

UNIVERSITE DE SAÏDA -Dr MOULAY TAHAR-



Faculté de Technologie

Département de Génie des procédés

MEMOIRE

Présenté par :

M^{elle}. BELKACEMI Rahma

M^{elle}. BELKHIR Fatima

En vue de l'obtention du

Diplôme de Master en Génie des procédés

Spécialité : Génie des procédés des matériaux

Thème

**Etude de l'extraction de Gd(III) par deux techniques : l'extraction
liquide-liquide et l'extraction au point de trouble, à l'aide d'un acide
Aminophosphonique et un surfactant TX-114**

Soutenu le 04/07/2019 devant le jury composé de :

Président	GUEZZEN Brahim	<i>MCB</i>	Université de Saïda
Encadreur	OUAZENE Mokhtar	<i>MCB</i>	Université de Saïda
Examineur	ZAOUI Fatiha	<i>MCA</i>	Université de Saïda
Examineur	DAOUDI Sofiane	<i>MCB</i>	Université de Saïda

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail :

A ceux qui ont tout sacrifié pour moi depuis mon enfance et qui ont tout fait pour ma formation, chers parents vous avez toute la gratitude.

Ma chère sœur

A mes frères

A mon mari

A toute ma famille.

A mon binôme belkacemi rahma

A tous mes amis ainsi qu'à tous mes camarades de "master"

Fatima

Dédicace :

Je dédié ma réussite; ma joie et ma fleur à tous ceux qui m'ont aidé, a tous ceux qui m'ont appris, à tous ceux qui sont à mes côtés.

Je tiens à citer mon père, qu'il était un fort appui tous le temps, une source de résolution et de détermination. Ma mère; la joie en soi, moteur de ma vie , que dieu les protège.

A mon binôme belkhir fatima

À ma sœur, mon frère, mes amis, qui ont constitué mon abri, ma destination, je vous remercie pour toute instant inoubliable, je vous aime que Dieu vous protège. Merci.

rahma

Remerciement

Le travail faisant l'objet de ce mémoire a été réalisé à l'université Dr Moulay Tahar de Saïda, faculté de technologie, département de génie des procédés.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à Monsieur **OUAZENE Mokhtar** rapporteur de ce mémoire, Maître de conférences 'B' à l'université de Saïda, pour avoir dirigé ce mémoire, pour la confiance qu'il nous a apportée tout au long de ce travail, pour son soutien et son aide dans les difficultés de ce mémoire, et aussi surtout pour ses qualités humaines.

Mes remerciements les plus sincères s'adressent à Monsieur **GUEZZEN Brahim** Maître de conférences 'B' à l'université de Saïda, de nous avoir accepté de présider le jury de ce mémoire.

Enfin j'adresse mes vifs remerciements et ma gratitude à :

D^r ZAOUI Fatiha, Maître de conférences 'A' à l'université de Saïda

D^r DAOUDI Sofiane, Maître de conférences 'B' à l'université de Saïda,

pour l'intérêt qu'ils ont accordé à ce travail en acceptant de juger et pour avoir honoré pour leur présence le jury de ce mémoire. Leurs remarques et leurs fructueux commentaires sur ce travail seront autant de pistes à exploiter dans l'avenir.

Je remercie également tous les collègues et les amis du laboratoire l'université Dr Moulay Tahar de Saïda pour leur sympathie.

Mes remerciements s'adressent également à **M^{me} LAHRACH Saadia** pour son aide technique et son témoignage de sympathie durant toute la période de réalisation de ce travail.

Que mes remerciements s'adressent aussi à ceux qui m'ont aidé de près ou de loin à la concrétisation de ce travail.

LISTE ABREVIATIONS

Gd	Gadolinium
Ca^{2+}	Calcium divalent
GGG	grenats gadolinium-gallium
IRM	Image par résonance magnétique
L/L	Liquide-liquide
μ_{sorg}	Le potentiel chimique du soluté en phase organique
μ_{saq}	Le potentiel chimique du soluté en phase aqueuse
μ_{sorg}^0	potentiel standard en phase organique
μ_{saq}^0	Le potentiel standard en phase aqueuse
a_s	L'activité du soluté S.
S	Soluté
R	Constante des gaz parfaits
T	Température
K_s	constante thermodynamique qui définit l'équilibre
Cte	Constante
C_{saq}	Concentrations du soluté en phase aqueuse
C_{sorg}	Concentrations du soluté en phase organique
γ_s	Le facteur d'activité du soluté S
$V_{\text{aq}}/V_{\text{org}}$	Rapport volumique
M	L'élément métallique
P_s	Le coefficient de partage
D	Le coefficient de distribution
V_{aq}	Les volumes de la phase aqueuse
V_{org}	Les volumes de la phase organique
E%	pourcentage d'extraction
$\alpha_{S1/S2}$	Le facteur de séparation
R	Rendement d'extraction

m_i	Les masses initiales
m_f	Les masses finales
abs_f	Les absorbances finales de la phase aqueuse.
abs_i	Les absorbances initiales de la phase aqueuse.
E	le composé organique extractant
M^{m+}	l'ion métallique à extraire
n	Le coefficient stœchiométrique
H_3PO_4	l'acide phosphorique
TA	tensioactif
CMC	Concentration Micellaire Critique

LISTE DES TABLEAUX

N°	Titre	Page
01	<i>les composés organophosphorés.....</i>	23
02	<i>Classification des extractants organophosphorés.....</i>	26
03	<i>Récapitulatif des réactifs utilisés.....</i>	41

LISTE DES FIGURES

N°	Titre	Page
Fig. 01	Structures métallique (A) et atomique (B) du Gadolinium.....	04
Fig. 02	Schéma de principe de l'extraction liquide-liquide.....	10
Fig. 03	Réactions de Mannich.....	24
Fig. 04	Formules des composés IDPH, MIDPH et NTPH.....	25
Fig. 05	Représentation schématisée d'un Surfactant.....	31
Fig. 06	Exemple de tensioactif anionique (dodécylsulfonate de sodium ($C_{12}H_{25}C_6H_4SO_3^-Na^+$)).....	32
Fig. 07	Exemple de tensioactive cationique amine secondaire RNH_2 en milieu acide (HCl).....	32
Fig. 08	Exemple de tensioactif amphotère (N-dodécyl N, Ndiméthyl ammonio propane-sulfonate ($C_{12}H_{31}N^+, C_3H_6O_2SO^-$)).....	33
Fig. 09	Exemple de tensioactif non ionique $C_8H_{17}C_6H_4(OC_2H_4)_9$ $_{10}OH$	33
Fig. 10	Schéma du principe d'extraction par point de trouble.....	35
Fig. 11	Présentation de L'acide diaminoocyltétraméthylène-tétra-phosphonique.....	42
Fig. 12	structure de surