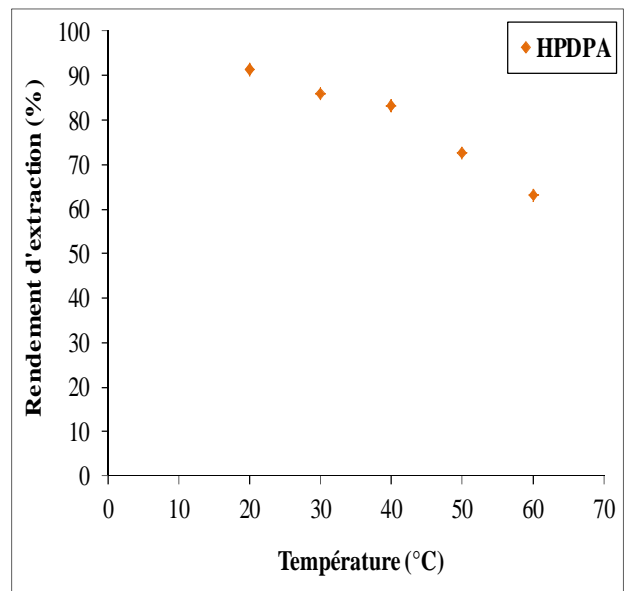
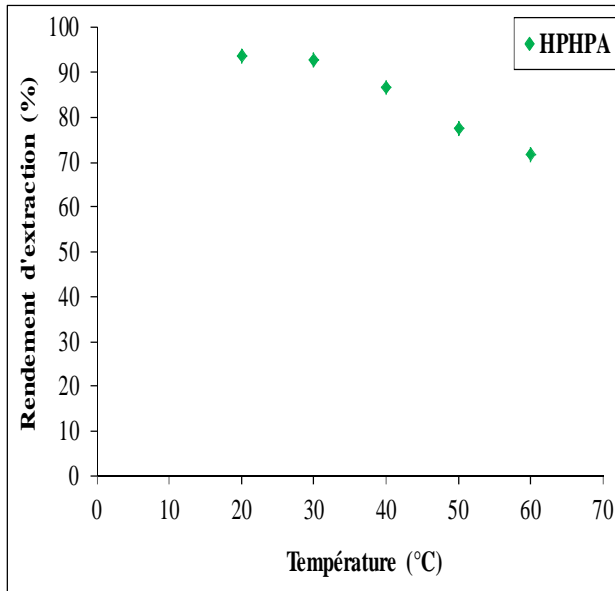
Les différentes expériences effectuées pour l'étude de l'influence de la température sur le rendement d'extraction de l'uranium(VI), ont été réalisées sous des conditions suivantes :

Conditions opératoires

- Temps de contact : $t = 25$ min ;
- Concentration de la solution uranifère: $[U(VI)]_i = 1,260M$;
- Concentration de l'acide nitrique : $[HNO_3] = 0,001M$;
- Rapport des volumes : $V_{aq} / V_{org} = 1$;
- Concentration de l'agent extractant : $[extractant] = 3M$;
- Température : $T = 20^\circ C, 30^\circ C, 40^\circ C, 50^\circ C, 60^\circ C$;

- Vitesse d'agitation = 300 tours/min ;
- Temps de décantation = 15 min.

Les résultats de l'influence de la température sur le rendement d'extraction sont rapportés dans la figure suivante :



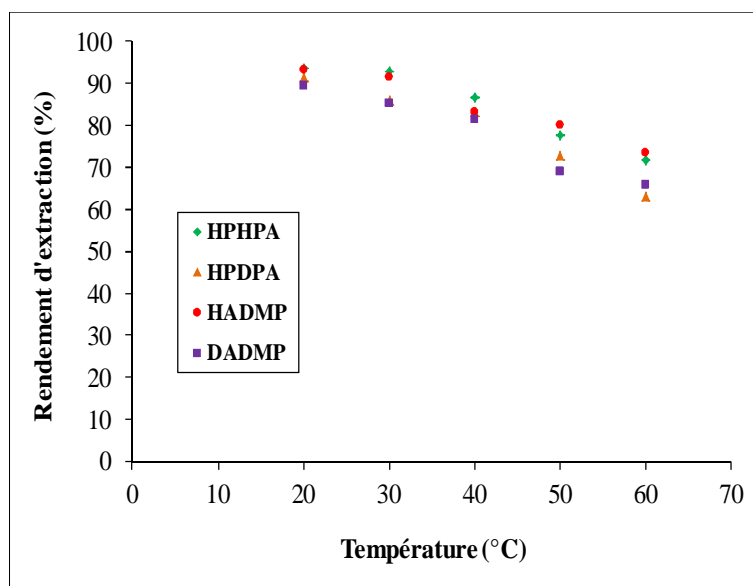
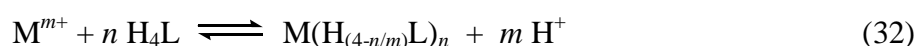


Figure III.28: Effet de la température sur le rendement d'extraction de l'uranium(VI). $[U(VI)]_i = 1,26M$; $[HNO_3] = 0,001M$; $V_{aq}/V_{org} = 1$; $[extractant] = 3M$; $t = 25$ min

Nous notons que le rendement d'extraction diminue avec l'augmentation de température indiquant que le procédé d'extraction de l'uranium(VI) est favorisé à basse température et donc exothermique [17].

III.4.1.2. Détermination des coefficients stœchiométrique des espèces extraites

La méthode communément appelée "méthode des pentes" consiste à tracer le logarithme du coefficient de distribution de la réaction en fonction du logarithme de la concentration de l'espèce à étudier, les autres paramètres restant constants. De la pente de la droite obtenue, on peut alors déduire le coefficient stœchiométrique de l'espèce considérée. Dans notre étude, nous avons supposé que la solubilité des acides diphosphoniques et des complexes métalliques dans la phase aqueuse est négligeable. Les protons des molécules d'acides diphosphoniques, ne semblent s'impliquer que partiellement dans l'échange cationique. La réaction d'extraction du cation métallique par les acides diphosphoniques a lieu comme suit [1, 3, 7]:



où : H_4L : acide diphosphonique, n : nombre de ligands qui se fixent à chaque ion métallique, m : représente la charge du métal, n/m : nombre de protons échangés par chaque molécule d'acide diphosphonique.

La constante d'équilibre de la réaction ci-dessus, K_{ex} , est comme suit:

$$K_{ex} = \frac{[M(H_{(4-n/m)}L)_n] [H^+]^m}{[M^{m+}] [H_4L]^n} \quad (33)$$

Le coefficient de distribution D est lié à la constante d'équilibre, K_{ex} , par la relation suivante :

$$D = \frac{K_{ex} [H_4L]^n}{[H^+]^m} \quad (34)$$

Le logarithme de l'équation (34) est comme suit :

$$\log D = \log K_{ex} + n \log [H_4L] - m \log [H^+] \quad (35)$$

Les coefficients stœchiométriques n et m de la réaction d'extraction (32) sont déterminés à partir des pentes des droites $\log D$ en fonction du \log [extractant] et $\log D$ en fonction du $\log [H^+]$ (figs. III.29, III.30).

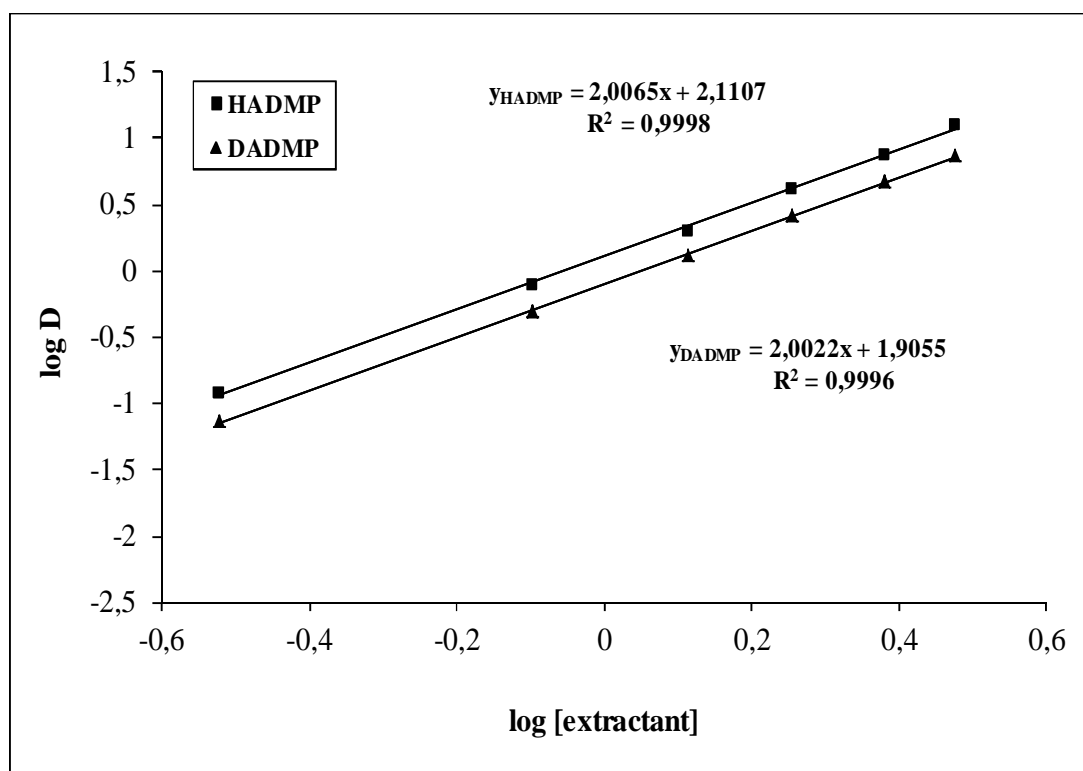
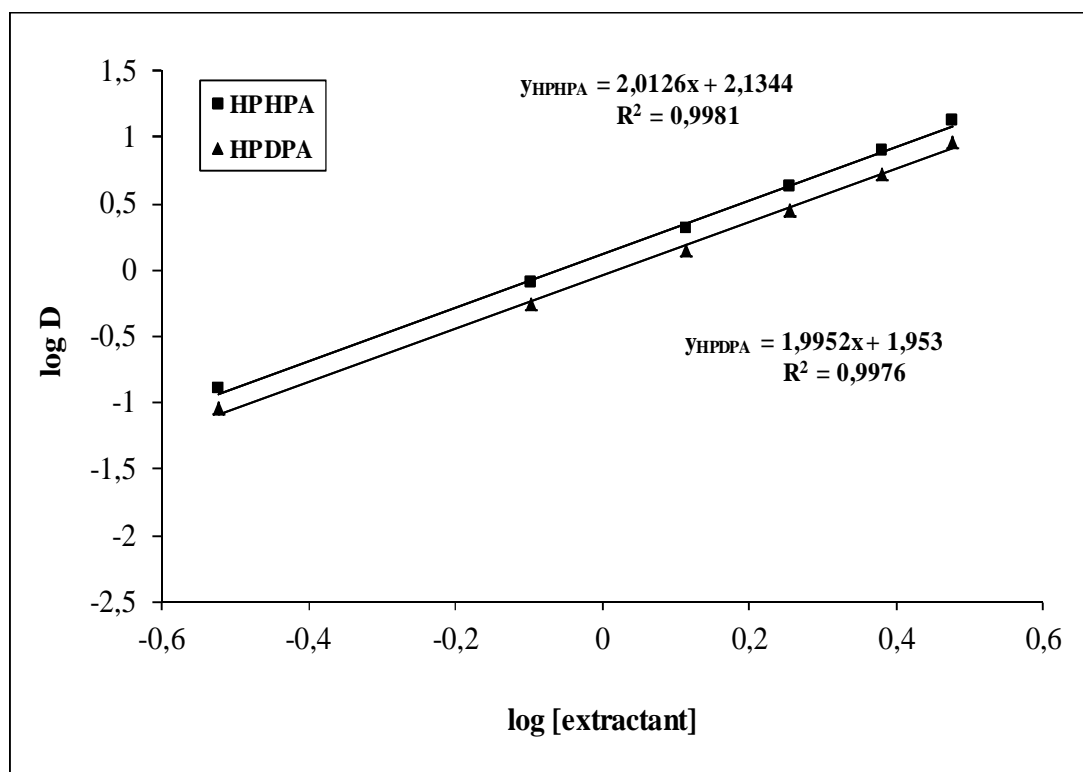


Figure III.29: Effet de la concentration des acides diphosponiques sur le coefficient de distribution de l'uranium(VI). $[\text{U(VI)}]=1,26\text{M}$; $[\text{HNO}_3] = 0,001\text{M}$; $V_{\text{aq}}/V_{\text{org}} = 1$; $T = 20^\circ\text{C}$

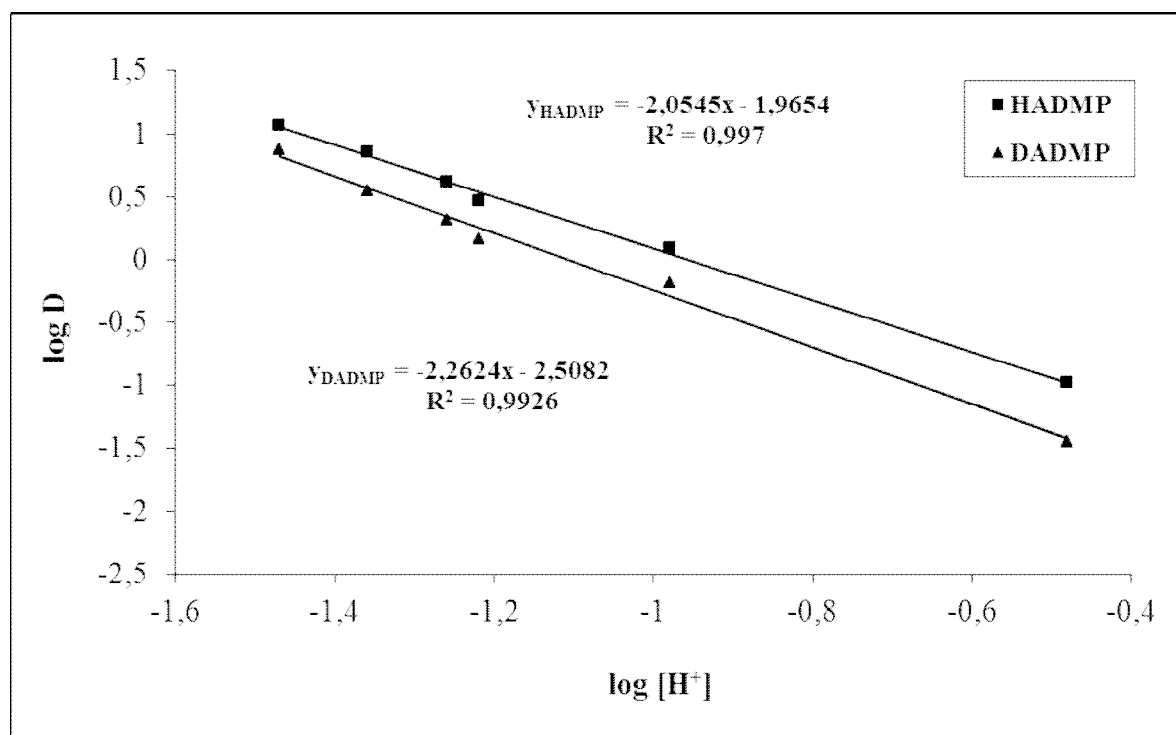
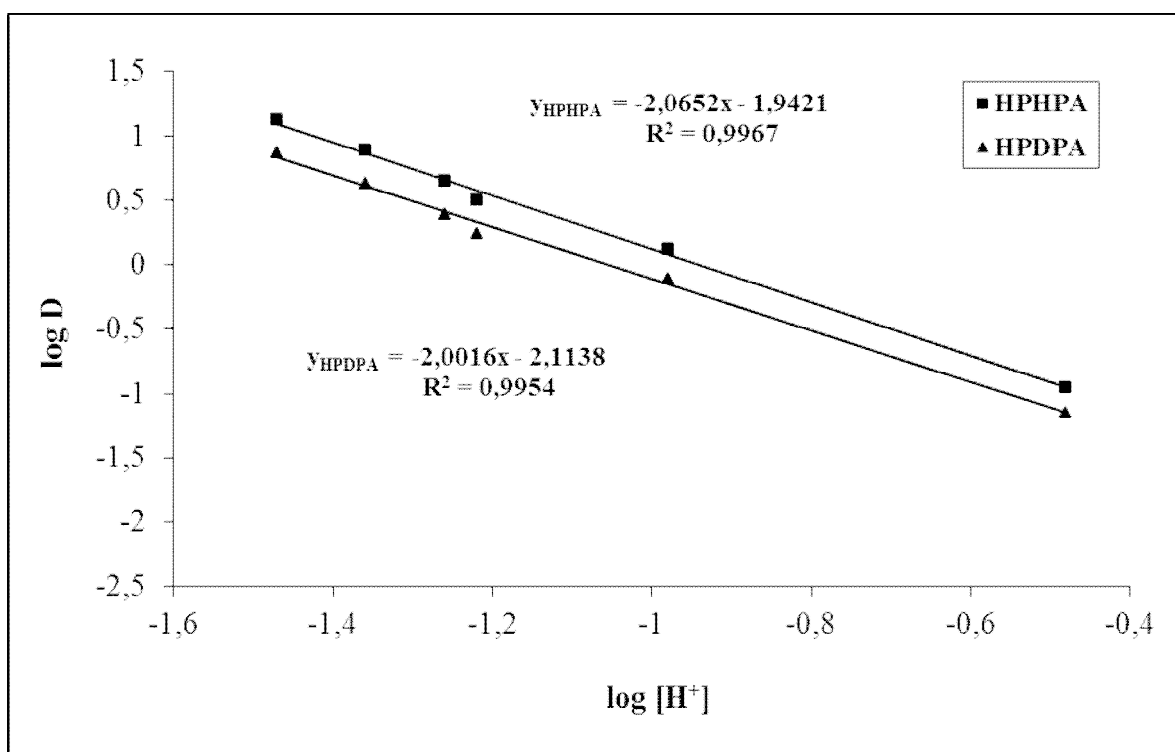
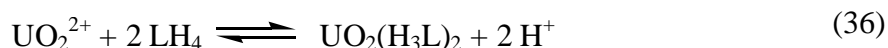


Figure III.30: Effet du $\log [H^+]$ sur le coefficient de distribution de l'uranium(VI).
 $[U(VI)] = 1,260 \text{ M}$; $[\text{extractant}] = 3\text{M}$; $[HNO_3] = 0,001\text{M}$; $V_{\text{aq}} / V_{\text{org}} = 1$; $T = 20^\circ\text{C}$

Les figures ci-dessus montrent que les pentes des droites $\log D$ en fonction du $\log [\text{extractant}]$ et $\log D$ en fonction du $\log [\text{H}^+]$ sont proches de 2. Cette valeur indique que les coefficients stœchiométriques n et m de la réaction d'extraction (32) sont égaux à 2 alors que le rapport de extractant/uranium(VI) est de 2 :1 [9, 15]. D'après les résultats ci-dessus, les équations d'équilibres peuvent s'écrire sous la forme suivante:



avec $\text{LH}_4 = \text{HPPHA}, \text{HPDPA}, \text{HADMP}, \text{DADMP}$.

Selon l'équation d'équilibre ci-dessus, le complexe métallique formé dans la phase organique est $\text{UO}_2(\text{H}_2\text{L})_2$. Les acides HPPHA, HPDPA, HADMP et DADMP échangent un proton par molécule. D'après la concentration de l'acide nitrique dans la phase aqueuse (0,001M), c'est la première acidité des acides diphosphoniques qui intervient. Les valeurs de pK_a obtenues par dosage pH-métrique confirment que les acides diphosphoniques synthétisés ne peuvent échanger au maximum que deux protons par molécule [1-3, 15].

La structure des complexes formés se présente comme suit (figs.III.31, 32) [9]:

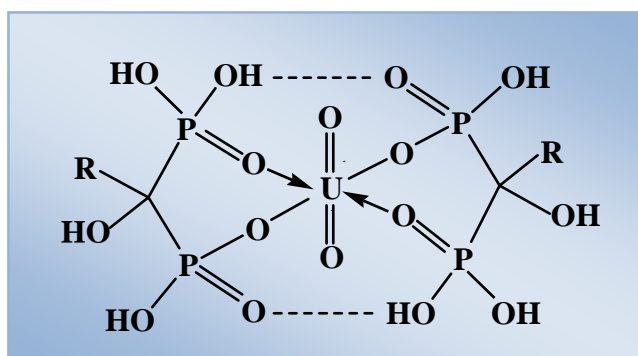


Figure III.31: Structure des complexes HPPHA- UO_2 et HPDPA- UO_2

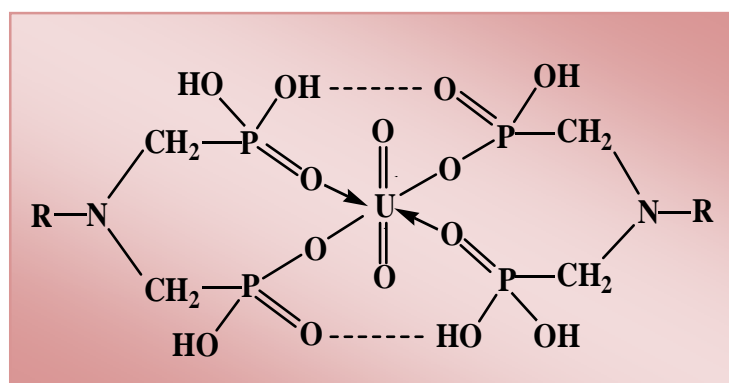


Figure III.32: Structure des complexes HADMP- UO_2 et DADMP- UO_2

On constate que les complexes d'uranyle sont constitués par la coordination de chaque ion uranyle à deux molécules d'acide diphosphonique. Les acides diphosphoniques forment des complexes plus stables avec l'uranium(VI) et ce, grâce aux deux groupements d'acide phosphonique et aux groupements hydroxyle et amine [1, 2, 4, 15, 16].

III.4.1.3. Spectroscopie infrarouge des complexes extraits

Après la séparation des phases et l'évaporation du solvant organique, les complexes solides HPHPA- UO_2 , HPDPA- UO_2 , HADMP- UO_2 et DADMP- UO_2 sont lavés à l'eau puis séchés. L'analyse par spectroscopie infrarouge de ces complexes (figs III.33-36) montre un déplacement de la bande P=O de 1204 à 1115 cm^{-1} pour le HPHPA- UO_2 , de 1195 à 1106 cm^{-1} pour le HPDPA- UO_2 , de 1180 à 1091 cm^{-1} pour le HADMP- UO_2 et de 1168 à 1079 cm^{-1} pour le DADMP- UO_2 . De nouvelles bandes d'absorption attribuées aux vibrations d'élongation de PO- UO_2 sont apparues à 651 cm^{-1} , 637 cm^{-1} , 645 cm^{-1} et 635 cm^{-1} pour les complexes HPHPA- UO_2 , HPDPA- UO_2 , HADMP- UO_2 et DADMP- UO_2 , respectivement [9].

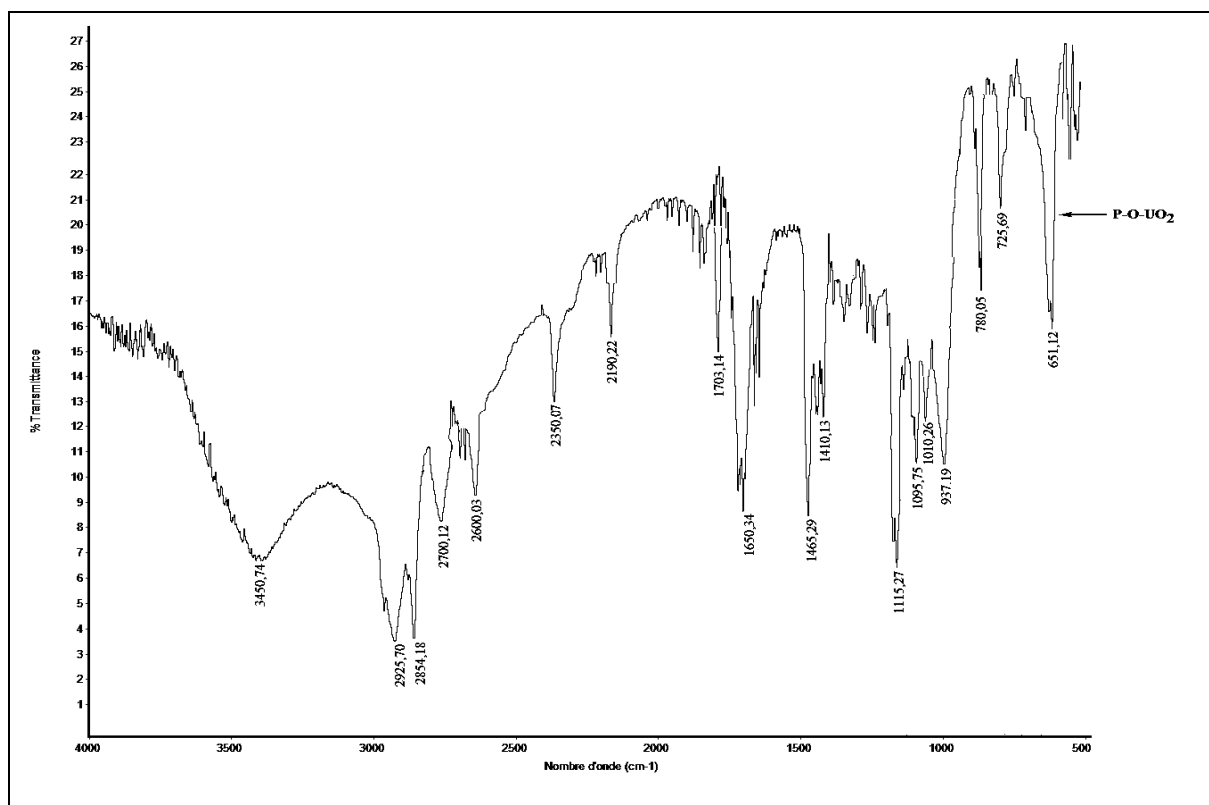


Figure III.33: Spectre FTIR du complexe HPHPA- UO_2

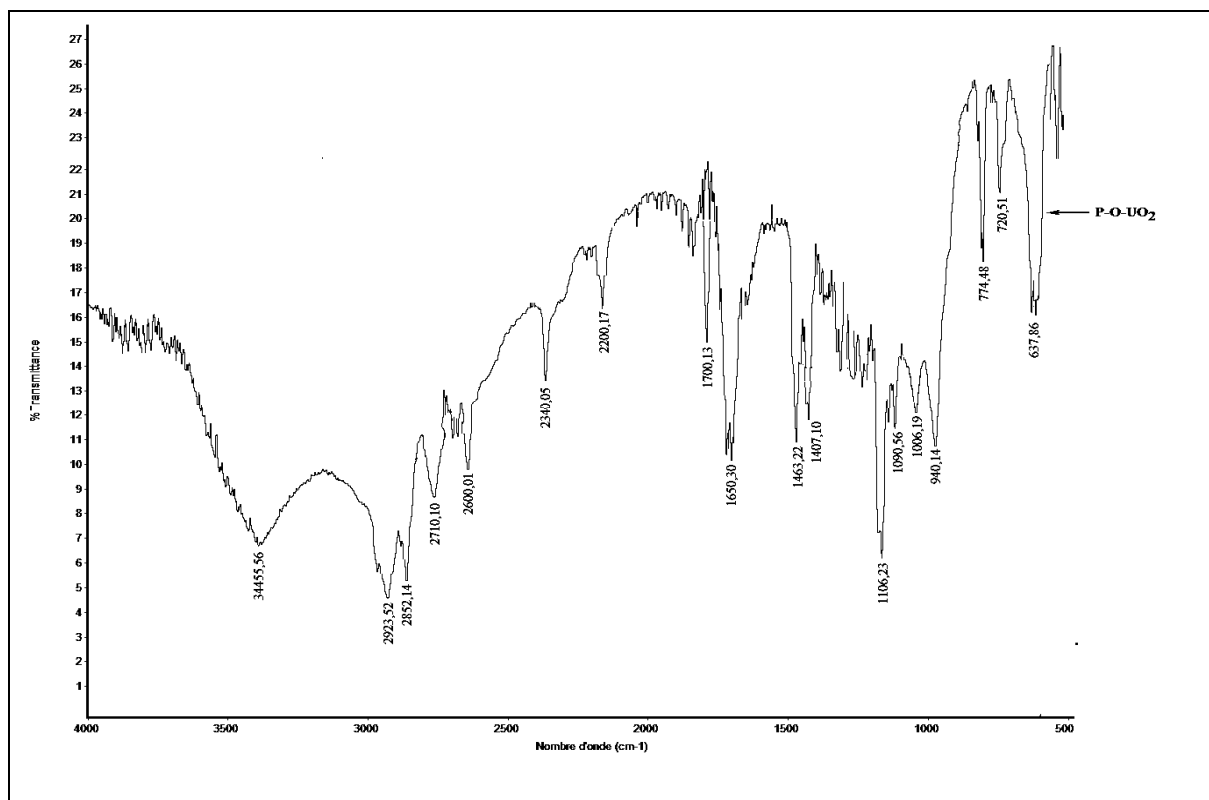


Figure III.34: Spectre FTIR du complexe HPDPA-UO₂

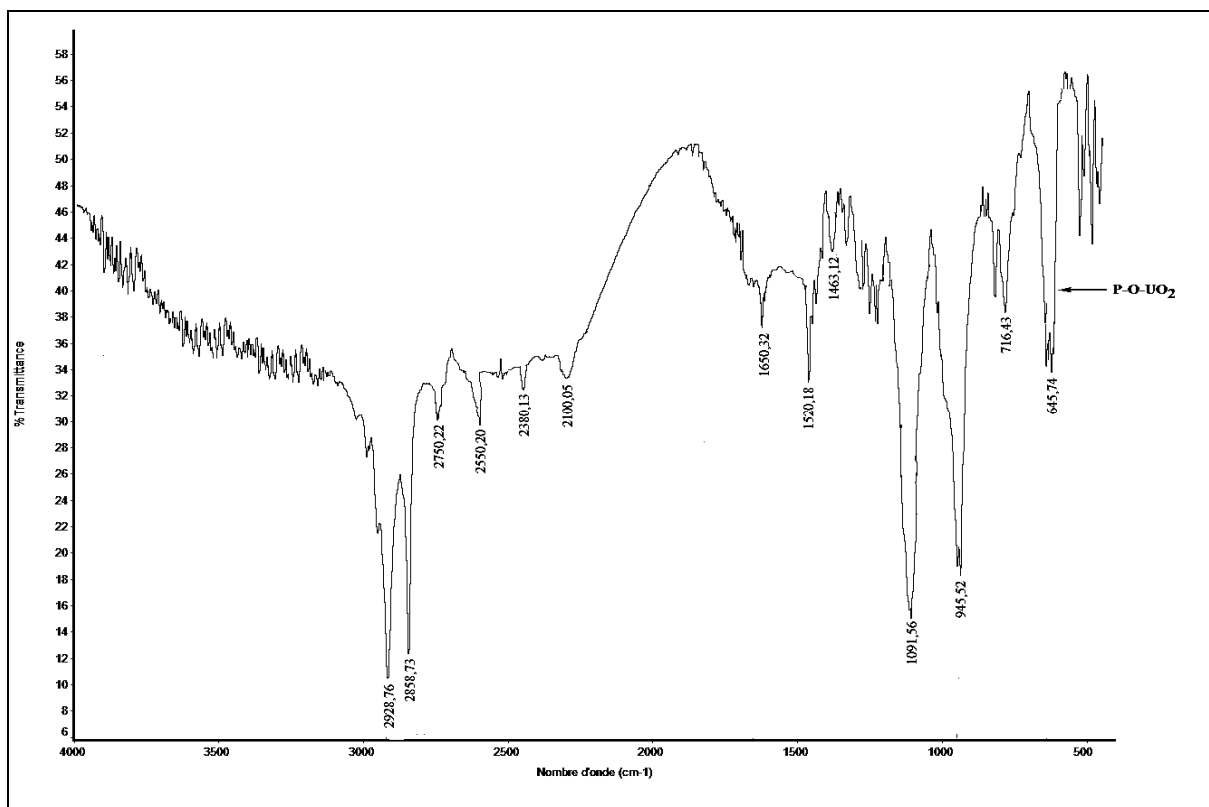


Figure III.35: Spectre FTIR du complexe HADMP-UO₂

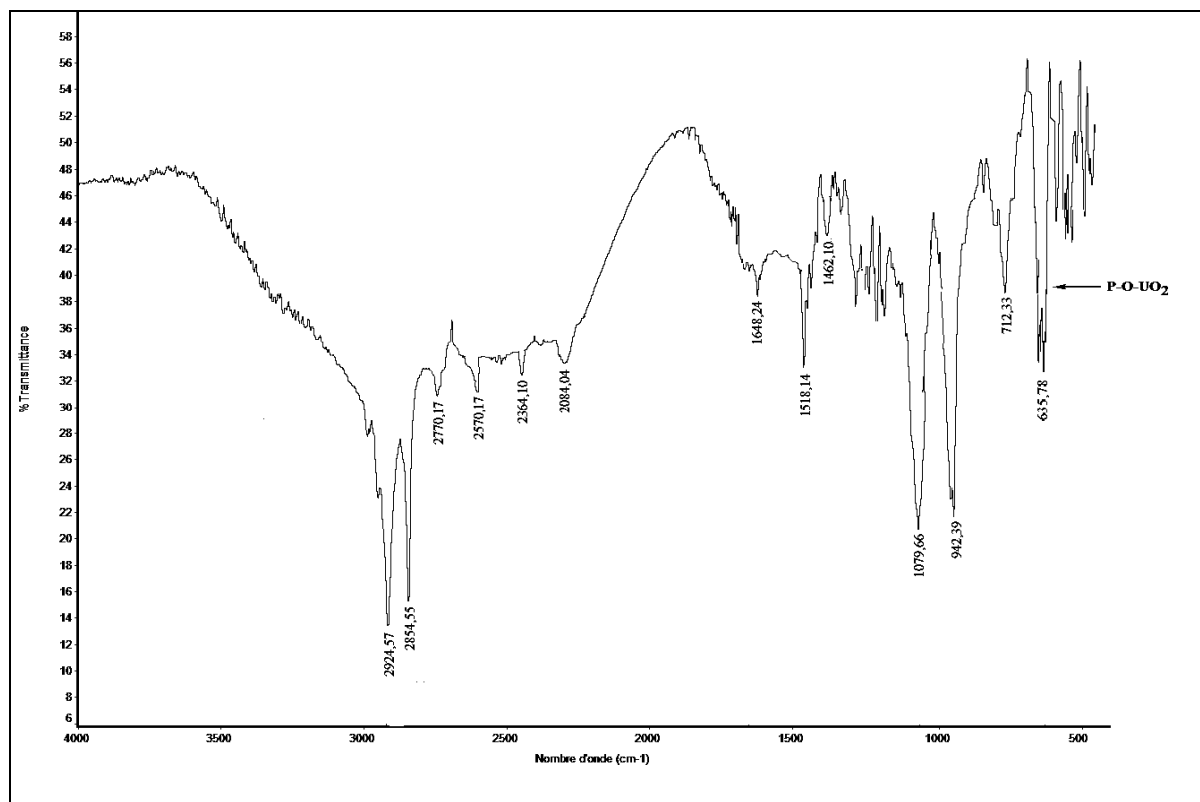


Figure III.36: Spectre FTIR du complexe DADMP-UO₂

III.4.1.4. Etude thermodynamique de l'extraction de l'uranium(VI) par les acides diphosphoniques

III.4.1.4.1. Détermination des paramètres thermodynamiques

Les paramètres thermodynamiques ΔH° , ΔS° et ΔG° concernant le procédé d'extraction de l'uranium(VI) par les acides diphosphoniques ont été calculés par les équations suivantes.

Le logarithme de la constante d'équilibre en fonction de la température est donné par l'équation de Gibbs-Helmholtz suivante [17, 18] :

$$\log K_{\text{ex}} = \left(\frac{-\Delta H^\circ}{2,303RT} \right) + \left(\frac{\Delta S^\circ}{2,303R} \right) \quad (37)$$

Par la substitution de l'équation (37) dans l'équation (35), on obtient l'équation suivante :

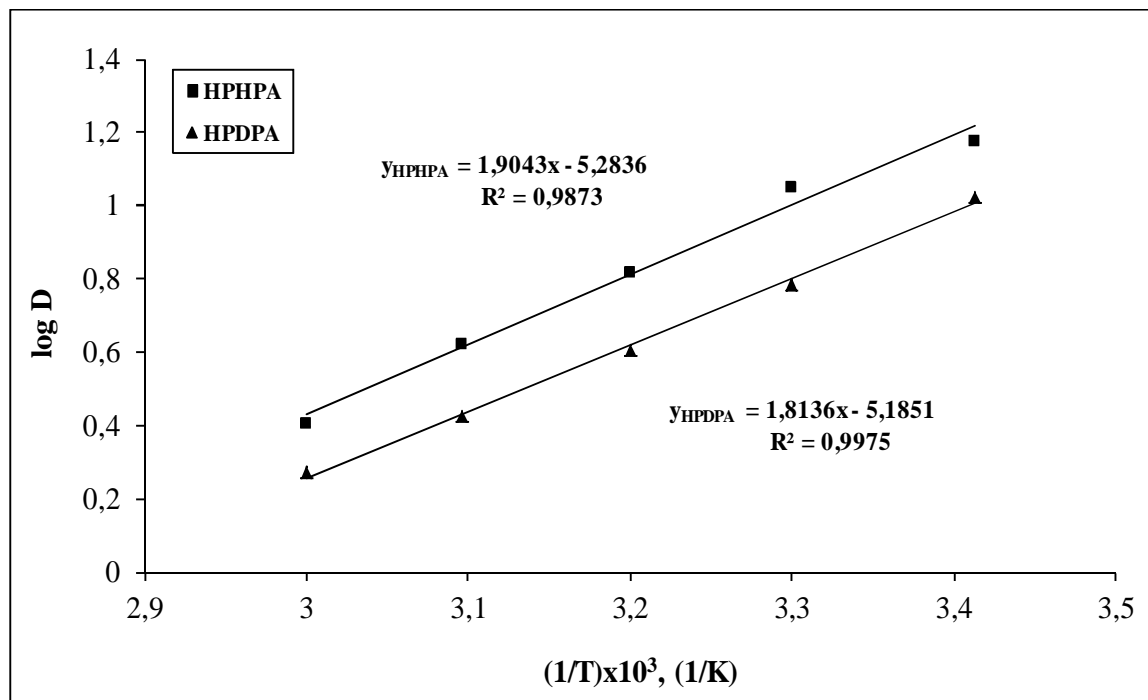
$$\log D = \left(\frac{-\Delta H^\circ}{2,303 RT} \right) + \left(\frac{\Delta S^\circ}{2,303 R} \right) + n \log [H_4L] - m \log [H^+] \quad (38)$$

L'énergie libre standard apparente de Gibbs est de la forme suivante :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (39)$$

où ΔH° est l'enthalpie molaire standard apparente, ΔS° est l'entropie standard apparente et ΔG° est l'énergie libre standard apparente de Gibbs, R (8,314 J/mol K) étant la constante des gaz parfaits.

Les valeurs de ΔH° et ΔS° correspondent respectivement à la tangente et à l'ordonnée à l'origine de la régression linéaire $\log D$ en fonction de $1/T$, les résultats sont représentés par la figure III.37.



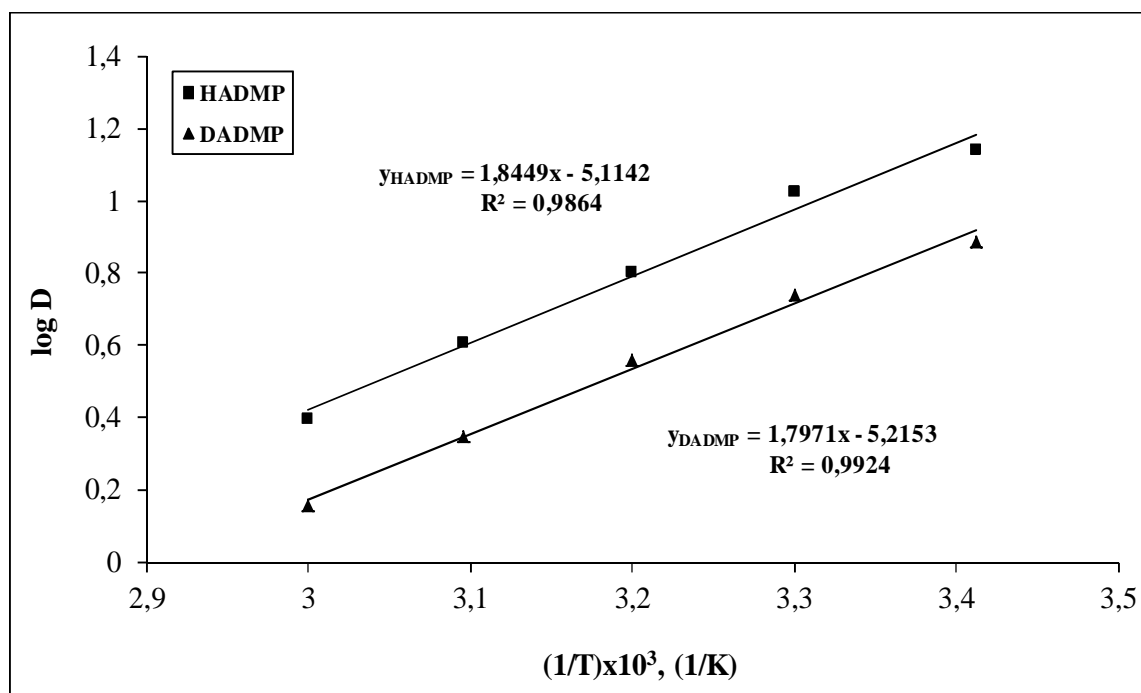


Figure III.37: Détermination des paramètres thermodynamiques ΔH° et ΔS° .
 $[U(VI)]_i = 1,260M$; $[HNO_3] = 0,001M$; $V_{aq}/V_{org} = 1$; $[extractant] = 3M$; $t = 25min$

Les valeurs des différents paramètres thermodynamiques ΔH° , ΔS° et ΔG° sont récapitulées dans le tableau III.19.

Tableau III.19 : Paramètres thermodynamiques de l'extraction de l'uranium(VI) par les acides diphosphoniques

Extractant	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/mol.K)	ΔG° (kJ/mol)				
			293,15 K	303,15 K	313,15 K	323,15 K	333,15 K
HPHPA	-36,45	- 0,101	- 7,15	- 6,15	- 5,15	- 4,15	- 3,15
HPDPA	-34,71	- 0,099	- 5,41	- 4,41	- 3,41	- 2,41	- 1,41
HADMP	-35,32	- 0,097	- 6,90	- 5,92	- 4,96	- 3,98	- 3,02
DADMP	-34,41	- 0,099	- 5,40	- 4,41	-3,42	- 2,43	- 1,44

En effet, les valeurs négatives des enthalpies ΔH° des acides diphosphoniques testés confirment la nature exothermique du procédé. Les entropies d'extraction négatives ΔS° reflètent l'affinité des acides diphosphoniques utilisés vis-à-vis de l'uranium(VI), alors que les valeurs négatives des énergies libres de Gibbs ΔG° indiquent la faisabilité du procédé et sa nature spontanée [17].

Basée sur l'analyse par régression des données, les équations suivantes sont obtenues pour la prévision des coefficients de distribution de l'uranium(VI):

$$\log D = \frac{1,90}{T} - 5,2 + 2,01 \log[HPHPA] - 2,06 \log[H^+] \quad (40)$$

$$\log D = \frac{1,81}{T} - 5,1 + 1,99 \log[HPDPA] - 2 \log[H^+] \quad (41)$$

$$\log D = \frac{1,84}{T} - 5,11 + 2 \log[HADMP] - 2,05 \log[H^+] \quad (42)$$

$$\log D = \frac{1,80}{T} - 5,21 + 2 \log[DADMP] - 2,26 \log[H^+] \quad (43)$$

Le modèle proposé est valable pour une valeur d'acidité supérieure à 0,001M, une gamme de concentration en agent extractant de 0,3 à 3M et une gamme de température de 20 à 60°C.

III.4.2. Extraction du molybdène(VI) par les acides diphosphoniques

L'extraction liquide-liquide du molybdène(VI) par les acides diphosphoniques synthétisés a été réalisée en milieu d'acide nitrique en appliquant les mêmes conditions que celles utilisées dans l'extraction de l'uranium(VI).

III.4.2.1. Etude paramétrique de l'extraction du molybdène(VI) par les acides diphosphoniques

Dans cette étude nous avons étudié l'influence du temps de contact, de la concentration initiale du molybdène(VI), de la concentration en acide nitrique, du rapport des volumes V_{aq}/V_{org} , de la concentration en acide diphosphonique et de la température.

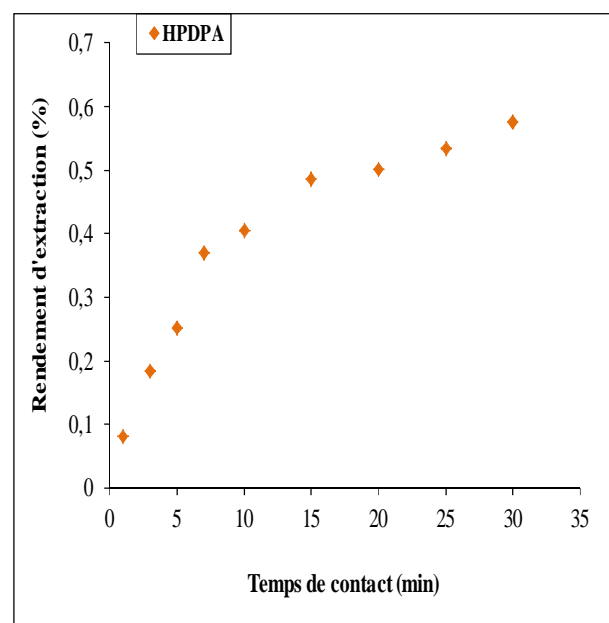
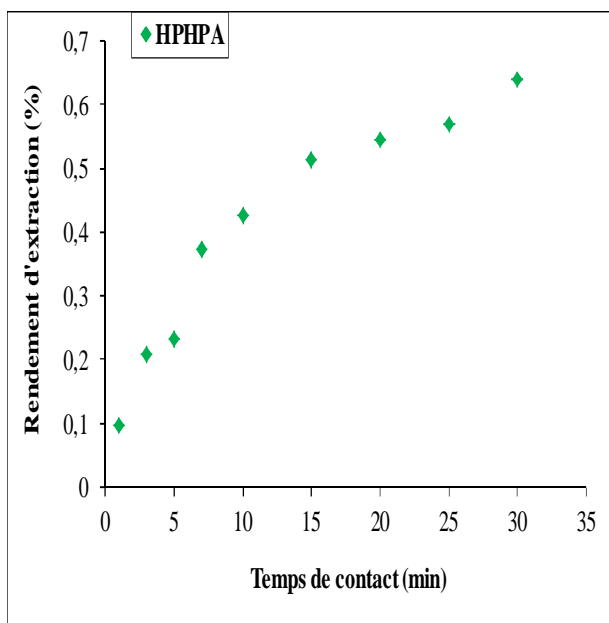
III.4.2.1.1. Effet du temps de contact

Les expériences d'extraction du molybdène(VI) par les acides diphosphoniques ont été menées en fonction du temps de contact dans les conditions opératoires suivantes :

Conditions opératoires

- Temps de contact : $t = 1 \text{ min}, 3 \text{ min}, 5 \text{ min}, 7 \text{ min}, 10 \text{ min}, 15 \text{ min}, 20 \text{ min}, 25 \text{ min}, 30 \text{ min}$;
- Concentration initiale de la solution molybdique: $[\text{Mo(VI)}] = 5 \times 10^{-4} \text{ M}$;
- Concentration de l'acide nitrique : $[\text{HNO}_3] = 0,001 \text{ M}$;
- Rapport des volumes : $V_{\text{aq}} / V_{\text{org}} = 1$;
- Concentration de l'agent extractant : $[\text{extractant}] = 3 \text{ M}$;
- Température : $T = 20^\circ \text{C}$;
- Vitesse d'agitation = 300 tours/min ;
- Temps de décantation = 15 min.

L'effet du temps de contact sur le rendement d'extraction du molybdène(VI) est représenté dans la figure suivante :



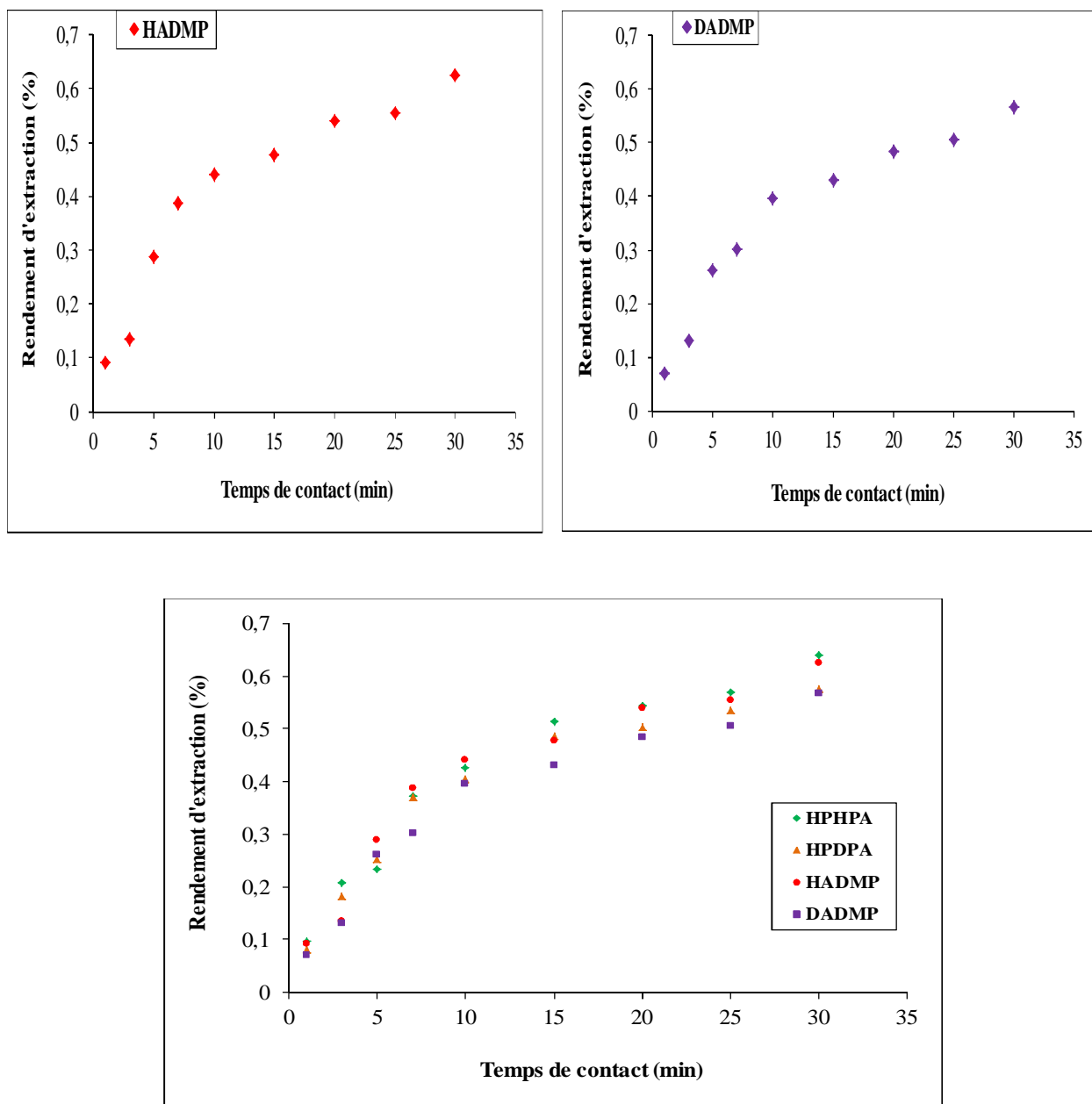


Figure III.38: Effet du temps de contact sur le rendement d'extraction du molybdène(VI).

$[Mo(VI)]_i = 5 \times 10^{-4} M$; $[HNO_3] = 0,001 M$; $V_{aq} / V_{org} = 1$; $[extractant] = 3 M$; $T = 20^\circ C$

Les résultats présentés sur la figure ci-dessus montrent que les rendements d'extraction varient proportionnellement avec le temps de contact. Au bout de 25 minutes, les rendements d'extraction atteignent les valeurs suivantes : 0,568% pour le HPHPA, 0,524% pour le HPDPA, 0,573% pour le HADMP et 0,508% pour le DADMP.

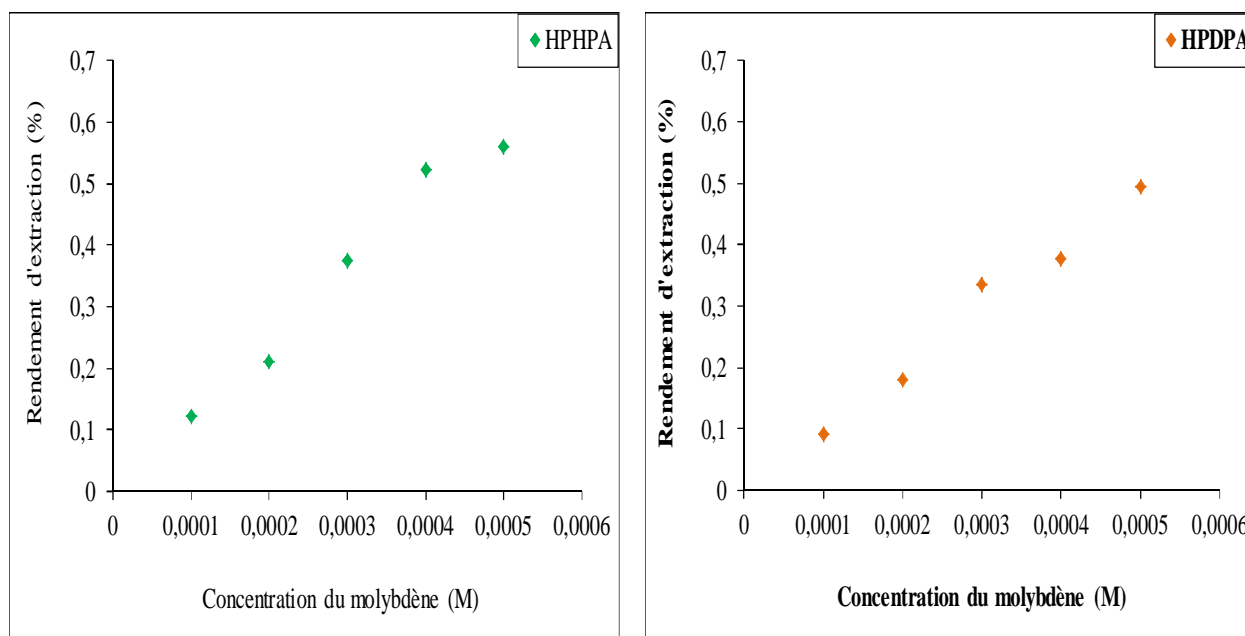
III.4.2.1.2. Effet de la concentration initiale du molybdène(VI)

L'essai de l'extraction du molybdène(VI) a été réalisé avec des solutions de différentes concentrations initiales en molybdène(VI) à température ambiante dans les conditions suivantes :

Conditions opératoires

- Temps de contact : $t = 25$ min ;
- Concentration initiale de la solution molybdique : $[Mo(VI)] = 10^{-4}M$ (0,0096g/L), $2 \times 10^{-4}M$ (0,0191g/L), $3 \times 10^{-4}M$ (0,0287g/L), $4 \times 10^{-4}M$ (0,0383g/L), $5 \times 10^{-4}M$ (0,0480g/L) ;
- Concentration de l'acide nitrique : $[HNO_3] = 0,001M$;
- Rapport des volumes : $V_{aq} / V_{org} = 1$;
- Concentration de l'agent extractant : $[extractant] = 3M$;
- Température : $T = 20^\circ C$;
- Vitesse d'agitation = 300 tours/min ;
- Temps de décantation = 15 min.

On représente l'effet de la concentration du molybdène(VI) sur le rendement d'extraction dans la figure suivante :



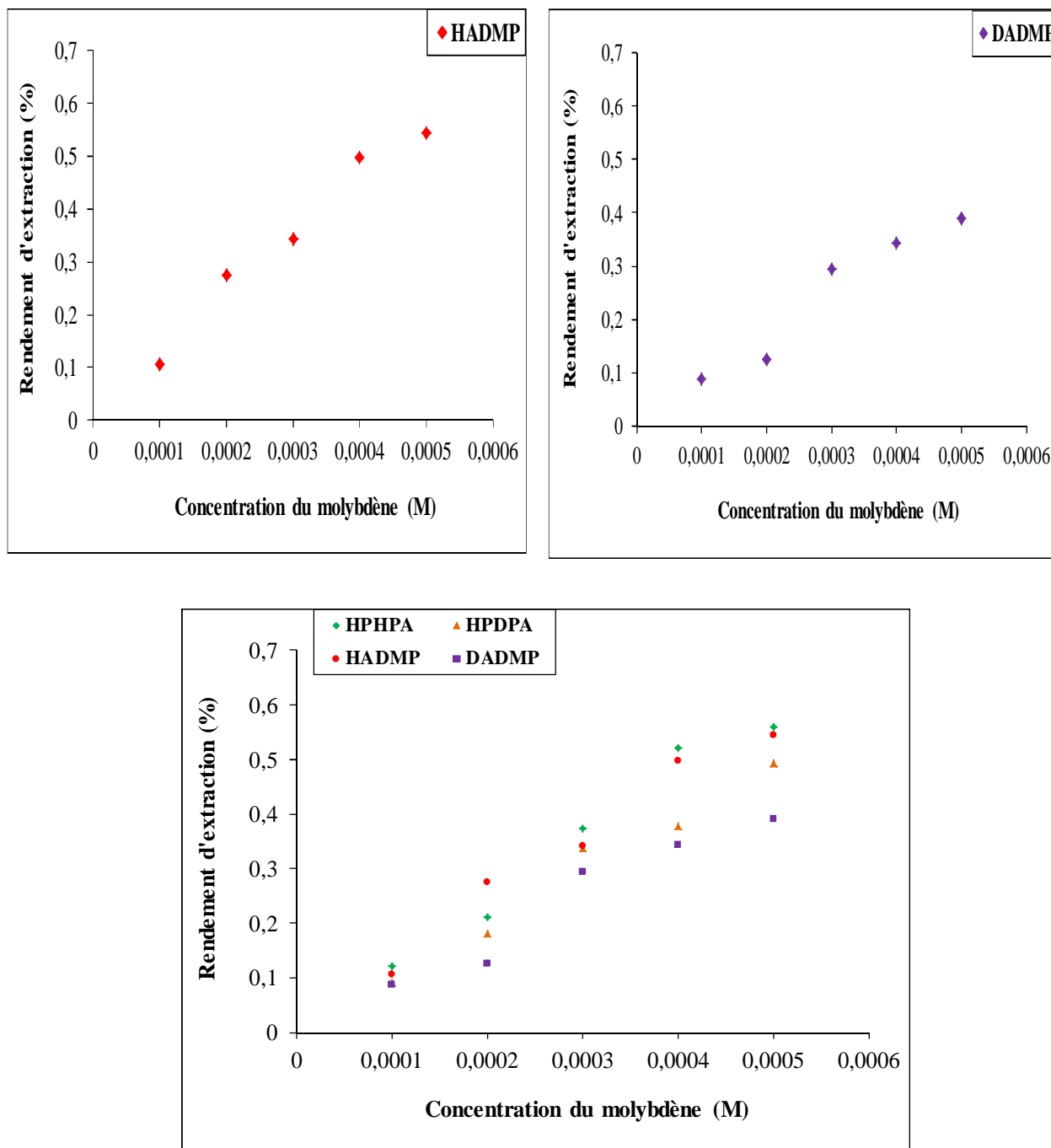


Figure III.39: Effet de la concentration initiale du molybdène(VI) sur le rendement d'extraction. $[\text{HNO}_3] = 0,001\text{M}$; $V_{\text{aq}} / V_{\text{org}} = 1$; $[\text{extractant}] = 3\text{M}$; $t = 25\text{min}$; $T = 20^\circ\text{C}$

Les courbes ci-dessus (fig.III.39) montrent que les rendements d'extractions augmentent avec la concentration initiale en molybdène(VI) [19]. Ceci est dû à la mobilité des ions molybdène(VI) aux concentrations élevées et au fait que l'interaction de ces ions avec l'acide diphosphonique augmente. Les rendements d'extractions augmentent de 0,121% à 0,570% pour

le HPHPA, de 0,090% à 0,526% pour le HPDPA, de 0,106% à 0,574% pour le HADMP et de 0,087% à 0,390% pour le DADMP.

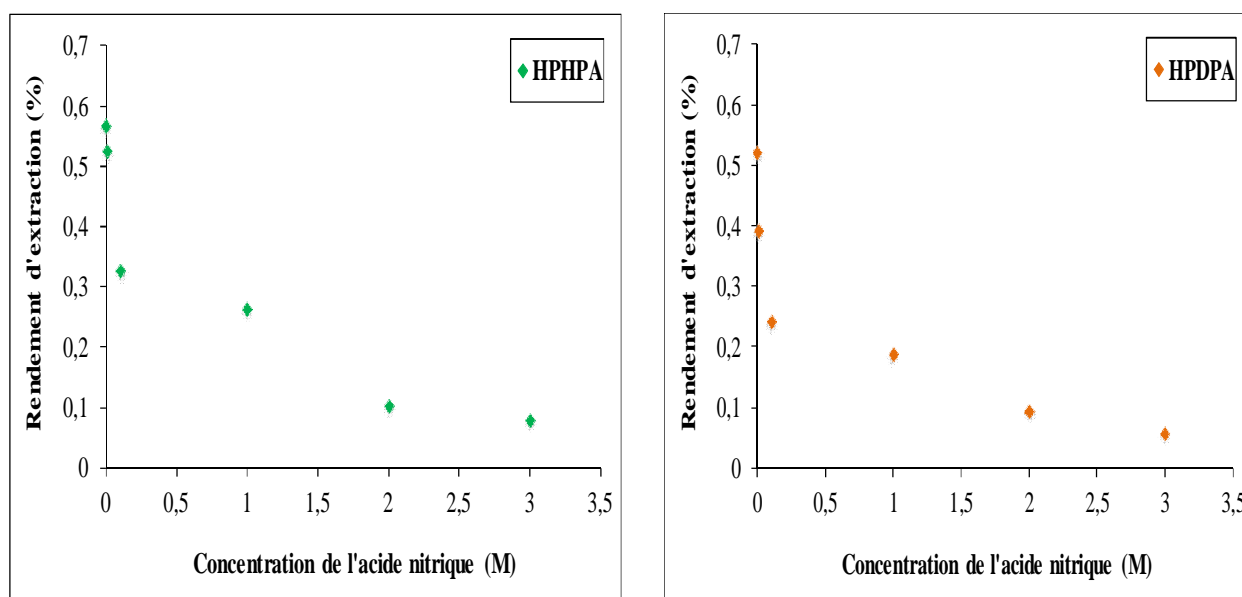
III.4.2.1.3. Effet de la concentration de l'acide nitrique

L'influence de l'acidité de la phase aqueuse sur le rendement d'extraction du molybdène(VI) à température ambiante a été étudiée dans des conditions suivantes :

Conditions opératoires

- Temps de contact : $t = 25$ min ;
- Concentration de la solution molybdique : $[\text{Mo(VI)}] = 5 \times 10^{-4} \text{M}$;
- Concentration de l'acide nitrique : $[\text{HNO}_3] = 0,001, 0,01\text{M}, 0,1\text{M}, 1\text{M}, 2\text{M}, 3\text{M}$;
- Concentration de l'agent extractant: $[\text{extractant}] = 3\text{M}$;
- Rapport des volumes : $V_{\text{aq}} / V_{\text{org}} = 1$;
- Température : $T = 20^\circ\text{C}$;
- Vitesse d'agitation = 300 tours/min ;
- Temps de décantation = 15 min.

Les résultats d'évolution de rendement d'extraction du molybdène(VI) en fonction de l'acidité de la solution molybdique sont présentés sur la figure III.40.



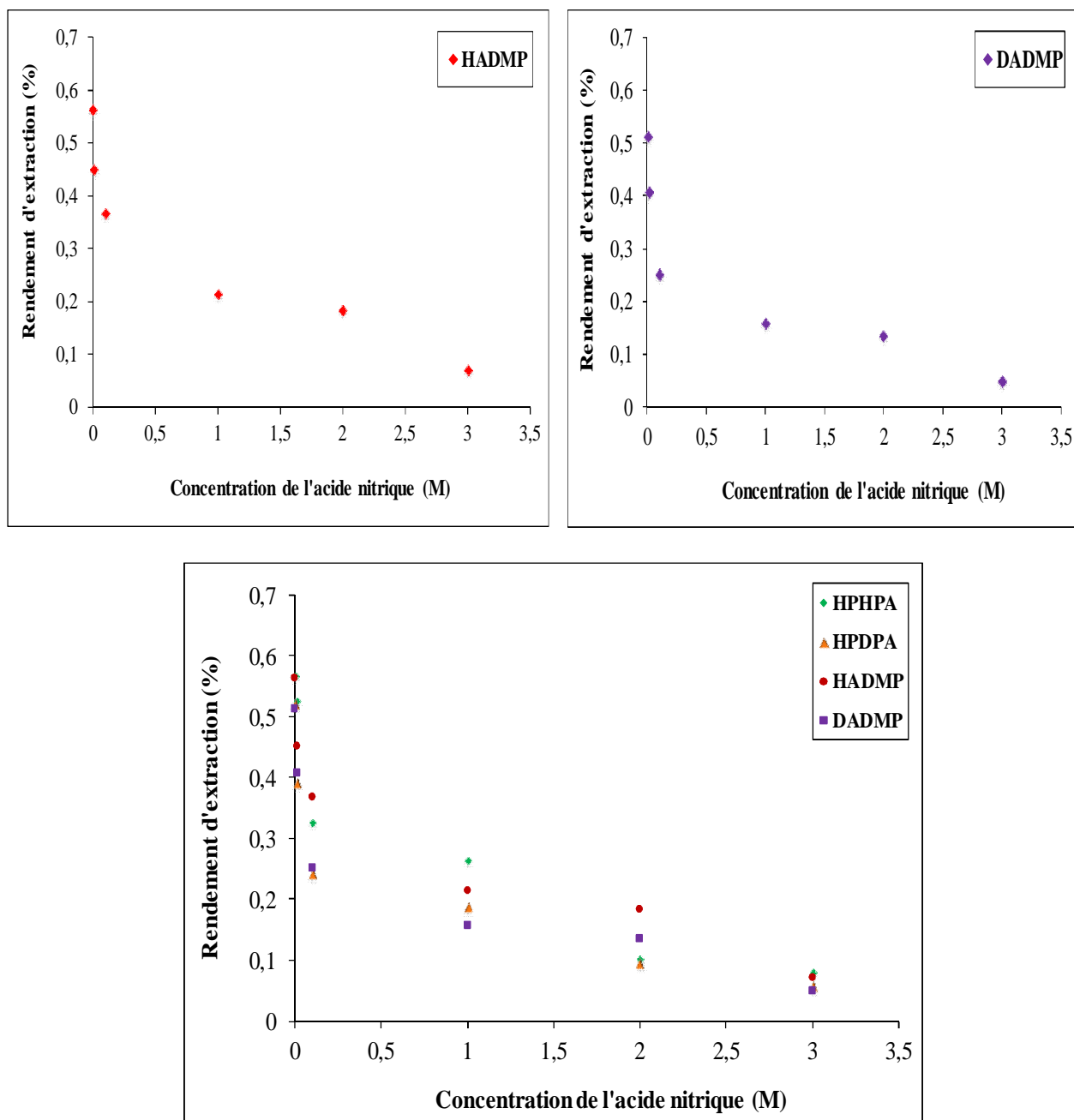


Figure III.40: Effet de la concentration de l'acide nitrique sur le rendement d'extraction de molybdène(VI). $[Mo(VI)]_i = 5 \times 10^{-4} M$; $[extractant] = 3 M$; $V_{aq} / V_{org} = 1$; $t = 25 \text{ min}$; $T = 20^\circ C$

La figure III.40 montre que le rendement d'extraction atteint une valeur maximale, varie selon l'acide diphasphonique utilisé, de 0,51% à 0,57% pour une valeur d'acidité égale à 0,001M. Ces rendements diminuent pour atteindre des valeurs minimum variant de 0,05% à 0,08% pour une valeur d'acidité égale à 3M.

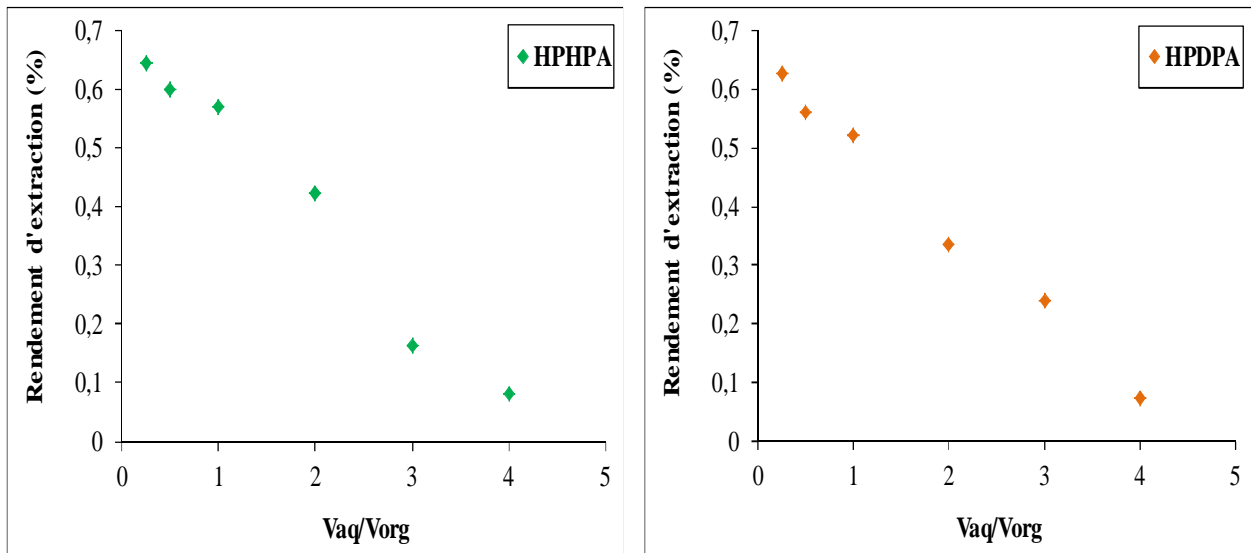
III.4.2.1.4. Effet du rapport des volumes V_{aq} / V_{org}

Afin de voir l'influence du rapport des volumes sur l'extraction du molybdène(VI), des expériences ont été réalisées en variant ce rapport V_{aq} / V_{org} de 0,25 à 4.

Condition opératoires

- Temps de contact: $t = 25$ min ;
- Concentration de la solution molybdique : $[Mo(VI)] = 5 \times 10^{-4} M$;
- Concentration de l'acide nitrique : $[HNO_3] = 0,001 M$;
- Rapport des volumes : $V_{aq} / V_{org} = 0,25, 0,5, 1, 2, 3, 4$;
- Concentration de l'extractant : $[extractant] = 3 M$;
- Température : $T = 20^\circ C$;
- Vitesse d'agitation = 300 tours/min ;
- Temps de décantation = 15 min.

Cette influence du rapport des volumes V_{aq} / V_{org} est illustrée par la figure III.41.



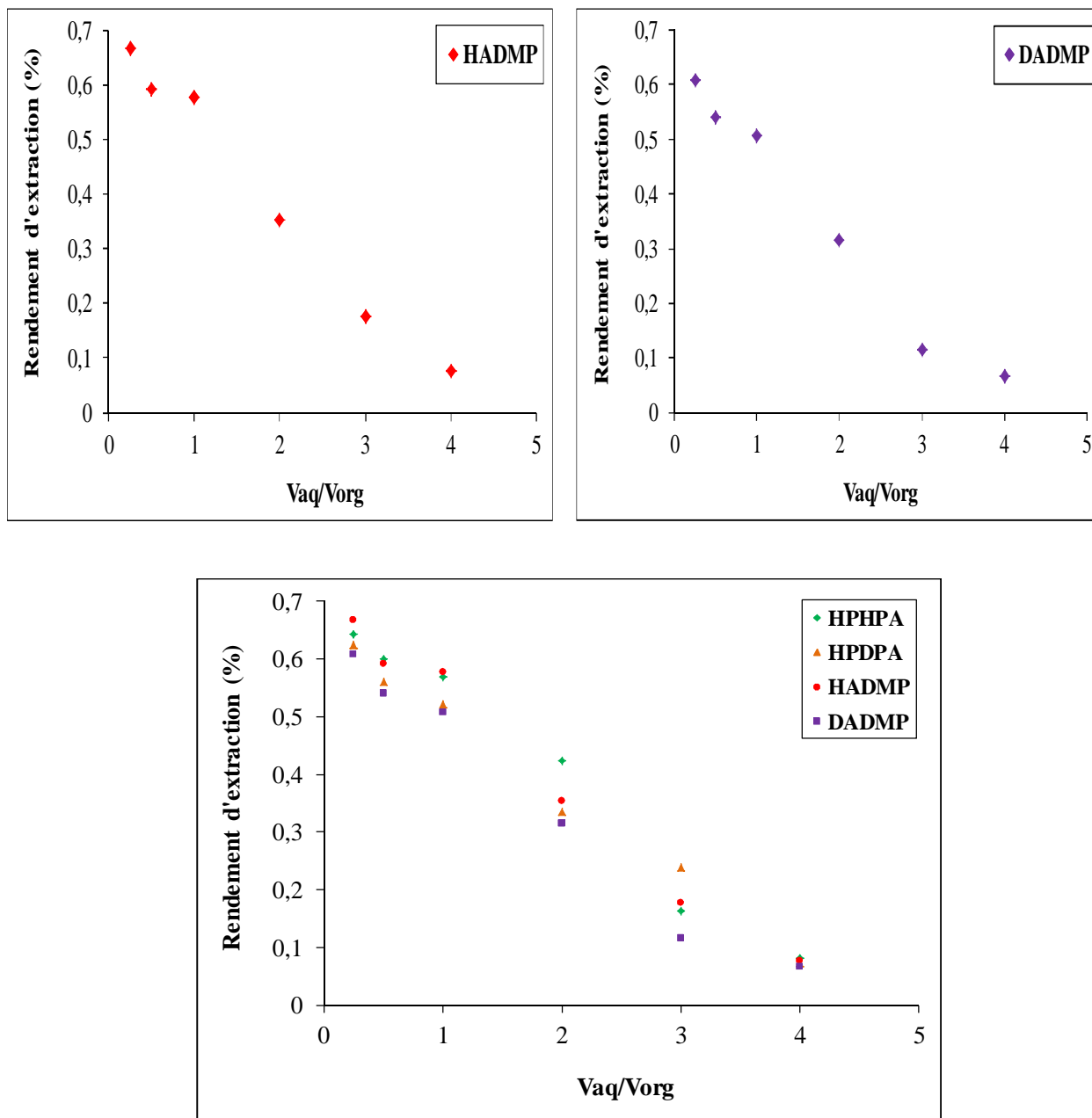


Figure III.41: Effet du rapport des volumes V_{aq} / V_{org} sur le rendement d'extraction du molybdène(VI). $[Mo(VI)] = 5 \times 10^{-4} M$; $[extractant] = 3 M$; $[HNO_3] = 0,001 M$; $t = 25 \text{ min}$; $T = 20^\circ C$

Il est observé d'après la figure ci-dessus que le rendement d'extraction du molybdène(VI) atteint ses valeurs maximales, environ de 0,569 à 0,643%, 0,522 à 0,625%, 0,577 à 0,667% et 0,507 à 0,607% pour les acides HPHPA, HPDPA, HADMP et DADMP, respectivement pour des rapports volumiques allant de 0,25 à 1. Les valeurs des rendements diminuent de manière régulière en fonction du rapport des volumes V_{aq}/V_{org} .

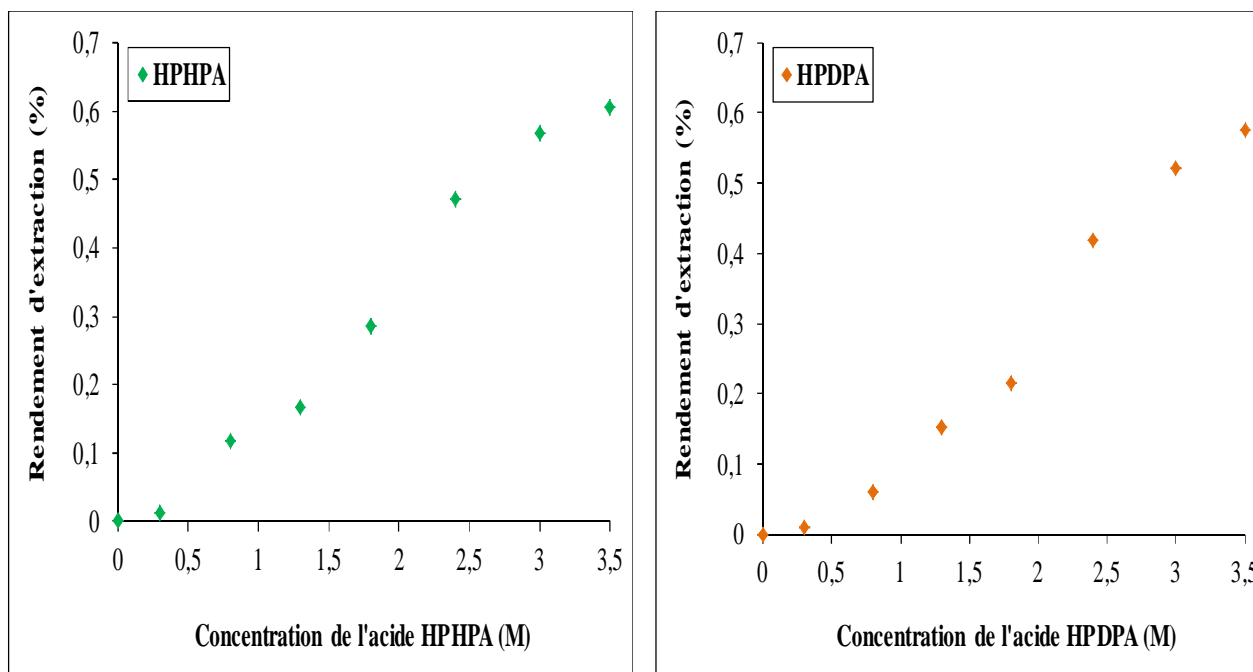
III.4.2.1.5. Effet de la concentration de l'acide diphosphonique

L'extraction du molybdène(VI) a été étudiée en fonction de la concentration de l'acide diphosphonique utilisé comme agent extractant, à température ambiante et dans les conditions suivantes :

Conditions opératoires

- Temps de contact : $t = 25$ min ;
- Concentration de la solution molybdique : $[\text{Mo(VI)}] = 5 \times 10^{-4} \text{M}$;
- Concentration de l'acide nitrique : $[\text{HNO}_3] = 0,001 \text{M}$;
- Rapport des volumes : $V_{\text{aq}} / V_{\text{org}} = 1$;
- Concentration de l'agent extractant : $[\text{extractant}] = 0,3 \text{M}, 0,8 \text{M}, 1,3 \text{M}, 1,8 \text{M}, 2,4 \text{M}, 3 \text{M}, 3,5 \text{M}$;
- Température : $T = 20^\circ \text{C}$.
- Vitesse d'agitation = 300 tours/min ;
- Temps de décantation = 15 min.

Les résultats obtenus sont montrés par la courbe de la figure III.43 présentée ci-dessous.



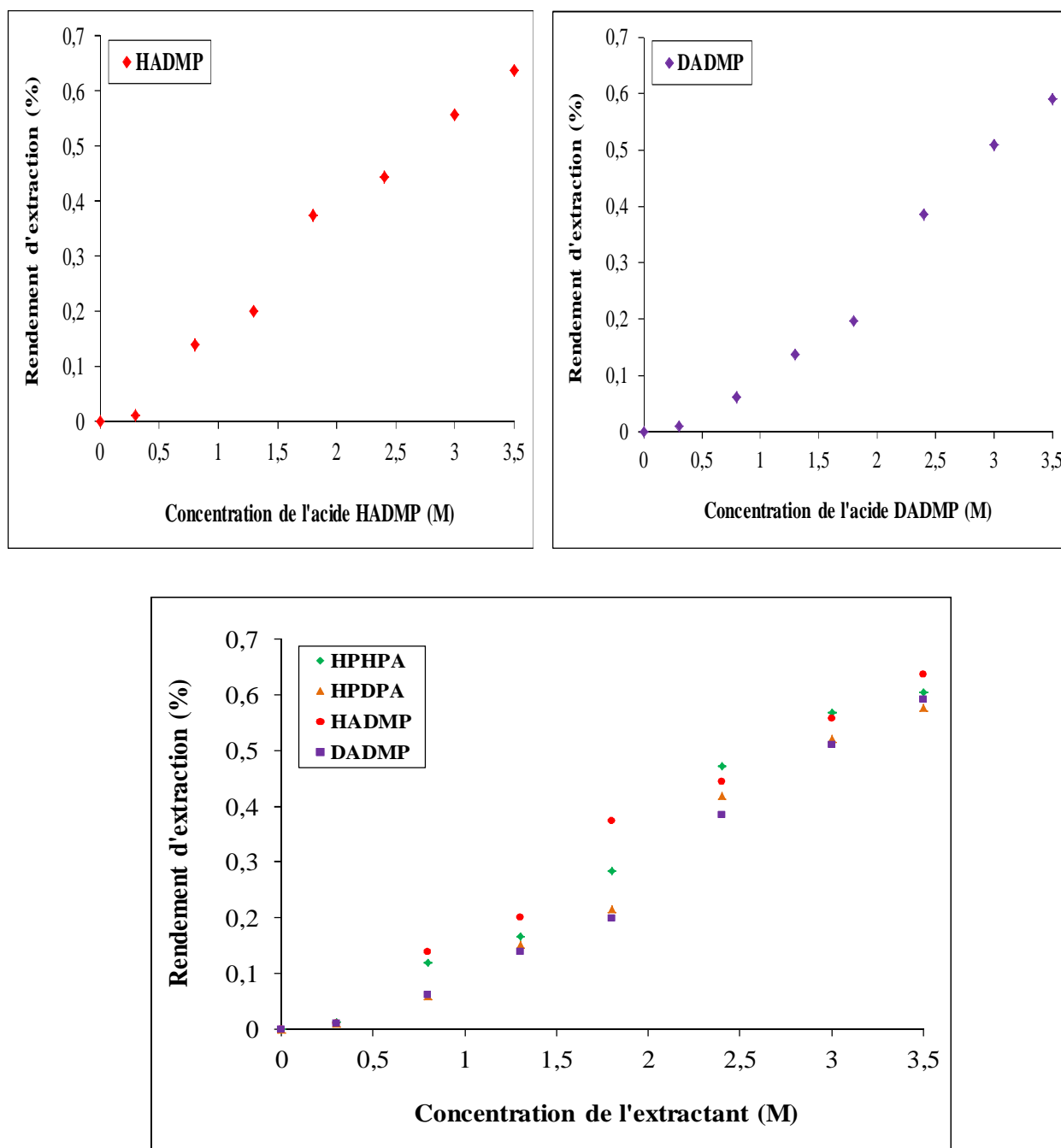


Figure III.42: Effet de la concentration de l'extractant sur le rendement d'extraction du molybdène(VI). $[\text{Mo(VI)}] = 5 \times 10^{-4} \text{ M}$; $[\text{HNO}_3] = 0,001 \text{ M}$; $V_{\text{aq}} / V_{\text{org}} = 1$; $t = 25 \text{ min}$; $T = 20^\circ \text{C}$.

D'après l'allure de ces courbes, nous constatons que les rendements d'extraction du molybdène(VI) augmentent avec l'augmentation de la concentration en acide diphosphonique.

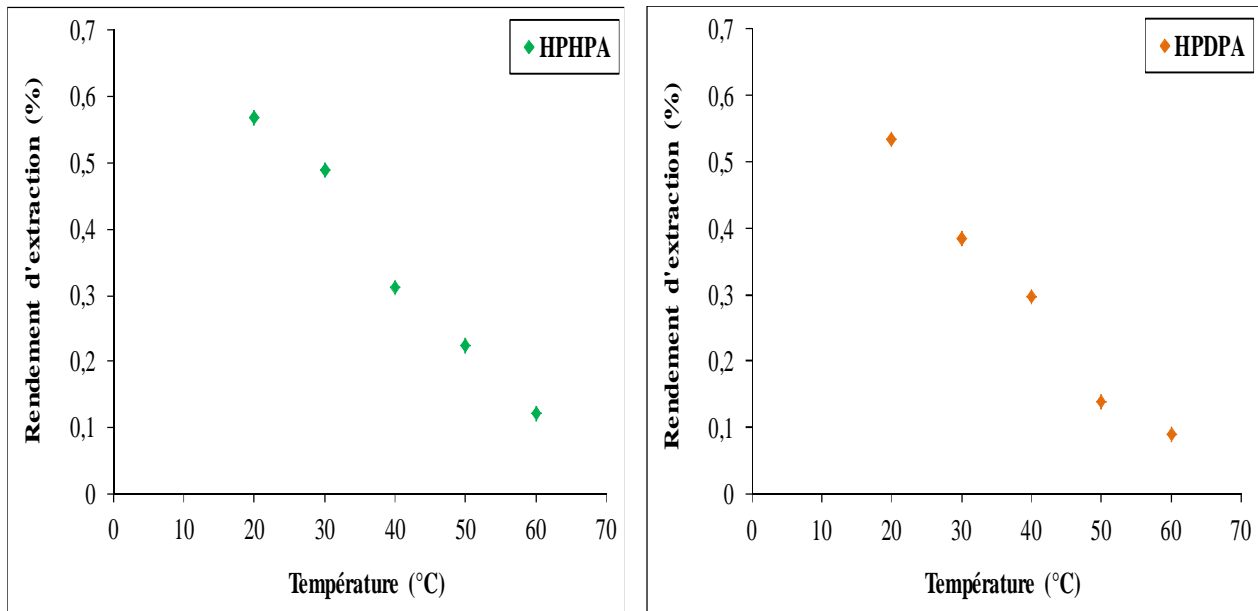
III.4.2.1.6. Effet de la température

L'extraction du molybdène(VI) a été étudiée en fonction de la température dans des conditions suivantes :

Conditions opératoires

- Temps de contact : $t = 25$ min ;
- Concentration de la solution molybdique: $[\text{Mo(VI)}] = 5 \times 10^{-4} \text{M}$;
- Concentration de l'acide nitrique : $[\text{HNO}_3] = 0,001 \text{M}$;
- Rapport des volumes : $(V_{\text{aq}} / V_{\text{org}}) = 1$;
- Concentration de l'agent extractant : $[\text{extractant}] = 3 \text{M}$;
- Température : $T = 20^\circ\text{C}, 30^\circ\text{C}, 40^\circ\text{C}, 50^\circ\text{C}, 60^\circ\text{C}$;
- Vitesse d'agitation = 300 tours/min ;
- Temps de décantation = 15 min.

L'influence de la température sur le rendement d'extraction est illustrée sur la figure suivante :



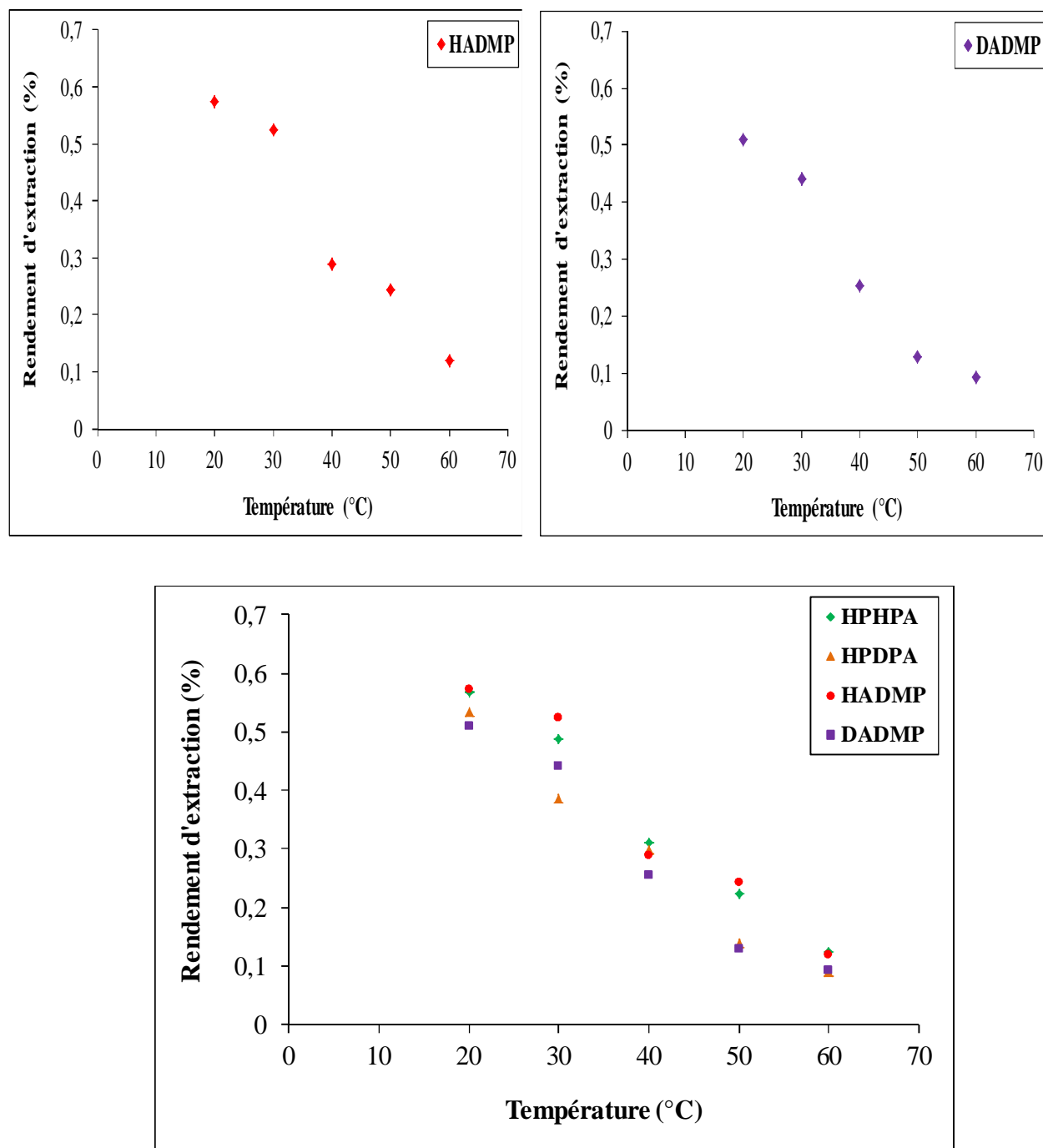


Figure III.43: Effet de la température sur le rendement d'extraction du molybdène(VI).

$[\text{Mo(VI)}]_i = 5 \times 10^{-4} \text{ M}$; $[\text{HNO}_3] = 0,001 \text{ M}$; $V_{\text{aq}} / V_{\text{org}} = 1$; $[\text{extractant}] = 3 \text{ M}$; $t = 25 \text{ min}$

Nous constatons que l'augmentation de la température défavorise le phénomène d'extraction du molybdène par les acides diphosponiques utilisés. Ceci indique que le processus d'extraction est de nature exothermique.

III.4.2.2. Détermination des coefficients stœchiométrique des espèces extraites

Les coefficients stœchiométriques n et m de la réaction d'extraction du molybdène(VI) sont déterminés à partir des pentes des droites $\log D$ en fonction du \log [extractant] et $\log D$ en fonction du $\log[H^+]$ (figs. III.44, III.45).

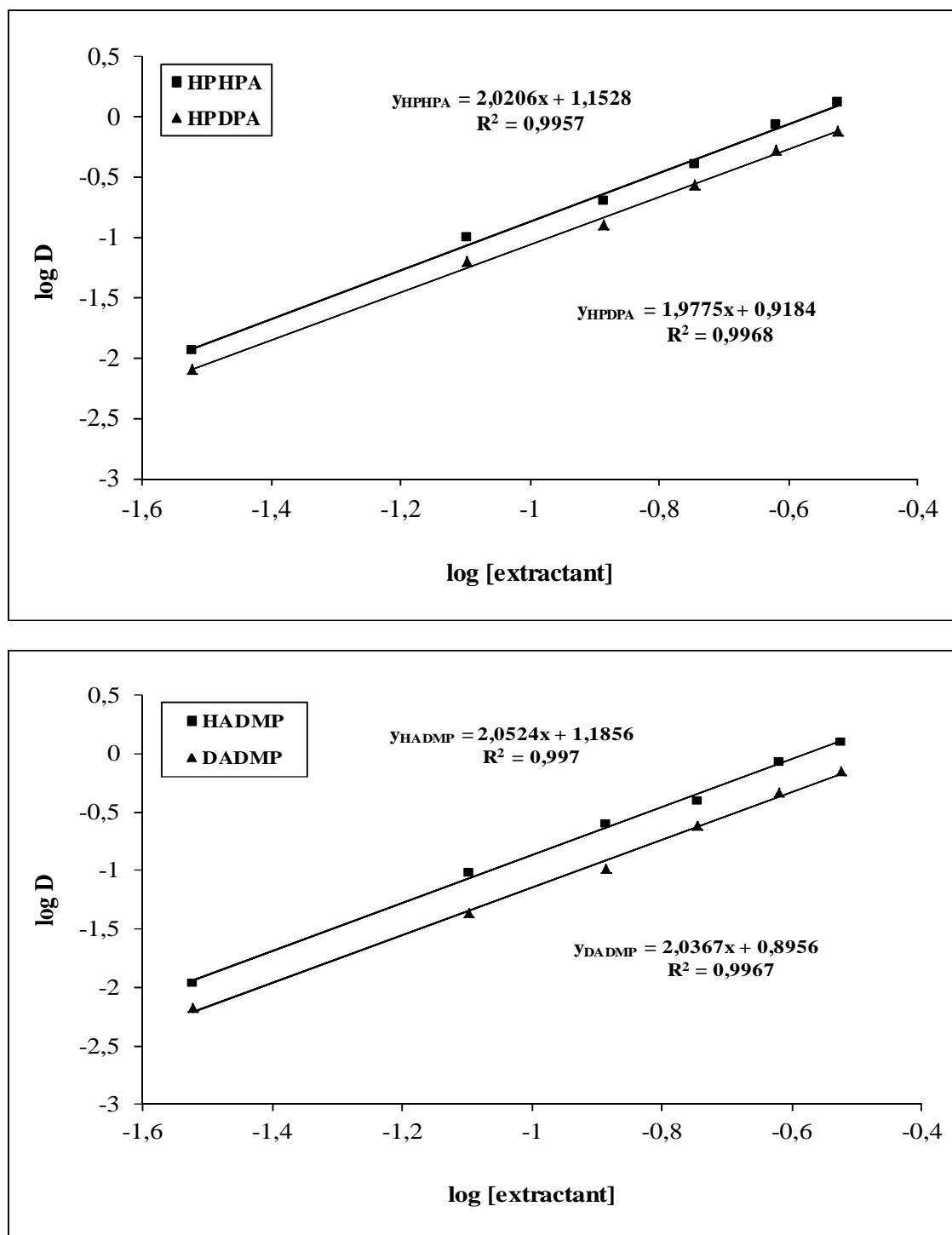


Figure III.44: Effet de la concentration en extractant sur le coefficient de distribution du molybdène(VI). $[\text{Mo(VI)}]_i = 5 \times 10^{-4} \text{ M}$; $[\text{HNO}_3] = 0,001 \text{ M}$; $V_{\text{aq}} / V_{\text{org}} = 1$; $t = 25 \text{ min}$; $T = 20^\circ \text{ C}$

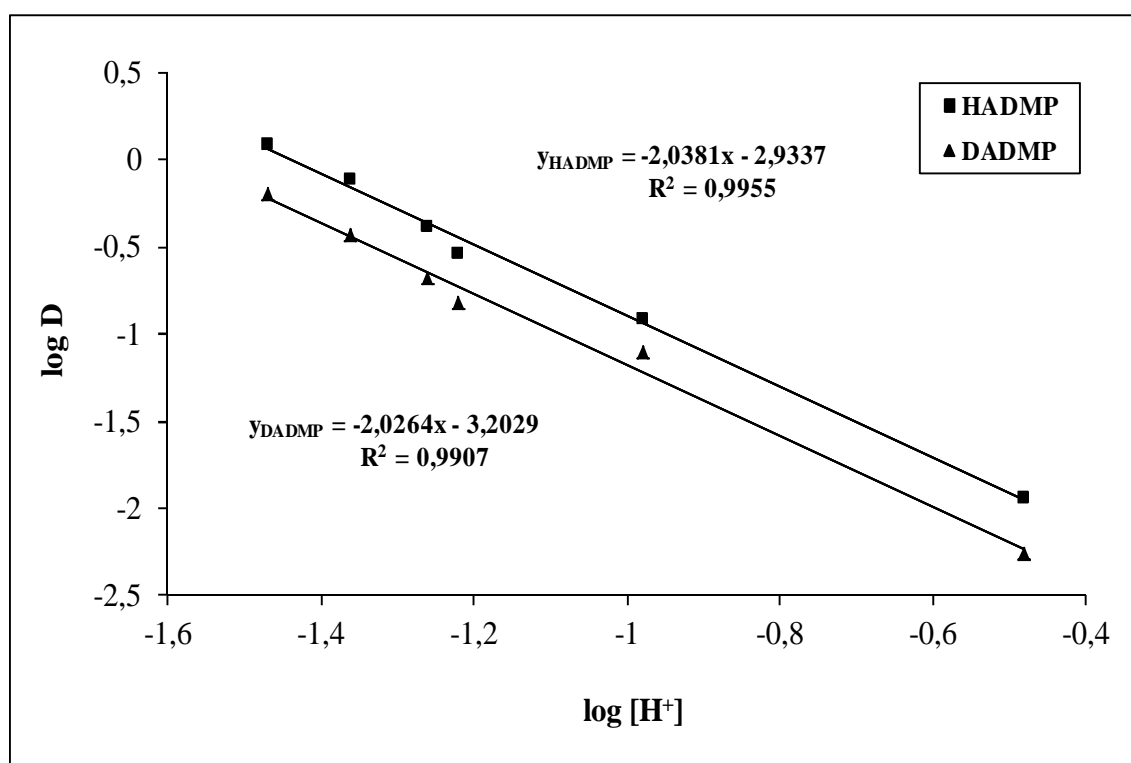
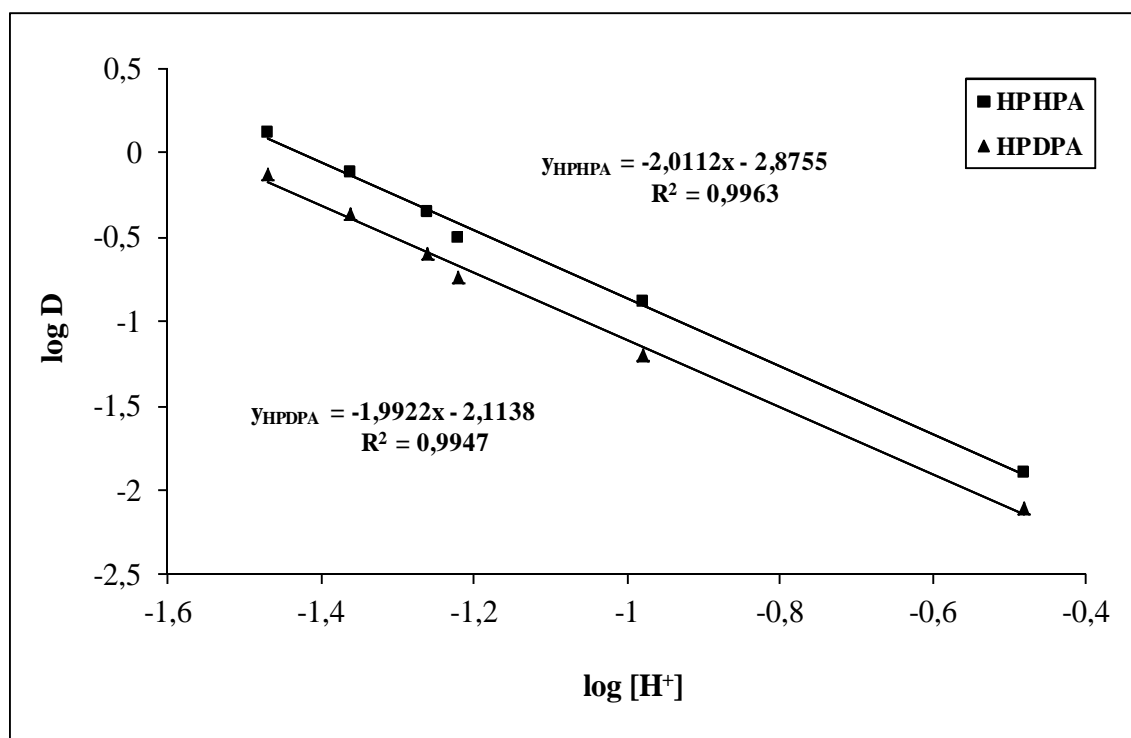


Figure III.45: Effet du $\log [H^+]$ sur le coefficient de distribution du molybdène(VI). $[Mo(VI)]_i = 5 \times 10^{-4} M$; [extractant] = 3M ; $[HNO_3] = 0,001 M$; $V_{aq} / V_{org} = 1$; $t = 25 \text{ min}$; $T = 20^\circ C$

Les figures III.44 et III.45 montrent que les pentes des droites sont proches de 2. Cette valeur indique que les coefficients stœchiométriques n et m de la réaction d'extraction sont égaux à 2 alors que le rapport extractant/molybdène(VI) est de 2:1 [16, 20]. D'après les résultats ci-dessus, la réaction d'extraction peut s'écrire sous la forme suivante:



avec $\text{LH}_4 = \text{HPHPA}, \text{HPDPA}, \text{HADMP}, \text{DADMP}$.

La réaction d'extraction ci-dessus, montre que les complexes métalliques formé dans la phase organique sont de la forme $\text{MoO}_2(\text{H}_2\text{L})_2$. Les acides échangent un proton par molécule, c'est la première acidité qui intervienne. La structure des complexes se présente comme suit (figs.III.46, III.47):

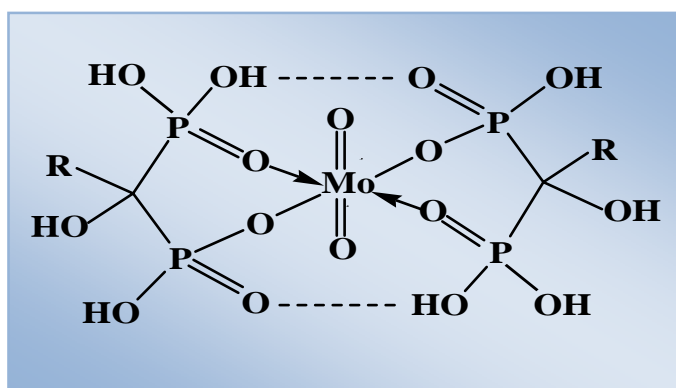


Figure III.46: Structure des complexes HPHPA-MoO₂ et HPDPA-MoO₂

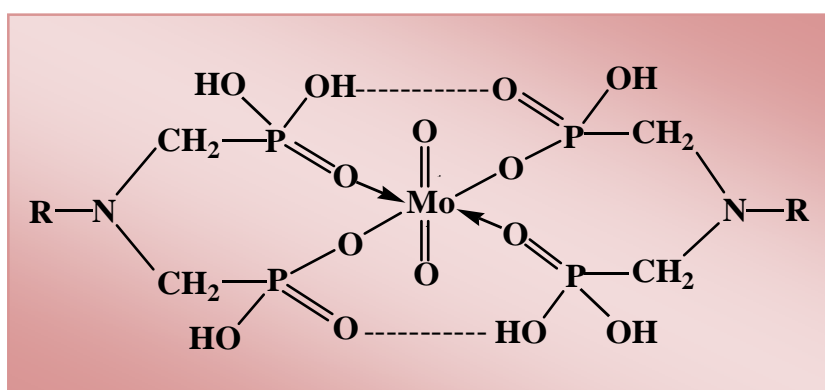


Figure III.47: Structure des complexes HADMP-MoO₂ et DADMP-MoO₂

III.4.2.3. Spectroscopie infrarouge des complexes extraits

Nous avons observé un changement de la bande P=O de 1204 à 1119 cm^{-1} pour le HPHPA-MoO₂, de 1195 à 1111 cm^{-1} pour le HPDPA-MoO₂, de 1180 à 1095 cm^{-1} pour le HADMP-MoO₂ et de 1168 à 1084 cm^{-1} pour le DADMP-MoO₂. De nouvelles bandes d'absorption attribuées à la vibration d'élongation de PO-UO₂ ont été observées à 601 cm^{-1} , 588 cm^{-1} , 596 cm^{-1} et 586 cm^{-1} pour les complexes HPHPA-MoO₂, HPDPA-MoO₂, HADMP-MoO₂ et DADMP-MoO₂, respectivement (figs.III.48-51). Ces observations confirment si besoin est, la formation des complexes acide diphosphonique-MoO₂.

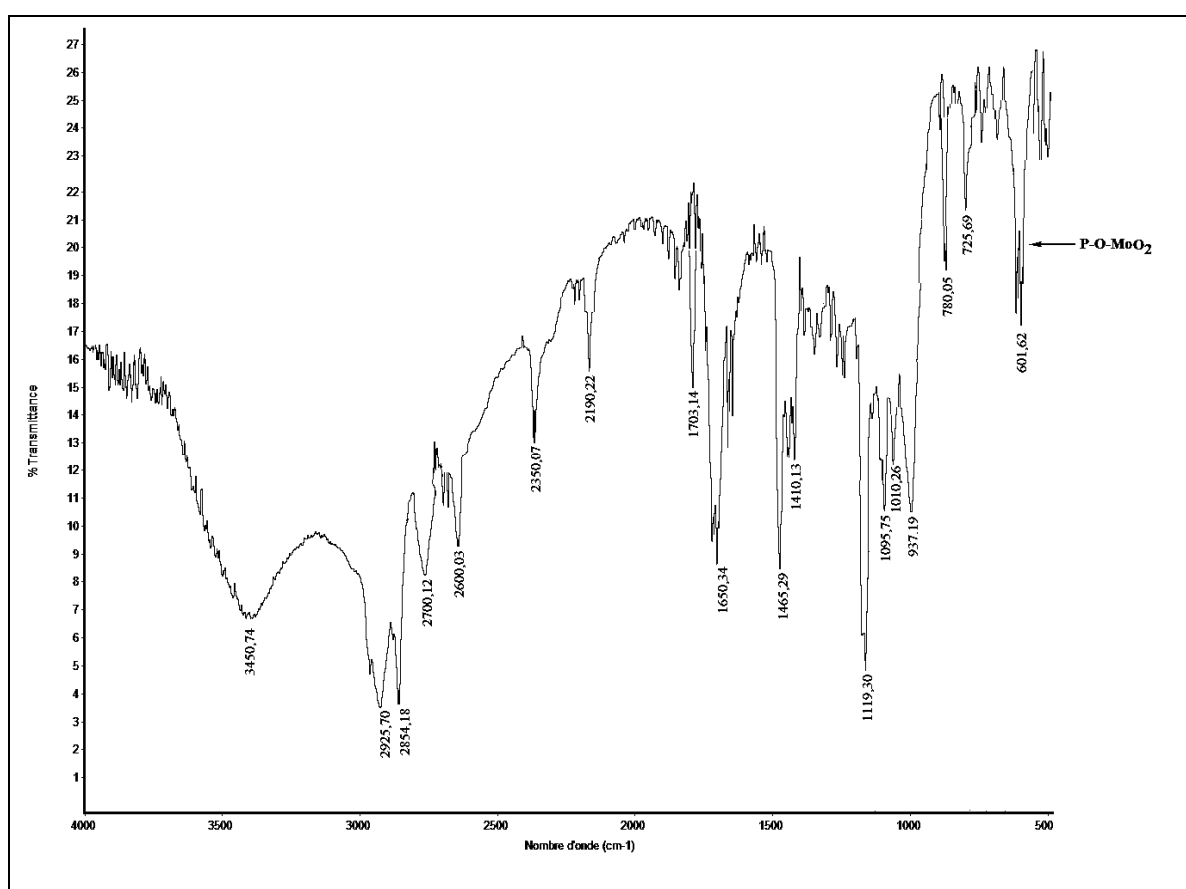


Figure III.48: Spectre FTIR du complexe HPHPA-MoO₂

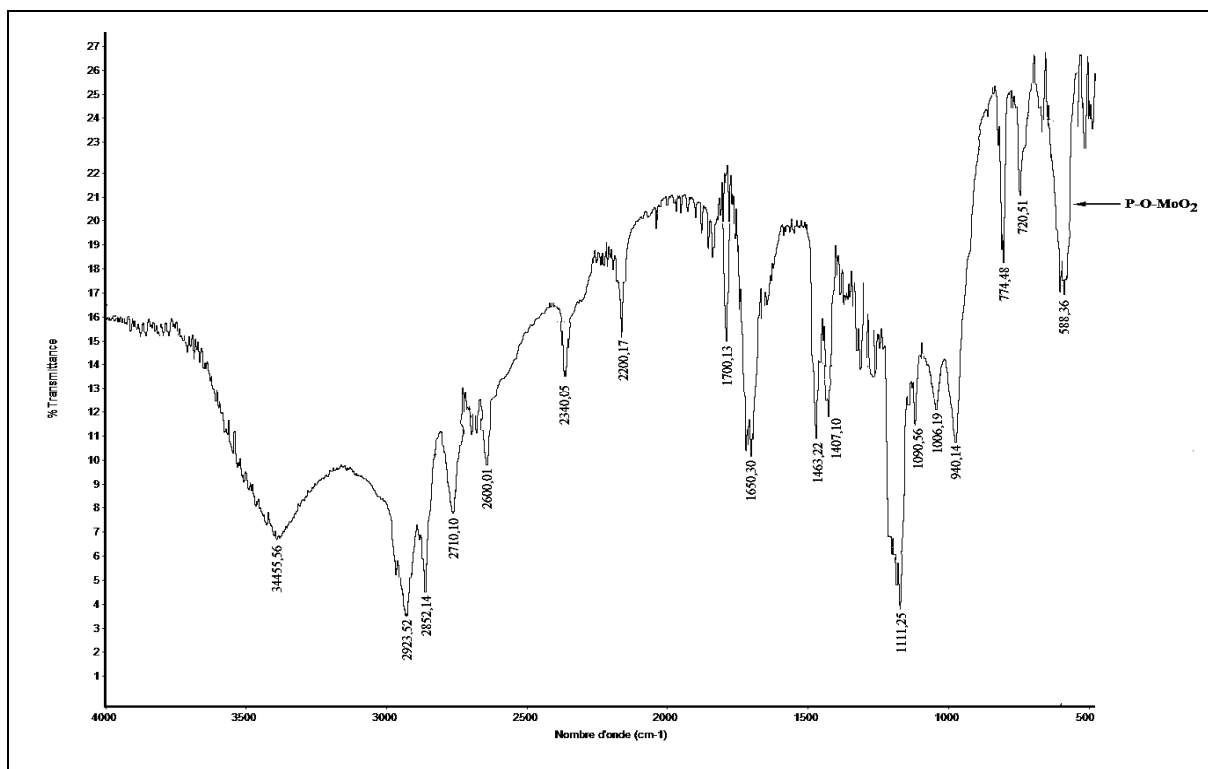


Figure III.49: Spectre FTIR du complexe HPDPA-MoO₂

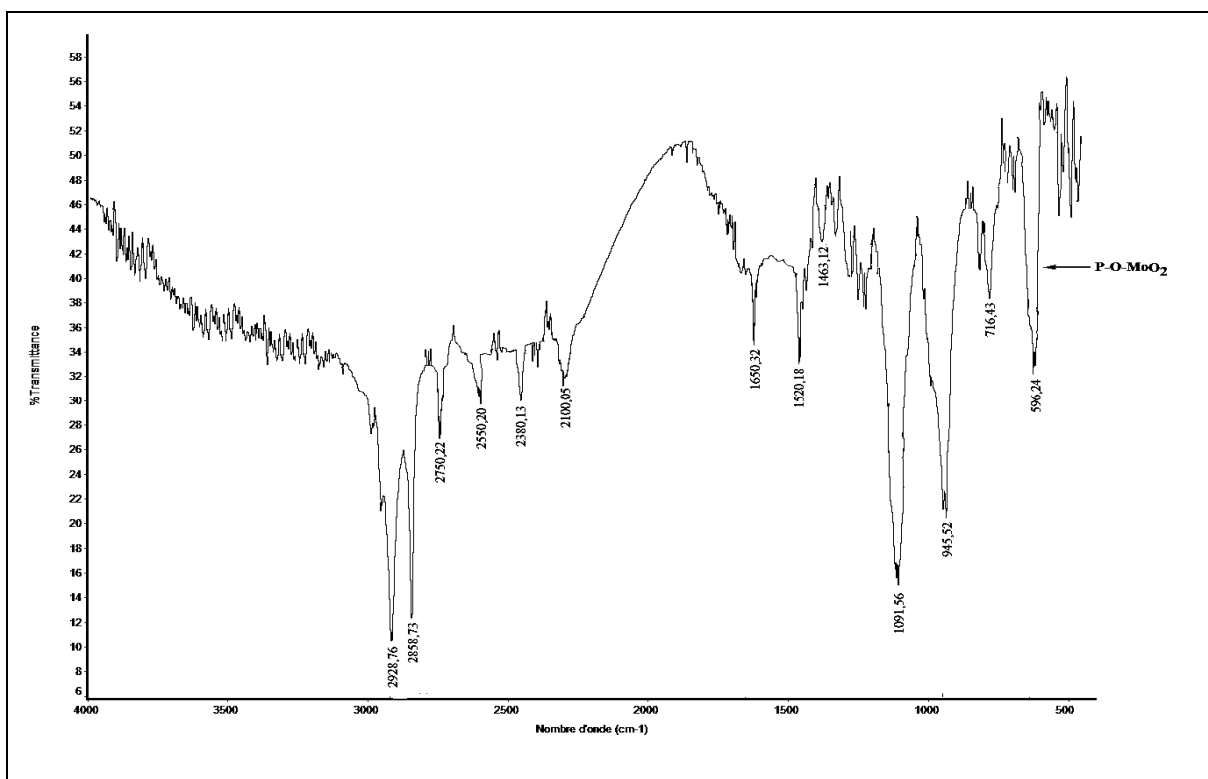


Figure III.50: Spectre FTIR du complexe HADMP-MoO₂

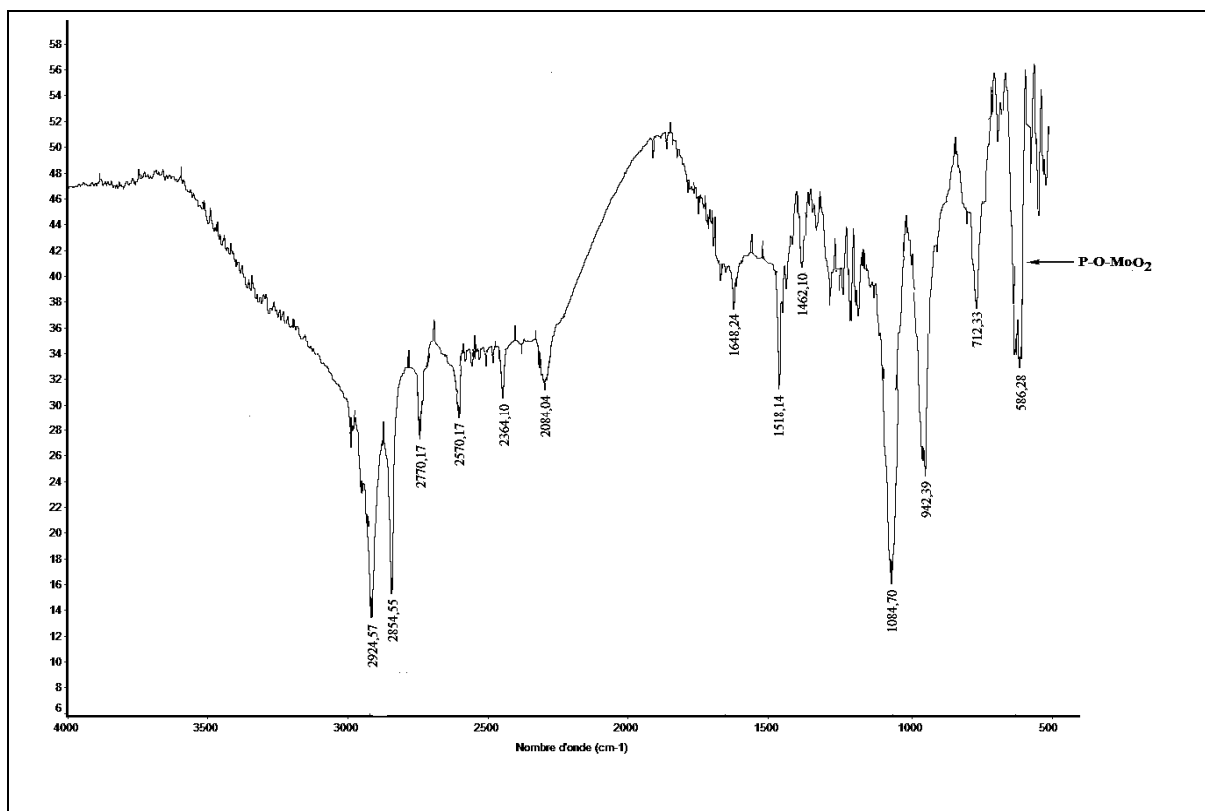


Figure III.51: Spectre FTIR du complexe DADMP-MoO₂

III.4.2.4. Etude thermodynamique de l'extraction du molybdène(VI) par les acides diphosponiques

III.4.2.4.1. Détermination des paramètres thermodynamiques

Les valeurs des différents paramètres thermodynamiques ΔH° , ΔS° et ΔG° pour le procédé d'extraction du molybdène(VI) ont été déterminées par l'utilisation des équations (38) et (39).

Les expériences ont été effectuées dans des conditions suivantes : $[\text{Mo(VI)}] = 5 \times 10^{-4} \text{M}$; $[\text{HNO}_3] = 0,001 \text{M}$; $V_{\text{aq}} / V_{\text{org}} = 1$; $[\text{extractant}] = 3 \text{M}$; $t = 25 \text{ min}$; $T = 293,15 \text{K}$, 303K , $313,15 \text{K}$, $323,15 \text{K}$, $333,15 \text{K}$.

Les valeurs de ΔH° et ΔS° correspondent respectivement à la tangente et à l'ordonnée à l'origine de la régression linéaire $\log D$ en fonction de $1/T$; les résultats sont représentés sur la figure III.52.

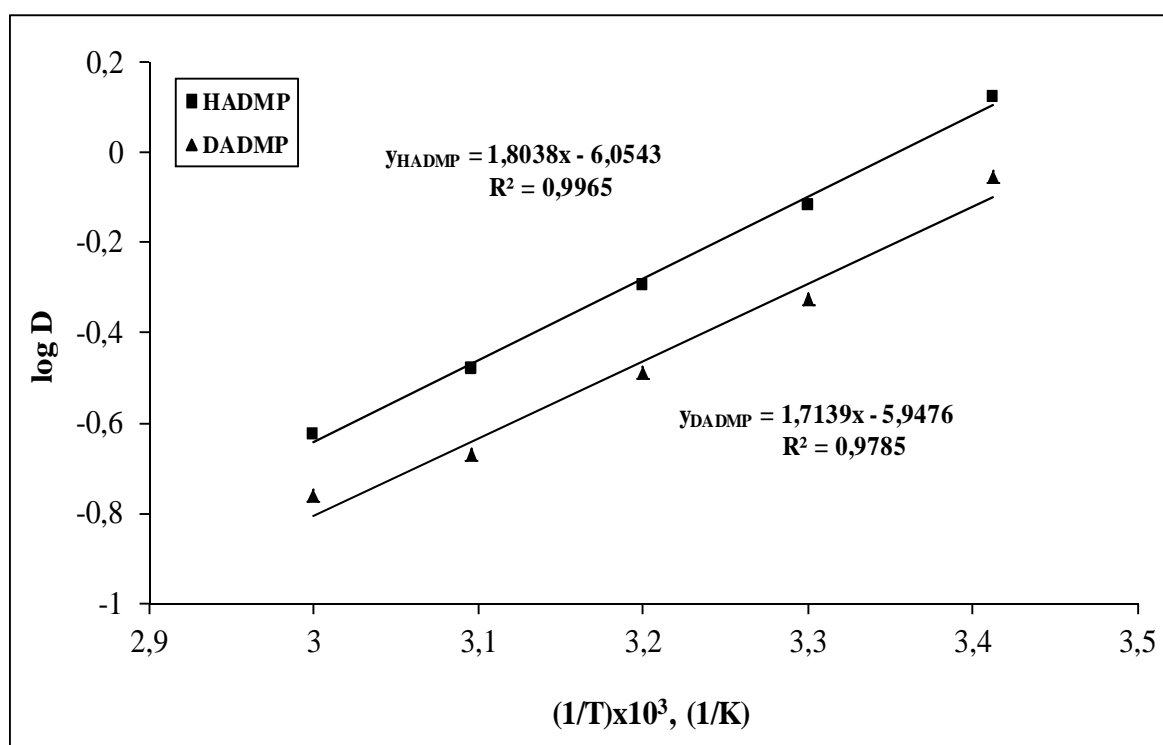
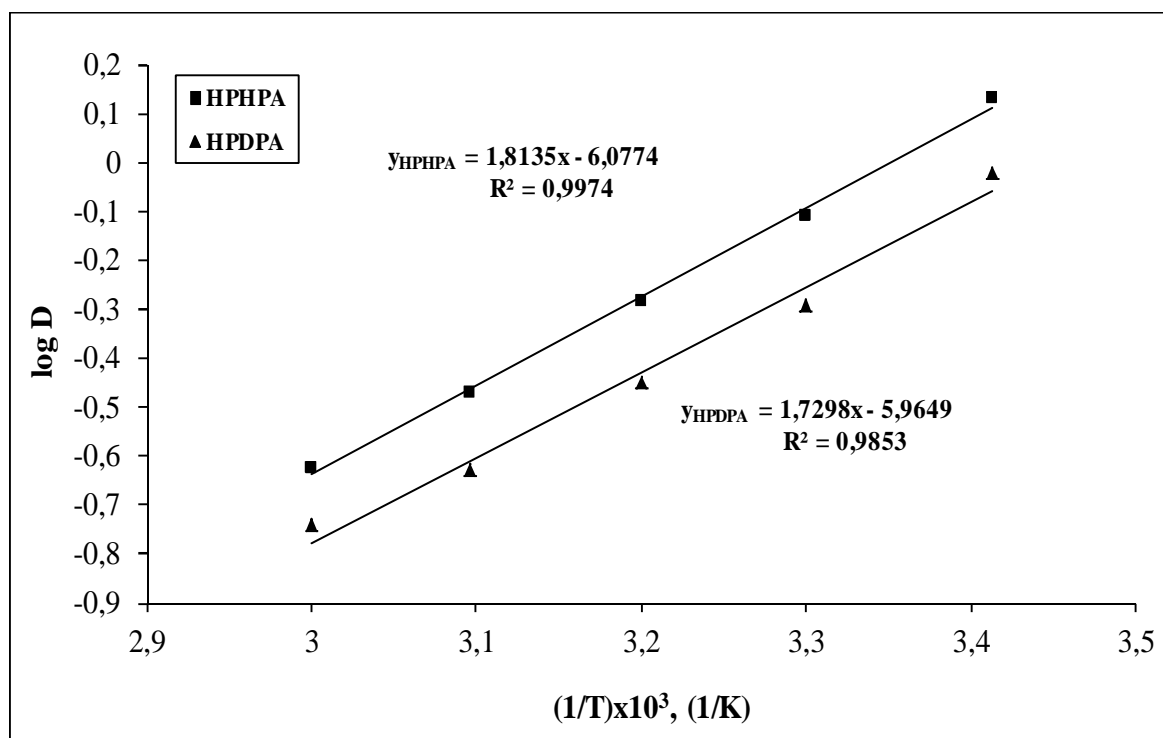


Figure III.52: Détermination des paramètres thermodynamiques ΔH° et ΔS° . $[\text{Mo(VI)}]_i = 5 \times 10^{-4} \text{M}$; $[\text{extractant}] = 3 \text{M}$; $[\text{HNO}_3] = 0,001 \text{M}$; $V_{\text{aq}} / V_{\text{org}} = 1$; $t = 25 \text{ min}$.

Les valeurs des différents paramètres thermodynamiques ΔH° , ΔS° et ΔG° sont récapitulées dans le tableau III.20.

Tableau III.20. Paramètres thermodynamiques de l'extraction du molybdène(VI) par les acides diphosphoniques

Extractant	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/mol.K)	ΔG° (kJ/mol)				
			293,15 K	303,15 K	313,15 K	323,15 K	333,15 K
HPHPA	-34,72	- 0,116	- 0,61	-0,55	1,72	2,88	4,04
HPDPA	-33,12	- 0,114	0,36	1,50	2,64	3,78	4,93
HADMP	-34,53	- 0,115	- 0,60	0,55	1,71	2,87	4,03
DADMP	-32,81	- 0,114	0,57	1,71	2,85	4	5,13

Les valeurs négatives des enthalpies ΔH° confirment la nature exothermique du procédé, alors que les entropies d'extraction négatives ΔS° reflètent l'affinité de l'extractant vis-à-vis du molybdène(VI). Les valeurs négatives des énergies libres de Gibbs ΔG° indiquent la spontanéité du procédé avec les acides HPHPA et HADMP à la température ambiante.

D'après l'analyse par régression des données, la prévision des coefficients de distribution du molybdène(VI) pour les quatre extractants peut être obtenue par les équations suivantes :

$$\log D = \frac{1,81}{T} - 6,08 + 2,02 \log[HPHPA] - 2,01 \log[H^+] \quad (45)$$

$$\log D = \frac{1,73}{T} - 5,96 + 1,97 \log[HPDPA] - 1,99 \log[H^+] \quad (46)$$

$$\log D = \frac{1,80}{T} - 6,04 + 2,05 \log[HADMP] - 2,03 \log[H^+] \quad (47)$$

$$\log D = \frac{1,71}{T} - 5,94 + 2,03 \log[DADMP] - 2,02 \log[H^+] \quad (48)$$

Le modèle ci-dessus est valide pour une valeur d'acidité supérieure à 0,001M, une gamme de concentration en extractant allant de 0,3 à 3M et une gamme de température allant de 20 à 60°C.

III.4.3. Extraction de l'uranium(VI) par les acides diphosphoniques synthétisés en présence du molybdène(VI)

L'extraction de l'uranium(VI) par les acides diphosphoniques a été étudiée en présence du molybdène(VI) à température ambiante dans des conditions suivantes :

Conditions opératoires

- Concentration initiale de la solution uranifère: $[U(VI)] = 1,260M$;
- Concentration initiale de la solution molybdique : $[Mo(VI)] = 10^{-4}M, 5 \times 10^{-4}M$;
- Concentration de l'agent extractant : $[extractant] = 3M$;
- Concentration de l'acide nitrique : $[HNO_3] = 0,001M$;
- Rapport des volumes : $V_{aq} / V_{org} = 1$;
- Temps de contact : $t = 25 \text{ min}$;
- Température : $T = 20^\circ C$;
- Vitesse d'agitation = 300 tours/min ;
- Temps de décantation = 15 min.

L'effet de la concentration du molybdène(VI) sur le rendement d'extraction d'uranium(VI) est représenté dans le tableau suivant :

Tableau III.21: Résultats de l'extraction d'uranium(VI) par les acides diphosphoniques en absence et en présence du molybdène(VI)

Acide diphosphonique	Rendement d'extraction d'uranium(VI) en absence et en présence du molybdène(VI) (%)		
	$[Mo] = 0M$	$[Mo] = 10^{-4}M$	$[Mo] = 5 \times 10^{-4}M$
HPHPA	93,58	93,44	92,74
HPDPA	90,38	90,28	89,88
HADMP	92,16	92,05	91,57
DADMP	89,56	89,41	87,92

Le tableau ci-dessus montre que les concentrations faibles en molybdène(VI) n'ont pratiquement aucune influence sur le rendement d'extraction de l'uranium(VI), d'une part. D'autre part, les acides diphosphoniques sont fortement sélectifs pour l'uranium(VI) et permettent ainsi une excellente décontamination du molybdène(VI).

III.4.4. Application des paramètres sur un concentré uranifère réel « Yellow Cake ».

La fiche technique d'un concentré uranifère réel « Yellow Cake » est représentée dans le tableau suivant :

Tableau III.22: Fiche technique d'un concentré uranifère réel « Yellow Cake »

Eléments	U	Fe	SiO ₂	Mo	V	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Th
Concentration en g/l	300	0,013	0,05	0,05	0,03	trace	trace	trace	trace

Ce concentré uranifère de type « Yellow Cake », titre à 300g/L (1,260M) en uranium(VI). Elle va subir une procédure de séparation et de purification par extraction liquide-liquide, en utilisant les différents acides diphosphoniques synthétisés afin de récupérer des ions uranium(VI). Cette extraction se fera dans les conditions optimales déterminées dans ce travail sur la base des essais réalisés sur des solutions synthétiques uranifères.

La procédure expérimentale concernant l'extraction de l'uranium(VI) à partir d'un concentré uranifère réel est la même que celle appliquée pour les solutions uranifères synthétiques. Les conditions optimales sont : temps de contact = 25 minutes, [HNO₃] = 0,001M, $V_{aq}/V_{org} = 1$, [acide diphosphonique] = 3M, température ambiante = 20°C.

La comparaison du rendement d'extraction d'uranium(VI) à partir de solution uranifère synthétique et un concentré uranifère réel est illustrée par le tableau III.23.

Tableau III.23: Comparaison du rendement d'extraction de l'uranium(VI) entre une solution uranifère synthétique et un concentré uranifère réel

Acide diphosphonique	Rendement d'extraction de l'uranium(VI) (%)	
	Solution uranifère synthétique	Concentré uranifère réel
HPHPA	93,58	91,78
HPDPA	90,38	88,62
HADMP	92,16	90,27
DADMP	89,56	87,90

D'après ces résultats, nous pouvons constater que les rendements d'extraction de l'uranium(VI) à partir d'une solution uranifère synthétique et un concentré uranifère réel sont proches. Ceci est dû principalement à la présence des autres métaux et ions à faible concentration par rapport à l'uranium dans le concentré uranifère réel qui peuvent être coextraits avec l'uranium, et à la sélectivité des acides diphosphoniques vis-à-vis des ions uranium(VI).

III.5. Conclusion

Les résultats obtenus nous permettent de tirer les conclusions suivantes :

- La synthèse par chauffage classique des acides HPHPA et HPDPA est favorisée par des températures de l'ordre de 110 à 120°C, à une durée assez longue (5-6h), le rendement obtenu étant de 71,30 et 60% respectivement. Les produits obtenus (HPHPA et HPDPA) sont des solides jaunâtres. A des températures élevées (150°C et plus), la réaction de formation d'acides triphosphoniques est observée.
- La synthèse par chauffage classique des d'acides HADMP et DADMP est favorisée par des températures de l'ordre de 110 à 120°C, à une durée assez longue (4-5h); elle donne

des rendements appréciables : 74,25% dans le cas de l'acide HADMP et 70,20% pour l'acide DADMP. Les produits obtenus (HADMP et DADMP) sont des poudres blanches.

- La synthèse sous irradiation micro-ondes des acides HADMP et DADMP est réalisée dans un micro-onde monomode, avec une capacité de 240W, à une courte durée (30 min). Elle donne des rendements supérieurs à ceux obtenus par chauffage classiques. Il a été obtenu 92% dans le cas de l'acide HADMP et 90% lors de la synthèse de l'acide DADMP. Les produits obtenus ont le même aspect que ceux par chauffage classique (des poudres blanches).
- La synthèse sous irradiation micro-ondes des acides HADMP et DADMP réduit le risque de décomposition des produits formés par séjour prolongé à haute température (110-120°C).
- Le dosage par pH-métrie des acides HPHPA et HPDPA, montre que deux protons de ces acides sont fortement dissociés, le troisième proton étant faiblement dissocié alors que le quatrième proton est extrêmement faible. Quant aux acides HADMP et DADMP, trois points d'inflexion sont détectables.
- En spectrophotométrie infrarouge, plusieurs bandes caractéristiques des acides élaborés ont été identifiées (correspondant aux liaisons CO-H, PO-H, P=O et C-N).
- En spectrométrie RMN du ^1H , les raies les plus caractéristiques des acides HPHPA et HPDPA sont celles des protons P(OH) et C-OH. Elles sont observées respectivement aux environs de 7-8 et 10-10,50 ppm. Dans le cas des acides HADMP et DADMP, les raies caractéristiques sont celles du doublet relatif aux protons des groupements méthylène liés à l'atome de phosphore (N-CH₂-P); ce doublet est centré entre 3,2 et 3,4 ppm (avec une constante de couplage $^2J_{\text{P-H}} = 12,4 \text{ Hz}$).
- En spectrométrie RMN du ^{13}C , les raies les plus caractéristiques des acides HPHPA et HPDPA, sont celles du carbone C-OH, observé aux environs de 130 ppm. Dans le cas des acides HADMP et DADMP, les raies caractéristiques sont celle du carbone N-CH₂-P, observé vers 52 ppm.
- En spectrométrie RMN du ^{31}P , les deux phosphores des acides HPHPA, HPDPA, HADMP et DADMP synthétisés sont caractérisés par des pics apparaissant à 18 ; 17,30 ; 8,29 et 8,20 ppm respectivement.
- Les acides diphosphoniques synthétisés ont été testés dans l'extraction de l'uranium(VI) et du molybdène(VI). L'étude de l'influence du temps de contact, de la concentration d'uranium(VI), de la concentration d'acide nitrique, du rapport des volumes ($V_{\text{aq}} / V_{\text{org}}$),

de la concentration en acide diphosphonique et de la température a permis de faire les constatations suivantes :

- L'étude de la cinétique de l'extraction d'uranium(VI) a permis de fixer 25 minutes comme un temps de contact optimal pour les acides HPHPA, le HPDPA, le HADMP et le DADMP, avec des rendements d'extraction respectifs de 93,60%, 90,51%, 92,63% et 89,71%.
- Les rendements d'extraction augmentent avec l'augmentation de la concentration d'uranium(VI). Des rendements maximaux sont obtenus à une concentration d'uranium égale à 1,260M (300g/L) pour les acides HPHPA, le HPDPA, le HADMP et le DADMP, avec des rendements d'extraction respectifs de 93,58%, 90,38%, 92,16% et 89,56%.
- Les rendements maximaux de récupération de l'uranium(VI) ont été observés à une valeur d'acidité égale à 0,001M pour les acides HPHPA, le HPDPA, le HADMP et le DADMP, avec des rendements d'extraction respectifs de 93,55%, 90,33%, 92,67% et 88,90%.
- Les meilleurs rendements d'extraction ont été obtenus pour des valeurs du rapport des volumes V_{aq}/V_{org} allant de 0,25 à 1.
- Les rendements d'extraction d'uranium(VI) augmentent avec l'augmentation de la concentration des acides diphosphoniques. Le rendement atteint une valeur maximale pour une concentration d'acide diphosphonique égale à 3M pour les acides HPHPA, le HPDPA, le HADMP et le DADMP, avec des rendements d'extraction respectifs de 93,58%, 90,46%, 92,33% et 89,91%.
- 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 HPHPA et HADMP.
- L'extraction de l'uranium(VI) est favorisée à basse température.
- La méthode des pentes montre que les pentes des droites $\log D$ en fonction du \log [extractant] et $\log D$ en fonction du $\log [H^+]$ sont proches de 2. Cette valeur indique que le rapport stœchiométrique acide diphosphonique/uranium(VI) est de 2:1.
- Le phénomène d'extraction de l'uranium(VI) est attribué au mécanisme d'échange de cation.
- Les paramètres d'extraction optimum correspondent aux valeurs suivantes : temps de contact = 25 minutes, $[U(VI)] = 1,260 \text{ M}$ (300g/L), $[HNO_3] = 0,001M$, $(V_{aq}/V_{org}) = 1$, [extractant] = 3M, température = 20°C.

- L'influence de la température a été utilisée pour déterminer les paramètres thermodynamiques ΔH° , ΔS° et ΔG° . Les valeurs négatives de la variation d'enthalpie ΔH° confirment la nature exothermique du procédé, les valeurs négatives de l'entropie d'extraction ΔS° reflètent l'affinité des extractants envers l'uranium(VI) et les valeurs négatives de l'énergie libre de Gibbs ΔG° indiquent que le procédé d'extraction est spontané et favorisé aux basses températures.
- L'étude paramétrique de l'extraction du molybdène(VI) par les acides diphosphoniques en appliquant les conditions optimum de l'extraction de l'uranium(VI) (temps de contact = 25 minutes, $[\text{HNO}_3] = 0,001\text{M}$, $(V_{\text{aq}}/V_{\text{org}}) = 1$, $[\text{extractant}] = 3\text{M}$, température = 20°C) a permis de tirer les conclusions suivantes :
- L'étude du temps de contact a permis d'enregistrer au bout de 25 minutes des rendements d'extraction de 0,568%, 0,534%, 0,553% et 0,505% pour les acides HPHPA, le HPDPA, le HADMP et le DADMP respectivement.
- Des rendements d'extraction très faibles ont été obtenus pour des concentrations en molybdène comprises entre 10^{-4} et $5 \times 10^{-4}\text{M}$.
- Les rendements maximum de l'élimination du molybdène(VI) ont été observés pour une valeur d'acidité égale à 0,001M pour les acides HPHPA, le HPDPA, le HADMP et le DADMP, avec des rendements d'extraction respectifs de 0,568%, 0,521%, 0,563% et 0,512%.
- Lors de l'étude de l'effet du rapport des volumes $V_{\text{aq}}/V_{\text{org}}$, nous avons remarqué que les meilleurs rendements d'extraction ont été obtenus pour des valeurs du rapport des volumes $V_{\text{aq}}/V_{\text{org}}$ allant de 0,25 à 1.
- L'extraction liquide-liquide du molybdène(VI) en utilisant les différents acides diphosphoniques comme agents extractants, montre que les rendements d'extraction augmentent avec l'augmentation de la concentration en acide diphosphonique. Le rendement atteint des valeurs de 0,568%, 0,522%, 0,557% et 0,509%, pour les acides respectifs HPHPA, HPDPA, HADMP et DADMP à une valeur de concentration égale à 3M.
- Le phénomène d'extraction liquide-liquide du molybdène(VI) est favorisé par à basse température.
- La méthode des pentes montre que le rapport stœchiométrique acide diphosphonique/molybdène(VI) est de 2:1.

- Le phénomène d'extraction du molybdène(VI) est attribué au mécanisme d'échange de cation.
- L'étude paramétrique de l'extraction du molybdène(VI) a permis d'enregistrer de faibles rendements d'extraction de ce métal en appliquant les mêmes gammes des paramètres que pour l'extraction de l'uranium(VI), et ce pour une valeur de concentration du molybdène(VI) égale à $5 \times 10^{-4} \text{M}$ (cette concentration du molybdène est équivalente à celle contenue dans le concentré uranifère réel).
- Les valeurs des propriétés thermodynamiques ΔH° , ΔS° et ΔG° de l'extraction du molybdène(VI) montrent respectivement la nature exothermique du procédé d'extraction, la faible affinité des extractants vis-à-vis du molybdène et sa faisabilité, légèrement favorable à basse température.
- Les acides diphosphoniques synthétisés se sont avérés des agents extractants efficaces pour l'extraction de l'uranium(VI), en présence de faibles concentrations en molybdène(VI) à partir de solutions aqueuses.
- Les paramètres optimaux ont été appliqués à un concentré uranifère réel « Yellow Cake » dans le but d'extraire et purifier l'uranium à partir de ce concentré uranifère. Les rendements d'extraction d'uranium(VI) pour la solution uranifère synthétique et le concentré uranifère réel sont proches. Ce résultat peut s'expliquer par la présence des autres métaux et ions à de faibles concentrations par rapport à l'uranium dans le concentré uranifère réel et à la sélectivité des acides diphosphoniques vis-à-vis des ions uranium(VI).

III.6. Références bibliographiques

- [1]. A. Elias, Synthèse d'agents extractants organophosphores sous irradiations micro-ondes, Séparation d'agents extractants amines (octylamines), Caractérisation et application d'acides diphosphoniques à l'extraction liquide-liquide, Thèse de doctorat, université ABB de Tlemcen (2003).
- [2]. M.A. Didi, A. Elias, L. Meddour, M. Attou, A. Azzouz, Science et technologie des agents extractants organophosphorés, Office des Publication Universités, Alger (2004).
- [3]. M.A. Didi, A. Elias, D. Villemin, Effet of chain length of alkaine-1-hydroxy-1,1-methyldiphosphonics acids on the iron(III) liquid-liquid extraction, Solvent Extr. Ion Exch., **20**, 407-415 (2002).

- [4]. K. Moedritzer, R.R. Irani, The direct synthesis of α -aminomethylphosphonic acids. Mannich-Type reactions with orthophosphorous acid, *J. Org. Chem.*, **31**, 1603-1607 (1966).
- [5]. F. Simeon, De la molécule organique phosphonylée aux matériaux mixtes organiques-inorganiques. Préparation de dérivés phosphonylés: - Par utilisation de catalyseurs organométalliques - Par activation micro-ondes, Thèse de Doctorat, Université de Caen, France (1998).
- [6]. M.A. Didi, B. Makhoukhi, D. Villemin, Synthèse d'extractants acides hexadecyl- et decylaminobimethylenediphosphoniques. Application à l'extraction liquide-liquide de Ni(II). *Sciences & Technologie A*, **25**, 09-14 (2007).
- [7]. M.A. Didi, M. Kaid, D. Villemin, Dodecylhydroxydiphosphonic acid for solvent extraction. *Solvent Extr. Ion Exch.*, **26**, 113-127 (2008).
- [8]. M. Kaid, Synthèse d'acides phosphoniques et préparation de catalyseurs. Applications à la catalyse et à l'extraction du Zn(II), Cu(II) et La(III), Thèse de doctorat, Université ABB de Tlemcen (2009).
- [9]. M. Bouhoun Ali, A.Y. Badjah Hadj Ahmed, M. Attou, A. Elias, M.A. Didi, Liquid-liquid extraction of uranium(VI) from aqueous solution using 1-hydroxyalkylidene-1,1-diphosphonic acids, *Solvent Extr. Ion Exch.*, **30**, 469-479 (2012).
- [10]. J. Garnier-Laplace, C. Colle, M. Morello, Fiche radionucléide - Uranium naturel et environnement, IRSN, (2001).
- [11] B. Imelik, J.C. Védrine, Les Techniques Physiques d'Etude des Catalyseurs, Ed. Technip (1988).
- [12] J. Stas, A. Dahdouh, H. Shlewit, Extraction of uranium(VI) from acid and nitrate solution by tributylphosphate/kerosene, *Periodica Polytechnica Ser. Chem. Eng.*, **49**, 3-18 (2005).
- [13] R. Donat, The removal of uranium(VI) from aqueous solutions onto natural sepiolite, *Journal. Chem. Thermodynamics* **41**, 829-835 (2009).
- [14] A. Kadous, M.A. Didi, D. Villemin, Extraction of uranium(VI) using D2EHPA/TOPO based supported liquid membrane, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **280**, 157-165 (2009).
- [15] K. Tribasuki, Extraction du fer(II et III) et de l'uranium(IV et VI) contenus dans l'acide perchlorique and l'acide phosphorique par l'acide octadecylhydroxydiphosphonique: aspects thermodynamique and cinétique, Thèse de doctorat, Université de Paris 6, France (1991).
- [16]. M.I. Kabachnik, T.Y. Medved, N.M. Dyaltova, M.V. Rudomino, Organophosphorus complexes, *Russian Chem. Rev.*, **43**, 1554-1574 (1974).

[17]. E.O. Otu, R. Chiarizia, Thermodynamics of the extraction of metal ions by dialkyl-substituted diphosphonic acids. II. The U(VI) and Sr(II) case, *Solvent Extr. Ion Exch.* **19**, 1017-1036 (2001).

[18]. E. Keshavarz Alamdari, S. K. Sadrnezhad, Thermodynamics of extraction of MoO_4^{2-} from aqueous sulfuric acid media with TBP dissolved in kerosene, *Hydrometallurgy*, **55**, 327-341 (2000).

[19]. O. V. Knyaz'kina, G. G. Kuznetsova, V. F. Travkin, G. M. Vol'dman, Yu. M. Glubokov. Extraction of molybdenum with bis(2,4,4-trimethylpentyl)phosphine acid (Cyanex 272), *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*, **51**, 451-456 (2010).

[20]. R.N. Mohanty, S. Singh, V. Chakravorty, K.C. Dash, Liquid-liquid extraction of molybdenum(VI) and uranium(VI) by LIX 622, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **152**, 21-29 (1991).

Chapitre IV

Etude du plan factoriel

IV.1. Introduction

L'étude statistique des expériences est une méthode qui continue à donner ces preuves par l'accroissement de son utilisation dans les procédés industrielle chimique (CIP). L'utilisation du modèle du plan factoriel donne une vision globale et multidimensionnelle du processus étudié. Dans cette méthode, les valeurs expérimentales peuvent être employées pour déterminer les constantes du modèle polynomial qui seront ensuite ajustées sur les variations des propriétés étudiées [1-3].

Donc, afin d'obtenir le maximum d'information à partir d'un nombre restreint d'essais, nous allons, pour chaque paramètre étudié (concentration initiale du métal, concentration de l'acide nitrique, concentration de l'acide diphosphonique et température) et pour chaque métal (uranium(VI) et molybdène(VI)) lisser nos résultats à l'aide d'une corrélation empirique [4]. Cette approche devrait nous permettre d'obtenir des représentations mathématiques des résultats expérimentaux afin de faciliter l'exploitation, l'interprétation et la détermination des zones d'intérêts.

IV.2. Modélisation des essais d'extraction

IV.2.1. Généralités

Les plans d'expériences sont applicables à partir du moment où l'on recherche le lien qui existe entre une grandeur «Y» et des variables « X_i », qui agissent sur la valeur de «Y». La méthode des plans d'expériences sert à optimiser l'organisation des essais expérimentaux pour obtenir le maximum de renseignements avec le minimum d'expériences tout en conservant la meilleure précision possible sur les réponses calculées avec le modèle [5]. Ajoutons que cette méthode apporte à l'expérimentateur un puissant outil de réflexion et d'analyse qui lui permettra de conduire son expérimentation avec sûreté et précision. Cet objectif est atteint si l'on suit des règles établies mathématiquement et si l'on adopte une démarche logique et rigoureuse dont la mise en œuvre est de la responsabilité de l'expérimentateur [6].

Il existe nombreux types de plans d'expériences adaptés à tous les cas rencontrés par un expérimentateur, parmi eux :

- ✓ Plans factoriels complets.
- ✓ Plans factoriels fractionnaires.
- ✓ Plans de Plackett et Burman.
- ✓ Tables de Taguchi.
- ✓ Plans de Koshal.
- ✓ Plans en étoile.
- ✓ Plans de Doehlert.

Dans notre étude on a choisi le plan factoriel complet. Cette méthode est facile à mettre en œuvre et possède la propriété de séquentialité. Sa compréhension s'appuie sur deux notions essentielles : l'espace expérimental et la modélisation mathématique des grandeurs étudiées [4, 7-10].

IV.2.2. Plan factoriel complet

Les plans factoriels en tant que plans d'expériences sont issus des travaux R.A. Fischer [9-11]. Chaque facteur prend deux valeurs : une valeur inférieure et une valeur supérieure. On dit que chaque facteur est fixé à deux niveaux, un niveau bas noté par le signe moins, un niveau haut noté par le signe plus [9].

Un facteur représente n'importe quelle caractéristique susceptible d'influencer un type d'expérience. Le niveau est la valeur que peut prendre un facteur. En général, un niveau est quantitatif, mais il peut également être qualitatif. Le plan factoriel 2^n est un plan à deux niveaux. L'expérimentateur peut étudier l'influence et les interactions de n variables.

Nous choisissons ces expériences afin de :

- arriver rapidement aux meilleurs résultats possibles,
- éviter de réaliser des expériences inutiles,
- obtenir la meilleure précision possible sur les résultats,
- permettre d'avancer à coup sûr,
- établir la modélisation du phénomène étudié,
- découvrir la solution optimale.

IV.2.3. Notion de modélisation mathématique

En l'absence de toute information sur la fonction qui relie la grandeur «Y», il est toujours possible d'écrire :

$$Y = f(X_1, X_2, X_3, \dots, X_n) \quad (49)$$

Cette fonction est trop générale et il est d'usage d'en prendre un développement limite de Taylor. Si les dérivées du développement de Taylor peuvent être considérées comme des constantes, le développement précédent prend la forme d'un polynôme de degré plus ou moins élevé :

$$Y = a_0 + a_i X_i + \sum a_{ij} X_i X_j + \sum a_{ii} X_i^2 + \dots \quad (50)$$

Où : Y est la réponse ;

X_i, X_j représentent les niveaux attribués aux facteurs «i» et «j» ;

a_i, a_{ij} et a_{ii} sont les coefficients du modèle mathématique postulé.

Chaque point expérimental apporte une valeur de réponse. Or cette réponse est modélisée par un polynôme dont les coefficients sont les inconnues qu'il faut déterminer. On dispose donc d'un système de «n» équations à «p» coefficients inconnus. Sa résolution ne peut être menée à bien que si l'on a au minimum autant d'équations que de coefficients. L'application d'une corrélation empirique consiste ainsi à établir un système d'équations mathématiques afin de déterminer les constantes d'un polynôme qui s'ajustent le mieux aux variations d'une propriété étudiée «Y».

Dans le but d'optimiser le nombre d'essais dans le procédé d'extraction, un plan factoriel complet à deux niveaux noté n^k a été utilisé où n = nombre de niveaux et k = nombre de facteurs étudiés (dans notre cas n = 2 et k = 4) d'où le total nombre expériences requis pour cette étude est 2^4 .

IV.2.4. Choix des facteurs d'étude

La préparation de l'expérimentation consiste d'abord à rechercher tous les facteurs pouvant influencer sur le processus étudié, puis les domaines d'étude de chacun des facteurs. Dans notre cas, les facteurs dominants semblent être la concentration initiale du métal, la concentration de l'acide nitrique, la concentration de l'agent extractant (l'acide

diphosphonique) et la température. Signalons que nous étudierons un plan d'expériences à quatre variables : (la concentration initiale du métal, M ; la concentration de l'acide nitrique, A ; la concentration initiale de l'acide diphosphonique, E et la température, T) avec un polynôme quadratique postulé qui comporte 16 coefficients.

$$Y = a_0 + a_1M + a_2A + a_3E + a_4T + a_{12}MA + a_{13}ME + a_{14}MT + a_{23}AE + a_{24}AT + a_{34}ET + a_{123}MAE + a_{124}MAT + a_{134}MET + a_{234}AET + a_{1234}MAET \quad (51)$$

A présent, il convient de déterminer avec soin les réponses qui seront enregistrées à chaque essai. Il faut rappeler que l'efficacité de l'extraction sera évaluée selon le rendement d'extraction (R) qui est représenté bien sûr, en fonction de la concentration initiale du métal (M), la concentration de l'acide nitrique (A), la concentration de l'acide diphosphonique (E) et la température (T). Le choix des conditions opératoires résultera d'un compromis entre ces paramètres.

Etant sûr de la qualité des résultats, l'expérimentateur va pouvoir procéder, grâce au modèle mathématique, aux calculs et à leur interprétation. En fonction des conclusions, il saura envisager les conditions opératoires optimales qui constitueront un compromis entre tous les paramètres étudiés.

IV.2.5. Domaine d'étude

Avant d'organiser les essais d'extraction qui nous permettront de répondre aux questions qui restent pendantes, il est impératif de définir le domaine d'étude de chacun des facteurs. Compte tenu de nos résultats, nous avons été conduits à choisir la région d'étude expérimentale qui s'étend sur un domaine :

- de concentration en métal allant de 0,084M à 1,260M dans le cas de l'uranium(VI) et 10^{-4} M à 5×10^{-4} M dans le cas du molybdène(VI) ;
- de concentration en acide nitrique allant de 0,001M à 3M ;
- de concentration en acide diphosphonique allant de 0,3M à 3M ;
- de température allant de 20°C à 60°C.

Il faut rappeler que le temps de contact et le rapport des volumes V_{aq}/V_{org} ont été fixés à 25 minutes et 1, respectivement.

La disposition des points expérimentaux dépend des caractéristiques de l'étude et des objectifs à atteindre. D'autre part, l'intérêt de modéliser la réponse par un polynôme est de pouvoir utiliser un certain nombre de points afin de résoudre le système d'équations. Il convient de signaler que la représentation des réponses calculées en fonction des réponses observées s'avère utile pour vérifier la fiabilité du modèle.

A cet égard, l'emplacement des meilleurs points expérimentaux se situe aux extrémités du domaine. L'application de ce plan d'expériences requiert la réalisation de 16 essais expérimentaux. Par conséquent, c'est à partir de 16 équations que nous allons déterminer les équations de modèle.

IV.3. Modélisation de l'extraction des solutés

Le modèle quadratique est constitué de 16 équations associées aux points qui se situent aux extrémités des arêtes.

Pour plus de commodité, il est préférable que l'équation qui lie les quatre paramètres (concentration initiale du métal, concentration de l'acide nitrique, concentration de l'acide diphosphonique et la température), dite « de régression » soit adimensionnelle. Pour cela, il est nécessaire de transformer chaque variable réelle «M», «A», «E» et «T», en variables réduites «X₁», «X₂», «X₃» et «X₄» en utilisant les relations de conversion suivantes :

$$X_1 = \frac{M - (M_{\max} + M_{\min})/2}{(M_{\max} - M_{\min})/2} \quad (52)$$

$$X_2 = \frac{A - (A_{\max} + A_{\min})/2}{(A_{\max} - A_{\min})/2} \quad (53)$$

$$X_3 = \frac{E - (E_{\max} + E_{\min})/2}{(E_{\max} - E_{\min})/2} \quad (54)$$

$$X_4 = \frac{T - (T_{\max} + T_{\min})/2}{(T_{\max} - T_{\min})/2} \quad (55)$$

Où : M_{\max} , M_{\min} , A_{\max} , A_{\min} , E_{\max} , E_{\min} , T_{\max} , T_{\min} sont les valeurs extrême entre lesquelles chaque paramètre doit varier :

- -1 pour la valeur minimale du paramètre réduit
- +1 pour la valeur maximale du paramètre réduit

Le tableau IV.1 regroupe les valeurs minimales, maximales utilisées au cours de cette étude pour les deux métaux étudiés.

Tableau IV.1: Plans factoriels complets à deux niveaux 2^4 à quatre facteurs de l'extraction de l'uranium (VI) et du molybdène(VI)

Métaux	Paramètres	Symbole	Valeur minimum (-1)	Valeur maximum (+1)
Uranium(VI)	Concentration de l'uranium(VI) (M)	X ₁	0,084	1,260
	Concentration de l'acide nitrique (M)	X ₂	0,001	3
	Concentration de l'acide diphosphonique (M)	X ₃	0,3	3
	Température (°C)	X ₄	20	60
Molybdène(VI)	Concentration du molybdène(VI) (M)	X ₁	10 ⁻⁴	5x10 ⁻⁴
	Concentration de l'acide nitrique (M)	X ₂	0,001	3
	Concentration de l'acide diphosphonique (M)	X ₃	0,3	3
	Température (°C)	X ₄	20	60

L'équation du modèle utilisant les variables réduites est alors sous la forme suivante :

$$Y = a_0 + a_1X_1 + a_2X_2 + a_3X_3 + a_4X_4 + a_{12}X_1X_2 + a_{13}X_1X_3 + a_{14}X_1X_4 + a_{23}X_2X_3 + a_{24}X_2X_4 + a_{34}X_3X_4 + a_{123}X_1X_2X_3 + a_{124}X_1X_2X_4 + a_{134}X_1X_3X_4 + a_{234}X_2X_3X_4 + a_{1234}X_1X_2X_3X_4 \quad (56)$$

Où a_0, a_1, a_2, a_3 et a_4 sont des coefficients linéaires, $a_{12}, a_{13}, a_{14}, a_{23}, a_{24}$ et a_{34} sont les termes d'interactions du second ordre, $a_{123}, a_{124}, a_{134}$ et a_{234} sont les termes d'interactions du troisième ordre et a_{1234} est le terme d'interaction du quatrième ordre, X_1, X_2, X_3 et X_4 sont des valeurs adimensionnelles réduites correspond à la contribution de la concentration du métal, de la concentration de l'acide nitrique, de la concentration de l'acide diphosphonique et de la température.

Les coefficients de régression sont calculés par les expressions suivantes :

$$a_0 = (\sum Y_i)/N \quad a_j = (\sum X_j Y_i)/N \quad a_{ij} = (\sum X_{ni} X_{ji} Y_i)/N$$

IV.4. Modélisation par planification factorielle de l'extraction de l'uranium(VI)

La matrice d'expériences représentant les quatre variables réduites utilisées et les rendements d'extraction en uranium(VI) expérimental (R_{exp}) et théorique (R_{th}) est illustrée dans les tableaux IV.2, IV.3, IV.4 et IV.5. Le logiciel JMP8.0 a été utilisé pour modéliser les résultats expérimentaux de l'extraction.

Tableau IV.2: Valeurs des paramètres et leurs réponses lors de l'extraction de l'uranium(VI) par l'acide HPHPA

Exp. N°	Paramètres				Valeurs réduites				Réponses	
	[U] (M)	[HNO ₃] (M)	[HPHPA] (M)	T (°C)	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	R _{exp} (%)	R _{th} (%)
1	0,084	0,001	0,3	20	-1	-1	-1	-1	15,57	12,96
2	1,260	0,001	0,3	20	+1	-1	-1	-1	23,35	23,13
3	0,084	3	0,3	20	-1	+1	-1	-1	4,47	6,29
4	1,260	3	0,3	20	+1	+1	-1	-1	11,67	12,69
5	0,084	0,001	3	20	-1	-1	+1	-1	62,41	65,07
6	1,260	0,001	3	20	+1	-1	+1	-1	93,58	93,75
7	0,084	3	3	20	-1	+1	+1	-1	49,04	47,17
8	1,260	3	3	20	+1	+1	+1	-1	68,81	67,84
9	0,084	0,001	0,3	60	-1	-1	-1	+1	4,19	5,85
10	1,260	0,001	0,3	60	+1	-1	-1	+1	7,78	8,96
11	0,084	3	0,3	60	-1	+1	-1	+1	3,45	2,58
12	1,260	3	0,3	60	+1	+1	-1	+1	3,90	1,93
13	0,084	0,001	3	60	-1	-1	+1	+1	50,74	49,03
14	1,260	0,001	3	60	+1	-1	+1	+1	71,79	70,66
15	0,084	3	3	60	-1	+1	+1	+1	33,64	34,55
16	1,260	3	3	60	+1	+1	+1	+1	50,48	52,40

Tableau IV.3: Valeurs des paramètres et leurs réponses lors de l'extraction de l'uranium(VI) par l'acide HPDPA

Exp. N°	Paramètres				Valeurs réduites				Réponses	
	[U] (M)	[HNO ₃] (M)	[HPDPA] (M)	T (°C)	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	R _{exp} (%)	R _{th} (%)
1	0,084	0,001	0,3	20	-1	-1	-1	-1	12,55	10,07
2	1,260	0,001	0,3	20	+1	-1	-1	-1	20,35	20,10
3	0,084	3	0,3	20	-1	+1	-1	-1	2,10	3,72
4	1,260	3	0,3	20	+1	+1	-1	-1	8,66	9,77
5	0,084	0,001	3	20	-1	-1	+1	-1	59,21	61,83
6	1,260	0,001	3	20	+1	-1	+1	-1	90,46	90,58
7	0,084	3	3	20	-1	+1	+1	-1	45,84	44,07
8	1,260	3	3	20	+1	+1	+1	-1	58,22	57,26
9	0,084	0,001	0,3	60	-1	-1	-1	+1	1	2,59
10	1,260	0,001	0,3	60	+1	-1	-1	+1	4,60	5,74
11	0,084	3	0,3	60	-1	+1	-1	+1	0,27	0,25
12	1,260	3	0,3	60	+1	+1	-1	+1	0,71	0,69
13	0,084	0,001	3	60	-1	-1	+1	+1	44,02	42,28
14	1,260	0,001	3	60	+1	-1	+1	+1	63,07	62,12
15	0,084	3	3	60	-1	+1	+1	+1	26,92	27,80
16	1,260	3	3	60	+1	+1	+1	+1	43,76	45,61

Tableau IV.4: Valeurs des paramètres et leurs réponses lors de l'extraction de l'uranium(VI) par l'acide HADMP

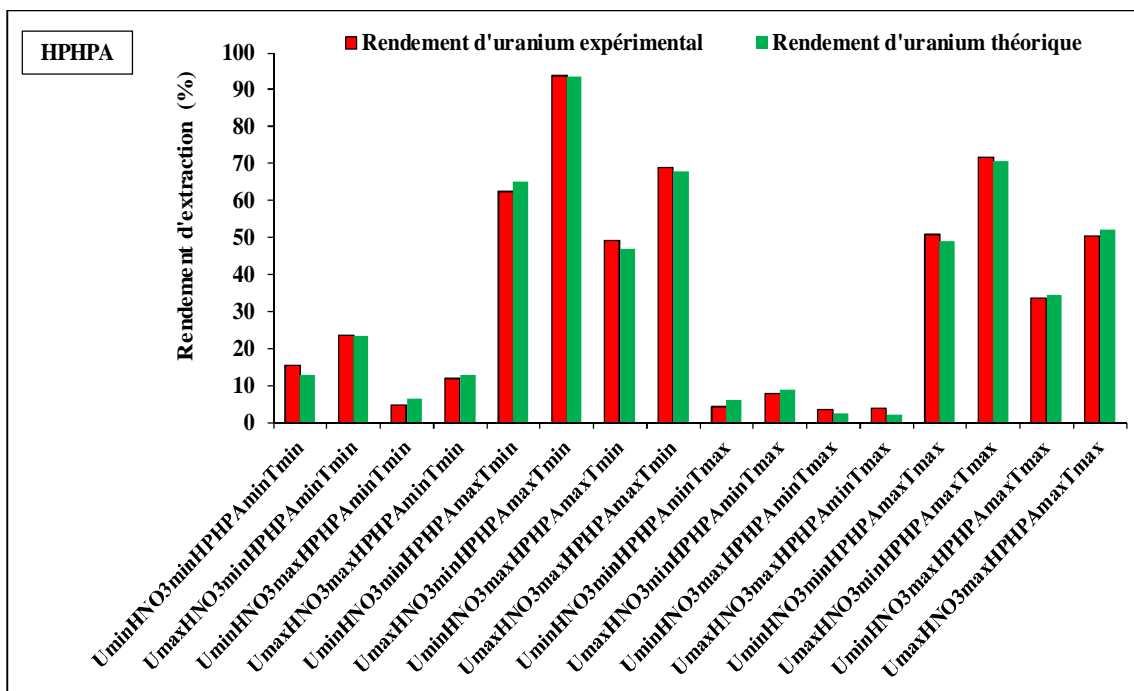
Exp N°	Paramètres				Valeurs réduites				Réponses	
	[U] (M)	[HNO ₃] (M)	[HADMP] (M)	T (°C)	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	R _{exp} (%)	R _{th} (%)
1	0,084	0,001	0,3	20	-1	-1	-1	-1	15,07	12,39
2	1,260	0,001	0,3	20	+1	-1	-1	-1	24,85	24,56
3	0,084	3	0,3	20	-1	+1	-1	-1	4	5,75
4	1,260	3	0,3	20	+1	+1	-1	-1	11,20	12,42
5	0,084	0,001	3	20	-1	-1	+1	-1	61,82	63,41
6	1,260	0,001	3	20	+1	-1	+1	-1	92,33	92,70
7	0,084	3	3	20	-1	+1	+1	-1	47,46	45,80
8	1,260	3	3	20	+1	+1	+1	-1	63,31	62
9	0,084	0,001	0,3	60	-1	-1	-1	+1	3,70	5,56
10	1,260	0,001	0,3	60	+1	-1	-1	+1	7,30	8,41
11	0,084	3	0,3	60	-1	+1	-1	+1	3	2,07
12	1,260	3	0,3	60	+1	+1	-1	+1	3,45	1,41
13	0,084	0,001	3	60	-1	-1	+1	+1	50,25	48,47
14	1,260	0,001	3	60	+1	-1	+1	+1	71,30	70,10
15	0,084	3	3	60	-1	+1	+1	+1	33,15	34
16	1,260	3	3	60	+1	+1	+1	+1	50	52,12

Tableau IV.5: Valeurs des paramètres et leurs réponses lors de l'extraction de l'uranium(VI) par l'acide DADMP

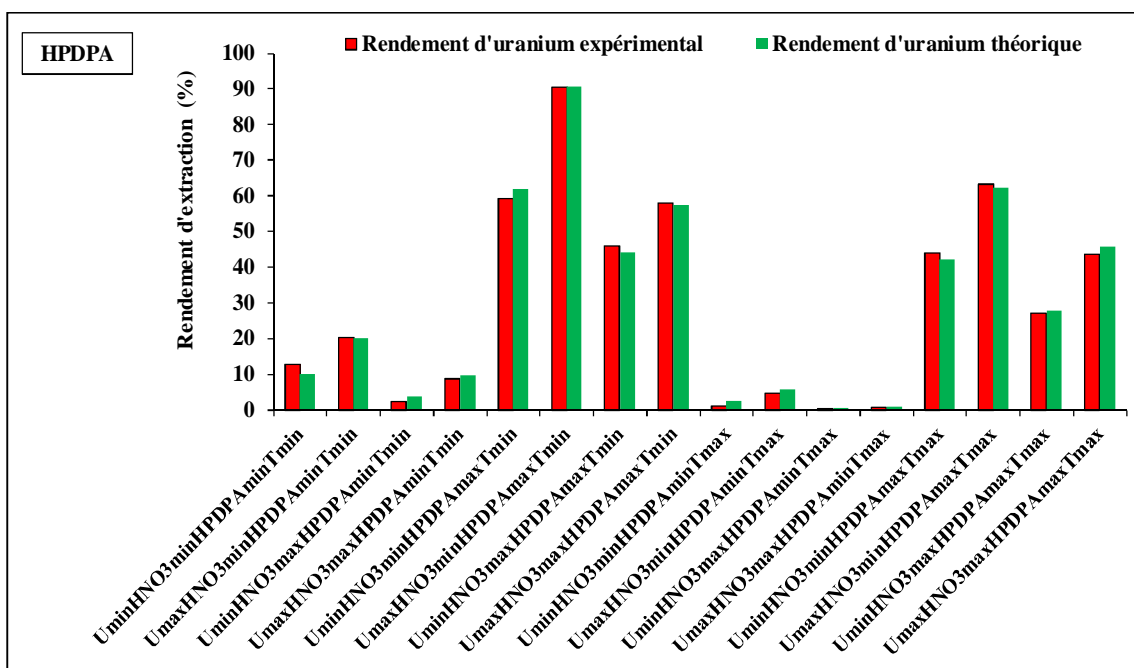
Exp N°	Paramètres				Valeurs réduites				Réponses	
	[U] (M)	[HNO ₃] (M)	[DADMP] (M)	T (°C)	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	R _{exp} (%)	R _{th} (%)
1	0,084	0,001	0,3	20	-1	-1	-1	-1	13,30	10,89
2	1,260	0,001	0,3	20	+1	-1	-1	-1	21,07	21,20
3	0,084	3	0,3	20	-1	+1	-1	-1	2	3,9
4	1,260	3	0,3	20	+1	+1	-1	-1	7,39	7,76
5	0,084	0,001	3	20	-1	-1	+1	-1	59,81	63,74
6	1,260	0,001	3	20	+1	-1	+1	-1	89,91	88,25
7	0,084	3	3	20	-1	+1	+1	-1	42,46	39,03
8	1,260	3	3	20	+1	+1	+1	-1	54,71	55,86
9	0,084	0,001	0,3	60	-1	-1	-1	+1	0,83	1,26
10	1,260	0,001	0,3	60	+1	-1	-1	+1	3,83	5,67
11	0,084	3	0,3	60	-1	+1	-1	+1	0,22	0,30
12	1,260	3	0,3	60	+1	+1	-1	+1	0,60	0,68
13	0,084	0,001	3	60	-1	-1	+1	+1	44,78	42,83
14	1,260	0,001	3	60	+1	-1	+1	+1	65,83	65,51
15	0,084	3	3	60	-1	+1	+1	+1	20,68	22,13
16	1,260	3	3	60	+1	+1	+1	+1	37,52	38,35

Les observations préliminaires des tableaux ci-dessus montrent que les rendements d'extraction expérimentaux de l'uranium(VI) changent de manière significative selon les paramètres d'expérience, atteignant des valeurs de 3,45 à 93,58% pour HPHPA, de 0,27 à 90,46% pour HPDPA, de 3 à 92,33% pour HADMP et de 0,22 à 89,91% pour DADMP selon les conditions opératoires.

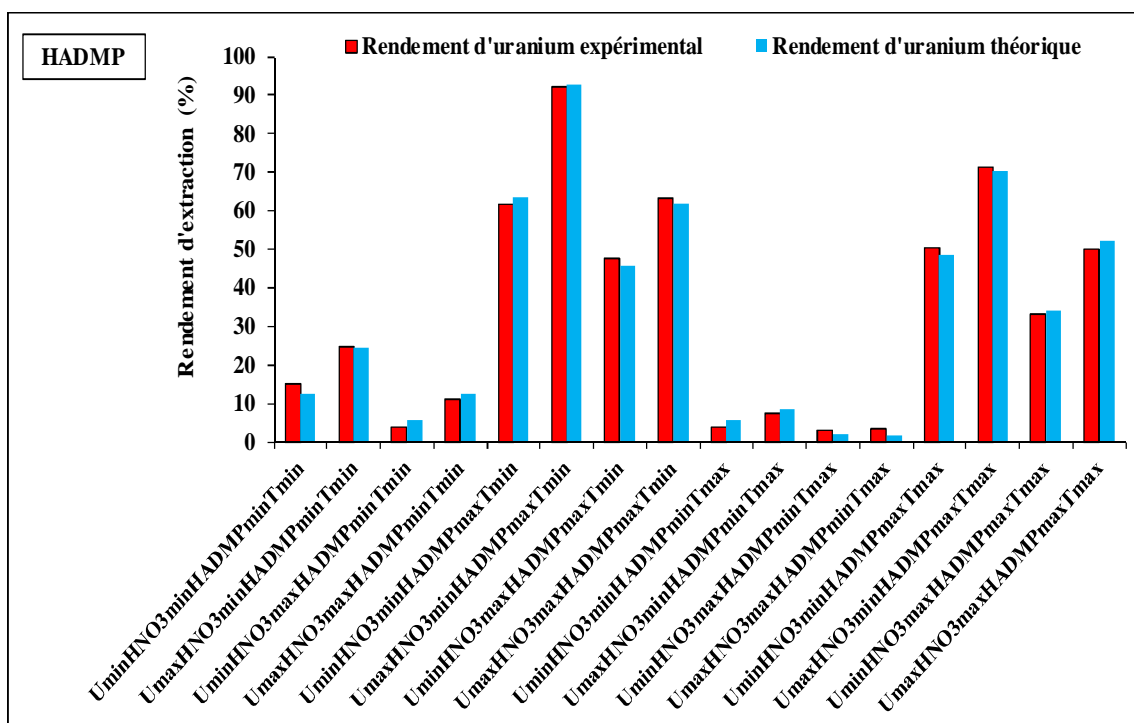
Les résultats obtenus sont montrés par les courbes de figure IV.1 présentées ci-dessous.



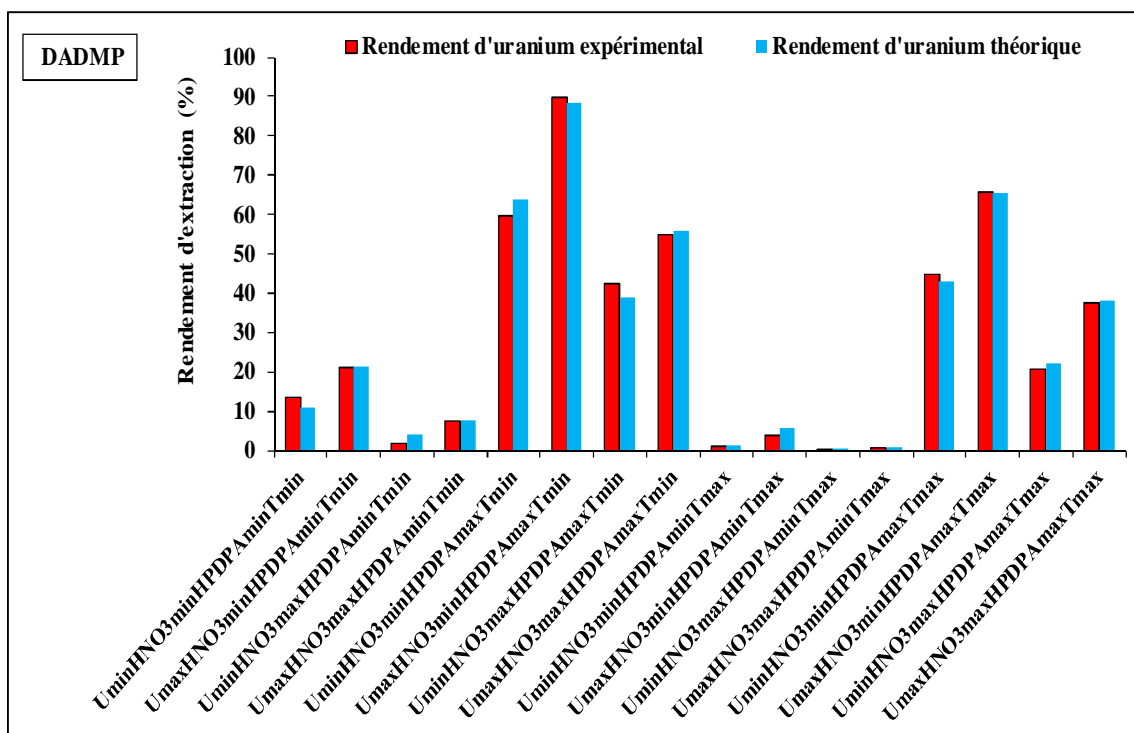
a)



b)



c)



d)

Figure IV.1: Variance du rendement d'extraction de l'uranium(VI) en fonction des paramètres pour les différents acides diphosponiques [a) : HPHPA, b) : HPDPA, c) : HADMP, d) : DADMP]

La figure IV.1 montre que les valeurs du rendement d'extraction les plus élevées ont été obtenues pour la concentration maximale en uranium(VI), la concentration minimale en acide nitrique, la concentration maximale en acide diphosphonique et la valeur minimale de la température

Suite aux résultats donnés sur les tableaux (IV.2, IV.3, IV.4 et IV.5), un système d'équation est déduit afin de déterminer les coefficients de l'équation (56), en utilisant la méthode de régression linéaire [12]. La résolution de ce système permet d'aboutir aux équations (57), (58), (59) et (60) qui devraient régir le processus d'extraction d'uranium(VI).

Le tableau IV.6 récapitule les valeurs des coefficients du modèle, censées décrire les différents effets des paramètres, dans le cas de l'extraction de l'uranium(VI).

Tableau IV.6: Coefficients du modèle utilisé

Variables réduites	Coefficients	Valeurs			
		HPHPA	HPDPA	HADMP	DADMP
	a_0	34,68	30,11	33,88	29,06
X_1	a_1	6,74	6,12	6,58	6,05
X_2	a_2	-6,49	-6,80	- 6,94	-8,36
X_3	a_3	25,38	23,83	24,81	22,90
X_4	a_4	-6,43	-7,06	-6,11	-7,27
X_1X_2	a_{12}	-1,20	-1,59	-1,53	-1,69
X_1X_3	a_{13}	4,36	3,82	3,95	4
X_1X_4	a_{14}	-1,50	-1,12	-1,33	-0,89
X_2X_3	a_{23}	-3,07	-3,45	-3,28	-4,75
X_2X_4	a_{24}	1,12	1,67	1,57	1,33
X_3X_4	a_{34}	-1,96	-2,43	-1,40	-2,48
$X_1X_2X_3$	a_{123}	-0,74	-1,04	-0,82	-1,06
$X_1X_2X_4$	a_{124}	0,29	0,92	-0,61	0,83
$X_1X_3X_4$	a_{134}	-0,13	-0,16	0,28	0,33
$X_2X_3X_4$	a_{234}	-1,15	-0,52	-0,94	-1,31
$X_1X_2X_3 X_4$	a_{1234}	0,61	1,16	0,69	0,87

Après la détermination des valeurs des coefficients du modèle, le polynôme (56) prend la forme développée suivante équations (57), (58), (59) et (60).

$$R_{U\text{-HPHPA}} (\%) = 34,68 + 6,74X_1 - 6,49X_2 + 25,38X_3 - 6,43X_4 - 1,20X_1X_2 + 4,36X_1X_3 - 1,50X_1X_4 - 3,07X_2X_3 + 1,12X_2X_4 - 1,96X_3X_4 - 0,74X_1X_2X_3 + 0,29X_1X_2X_4 - 0,13X_1X_3X_4 - 1,15X_2X_3X_4 + 0,61X_1X_2X_3X_4 \quad (57)$$

$$R_{U\text{-HPDPA}} (\%) = 30,11 + 6,12X_1 - 6,80X_2 + 23,83X_3 - 7,06X_4 - 1,59X_1X_2 + 3,82X_1X_3 - 1,12X_1X_4 - 3,45X_2X_3 + 1,67X_2X_4 - 2,43X_3X_4 - 1,04X_1X_2X_3 + 0,92X_1X_2X_4 - 0,16X_1X_3X_4 - 0,52X_2X_3X_4 + 1,16X_1X_2X_3X_4 \quad (58)$$

$$R_{U\text{-HADMP}} (\%) = 33,88 + 6,58X_1 - 6,94X_2 + 24,81X_3 - 6,11X_4 - 1,53X_1X_2 + 3,95X_1X_3 - 1,33X_1X_4 - 3,28X_2X_3 + 1,57X_2X_4 - 1,40X_3X_4 - 0,82X_1X_2X_3 - 0,61X_1X_2X_4 + 0,28X_1X_3X_4 - 0,94X_2X_3X_4 + 0,69X_1X_2X_3X_4 \quad (59)$$

$$R_{U\text{-DADMP}} (\%) = 29,06 + 6,05X_1 - 8,36X_2 + 22,90X_3 - 7,27X_4 - 1,69X_1X_2 + 4X_1X_3 - 0,89X_1X_4 - 4,75X_2X_3 + 1,33X_2X_4 - 2,48X_3X_4 - 1,06X_1X_2X_3 + 0,83X_1X_2X_4 + 0,33X_1X_3X_4 - 1,31X_2X_3X_4 + 0,87X_1X_2X_3X_4 \quad (60)$$

IV.4.1. Test de Student

L'adéquation du module dépend fortement de l'exactitude de l'expérience. Au cours des expériences, les erreurs principales résultent souvent des mesures de volumes et du poids. A cette fin, quatre expériences additionnelles du point central (0.0.0.0) sont exigées pour estimer la valeur de l'erreur moyenne sur chaque coefficient. Les calculs effectués sont récapitulés dans le tableau IV.7.

Tableau IV.7 : Conditions des quatre expériences répétées

N°		1	2	3	4
HPHPA	[U(VI)] (M)	0,672	0,672	0,672	0,672
	[HNO ₃] (M)	1,50	1,50	1,50	1,50
	[HPHPA] (M)	1,65	1,65	1,65	1,65
	T (°C)	40	40	40	40
	R(%)	34,68	34,43	34,78	34,36
HPDPA	[U(VI)] (M)	0,672	0,672	0,672	0,672
	[HNO ₃] (M)	1,50	1,50	1,50	1,50
	[HPDPA] (M)	1,65	1,65	1,65	1,65
	T (°C)	40	40	40	40
	R(%)	30,11	30,30	30,41	30,89
HADMP	[U(VI)] (M)	0,672	0,672	0,672	0,672
	[HNO ₃] (M)	1,50	1,50	1,50	1,50
	[HADMP] (M)	1,65	1,65	1,65	1,65
	T (°C)	40	40	40	40
	R(%)	33,88	33,82	34	33,41
DADMP	[U(VI)] (M)	0,672	0,672	0,672	0,672
	[HNO ₃] (M)	1,50	1,50	1,50	1,50
	[DADMP] (M)	1,65	1,65	1,65	1,65
	T (°C)	40	40	40	40
	R(%)	29,06	29,92	28,82	29,55

De plus, pour assurer une meilleure reproductibilité, on doit examiner si ce modèle décrit exactement le processus étudié, en déterminant les coefficients qui pourraient être négligés en utilisant le test de Student [13-19].

Le test de Student est donné par l'expression suivante:

$$\Delta a_i = t \frac{\sigma}{\sqrt{n}} \quad (61)$$

Avec n : nombre de manipulation,

Δa_i : coefficient de Student,

σ : racine carrée de la variance pour les quatre expériences répétées.

La racine carrée de la variance σ pour les quatre expériences répétées au point central est égale à 0,199 ; 0,439 ; 0,453 ; 0,172 ; pour le HPHPA, le HPDPA, le HADMP et le DADMP respectivement.

Ainsi, avec un intervalle de confiance de 95%, on a estimé la valeur du test de Student t comme étant égale à 4,3 [13-16]. Par conséquent, la confiance pour tous les coefficients estimé en utilisant 16 expériences, sera $\Delta a_i = \pm 0,215$; $\Delta a_i = \pm 0,472$; $\Delta a_i = \pm 0,379$; $\Delta a_i = \pm 0,185$; pour le HPHPA, le HPDPA, le HADMP et le DADMP respectivement (voir le tableau IV.8).

En utilisant le test du Student, on obtient $|a_i| < |\Delta a_i|$ [14]:

- pour $X_1X_3X_4$ de l'équation (57), (58) et (59);
- pour aucun coefficient de l'équation (60).

Le tableau IV.8 nous donne l'ensemble des coefficients qui été négligés pour les équations (57, 58, 59 et 60); les valeurs de ces coefficients déterminent l'attribution de chaque facteur sur l'extraction liquide-liquide de l'uranium(VI).

Tableau IV.8: Coefficients de l'équation (57), (58), (59) et (60) dans le système réduit avant et après le test du Student

Variables réduites et leurs interactions	Coefficient de l'équation (57), (58), (59) et (60) avant le test Student				Coefficient de l'équation (57), (58), (59) et (60) après le test Student			
	Eq (57)	Eq (58)	Eq (59)	Eq (60)	Eq (57)	Eq (58)	Eq (59)	Eq (60)
	34,68	30,11	33,88	29,06	34,68	30,11	33,88	29,06
X ₁	6,74	6,12	6,58	6,05	6,74	6,12	6,58	6,05
X ₂	-6,49	-6,80	- 6,94	-8,36	-6,49	-6,80	- 6,94	-8,36
X ₃	25,38	23,83	24,81	22,90	25,38	23,83	24,81	22,90
X ₄	-6,43	-7,06	-6,11	-7,27	-6,43	-7,06	-6,11	-7,27
X ₁ X ₂	-1,20	-1,59	-1,53	-1,69	-1,20	-1,59	-1,53	-1,69
X ₁ X ₃	4,36	3,82	3,95	4	4,36	3,82	3,95	4
X ₁ X ₄	-1,50	-1,12	-1,33	-0,89	-1,50	-1,12	-1,33	-0,89
X ₂ X ₃	-3,07	-3,45	-3,28	-4,75	-3,07	-3,45	-3,28	-4,75
X ₂ X ₄	1,12	1,67	1,57	1,33	1,12	1,67	1,57	1,33
X ₃ X ₄	-1,96	-2,43	-1,40	-2,48	-1,96	-2,43	-1,40	-2,48
X ₁ X ₂ X ₃	-0,74	-1,04	-0,82	-1,06	-0,74	-1,04	-0,82	-1,06
X ₁ X ₂ X ₄	0,29	0,92	-0,61	0,83	0,29	0,92	-0,61	0,83
X ₁ X ₃ X ₄	-0,13	-0,16	0,28	0,33	0	0	0	0,33
X ₂ X ₃ X ₄	-1,15	-0,52	-0,94	-1,31	-1,15	-0,52	-0,94	-1,31
X ₁ X ₂ X ₃ X ₄	0,61	1,16	0,69	0,87	0,61	1,16	0,69	0,87

Les équations (57), (58) et (59) seront comme suits:

$$R_{U\text{-HPPHA}} (\%) = 34,68 + 6,74X_1 - 6,49X_2 + 25,38X_3 - 6,43X_4 - 1,20X_1X_2 + 4,36X_1X_3 - 1,50X_1X_4 - 3,07X_2X_3 + 1,12X_2X_4 - 1,96X_3X_4 - 0,74X_1X_2X_3 + 0,29X_1X_2X_4 - 1,15X_2X_3X_4 + 0,61X_1X_2X_3X_4 \quad (62)$$

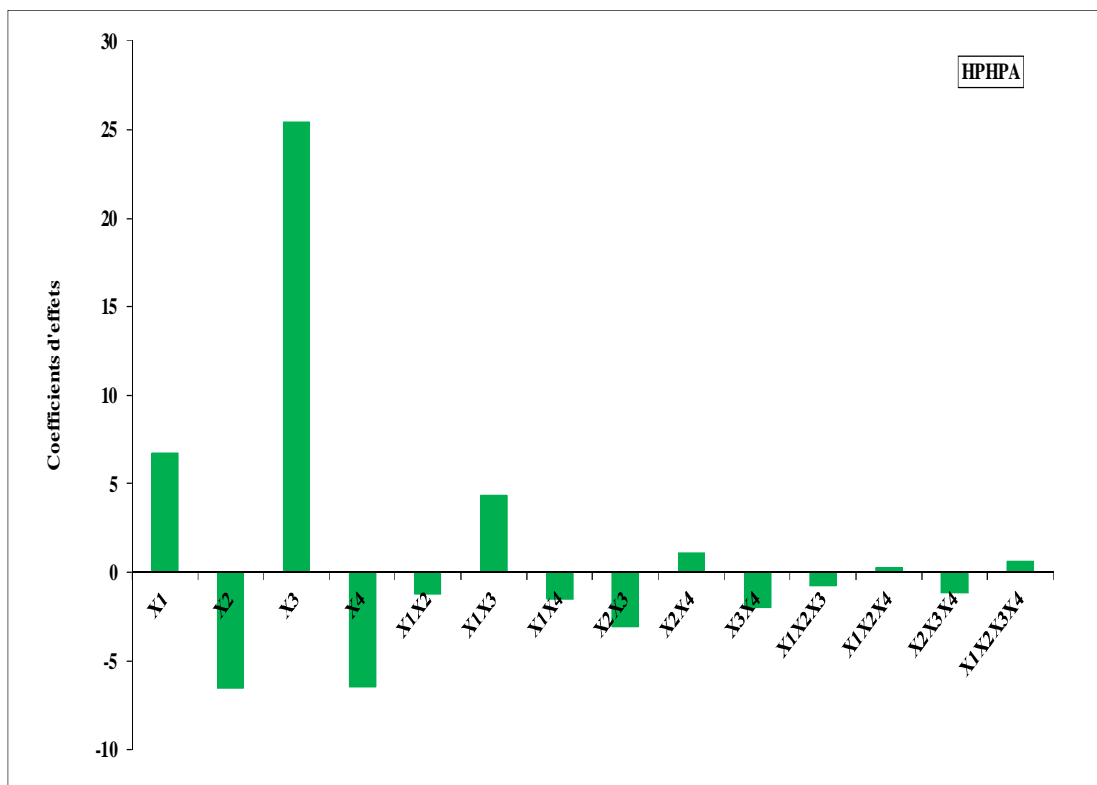
$$R_{U\text{-HPDPA}} (\%) = 30,11 + 6,12X_1 - 6,80X_2 + 23,83X_3 - 7,06X_4 - 1,59X_1X_2 + 3,82X_1X_3 - 1,12X_1X_4 - 3,45X_2X_3 + 1,67X_2X_4 - 2,43X_3X_4 - 1,04X_1X_2X_3 + 0,92X_1X_2X_4 - 0,52X_2X_3X_4 + 1,16X_1X_2X_3X_4 \quad (63)$$

$$R_{U-HADMP} (\%) = 33,88 + 6,58X_1 - 6,94X_2 + 24,81X_3 - 6,11X_4 - 1,53X_1X_2 + 3,95X_1X_3 - 1,33X_1X_4 - 3,28X_2X_3 + 1,57X_2X_4 - 1,40X_3X_4 - 0,82X_1X_2X_3 - 0,61X_1X_2X_4 - 0,94X_2X_3X_4 + 0,69X_1X_2X_3X_4 \quad (64)$$

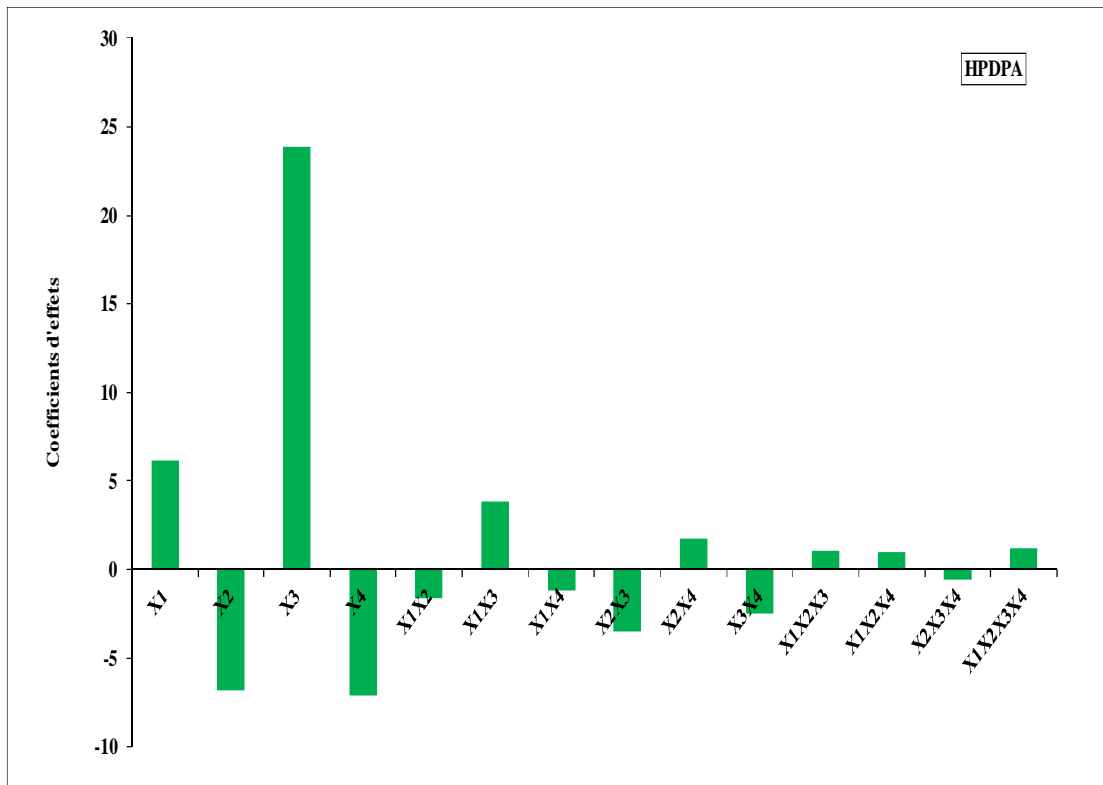
L'équation (60) restera alors inchangée:

$$R_{U-DADMP} (\%) = 29,06 + 6,05X_1 - 8,36X_2 + 22,90X_3 - 7,27X_4 - 1,69X_1X_2 + 4X_1X_3 - 0,89X_1X_4 - 4,75X_2X_3 + 1,33X_2X_4 - 2,48X_3X_4 - 1,06X_1X_2X_3 + 0,83X_1X_2X_4 + 0,33X_1X_3X_4 - 1,31X_2X_3X_4 + 0,87X_1X_2X_3X_4 \quad (65)$$

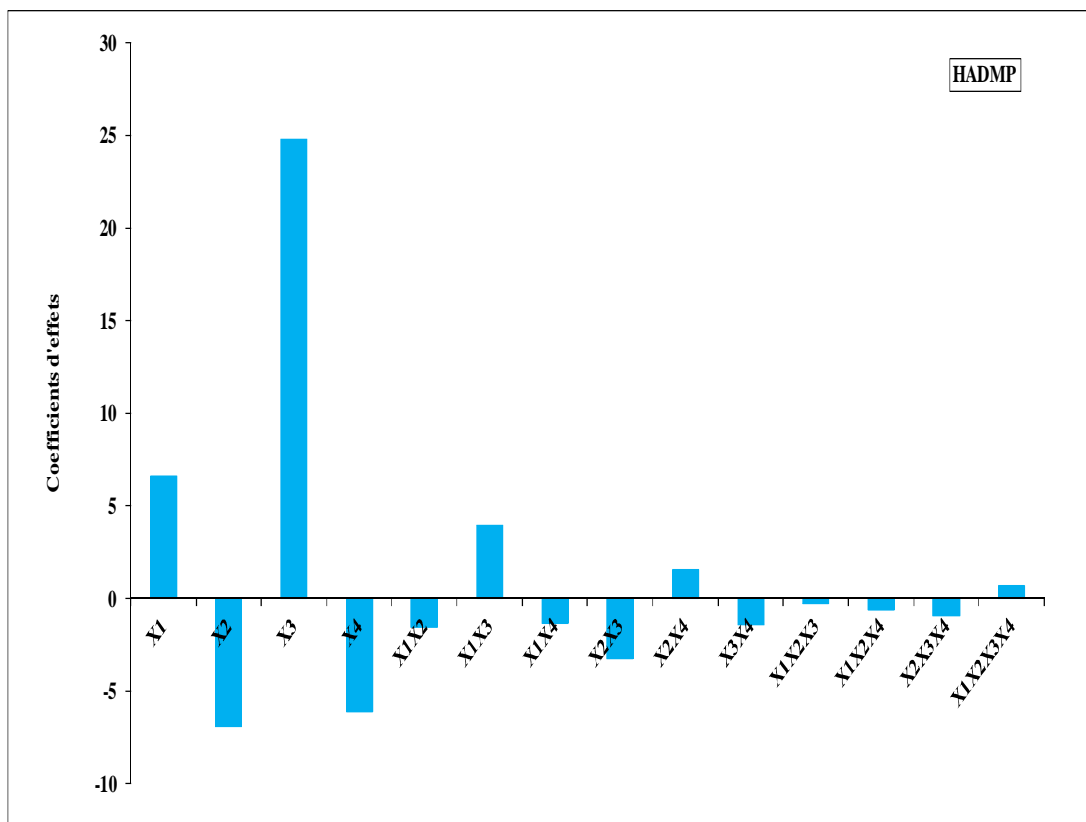
Les coefficients significatifs pour l'extraction de l'uranium(VI) sont représentés dans l'histogramme de la figure IV.2.



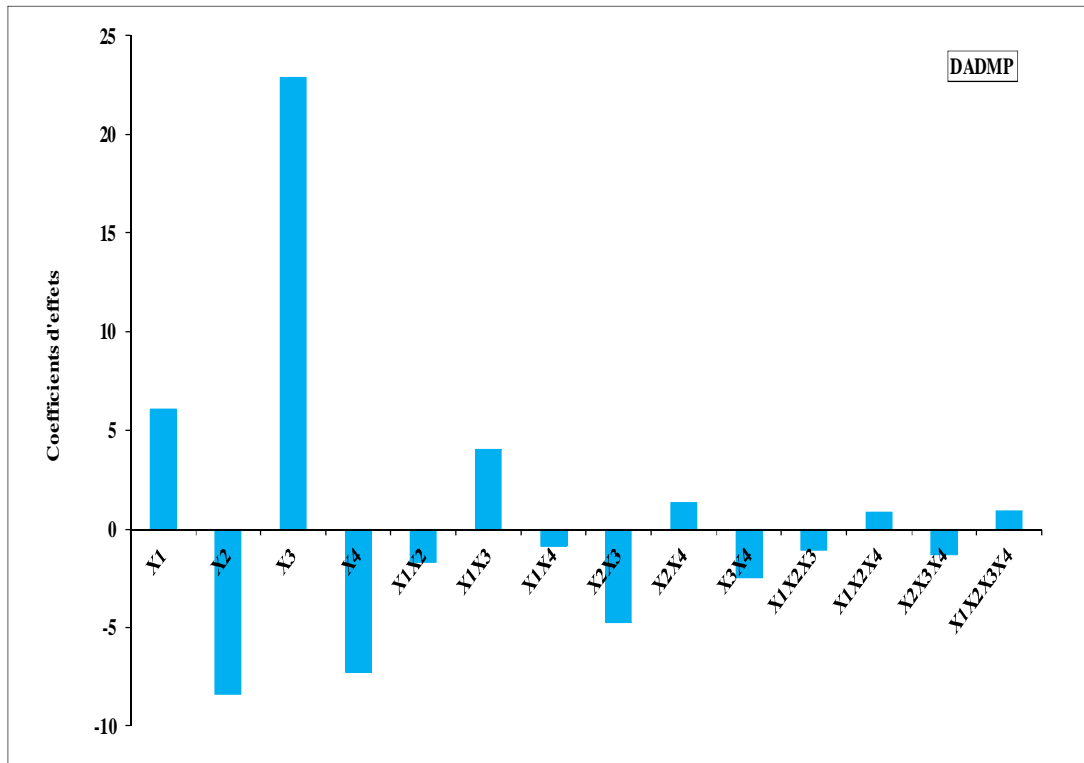
a)



b)



c)



d)

Figure IV.2: Principaux coefficients d’effets et d’interaction significatifs modélisés pour l’extraction de l’uranium(VI) par différents acides diphosponiques [a) : HPHPA, b) : HPDPA, c) : HADMP, d) : DADMP]

D’après le tableau IV.8 et la figure IV.2 on peut classer l’attribution de chaque facteur de la manière suivante :

$$[\text{HPHPA}] > [\text{U}] > [\text{HNO}_3] \approx \text{T}$$

$$[\text{HPDPA}] > [\text{U}] > [\text{HNO}_3] > \text{T}$$

$$[\text{HADMP}] > [\text{U}] > [\text{HNO}_3] > \text{T}$$

$$[\text{DADMP}] > [\text{U}] > [\text{HNO}_3] > \text{T}$$

L’effet combiné de deux facteurs diffère pour chaque type de variable comme indiqué ci-dessous:

- X₁X₃, X₂X₄, X₁X₂X₃X₄ sont favorables pour les acides HPHPA, HPADPA, HADMP et DADMP ;

- X_1X_2 , X_1X_4 , X_2X_3 , X_3X_4 , $X_1X_2X_3$ sont défavorables pour les acides HPHPA, HPADPA, HADMP et DADMP ;
- $X_1X_3X_4$ est défavorable pour les acides HPHPA et HPADPA et favorable pour les acides HADMP et DADMP ;
- $X_1X_2X_4$ est favorable pour les acides HPHPA, HPADPA et DADMP et défavorable pour l'acide HADMP.

IV.4.2. Modèle réel

Dans ce qui suit, nous allons transformer les équations à variables réduites (62), (63), (64) et (65) en équations à variables réelles (66), (67), (68) et (69), cela en utilisant les relations représentées dans le tableau IV.9 ; les coefficients du système réel sont représentés dans le tableau IV.10.

Tableau IV.9: Passage du système réduit vers le système réel

Variables	Moyenne	Rang	$X_i = 2 (\text{variable} - \text{moyenne})/\text{rang}$
Concentration initiale de l'uranium (M)	0,672	0,588	$X_1 = 2 (U - 0,672)/0,588$
Concentration de l'acide nitrique (M)	1,5005	1,4995	$X_2 = 2 (A - 1,5005)/1,4995$
Concentration de l'acide diphosphonique (M)	1,65	1,35	$X_3 = 2 (E - 1,65)/1,35$
Température (°C)	40	20	$X_4 = 2 (T - 40)/20$

Les coefficients du système réel sont représentés dans le tableau IV.10.

Tableau IV.10: Coefficients des équations (63), (64), (65) et (66) dans le système réel

Variables réelles	Coefficients	Valeurs			
		HPHPA	HPDPA	HADMP	DADMP
Constante	a_0	53,70	51,91	53	51,59
U	a_1	8,02	7,75	7,91	7,70
A	a_2	-1	-0,96	-0,98	-0,96
E	a_3	17,70	17,10	17,46	17

T	a ₄	-3	-2,90	-2,96	-2,88
UA	a ₁₂	-4,21	-4,06	-4,15	-4,04
UE	a ₁₃	7,96	7,70	7,85	7,64
UT	a ₁₄	0,42	0,40	0,41	0,40
AE	a ₂₃	2,10	2,03	2,07	2,01
AT	a ₂₄	-0,10	-0,097	-0,098	-0,096
ET	a ₃₄	-0,07	-0,068	-0,069	-0,069
UAE	a ₁₂₃	-1,86	-1,79	-1,83	-1,67
UAT	a ₁₂₄	-0,25	-0,24	-0,24	-0,24
UET	a ₁₃₄	0	0	0	0,01
AET	a ₂₃₄	-0,40	-0,38	-0,39	-0,38
UAET	a ₁₂₃₄	0,21	0,20	0,20	0,20

Les équations avec variables réelles seront alors comme suits:

$$R_{U\text{-HPHPA}} (\%) = 53,70 + 8,02U - A + 17,70E - 3T - 4,21UA + 7,96UE + 0,42UT + 2,10AE - 0,10AT - 0,07ET - 1,86UAE - 0,25UAT - 0,40AET + 0,21UAET \quad (66)$$

$$R_{U\text{-HPDPA}} (\%) = 51,91 + 7,75U - 0,96A + 17,10E - 2,90T - 4,060UA + 7,70UE + 0,40UT + 2,03AE - 0,097AT - 0,068ET - 1,79UAE - 0,24UAT - 0,38AET + 0,20UAET \quad (67)$$

$$R_{U\text{-HADMP}} (\%) = 53 + 7,91U - 0,98A + 17,46E - 2,96T - 4,15UA + 7,85UE + 0,41UT + 2,07AE - 0,098AT - 0,069ET - 1,83UAE - 0,24UAT - 0,39AET + 0,20UAET \quad (68)$$

$$R_{U\text{-DADMP}} (\%) = 51,59 + 7,70U - 0,96A + 17E - 2,88T - 4,04UA + 7,64UE + 0,40UT + 2,01AE - 0,096AT - 0,067ET - 1,67UAE - 0,24UAT + 0,01UET - 0,38AET + 0,20UAET \quad (69)$$

IV.5. Modélisation par planification factorielle de l'extraction du molybdène(VI)

Les valeurs obtenues sont représentées dans les tableaux IV11., IV.12, IV.13 et IV.14.

Tableau IV.11: Valeurs des paramètres et leurs réponses lors de l'extraction du molybdène(VI) par l'acide HPHPA

Exp N°	Paramètres				Valeurs réduites				Réponses	
	[Mo]x10 ⁴ (M)	[HNO ₃] (M)	[HPHPA] (M)	T (°C)	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	R _{exp} (%)	R _{th} (%)
1	1	0,001	0,3	20	-1	-1	-1	-1	0,0060	0,0050
2	5	0,001	0,3	20	+1	-1	-1	-1	0,0116	0,010
3	1	3	0,3	20	-1	+1	-1	-1	0,0020	0,0028
4	5	3	0,3	20	+1	+1	-1	-1	0,0072	0,0080
5	1	0,001	3	20	-1	-1	+1	-1	0,1212	0,1263
6	5	0,001	3	20	+1	-1	+1	-1	0,5681	0,4786
7	1	3	3	20	-1	+1	+1	-1	0,0708	0,0692
8	5	3	3	20	+1	+1	+1	-1	0,0819	0,0782
9	1	0,001	0,3	60	-1	-1	-1	+1	0,0016	0,0013
10	5	0,001	0,3	60	+1	-1	-1	+1	0,0039	0,0035
11	1	3	0,3	60	-1	+1	-1	+1	0,0010	0,0009
12	5	3	0,3	60	+1	+1	-1	+1	0,0024	0,0021
13	1	0,001	3	60	-1	-1	+1	+1	0,1166	0,1110
14	5	0,001	3	60	+1	-1	+1	+1	0,1227	0,1769
15	1	3	3	60	-1	+1	+1	+1	0,0489	0,0565
16	5	3	3	60	+1	+1	+1	+1	0,0654	0,0706

Tableau IV.12: Valeurs des paramètres et leurs réponses lors de l'extraction du molybdène(VI) par l'acide HPDPA

Exp N°	Paramètres				Valeurs réduites				Réponses	
	[Mo]x10 ⁴ (M)	[HNO ₃] (M)	[HPDPA] (M)	T (°C)	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	R _{exp} (%)	R _{th} (%)
1	1	0,001	0,3	20	-1	-1	-1	-1	0,0048	0,0047
2	5	0,001	0,3	20	+1	-1	-1	-1	0,0093	0,1092
3	1	3	0,3	20	-1	+1	-1	-1	0,0007	0,0006
4	5	3	0,3	20	+1	+1	-1	-1	0,0053	0,0050
5	1	0,001	3	20	-1	-1	+1	-1	0,0910	0,0960
6	5	0,001	3	20	+1	-1	+1	-1	0,5225	0,5011
7	1	3	3	20	-1	+1	+1	-1	0,0473	0,0346
8	5	3	3	20	+1	+1	+1	-1	0,0584	0,0457
9	1	0,001	0,3	60	-1	-1	-1	+1	0,0004	0,0003
10	5	0,001	0,3	60	+1	-1	-1	+1	0,0023	0,0019
11	1	3	0,3	60	-1	+1	-1	+1	0,00008	0,0001
12	5	3	0,3	60	+1	+1	-1	+1	0,0004	0,0003
13	1	0,001	3	60	-1	-1	+1	+1	0,0717	0,0767
14	5	0,001	3	60	+1	-1	+1	+1	0,0884	0,0879
15	1	3	3	60	-1	+1	+1	+1	0,0352	0,0428
16	5	3	3	60	+1	+1	+1	+1	0,0524	0,0626

Tableau IV.13: Valeurs des paramètres et leurs réponses lors de l'extraction du molybdène(VI) par l'acide HADMP

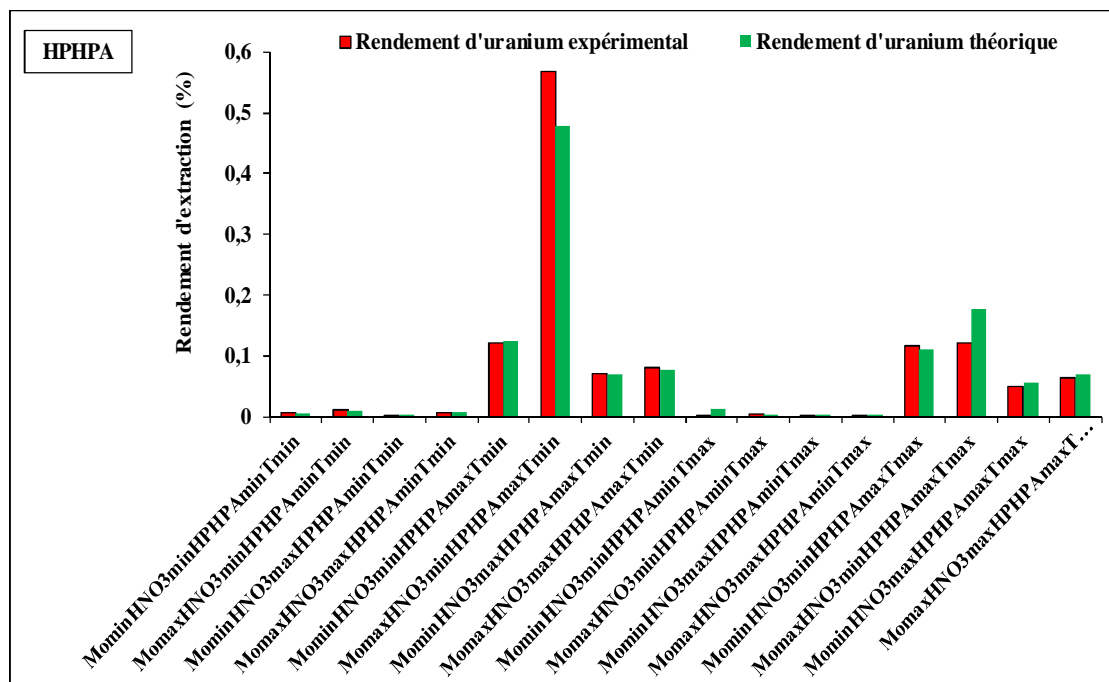
Exp N°	Paramètres				Valeurs réduites				Réponses	
	[Mo]x10 ⁴ (M)	[HNO ₃] (M)	[HADMP] (M)	T (°C)	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	R _{exp} (%)	R _{th} (%)
1	1	0,001	0,3	20	-1	-1	-1	-1	0,0058	0,0048
2	5	0,001	0,3	20	+1	-1	-1	-1	0,0104	0,0098
3	1	3	0,3	20	-1	+1	-1	-1	0,0018	0,0026
4	5	3	0,3	20	+1	+1	-1	-1	0,0070	0,0078
5	1	0,001	3	20	-1	-1	+1	-1	0,1062	0,1113
6	5	0,001	3	20	+1	-1	+1	-1	0,5772	0,4934
7	1	3	3	20	-1	+1	+1	-1	0,0541	0,0525
8	5	3	3	20	+1	+1	+1	-1	0,0716	0,0692
9	1	0,001	0,3	60	-1	-1	-1	+1	0,0014	0,0011
10	5	0,001	0,3	60	+1	-1	-1	+1	0,0037	0,0033
11	1	3	0,3	60	-1	+1	-1	+1	0,0009	0,0008
12	5	3	0,3	60	+1	+1	-1	+1	0,0021	0,0018
13	1	0,001	3	60	-1	-1	+1	+1	0,1029	0,0979
14	5	0,001	3	60	+1	-1	+1	+1	0,1196	0,1352
15	1	3	3	60	-1	+1	+1	+1	0,0322	0,0304
16	5	3	3	60	+1	+1	+1	+1	0,0551	0,0513

Tableau IV.14: Valeurs des paramètres et leurs réponses lors de l'extraction du molybdène(VI) par l'acide DADMP

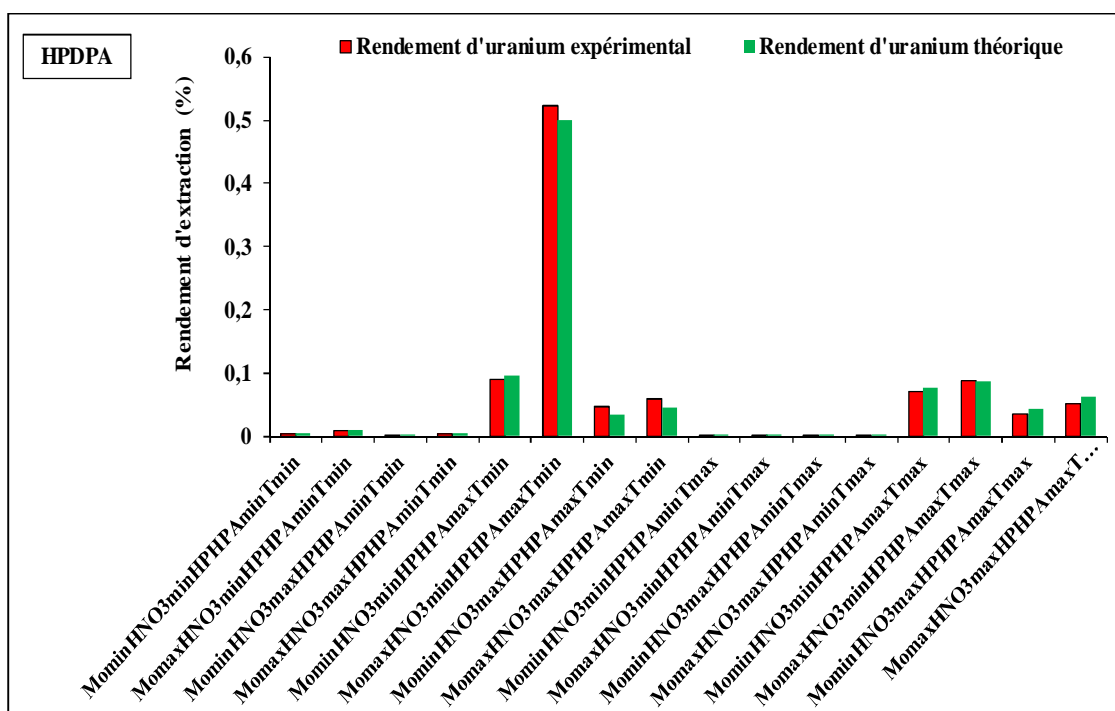
Exp N°	Paramètres				Valeurs réduites				Réponses	
	[Mo]x10 ⁴ (M)	[HNO ₃] (M)	[DADMP] (M)	T (°C)	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	R _{exp} (%)	R _{th} (%)
1	1	0,001	0,3	20	-1	-1	-1	-1	0,0044	0,0048
2	5	0,001	0,3	20	+1	-1	-1	-1	0,0095	0,0104
3	1	3	0,3	20	-1	+1	-1	-1	0,0010	0,0018
4	5	3	0,3	20	+1	+1	-1	-1	0,0046	0,0043
5	1	0,001	3	20	-1	-1	+1	-1	0,0870	0,0920
6	5	0,001	3	20	+1	-1	+1	-1	0,5108	0,0522
7	1	3	3	20	-1	+1	+1	-1	0,0391	0,0407
8	5	3	3	20	+1	+1	+1	-1	0,0502	0,0486
9	1	0,001	0,3	60	-1	-1	-1	+1	0,0003	0,00039
10	5	0,001	0,3	60	+1	-1	-1	+1	0,002	0,0016
11	1	3	0,3	60	-1	+1	-1	+1	0,00007	0,0001
12	5	3	0,3	60	+1	+1	-1	+1	0,0036	0,0027
13	1	0,001	3	60	-1	-1	+1	+1	0,0768	0,0818
14	5	0,001	3	60	+1	-1	+1	+1	0,0927	0,0962
15	1	3	3	60	-1	+1	+1	+1	0,0402	0,0480
16	5	3	3	60	+1	+1	+1	+1	0,0753	0,0804

Les tableaux ci-dessus montrent que les rendements d'extraction expérimentaux du molybdène(VI) correspondent à des valeurs allant de 0,001 à 0,5681% pour HPHPA, de 0,00008 à 0,52256% pour HPDPA, de 0,0009 à 0,5772% pour HADMP et de 0,00007 à 0,5108% pour DADMP selon les conditions opératoires.

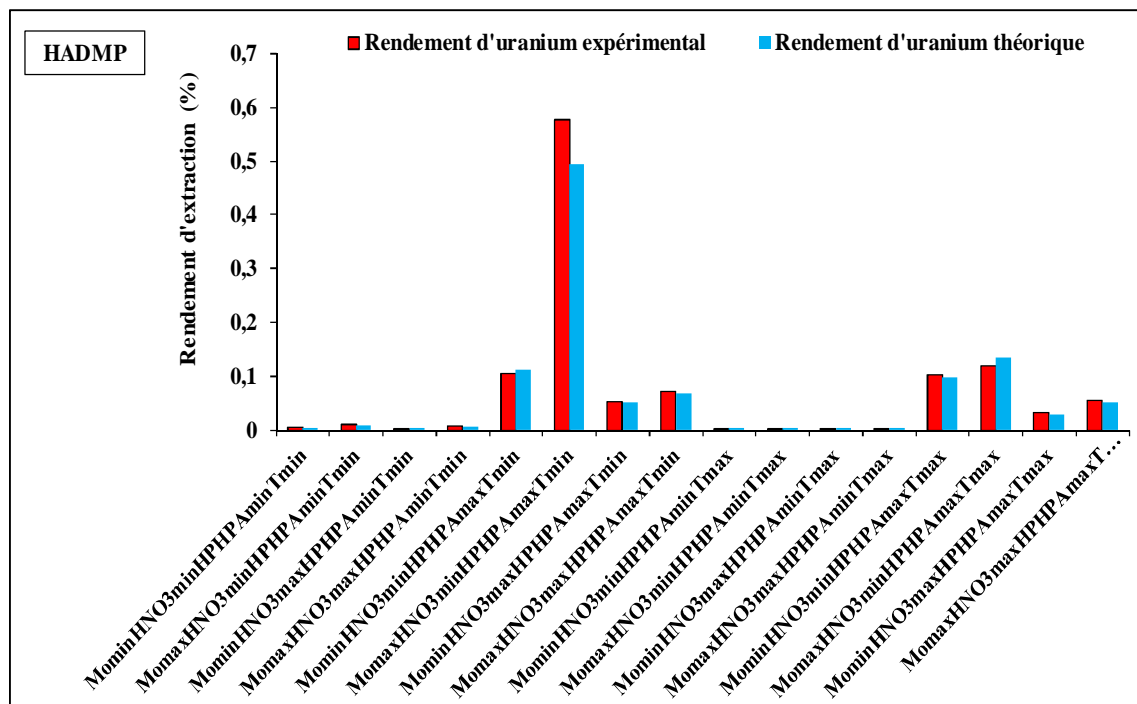
Les résultats obtenus sont montrés par les courbes de la figure IV.3 présentées ci-dessous.



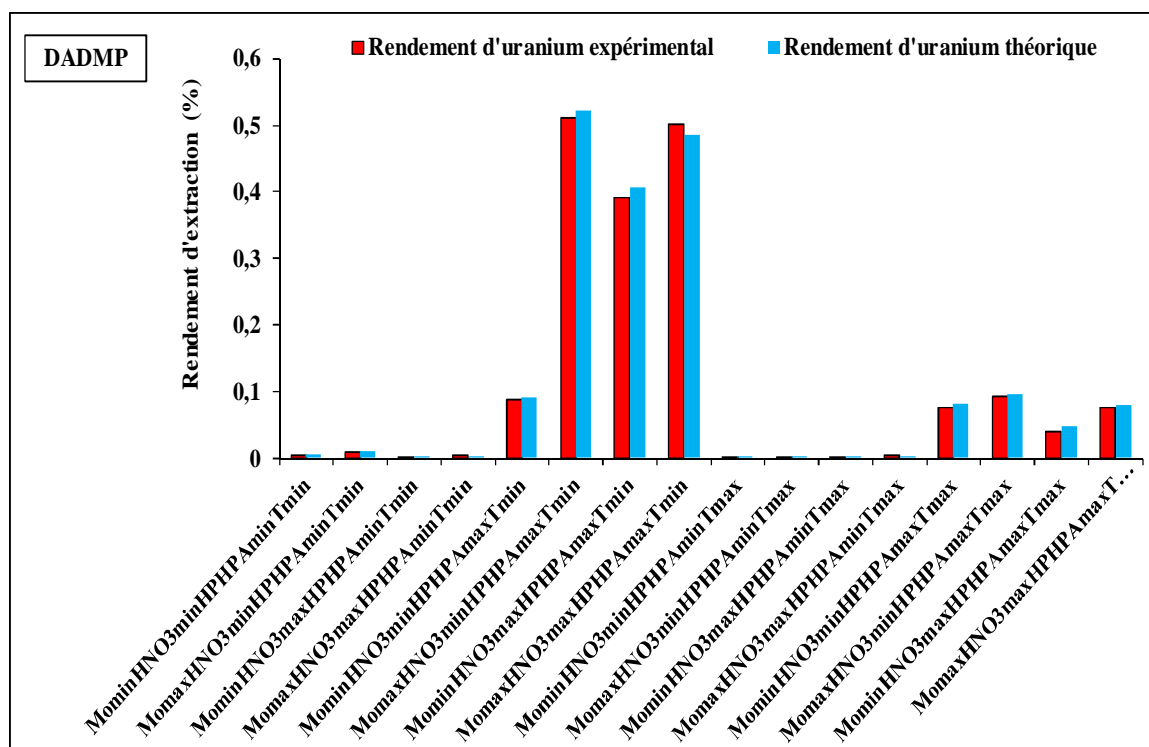
a)



b)



c)



d)

Figure IV.3: Variance du rendement de l'extraction du molybdène(VI) en fonction des paramètres pour les différents extractants [a) : HPHPA, b) : HPDPA, c) : HADMP, d) : DADMP]

La figure ci-dessus montre que les valeurs du rendement d'extraction maximales ont été obtenues pour la concentration maximale du molybdène(VI), la concentration minimale en acide nitrique, la concentration maximale de l'acide diphosphonique et la valeur minimale de la température.

Le tableau IV.15 récapitule les valeurs des coefficients du modèle, censées décrire les différents effets des paramètres, dans le cas de l'extraction du molybdène(VI).

Tableau IV.15: Coefficients du modèle utilisé

Variable réduite	Coefficient	Valeurs			
		HPHPA	HPDPA	HADMP	DADMP
	a ₀	0,077	0,062	0,072	0,062
X ₁	a ₁	0,031	0,030	0,034	0,031
X ₂	a ₂	- 0,042	- 0,037	- 0,044	- 0,035
X ₃	a ₃	0,072	0,059	0,067	0,059
X ₄	a ₄	- 0,031	- 0,030	- 0,032	- 0,026
X ₁ X ₂	a ₁₂	- 0,026	- 0,026	- 0,028	- 0,024
X ₁ X ₃	a ₁₃	0,030	0,029	0,032	0,029
X ₁ X ₄	a ₁₄	- 0,027	- 0,025	- 0,028	- 0,025
X ₂ X ₃	a ₂₃	- 0,040	-0,035	- 0,042	- 0,034
X ₂ X ₄	a ₂₄	- 0,026	0,027	- 0,026	- 0,029
X ₃ X ₄	a ₃₄	- 0,029	- 0,028	- 0,030	- 0,024
X ₁ X ₂ X ₃	a ₁₂₃	- 0,026	-0,026	- 0,027	- 0,024
X ₁ X ₂ X ₄	a ₁₂₄	0,027	0,026	0,029	0,027
X ₁ X ₃ X ₄	a ₁₃₄	- 0,027	-0,025	- 0,027	- 0,023
X ₂ X ₃ X ₄	a ₂₃₄	0,025	0,027	0,026	0,027
X ₁ X ₂ X ₃ X ₄	a ₁₂₃₄	0,028	0,026	0,029	0,027

Après la détermination des valeurs des coefficients du modèle, le polynôme (56) prend la forme développée suivante (équations (70), (71), (72) et (73)).

$$\begin{aligned}
 R_{\text{Mo-HPHPA}} (\%) = & 0,077 + 0,031X_1 - 0,042X_2 + 0,072X_3 - 0,031X_4 - 0,026X_1X_2 + 0,030X_1X_3 \\
 & - 0,027X_1X_4 - 0,040X_2X_3 + 0,026X_2X_4 - 0,029X_3X_4 - 0,026X_1X_2X_3 + 0,027 X_1X_2X_4 - \\
 & 0,027X_1X_3X_4 + 0,025X_2X_3X_4 + 0,028X_1X_2X_3X_4
 \end{aligned}
 \tag{70}$$

$$R_{\text{Mo-HPDPA}} (\%) = 0,062 + 0,030X_1 - 0,037X_2 + 0,059X_3 - 0,030X_4 - 0,026X_1X_2 + 0,029X_1X_3 - 0,025X_1X_4 - 0,035X_2X_3 + 0,027X_2X_4 - 0,028X_3X_4 - 0,026X_1X_2X_3 + 0,026X_1X_2X_4 - 0,025X_1X_3X_4 + 0,027X_2X_3X_4 + 0,026X_1X_2X_3X_4 \quad (71)$$

$$R_{\text{Mo-HADMP}} (\%) = 0,072 + 0,034X_1 - 0,044X_2 + 0,067X_3 - 0,032X_4 - 0,028X_1X_2 + 0,032X_1X_3 - 0,028X_1X_4 - 0,042X_2X_3 - 0,026X_2X_4 - 0,030X_3X_4 - 0,027X_1X_2X_3 + 0,029X_1X_2X_4 - 0,027X_1X_3X_4 + 0,026X_2X_3X_4 + 0,029X_1X_2X_3X_4 \quad (72)$$

$$R_{\text{Mo-DADMP}} (\%) = 0,062 + 0,031X_1 - 0,035X_2 + 0,059X_3 - 0,026X_4 - 0,024X_1X_2 + 0,029X_1X_3 - 0,025X_1X_4 - 0,034X_2X_3 + 0,029X_2X_4 - 0,024X_3X_4 - 0,024X_1X_2X_3 + 0,027X_1X_2X_4 - 0,023X_1X_3X_4 + 0,027X_2X_3X_4 + 0,027X_1X_2X_3X_4 \quad (73)$$

IV.5.1. Test de Student

Afin d'estimer l'erreur expérimentale sur nos résultats, nous avons répété quatre fois l'expérience du point central (0.0.0.0), suivie du test de Student afin de choisir seulement les coefficients significatifs des équations (70), (71), (72) et (73). Les calculs effectués sont récapitulés dans le tableau IV.16.

Tableau IV.16 : Conditions des quatre expériences répétées

N°		1	2	3	4
HPHPA	[Mo(VI)] x 10 ⁴ (M)	3	3	3	3
	[HNO ₃] (M)	1,50	1,50	1,50	1,50
	[HPHPA] (M)	1,65	1,65	1,65	1,65
	T (°C)	40	40	40	40
	R(%)	0,080	0,077	0,088	0,083
HPDPA	[Mo(VI)] x 10 ⁴ (M)	3	3	3	3
	[HNO ₃] (M)	1,50	1,50	1,50	1,50
	[HPDPA] (M)	1,65	1,65	1,65	1,65
	T (°C)	40	40	40	40
	R(%)	0,062	0,071	0,069	0,065

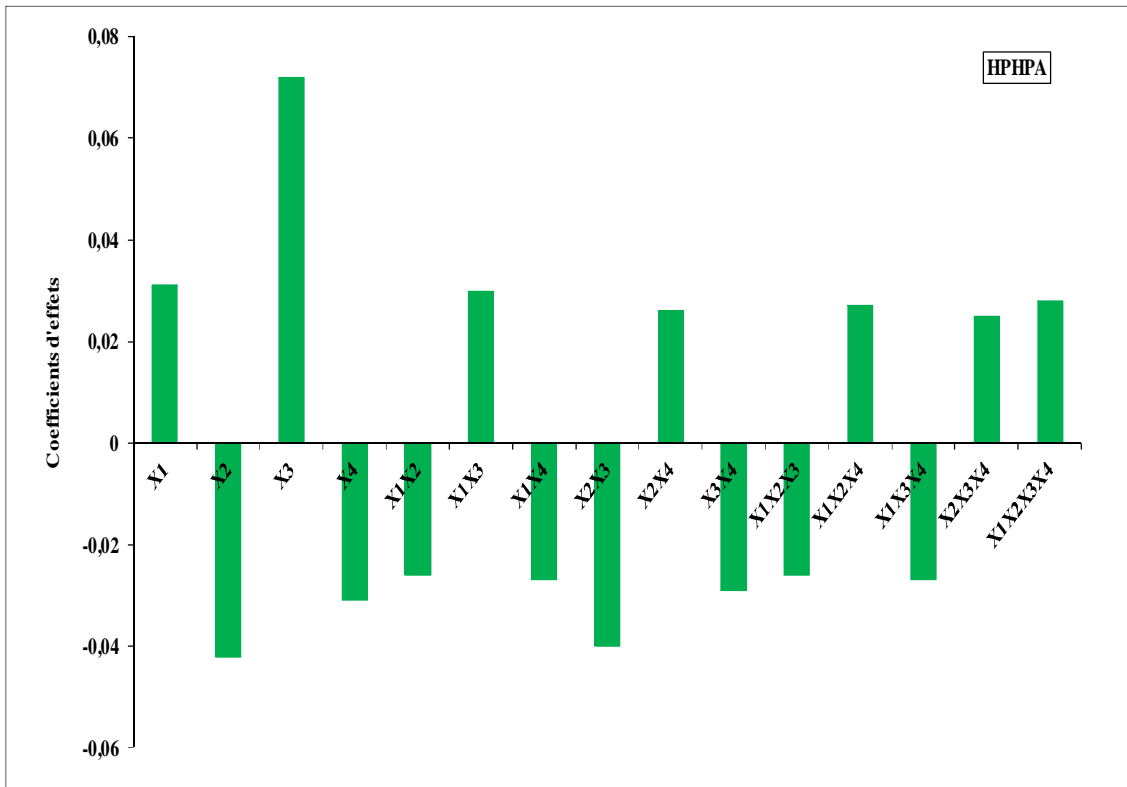
HADMP	[Mo(VI)] x 10 ⁴ (M)	3	3	3	3
	[HNO ₃] (M)	1,50	1,50	1,50	1,50
	[HADMP] (M)	1,65	1,65	1,65	1,65
	T (°C)	40	40	40	40
	R(%)	0,072	0,074	0,079	0,080
DADMP	[Mo(VI)] x 10 ⁴ (M)	3	3	3	3
	[HNO ₃] (M)	1,50	1,50	1,50	1,50
	[DADMP] (M)	1,65	1,65	1,65	1,65
	T (°C)	40	40	40	40
	R(%)	0,063	0,060	0,057	0,061

La racine carrée de la variance σ pour les quatre expériences répétées au point central est égale à 0,0047 ; 0,0040 ; 0,0031 ; 0,0025 ; pour le HPHPA, le HPDPA, le HADMP et le DADMP respectivement.

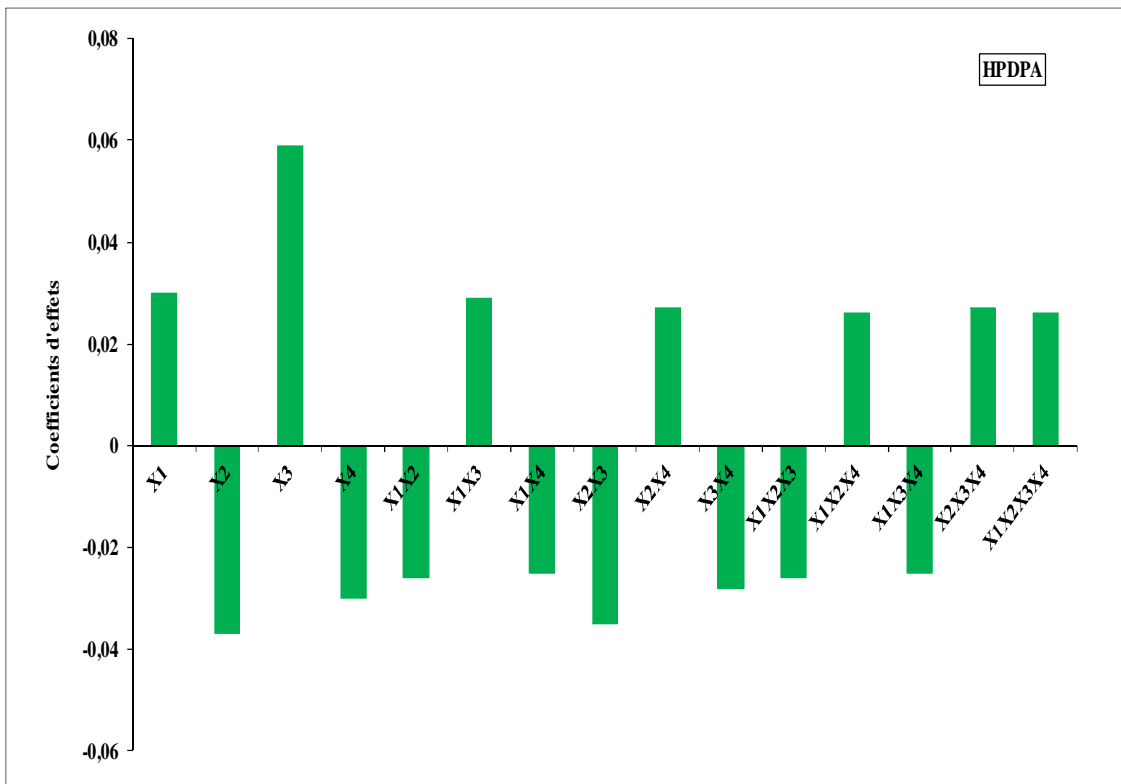
La confiance pour tous les coefficients à 95% en appliquant l'expression de test de Student (61), sera $\Delta a_i = \pm 0,0050$; $\Delta a_i = \pm 0,0043$; $\Delta a_i = \pm 0,0033$; $\Delta a_i = \pm 0,0027$; pour le HPHPA, le HPDPA, le HADMP et le DADMP respectivement.

Le test de Student montre que les coefficients des équations (70), (71), (72) et (73) sont significatifs pour l'extraction du molybdène(VI).

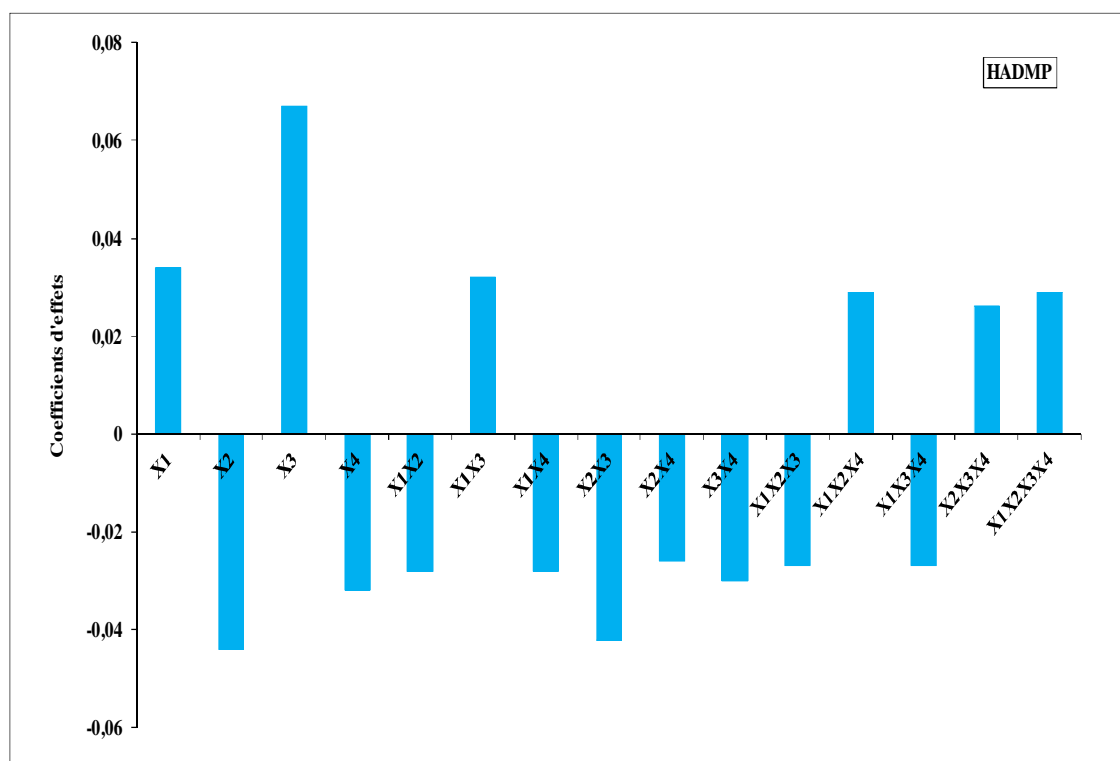
Les coefficients d'effets significatifs pour l'extraction du molybdène(VI) sont illustrés dans la figure IV.4.



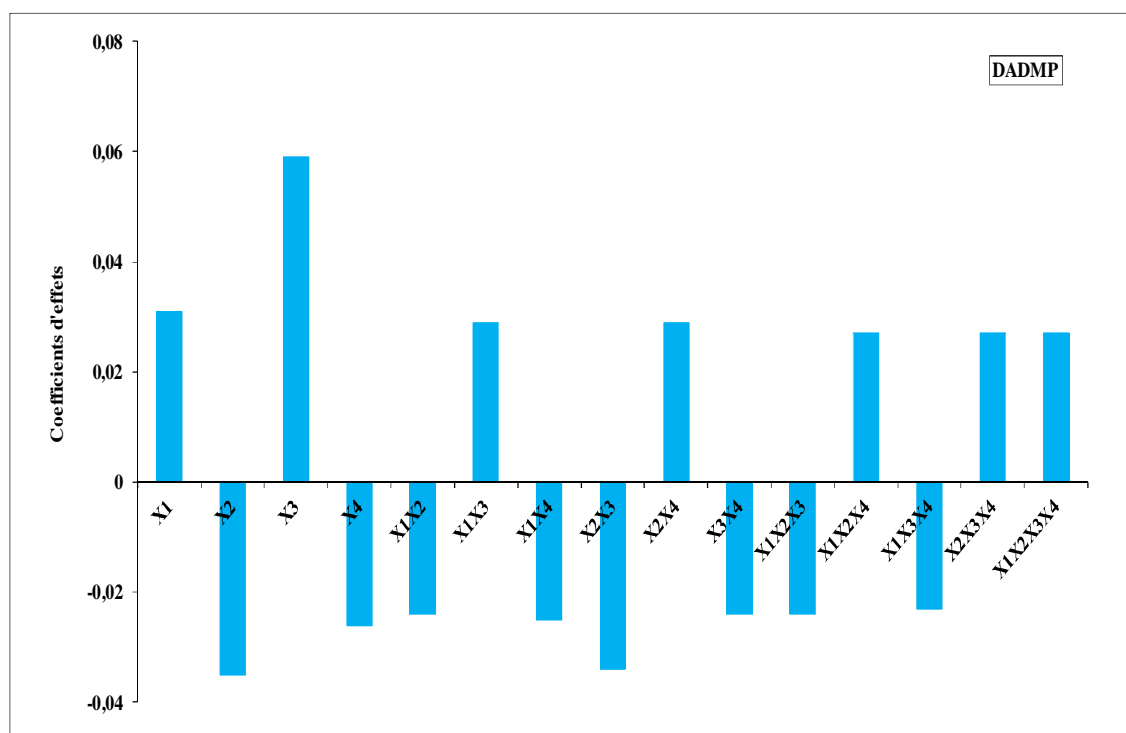
a)



b)



c)



d)

Figure IV.4: Coefficients d'effets significatifs pour l'extraction du molybdène(VI) par différents acides diphosponiques [a) : HPHPA, b) : HPDPA, c) : HADMP, d) : DADMP]

On peut classer l'attribution de chaque facteur de la manière suivante:

[acide diphosphonique] > [Mo] > [HNO₃] > T (pour tous les acides diphosphoniques synthétisés)

L'effet combiné de deux facteurs diffère pour chaque type de variable, il est comme suit :

- X_1X_3 , $X_1X_2X_4$, X_2X_4 , $X_2X_3X_4$, $X_1X_2X_3X_4$ sont favorables pour les acides HPHPA, HPADPA, HADMP et DADMP ;
- X_1X_2 , X_1X_4 , X_2X_3 , X_3X_4 , $X_1X_2X_3$, $X_1X_3X_4$ sont défavorables pour les acides HPHPA, HPADPA, HADMP et DADMP ;
- $X_1X_2X_4$ est favorable pour les acides HPHPA, HPADPA et DADMP et défavorable pour l'acide HADMP.
- X_2X_4 est favorable pour l'acide HPDPA et défavorable pour les acides HPHPA, HADMP et DADMP ;

IV.5.2. Modèle réel

Par la suite nous avons transformé les équations aux variables réduites (70), (71), (72) et (73) en équations à variables réels (74), (75), (76) et (77), cela en utilisant les relations représentées dans le tableau IV.17, les coefficients du système réel sont représentés dans le tableau IV.18.

Tableau IV.17 : Passage du système réduit vers le système réel

Variables	Moyenne	Rang	$X_i = 2 (\text{variable} - \text{moyenne})/\text{rang}$
Concentration initiale du molybdène(VI) (M)	3×10^{-4}	2×10^{-4}	$X_1 = 2 (Mo - 3 \times 10^{-4})/ 2 \times 10^{-4}$
Concentration de l'acide nitrique (M)	1,5005	1,4995	$X_2 = 2 (A - 1,5005)/1,4995$
Concentration de l'acide diphosphonique (M)	1,65	1,35	$X_3 = 2 (E - 1,65)/1,35$
Température (°C)	40	20	$X_4 = 2 (T - 40)/20$

Les coefficients du système réel sont représentés dans le tableau IV.18.

Tableau IV.18: Coefficients des équations (74), (75), (76) et (77) dans le système réel

Variables réelles	Coefficients	Valeurs			
		HPHPA	HPDPA	HADMP	DADMP
Constante	a ₀	163,76	150,61	166,38	147,24
Mo	a ₁	-586,24	-539,18	-595,63	-527,11
A	a ₂	0,07	0,06	0,07	0,06
E	a ₃	0,38	0,35	0,39	0,34
T	a ₄	- 3,65	- 3,36	- 3,70	- 3,28
MoA	a ₁₂	264,30	243,08	268,53	237,64
MoE	a ₁₃	484,58	445,68	492,34	435,70
MoT	a ₁₄	30,77	28,30	31,26	27,66
AE	a ₂₃	0,34	0,31	0,35	0,30
AT	a ₂₄	3,60	3,31	3,66	3,23
ET	a ₃₄	-3,54	-3,25	-3,60	-3,18
MoAE	a ₁₂₃	-220,46	-202,76	-224	-198,22
MoAT	a ₁₂₄	-9,08	-8,35	-9,23	-8,17
MoET	a ₁₃₄	-8,29	-7,62	-8,42	-7,45
AET	a ₂₃₄	0,01	0,01	0,01	0,01
MoAET	a ₁₂₃₄	5,51	5,07	5,60	4,95

Les équations avec variables réelles peuvent s'écrire comme suit:

$$R_{\text{Mo-HPHPA}}(\%) = 163,76 - 586,24\text{Mo} + 0,07\text{A} + 0,38\text{E} - 3,65\text{T} + 264,30\text{MoA} + 484,58\text{MoE} + 30,77\text{MoT} + 0,34\text{AE} + 3,60\text{AT} - 3,54\text{ET} - 220,46\text{MoAE} - 9,08\text{MoAT} - 8,29\text{MoET} + 0,01\text{AET} + 5,51\text{MoAET} \quad (74)$$

$$R_{\text{Mo-HPDPA}}(\%) = 150,61 - 539,18\text{Mo} + 0,06\text{A} + 0,35\text{E} - 3,36\text{T} + 243,08\text{MoA} + 445,68\text{MoE} + 28,30\text{MoT} + 0,31\text{AE} + 3,31\text{AT} - 3,25\text{ET} - 202,76\text{MoAE} - 8,35\text{MoAT} - 7,62\text{MoET} + 0,01\text{AET} + 5,07\text{MoAET} \quad (75)$$

$$R_{\text{Mo-HADMP}} (\%) = 166,38 - 595,63\text{Mo} + 0,07\text{A} + 0,39\text{E} - 3,70\text{T} + 268,53\text{MoA} + 492,34\text{MoE} + 31,26\text{MoT} + 0,35\text{AE} + 3,66\text{AT} - 3,60\text{ET} - 224\text{MoAE} - 9,23\text{MoAT} - 8,42\text{MoET} + 0,01\text{AET} + 5,60\text{MoAET} \quad (76)$$

$$R_{\text{Mo-DADMP}} (\%) = 147,24 - 527,11\text{Mo} + 0,05\text{A} + 0,34\text{E} - 3,28\text{T} + 237,64\text{MoA} + 435,70\text{MoE} + 27,66\text{MoT} + 0,30\text{AE} + 3,23\text{AT} - 3,18\text{ET} - 198,22\text{MoAE} - 8,17\text{MoAT} - 7,45\text{MoET} + 0,01\text{AET} + 4,95\text{MoAET} \quad (77)$$

IV.6. Conclusion

L'application d'un plan d'optimisation de type plans factoriels complets nous a conduit à la détermination des équations d'un modèle mathématique permettant une analyse plus aisée de l'effet des quatre paramètres (concentration initiale en métal, concentration en acide nitrique, concentration en acide diphosphonique et température) sur les réponses étudiées. La concentration de l'acide diphosphonique constitue le paramètre le plus significatif affectant l'extraction de l'uranium(VI) et du molybdène(VI), suivi par la concentration de l'uranium(VI) et du molybdène(VI), tandis que la concentration de l'acide nitrique et la température correspondent à l'effet le plus faible sur le procédé. La fiabilité des équations a été vérifiée par comparaison des valeurs expérimentales à celles modélisées par le logiciel JMP8.0. À partir de ces résultats, on peut affirmer que les régressions multilinéaires, obtenues à partir de données expérimentales, fournissent des équations à variables multiples. C'est pourquoi cette étude a pu apporter un gain de temps appréciable à l'étude de l'évolution des "réponses" (R(%)) en fonction des conditions opératoires. D'autre part, on peut suggérer que le choix des conditions optimales nécessite un compromis entre tous ces paramètres.

VI.7. Références bibliographiques

- [1]. T. Silou, S. Malanda, L. Loubaki, Optimisation de l'extraction de l'huile essentielle de *cymbopogon citratus* grâce à un plan factoriel complet 2³, *Journal of Food Engineering*, **65**, 219-223 (2004).
- [2]. A. Tosi, S. Mazzitelli, L. Capretto, R. Guerrieri, C. Nastuzzi, Optimisation of lipospheres production by factoriel design and their performances on a dielectrophoretic lab-on-a-chip platform, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **340**, 77-85 (2009).

- [3]. G.L. Davies, A. Barry, Y.K. Gun'ko, Preparation and size optimisation of silica nanoparticles using statistical analyses, *Chemical Physics Letters*, **468**, 239-244 (2009).
- [4]. G. Sado, M.C. Sado, Les plans d'expériences. De l'expérimentation à l'assurance qualité, Nouvelle Edition AFNOR, 101-111 (2000).
- [5]. R. Chad, V. Patel, J. Shih, C. Macaraeg, Y. Wu, T. Thway, M. Ma, J.W. Lee, B. DeSilva, Application of multi-factorial design of experiments to successfully optimize immunoassays for robust measurements of therapeutic proteins, *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, **49**, 311-318 (2009).
- [6]. D.C. Montgomery, Design and analysis of experiments, 3a Ed., John Wiley & Sons. (1991).
- [7]. E. Lins De Barros Neto, Extraction liquide-liquide à deux phases aqueuses : système phénol/tensioactif polyéthoxylés, Thèse de doctorat, INP, Toulouse (1999).
- [8]. B. Haddou, J.P. Canselier, C. Gourdon, Point extraction of phenol and benzyl alcohol from aqueous stream, *Separation and Purification Technology*, **50**, 114-121 (2006).
- [9]. L. Goupy, Etude comparative de divers plans d'expérience, *Revue de statistique appliquée*, Tome 38, 5-44p, (1990)
- [10]. J. Goupy, L. Crieghton, Introduction aux plans d'expériences, 3^{ème} édition L'usine Nouvelle DUNOD, Paris, 2006.324 P.ISBN 2100497448.
- [11]. J. GOPY, Plans d'expériences pour surfaces de réponses, Edition DUNOD. France, 405P.ISBN 2100039938.
- [12]. R. Antonio, F.S. Eunice, A. Jackeline, The removal of an anionic red dye from aqueous solution using chitosan beads: the role of experimental factors on adsorption using a full factorial design, *Journal of Hazardous materials*, **160**, 337-343 (2008).
- [13]. J.C. Bergouzini, J.G. Dorsey, Analyse et planification des expériences : les dispositifs en blocs. Masson, Paris, France (1995).
- [14]. O. Abderrahim, M.A. Didi, D. Villemin, A new sorbent for uranium extraction: Polyethyleniminephenylphosphonamidic acid, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **279**, 237-244 (2009).
- [15]. A. Kaddous, Extraction de l'ion uranyle par procédés d'extractions solide-liquide et membrane liquide supportée, Thèse de Doctorat, Université ABB de Tlemcen (2011).
- [16]. A.R. Sekkal, M.A. Didi, N. Belkhouche, J.P.C. Jean-Paul, Removal of chromium (III) by two-aqueous phases extraction , *J. Hazard. Mater.*, **167**, 896-903 (2009).
- [17]. S. Akhnazarov, V. Katarov. Experimental optimization in chemistry and chemical engineering, Ed. MIR Publishers, Moscow, pp. 151, (1982).

[18]. R. Bodo, K. Ahmanache, R. Hausler, A. Azzouz. Optimized extraction of total proteic mass from water hyacinth dry leaves. *J. Environ. Eng. & Sci.*, **3**, 529-536 (2004).

[19]. J. Stas, A. Dahdouh, H. Shlewit, S. Khorfan, Statistical study of factors affecting the co-extraction of uranium and iron in the second cycle of extraction with DEHPA/TOPO in kerosene, *Hydrometallurgy*, **65**, 23-30 (2002).

Conclusion générale

Conclusion générale

Le présent travail a permis d'étudier quelques aspects relatifs aux acides diphosphoniques, entre autres, leurs procédés de synthèse, leur caractérisation et surtout l'application de ces derniers dans un créneau nouveau à notre niveau à savoir, l'utilisation de ces acides diphosphoniques dans l'extraction liquide-liquide des métaux en particulier l'uranium(VI) et le molybdène(VI).

Du fait d'avoir déjà présenté des conclusions partielles à la fin de chaque chapitre, nous nous proposons de résumer dans ce qui suit les résultats les plus significatifs obtenus au cours de cette thèse.

La synthèse par chauffage classique de l'acide 1-hydroxyhénadécylène-1,1-diphosphonique (HHPA) et de l'acide 1-hydroxydodécylène-1,1-diphosphonique (HPDPA) est favorisée par des températures de l'ordre de 110 à 120°C et avec une durée assez longue (5-6h), avec un rendement de 60% et 71,3% respectivement. La synthèse se fait par la réaction de condensation de l'acide carboxylique avec le trichlorure de phosphore suivie d'une réaction d'hydrolyse.

La synthèse par chauffage classique des deux types d'acides alkylaminodiméthylènediphosphoniques étudiés a été réalisée selon la méthode de Moedritzer et Irani. Elle est favorisée par des températures de l'ordre de 110-120°C avec une durée assez longue (4-5h), en donnant des rendements appréciables. Il a été obtenu 74,25% dans le cas de l'acide hénadécylaminodiméthylènediphosphonique (HADMP) et 70,20% lors de la synthèse de l'acide dodécylaminodiméthylènediphosphonique (DADMP).

La synthèse sous irradiation micro-ondes des acides dodécylaminodiméthylène diphosphonique (DADMP) et hénadécylaminodiméthylènediphosphonique (HADMP) a été réalisée en utilisant une puissance de 240W, avec une courte durée (30 min). Elle a donné des rendements supérieurs à ceux obtenus dans les conditions classiques de chauffage. Il a été obtenu 88% dans le cas de l'acide DADMP et 90% lors de la synthèse de l'acide HADMP.

La synthèse sous irradiation micro-ondes des acides HADMP et DADMP offre plusieurs avantages par rapport aux conditions classiques de chauffage, comme :

- les produits de synthèse sont identiques à ceux obtenus par chauffage classique,
- l'obtention de meilleurs rendements en produits (HADMP et DADMP),
- la diminution du temps de réaction,

- la diminution du risque de décomposition des produits formés par séjour prolongé à haute température (110-120°C).

Concernant le titrage des acides tétraprotonés synthétisés, HPHPA et HPDPA, seuls deux protons sont observés, leurs points d'inflexion ne sont pas indépendants ; les deux autres protons sont faiblement dissociés. Quant aux acides triprotonés, HADMP et DADMP, trois points d'inflexion sont détectables.

En spectrophotométrie infrarouge, les bandes caractéristiques correspondant aux acides synthétisés (CO-H, PO-H, P=O, N-CH₂ et N-CH₂-P), ont été identifiées. Les raies les plus caractéristiques des acides HPHPA et HPDPA, en spectrométrie RMN du ¹H, sont celles des protons P(OH) et C-OH, elles sont observées respectivement aux environs de 7-8 et 10-10,50 ppm. Dans le cas des acides HADMP et DADMP, le signal caractéristique est celui du doublet relatif aux protons du groupement méthylène voisin de l'atome de phosphore (N-CH₂-P), ce doublet est centré entre 3,2 et 3,4 ppm (avec une constante de couplage proton-phosphore ²J_{P-H} = 12,4 Hz). La raie caractéristique des acides HPDPA et HPHPA, en spectrométrie RMN du ¹³C, est celle du carbone C-OH, observée aux environs de 130 ppm. Dans le cas des acides DADMP et HADMP, le signal caractéristique est celui du carbone N-CH₂-P, observé vers 52 ppm. En spectrométrie RMN du ³¹P, les deux phosphores des acides HPDPA, HPHPA, DADMP et HADMP synthétisés sont caractérisés par des pics à 17,30 ; 18,00 ; 8,20 et 8,29 ppm respectivement.

L'aptitude de ces acides diphosphoniques à extraire les ions considérés a fait l'objet d'une étude exhaustive de tous les aspects concernant l'opération unitaire d'extraction. Ces aspects concernent une étude paramétrique de l'influence des principaux facteurs expérimentaux (le temps de contact, la concentration initiale du métal, la concentration d'acide nitrique, le rapport des volumes (V_{aq}/V_{org}), la concentration de l'acide diphosphonique et la température) ainsi qu'une étude thermodynamique. Les résultats de cette étude ont permis d'aboutir aux constatations suivantes :

- La cinétique d'extraction de l'uranium(VI) a permis de fixer une durée de 25 minutes comme un temps de contact optimal.
- L'extraction de l'uranium(VI) est favorisée par les basses températures.
- Les paramètres optimum d'extraction correspondent aux valeurs suivantes: temps de contact = 25 minutes, [U(VI)] = 1,260 M (300g/L), [HNO₃] = 0,001M, (V_{aq}/V_{org}) = 1, [extractant] = 3M, température = 20°C. Les

rendements d'extraction correspondants sont de 93,58%, 90,46%, 92,33% et 89,91% pour les acides HPHPA, HPDPA, HADMP et DADMP, respectivement.

- La méthode des pentes montre que les pentes des droites $\log D$ en fonction du $\log [\text{extractant}]$ et $\log D$ en fonction du $\log [\text{H}^+]$ sont proches de 2. Cette valeur indique que le rapport stœchiométrique acide diphosphonique/uranium(VI) est de 2:1.
- Le phénomène d'extraction de l'uranium(VI) est attribué au mécanisme d'échange de cation.
- 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 HPHPA et HADMP.
- Le spectre FTIR du complexe acide diphosphonique- UO_2 présente une apparition d'une nouvelle bande correspondant à la vibration de déformation de P-O- UO_2 .
- L'étude thermodynamique a montré que la valeur négative de la variation d'enthalpie ΔH° confirme la nature exothermique du procédé; la valeur négative de l'entropie d'extraction ΔS° reflète l'affinité de l'extractant envers l'uranium(VI), alors que les valeurs négatives de l'énergie libre de Gibbs ΔG° indiquent que le procédé d'extraction est spontané et favorisé aux basses températures.
- L'étude paramétrique de l'extraction du molybdène(VI) en appliquant les mêmes conditions opératoires que celles utilisées dans l'extraction de l'uranium(VI) (temps de contact, concentration d'acide nitrique, rapport des volumes $V_{\text{aq}}/V_{\text{org}}$, concentration d'acide diphosphonique et température) a permis de révéler de faibles rendements d'extraction de ce métal par les acides HPHPA, HPDPA, HADMP et DADMP, avec des valeurs respectives de 0,568%, 0,522%, 0,557% et 0,509%, pour à une valeur de concentration du molybdène(VI) égale à $5 \times 10^{-4} \text{M}$.
- L'extraction du molybdène(VI) par les acides diphosphoniques montre que la température a un effet inverse sur le rendement.
- La méthode des pentes montre que le rapport de l'acide diphosphonique/molybdène(VI) est de 2 :1.

- Le spectre FTIR du complexe acide diphosphonique-MoO₂ montre l'apparition d'une bande correspond à la vibration de P-O-MoO₂.
- La valeur négative de la variation d'enthalpie ΔH° confirme la nature exothermique du procédé et les valeurs de l'énergie libre de Gibbs ΔG° indiquent sa faisabilité favorisée aux basses températures.

L'étude de l'extraction de l'uranium(VI) par les acides diphosphoniques en présence de faibles concentrations en molybdène(VI), montre que ce dernier n'a aucune influence sur le rendement d'extraction de l'uranium(VI) et que les acides diphosphoniques sont fortement sélectifs pour l'uranium(VI).

Les paramètres optimaux appliqués à un concentré uranifère réel de type «Yellow Cake» ont permis l'obtention d'un bon rendement d'extraction de l'uranium(VI). Cette valeur est proche de celle du rendement obtenu à partir d'une solution uranifère synthétique.

L'extraction de l'uranium(VI), du molybdène(VI), du thorium et d'autres impuretés à partir des solutions d'acide nitrique par les mélanges synergistiques D2EHPA (l'acide di(2-éthylhexyl)phosphorique)-TOPO (l'oxyde de trioctylphosphine) et D2EHPA-TBP (tributylphosphate), a donné des rendements d'extractions proches à ceux obtenus par les acides diphosphoniques synthétisés.

La méthode du plan factoriel est un outil efficace pour une approche méthodologique de l'expérimentation. L'application de cette technique à l'extraction liquide-liquide de l'uranium(VI) et du molybdène(VI) a abouti aux résultats suivants : la concentration de l'acide diphosphonique constitue le paramètre le plus significatif affectant l'extraction de l'uranium(VI) et du molybdène(VI), suivie par la concentration de l'uranium(VI) et du molybdène(VI), tandis que la concentration de l'acide nitrique et la température ont un effet limité sur le procédé.

Nous envisageons comme perspective à ce travail de le poursuivre et d'approfondir l'étude de l'aspect diffusion et cinétique dans le procédé d'extraction liquide-liquide ainsi que le traitement statistique des résultats.

Annexe

I. Méthode de dosage de l'uranium(VI)

I.1. Méthode volumétrique

Deux méthodes volumétriques de dosage sont envisagées :

- méthode au bichromate de potassium, pour les solutions à concentrations en uranium élevées (supérieures à 10 g/L).
- méthode au vanadate d'ammonium pour les solutions à faibles concentrations (0,3-10 g/L).

I.1.1. Méthode volumétrique au bichromate de potassium

I.1.1.1. Produits utilisés

Les produits utilisés dans le dosage de l'uranium(VI) sont : le bichromate de potassium (BDH à 99%), le sel de mohr (BDH à 98,50%), le sulfate du fer héptahydraté (Merck à 99,50%), le nitrate de sodium (Analar à 98%) et l'urée (Fisher chemicals à 99,7%).

I.1.1.2. Solutions utilisées

Un nombre important de solutions nécessaires au dosage de l'uranium, doivent être préalablement préparées. Nous jugeons leur description fastidieuse. Ce sont :

- Solution standard de bichromate,
- Solution standard de sel de mohr ($\text{Fe}(\text{SO}_4)_2(\text{NH}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$),
- Solution de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ à 30%,
- Solution de nitrate de sodium (NaNO_2) à 5%,
- Solution d'urée ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$) à 40%,
- Indicateur diphénylamine sulfonate de sodium à 1%.

I.1.1.3. Méthode de standardisation

Prendre 3ml de la solution de bichromate, ajouter 20 mL de la solution de H_3PO_4 , puis ajouter 2 gouttes d'indicateur. La solution obtenue doit être violette.

Titrer cette solution par la solution de sel de mohr ($\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2 \cdot \text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) jusqu'à la disparition de la couleur violette.

I.1.1.4. Mode opératoire

A un échantillon donné, ajouter quelques gouttes d'acide sulfurique, puis chauffer sur un bain de sable, jusqu'à évaporation complète de l'eau, de l'acide nitrique et de l'acide sulfurique. Ajouter 10 mL d' H_3PO_4 concentré, puis 1,5mL de la solution de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ à 30

% sous agitation. Laisser la solution reposer pendant 5 minutes. Ajouter 10 mL d'eau et laisser refroidir à 15 - 20°C.

Après refroidissement à la température ambiante, ajouter 2 mL de NaNO_2 à 5% sous agitation jusqu'à la disparition de la couleur marron et apparition de la couleur vert clair, et immédiatement après, ajouter 5mL de solution d'urée à 40%, également sous agitation jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de bulles. On laisse la solution reposer 5 à 10 minutes à la température ambiante. Ajouter 25mL de la solution standard de bichromate et attendre encore 5minutes. Ajouter 2 à 3 gouttes d'indicateur, et titrer le mélange obtenu par la solution standard de sel de mohr, jusqu'à un changement net de la couleur du violet au vert clair.

I.1.2. Méthode volumétrique au vanadate d'ammonium

I.1.2.1. Produits utilisés

Les produits utilisés dans le dosage de l'uranium(VI) sont : le nitrate d'uranyle hexahydraté (Merck à 99%), le vanadate d'ammonium (BDH à 99%), le sel de mohr (BDH à 98,50%), le nitrate de sodium (Analar à 98%) et l'urée (Fisher chemicals à 99,7%).

I.1.2.2. Solutions utilisées

De même que pour la méthode précédente, la méthode au vanadate requiert au préalable, la préparation d'un certain nombre de solutions, ceux sont :

- Solution standard d'uranium à 1g/L,
- Solution titrante de vanadate d'ammonium,
- Solution de sel de mohr ($\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$) à 20 %,
- Solution de NaNO_2 à 15%,
- Solution d'urée à 40%,
- Indicateur diphénylamine sulfonate de sodium à 0,2%,
- Indicateur acide phénylanthranilique à 0,2 %.

I.1.2.3. Standardisation de la solution de vanadate d'ammonium

Verser 3mL de solution standard d'uranium, dans un erlenmeyer de 250 mL. Ajouter 25mL d'eau, 2mL de la solution de sel de mohr à 20% et 15mL d'acide phosphorique concentré, puis chauffer jusqu'à ébullition. 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 solution d'urée à 40%, sous agitation jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de bulles.

Laisser reposer pendant 5 mn. Ajouter alors 2 à 3 gouttes des deux indicateurs. Titrer avec le vanadate jusqu'au virage à la couleur violette. La couleur violette doit persister au moins 30 secondes.

I.1.2.4. Mode opératoire

Prendre une aliquote de 3mL de la solution à analyser. Procéder au dosage de l'uranium comme pour la standardisation de la solution de vanadate d'ammonium.

II. Méthode de dosage du molybdène(VI)

II.1. Méthode colorimétrique

II.1.1. Principe de la méthode

La détermination du molybdène dans le minéral se fait par la méthode « thiocyanate-thiourée ».

Le molybdène est réduit en milieu acide par une solution de thiourée et forme un complexe coloré avec le thiocyanate de potassium. Une solution de sulfate de cuivre est utilisée comme catalyseur de la réaction. Le molybdène est ensuite mesuré par spectrophotométrie UV-Visible à une longueur d'onde de 460 nm avec une cellule de 1 cm.

II.1.2. Produits utilisés

Les produits utilisés dans le dosage du molybdène(VI) sont : le sulfate de cuivre (Merck à 99%), la thiourée (BDH à 99%), l'acide sulfurique (Merck à 95-97%), le thiocyanate de potassium (Merck à 99%), la phénolphthaléine (Labosi à 99%).

II.1.3. Solutions utilisées

- Solution de sulfate de cuivre à 2%,
- Solution de thiourée à 10%,
- Solution de d'acide sulfurique 1:1,
- Thiocyanate de potassium.

II.1.4. Procédure

II.1.4.1. Courbe d'étalonnage

Préparer à partir de la solution mère de molybdène à 20 $\mu\text{g/mL}$ des solutions étalons de 0 à 100 μg dans des fioles de 50 mL. Diluer avec de l'eau jusqu'à 15 mL. Ajouter quelques gouttes de phénolphtaléine, 9 mL d'acide sulfurique, 2 mL de sulfate de cuivre et 6 mL de thiourée, laisser reposer 5 minutes. Ajouter 2,5 mL d'une solution de thiocyanate de potassium, diluer à 50 mL, laisser reposer 15 minutes mesurer la densité optique avec un blanc ne contenant pas de molybdène.

Tableau II.1: Courbe d'étalonnage du molybdène(VI)

[Mo] x 10 ³ (g/L)	0	20	40	60	80
Absorbance ($\lambda_{\text{max}}= 460 \text{ nm}$)	0	0,037	0,086	0,1285	0,176

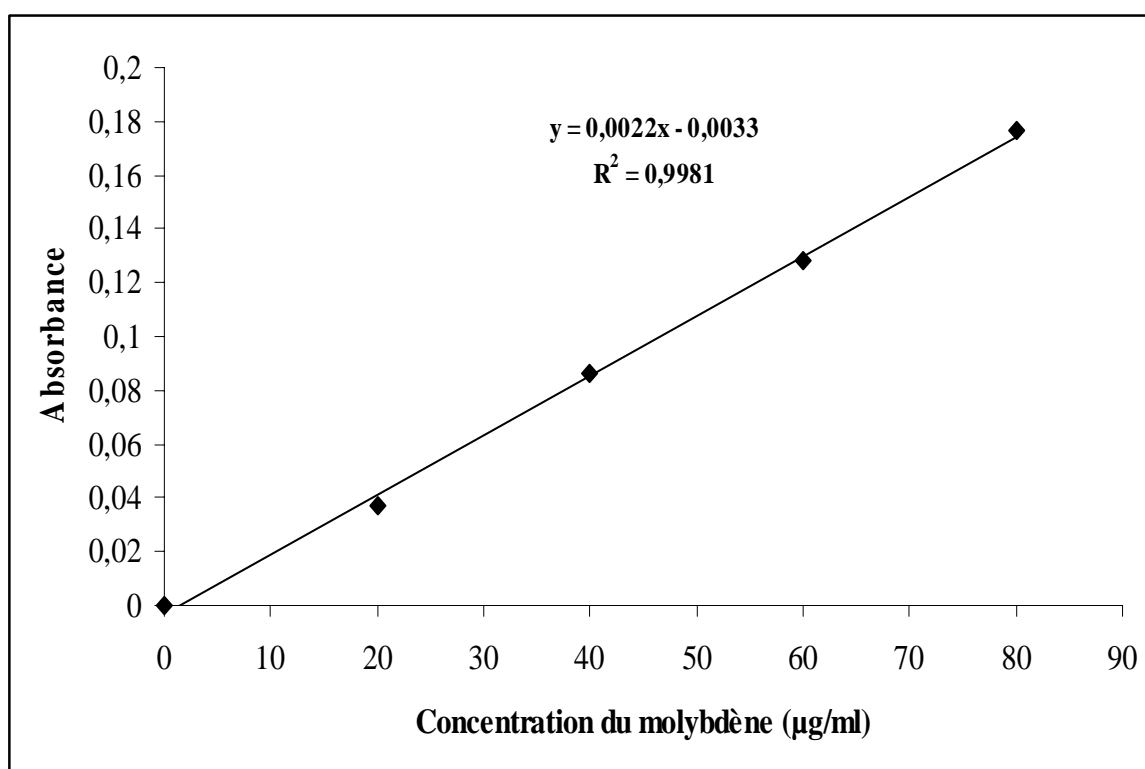


Figure 1: Courbe d'étalonnage pour le dosage du molybdène(VI)

III. Résultats de l'extraction de l'uranium(VI) et du molybdène(VI) par les acides diphosphoniques

III.1. Extraction de l'uranium(VI) par les acides diphosphoniques

III.1.1. Effet du temps de contact

Valeurs du coefficient de distribution et du rendement d'extraction en fonction du temps de contact.

[U(VI)] = 1,260M (300 g/L); [acide diphosphonique] = 3M ; [HNO₃] = 0,001M ; $V_{aq} / V_{org} = 1$; T = 20°C.

a) HPHPA

t (min)	1	3	5	7	10	15	20	25	30
C _{aq} (M)	0,743	0,631	0,413	0,366	0,221	0,164	0,123	0,080	0,081
C _{org} (M)	0,516	0,628	0,846	0,894	1,038	1,096	1,136	1,17936	1,178
D	0,694	0,994	2,048	2,442	4,680	6,691	9,181	14,625	14,527
R(%)	41	49,90	67,20	71	82,40	87	90,18	93,60	93,56

b) HPDPA

t (min)	1	3	5	7	10	15	20	25	30
C _{aq} (M)	0,768	0,693	0,527	0,327	0,272	0,239	0,161	0,119	0,118
C _{org} (M)	0,491	0,567	0,733	0,932	0,987	1,020	1,098	1,140	1,141
D	0,638	0,818	1,391	2,845	3,626	4,260	6,797	9,533	9,633
R(%)	39	45	58,20	74	78,40	81	87,18	90,51	90,60

c) HADMP

t (min)	1	3	5	7	10	15	20	25	30
C _{aq} (M)	0,753	0,543	0,463	0,290	0,249	0,211	0,132	0,093	0,097
C _{org} (M)	0,507	0,717	0,796	0,970	1,010	1,048	1,127	1,167	1,162
D	0,673	1,320	1,716	3,347	4,044	4,950	8,502	12,567	11,979
R(%)	40,23	56,90	63,20	77	80,18	83,20	89,48	92,63	92,27

d) DADMP

t (min)	1	3	5	7	10	15	20	25	30
C_{aq} (M)	0,805	0,751	0,526	0,466	0,297	0,258	0,199	0,155	0,151
C_{org} (M)	0,455	0,508	0,733	0,794	0,962	1,002	1,060	1,105	1,108
D	0,565	0,676	1,391	1,703	3,235	3,883	5,317	7,129	7,304
R(%)	36,12	40,35	58,20	63	76,40	79,52	84,18	87,71	87,96

III.1.2. Effet de la concentration initiale de l'uranium

Valeurs du coefficient de distribution et du rendement d'extraction en fonction de la concentration initiale de l'uranium.

[acide diphosphonique] = 3M ; [HNO₃] = 0,0001M ; V_{aq}/ V_{org} = 1 ; t = 25 min ; T = 20°C.

a) HPHA

[U(VI)] (M)	[U(VI)] (g/L)	C_{aq} (M)	C_{org} (M)	D	R (%)
0,084	20	0,473	0,786	1,66	62,41
0,168	40	0,355	0,904	2,544	71,80
0,252	60	0,327	0,932	2,850	74
0,336	80	0,235	1,024	4,346	81,30
0,42	100	0,199	1,061	5,329	84,20
0,63	150	0,161	1,099	6,830	87,23
0,84	200	0,093	1,167	12,567	92,63
1,26	300	0,081	1,179	14,575	93,58
1,68	400	0,190	1,069	5,611	84,88
2,10	500	0,212	1,048	4,945	83,18
2,52	600	0,284	0,975	3,430	77,44

b) HPDPA

[U(VI)] (M)	[U(VI)] (g/L)	C _{aq} (M)	C _{org} (M)	D	R (%)
0,084	20	0,514	0,746	1,451	59,20
0,168	40	0,471	0,788	1,672	62,60
0,252	60	0,368	0,892	2,424	70,80
0,336	80	0,339	0,921	2,717	73,10
0,42	100	0,226	1,034	4,575	82,06
0,63	150	0,188	1,071	5,678	85,03
0,84	200	0,133	1,127	8,473	89,44
1,26	300	0,121	1,138	9,388	90,38
1,68	400	0,205	1,054	5,125	83,68
2,10	500	0,263	0,997	3,791	79,13
2,52	600	0,375	0,885	2,358	70,22

c) HADMP

[U(VI)] (M)	[U(VI)] (g/L)	C _{aq} (M)	C _{org} (M)	D	R (%)
0,084	20	0,481	0,779	1,619	61,82
0,168	40	0,463	0,796	1,717	63,21
0,252	60	0,423	0,836	1,975	66,41
0,336	80	0,280	0,979	3,487	77,72
0,42	100	0,206	1,053	5,111	83,63
0,63	150	0,193	1,066	5,508	84,64
0,84	200	0,112	1,147	10,171	91,05
1,26	300	0,098	1,161	11,753	92,16
1,68	400	0,185	1,074	5,798	85,30
2,10	500	0,286	0,973	3,398	77,28
2,52	600	0,309	0,951	3,078	75,50

d) DADMP

[U(VI)] (M)	[U(VI)] (g/L)	C _{aq} (M)	C _{org} (M)	D	R (%)
0,084	20	0,506	0,753	1,487	59,81
0,168	40	0,476	0,783	1,642	62,16
0,252	60	0,461	0,798	1,731	63,36
0,336	80	0,344	0,915	2,656	72,66
0,42	100	0,245	1,015	4,143	80,56
0,63	150	0,207	1,053	5,294	83,59
0,84	200	0,158	1,102	6,963	87,44
1,26	300	0,131	1,128	8,575	89,56
1,68	400	0,285	0,974	3,416	77,37
2,10	500	0,307	0,953	2,793	75,61
2,52	600	0,389	0,870	2,230	69,05

III.1.3. Effet de la concentration de l'acide nitrique

Valeurs du coefficient de distribution et du rendement d'extraction en fonction de la concentration de l'acide nitrique.

[U(VI)] = 1,26M (300 g/L) ; [acide diphosphonique] = 3M ; $V_{aq} / V_{org} = 1$; $t = 25$ min ; $T = 20^{\circ}\text{C}$.

a) HPHPA

[HNO ₃] (M)	0,001	0,01	0,1	1	2	3
C _{aq} (M)	0,081	0,116	0,207	0,246	0,366	0,393
C _{org} (M)	1,178	1,143	1,056	1,139	0,893	0,867
D	14,494	9,807	5,183	4,628	2,436	2,206
R (%)	93,55	90,75	83,83	80,47	70,91	68,81

b) HPDPA

[HNO ₃] (M)	0,001	0,01	0,1	1	2	3
C _{aq} (M)	0,122	0,153	0,267	0,296	0,435	0,526
C _{org} (M)	1,138	1,106	0,992	0,964	0,824	0,733
D	9,339	7,195	3,710	3,255	1,894	1,392
R (%)	90,33	87,80	78,78	76,50	65,47	58,22

c) HADMP

[HNO ₃] (M)	0,001	0,01	0,1	1	2	3
C _{aq} (M)	0,092	0,123	0,185	0,277	0,310	0,462
C _{org} (M)	1,167	1,137	1,075	0,982	0,950	0,798
D	12,635	9,255	5,816	3,537	3,064	1,726
R (%)	92,67	90,25	85,33	77,97	75,41	63,31

d) DADMP

[HNO ₃] (M)	0,001	0,01	0,1	1	2	3
C _{aq} (M)	0,140	0,218	0,331	0,386	0,405	0,570
C _{org} (M)	1,120	1,041	0,929	0,874	0,854	0,689
D	8,008	4,762	2,807	2,264	2,105	1,207
R (%)	88,90	82,65	73,73	69,37	67,81	54,71

III.1.4. Effet du rapport des volumes V_{aq} / V_{org}

Valeurs du coefficient de distribution et du rendement d'extraction en fonction du rapport des volumes V_{aq} / V_{org} .

[U(VI)] = 1,26M (300 g/l) ; [acide diphosphonique] = 3M ; [HNO₃] = 0,001M ; t = 25 min ; T = 20°C.

a) HPHPA

V_{aq} / V_{org}	0,25	0,5	1	2	3	4
C_{aq} (M)	0,082	0,098	0,084	0,480	0,743	0,816
C_{org} (M)	1,177	1,162	1,176	0,779	0,517	0,443
D	14,283	11,853	14,014	1,621	0,695	0,543
R (%)	93,46	92,22	93,34	61,87	41,02	35,22

b) HPDPA

V_{aq} / V_{org}	0,25	0,5	1	2	3	4
C_{aq} (M)	0,105	0,102	0,122	0,523	0,635	0,869
C_{org} (M)	1,154	1,157	1,138	0,737	0,625	0,390
D	10,929	11,280	9,320	1,409	0,984	0,448
R (%)	91,62	91,86	90,31	58,50	49,60	31

c) HADMP

V_{aq} / V_{org}	0,25	0,5	1	2	3	4
C_{aq} (M)	0,090	0,110	0,101	0,550	0,675	0,836
C_{org} (M)	1,170	1,149	1,158	0,709	0,584	0,423
D	12,968	10,386	11,402	1,289	0,864	0,506
R (%)	92,84	91,22	91,94	56,27	46,40	33,62

a) DADMP

V_{aq} / V_{org}	0,25	0,5	1	2	3	4
C_{aq} (M)	0,106	0,120	0,141	0,580	0,655	0,968
C_{org} (M)	1,154	1,139	1,118	0,679	0,605	0,292
D	10,877	9,475	7,908	1,169	0,924	0,301
R (%)	91,58	90,46	89,78	53,92	48,02	23,18

III.1.5. Effet de la concentration de l'acide diphosphonique

Valeurs du coefficient de distribution et du rendement d'extraction en fonction de la concentration de l'acide diphosphonique.

$[U(VI)] = 1,26M$ (300 g/L) ; $[HNO_3] = 0,001M$; $V_{aq} / V_{org} = 1$; $t = 25$ min ; $T = 20^\circ C$.

a) HPHPA

[HPHPA] (M)	0,3	0,8	1,3	1,8	2,4	3	3,5
C_{aq} (M)	0,966	0,700	0,414	0,242	0,143	0,080	0,077
C_{org} (M)	0,294	0,560	0,846	1,017	1,117	1,179	1,183
D	0,304	0,799	2,042	4,195	7,817	14,575	15,366
R (%)	23,35	44,44	67,12	80,76	88,66	93,58	93,89

b) HPDPA

[HPDPA] (M)	0,3	0,8	1,3	1,8	2,4	3	3,5
C_{aq} (M)	1,003	0,817	0,528	0,327	0,200	0,120	0,114
C_{org} (M)	0,256	0,443	0,731	0,932	1,059	1,140	1,146
D	0,255	0,542	1,383	2,844	5,292	9,483	10,049
R (%)	20,35	35,16	58,06	74	84,12	90,46	90,95

c) HADMP

[HADMP] (M)	0,3	0,8	1,3	1,8	2,4	3	3,5
C_{aq} (M)	0,947	0,731	0,420	0,248	0,174	0,096	0,083
C_{org} (M)	0,313	0,528	0,839	1,011	1,085	1,163	1,177
D	0,330	0,721	1,994	4,065	6,222	12,114	14,18
R (%)	24,85	41,94	66,62	80,26	86,16	92,33	93,42

d) DADMP

[DADMP] (M)	0,3	0,8	1,3	1,8	2,4	3	3,5
C_{aq} (M)	0,994	0,839	0,551	0,325	0,222	0,127	0,115
C_{org} (M)	0,265	0,420	0,709	0,935	1,037	1,133	1,144
D	0,266	0,500	1,287	2,877	4,671	8,912	9,911
R (%)	21,07	33,37	56,27	74,21	82,33	89,91	90,84

III.1.6. Effet de la température

Valeurs du coefficient de distribution et du rendement d'extraction en fonction de la température.

[U(VI)] = 1,260M (300 g/L) ; [acide diphosphonique] = 3M ; [HNO₃] = 0,001M ; V_{aq}/ V_{org} = 1 ; t = 25 min.

a) HPHPA

T (°C)	20	30	40	50	60
C_{aq} (M)	0,079	0,091	0,166	0,281	0,355
C_{org} (M)	1,181	1,169	1,093	0,978	0,904
D	14,949	12,846	6,566	3,473	2,532
R (%)	93,72	92,83	86,79	77,65	71,79

b) HPDPA

T (°C)	20	30	40	50	60
C_{aq} (M)	0,109	0,177	0,211	0,344	0,465
C_{org} (M)	1,150	1,082	1,048	0,915	0,794
D	10,515	6,099	4,948	2,652	1,706
R (%)	91,32	85,92	83,19	72,62	63,07

c) HADMP

T (°C)	20	30	40	50	60
C_{aq} (M)	0,085	0,109	0,210	0,250	0,336
C_{org} (M)	1,175	1,150	1,049	1,010	0,923
D	13,815	10,527	4,985	4,040	2,743
R (%)	93,25	91,33	83,30	80,16	73,30

d) DADMP

T (°C)	20	30	40	50	60
C_{aq} (M)	0,132	0,187	0,234	0,389	0,430
C_{org} (M)	1,128	1,072	1,025	0,871	0,829
D	8,550	5,732	4,373	2,238	1,925
R (%)	89,53	85,13	81,40	69,12	65,83

IV.1. Extraction du molybdène(VI) par les acides diphosphoniques

IV.1.1. Effet du temps d'extraction

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

[Mo(VI)] = 5×10^{-4} M (0,0480 g/L) ; [acide diphosphonique] = 3M ; [HNO₃] = 0,001M ;
 $V_{aq} / V_{org} = 1$; T = 20°C.

a) HPHPA

t (min)	1	3	5	7	10	15	20	25	30
$C_{aq} \times 10^4$ (M)	4,995	4,989	4,988	4,981	4,978	4,974	4,973	4,971	4,968
$C_{org} \times 10^6$ (M)	0,485	1,040	1,165	1,860	2,130	2,560	2,720	2,840	3,190
$D \times 10^4$	9,709	20,846	23,356	37,341	42,788	51,467	54,695	57,131	64,210
R(%)	0,097	0,208	0,233	0,372	0,426	0,512	0,544	0,568	0,638

b) HPDPA

t (min)	1	3	5	7	10	15	20	25	30
$C_{aq} \times 10^4$ (M)	4,996	4,990	4,987	4,981	4,980	4,975	4,974	4,973	4,971
$C_{org} \times 10^6$ (M)	0,405	0,915	1,260	1,850	2,020	2,430	2,510	2,670	2,875
$D \times 10^4$	8,106	18,336	25,265	37,141	40,562	48,844	50,462	53,690	57,835
R(%)	0,081	0,183	0,252	0,370	0,404	0,486	0,502	0,534	0,575

c) HADMP

t (min)	1	3	5	7	10	15	20	25	30
$C_{aq} \times 10^4$ (M)	4,995	4,993	4,985	4,980	4,977	4,976	4,973	4,972	4,970
$C_{org} \times 10^6$ (M)	0,460	0,680	1,445	1,935	2,205	2,385	2,695	2,765	3,120
$D \times 10^4$	9,209	13,619	28,987	38,855	44,303	47,930	54,192	55,611	62,791
R(%)	0,092	0,136	0,289	0,387	0,441	0,477	0,539	0,553	0,624

d) DADMP

t (min)	1	3	5	7	10	15	20	25	30
$C_{aq} \times 10^4$ (M)	4,996	4,993	4,987	4,985	4,980	4,978	4,976	4,974	4,971
$C_{org} \times 10^6$ (M)	0,355	0,650	1,310	1,505	1,975	2,155	2,415	2,530	2,830
$D \times 10^4$	7,106	13,018	26,268	30,190	39,658	43,290	48,533	50,857	56,922
R(%)	0,071	0,130	0,262	0,301	0,395	0,431	0,483	0,506	0,566

IV.1.2. Effet de la concentration initiale du molybdène

Valeurs du coefficient de distribution et du rendement d'extraction en fonction de la concentration initiale de l'uranium(VI).

[acide diphosphonique] = 3M ; [HNO₃] = 0,001M ; $V_{aq} / V_{org} = 1$; t = 25 min ; T = 20°C.

a) HPHPA

[Mo(VI)]x10 ⁴ (M)	[Mo(VI)] (g/L)	C _{aq} (M) x10 ⁴	C _{org} (M) x10 ⁶	D x10 ⁴	R (%)
1	0,0096	4,993	0,605	12,11	0,121
2	0,0191	4,989	1,050	21,04	0,210
3	0,0287	4,981	1,870	37,54	0,374
4	0,0383	4,974	2,610	52,47	0,522
5	0,0480	4,972	2,795	56,21	0,559

b) HPDPA

[Mo(VI)]x10 ⁴ (M)	[Mo(VI)] (g/L)	C _{aq} (M) x10 ⁴	C _{org} (M) x10 ⁶	D x10 ⁴	R (%)
1	0,0096	4,995	0,455	8,88	0,091
2	0,0191	4,991	0,900	18,03	0,180
3	0,0287	4,983	1,680	33,714	0,336
4	0,0383	4,981	1,885	37,843	0,377
5	0,0480	4,975	2,465	49,547	0,493

c) HADMP

[Mo(VI)]x10 ⁴ (M)	[Mo(VI)] (g/L)	C _{aq} (M) x10 ⁴	C _{org} (M) x10 ⁶	D x10 ⁴	R (%)
1	0,0096	4,995	0,530	10,611	0,106
2	0,0191	4,986	1,375	27,577	0,275
3	0,0287	4,983	1,710	34,317	0,342
4	0,0383	4,975	2,485	49,949	0,497
5	0,0480	4,973	2,720	54,697	0,544

d) DADMP

[Mo(VI)]x10 ⁴ (M)	[Mo(VI)] (g/L)	C _{aq} (M) x10 ⁴	C _{org} (M) x10 ⁶	D x10 ⁴	R (%)
1	0,0096	4,995	0,435	8,708	0,087
2	0,0191	4,993	0,625	12,517	0,125
3	0,0287	4,985	1,470	29,488	0,294
4	0,0383	4,983	1,720	34,519	0,344
5	0,0480	4,980	1,945	39,056	0,389

IV.1.3. Effet de la concentration de l'acide nitrique

Valeurs du coefficient de distribution et du rendement d'extraction en fonction de la concentration de l'acide nitrique.

[Mo(VI)] = 5×10^{-4} M (0,0480 g/L) ; [acide diphosphonique] = 3M ; $V_{aq} / V_{org} = 1$; $t = 25$ min ; $T = 20^\circ\text{C}$.

a) HPHPA

[HNO ₃] (M)	0,001	0,01	0,1	1	2	3
$C_{aq} \times 10^4$ (M)	4,971	4,973	4,983	4,986	4,995	4,996
$C_{org} \times 10^6$ (M)	2,840	2,630	1,635	1,320	0,515	0,405
$D \times 10^4$	57,131	52,878	32,807	26,474	10,310	0,810
R (%)	0,568	0,526	0,327	0,264	0,103	0,081

b) HPDPA

[HNO ₃] (M)	0,001	0,01	0,1	1	2	3
$C_{aq} \times 10^4$ (M)	4,974	4,980	4,988	4,990	4,995	4,997
$C_{org} \times 10^6$ (M)	2,605	1,965	1,210	0,940	0,475	0,290
$D \times 10^4$	52,373	39,457	24,807	18,837	9,510	0,810
R (%)	0,521	0,393	0,242	0,188	0,095	0,058

a) HADMP

[HNO ₃] (M)	0,001	0,01	0,1	1	2	3
$C_{aq} \times 10^4$ (M)	4,972	4,977	4,981	4,989	4,999	5
$C_{org} \times 10^6$ (M)	2,815	2,255	1,835	1,070	0,915	0,350
$D \times 10^4$	56,617	45,308	36,833	21,447	18,303	0,700
R (%)	0,563	0,451	0,367	0,214	0,183	0,071

a) DADMP

[HNO ₃] (M)	0,001	0,01	0,1	1	2	3
C_{aq} x 10⁴ (M)	4,974	4,979	4,987	4,992	4,995	4,997
C_{org} x 10⁶ (M)	2,560	2,035	1,260	0,790	0,515	0,250
D x10⁴	51,467	40,871	25,265	15,825	10,310	0,500
R (%)	0,512	0,407	0,252	0,158	0,136	0,050

V.1.4. Effet du rapport des volumes V_{aq} / V_{org}

Valeurs du coefficient de distribution et du rendement d'extraction en fonction du rapport des volumes V_{aq} / V_{org}.

[Mo(VI)] = 5x10⁻⁴M (0,0480 g/L) ; [acide diphosphonique] = 3M ; [HNO₃] = 0,001M ; t = 25 min ; T = 20°C.

a) HPPHA

V _{aq} / V _{org}	0,25	0,5	1	2	3	4
C_{aq} x 10⁴ (M)	4,967	4,970	4,971	4,979	4,992	4,996
C_{org} x 10⁶ (M)	3,215	2,995	2,845	2,115	0,820	0,410
D x10⁴	64,727	60,26	57,232	42,478	16,427	8,200
R (%)	0,643	0,599	0,569	0,423	0,164	0,082

b) HPDPA

V_{aq} / V_{org}	0,25	0,5	1	2	3	4
$C_{aq} \times 10^4$ (M)	4,968	4,972	4,974	4,983	4,988	4,996
$C_{org} \times 10^6$ (M)	3,125	2,805	2,610	1,675	1,195	0,365
$D \times 10^4$	62,902	56,416	52,473	33,614	23,957	7,306
R (%)	0,625	0,561	0,522	0,335	0,239	0,073

c) HADMP

V_{aq} / V_{org}	0,25	0,5	1	2	3	4
$C_{aq} \times 10^4$ (M)	4,966	4,970	4,971	4,982	4,991	4,996
$C_{org} \times 10^6$ (M)	3,335	2,960	2,885	1,765	0,885	0,385
$D \times 10^4$	67,156	59,557	58,036	35,427	17,732	7,706
R (%)	0,667	0,592	0,577	0,353	0,177	0,077

d) DADMP

V_{aq} / V_{org}	0,25	0,5	1	2	3	4
$C_{aq} \times 10^4$ (M)	4,967	4,973	4,974	4,984	4,994	4,996
$C_{org} \times 10^6$ (M)	3,040	2,705	2,535	1,580	0,580	0,330
$D \times 10^4$	61,204	54,426	50,965	31,701	11,614	6,605
R (%)	0,608	0,541	0,507	0,316	0,116	0,066

IV.1.5. Effet de la concentration de l'acide diphosphonique

Valeurs du coefficient de distribution et du rendement d'extraction en fonction de la concentration de l'acide diphosphonique.

$[\text{Mo(VI)}] = 5 \times 10^{-4} \text{M}$ (0,0480 g/L) ; $[\text{HNO}_3] = 0,001 \text{M}$; $V_{\text{aq}} / V_{\text{org}} = 1$; $t = 25 \text{ min}$; $T = 20^\circ \text{C}$.

a) HPHPA

[HPHPA] (M)	0,3	0,8	1,3	1,8	2,4	3	3,5
$C_{\text{aq}} \times 10^4$ (M)	4,999	4,994	4,991	4,985	4,976	4,971	4,969
$C_{\text{org}} \times 10^6$ (M)	0,0580	0,590	0,830	1,420	2,350	2,840	3,025
$D \times 10^4$	1,1602	11,814	16,630	28,480	47,226	57,131	60,877
R (%)	0,0116	0,118	0,166	0,284	0,471	0,568	0,605

b) HPDPA

[HPDPA] (M)	0,3	0,8	1,3	1,8	2,4	3	3,5
$C_{\text{aq}} \times 10^4$ (M)	4,999	4,997	4,992	4,989	4,979	4,974	4,971
$C_{\text{org}} \times 10^6$ (M)	0,0450	0,295	0,760	1,075	2,090	2,600	2,880
$D \times 10^4$	0,090	5,903	15,224	21,547	41,976	52,271	57,936
R (%)	0,009	0,059	0,152	0,215	0,418	0,522	0,576

c) HADMP

[HPHPA] (M)	0,3	0,8	1,3	1,8	2,4	3	3,5
C_{aq} x 10⁴ (M)	4,999	4,999	4,989	4,981	4,977	4,972	4,968
C_{org} x 10⁶ (M)	0,500	0,690	1	1,865	2,225	2,785	3,185
D x10⁴	1	13,802	20,044	37,442	44,705	56,013	64,110
R (%)	0,010	0,138	0,201	0,373	0,445	0,557	0,637

d) DADMP

[HPHPA] (M)	0,3	0,8	1,3	1,8	2,4	3	3,5
C_{aq} x 10⁴ (M)	4,999	4,997	4,993	4,990	4,980	4,974	4,970
C_{org} x 10⁶ (M)	0,0450	0,305	0,685	0,985	1,925	2,550	2,955
D x10⁴	0,090	6,103	13,719	19,739	38,654	51,266	59,456
R (%)	0,009	0,061	0,137	0,197	0,385	0,510	0,591

IV.1.6. Effet de la température

Valeurs du coefficient de distribution et du rendement d'extraction en fonction de la température.

[Mo(VI)] = 5×10^{-4} M (0,0480 g/L) ; [acide diphosphonique] = 3M ; [HNO₃] = 0,001M ;
 $V_{aq} / V_{org} = 1$; t = 25 min.

a) HPHPA

T (°C)	20	30	40	50	60
$C_{aq} \times 10^4$ (M)	4,971	4,975	4,984	4,988	4,994
$C_{org} \times 10^6$ (M)	2,840	2,440	1,555	1,115	0,610
$D \times 10^4$	57,131	49,039	31,199	22,353	12,214
R (%)	0,568	0,488	0,311	0,223	0,122

b) HPDPA

T (°C)	20	30	40	50	60
$C_{aq} \times 10^4$ (M)	4,973	4,980	4,985	4,993	4,995
$C_{org} \times 10^6$ (M)	2,670	1,920	1,485	0,685	0,440
$D \times 10^4$	53,689	38,554	29,789	13,719	8,808
R (%)	0,534	0,384	0,297	0,137	0,088

c) HADMP

T (°C)	20	30	40	50	60
C_{aq} x 10⁴ (M)	4,971	4,973	4,985	4,988	4,994
C_{org} x 10⁶ (M)	2,865	2,620	1,440	1,215	0,595
D x10⁴	57,634	52,684	28,886	24,359	11,914
R (%)	0,573	0,524	0,288	0,243	0,119

d) DADMP

T (°C)	20	30	40	50	60
C_{aq} x 10⁴ (M)	4,974	4,978	4,987	4,993	4,995
C_{org} x 10⁶ (M)	2,545	2,200	1,270	0,645	0,460
D x10⁴	51,166	44,194	25,466	12,918	9,209
R (%)	0,509	0,440	0,254	0,129	0,092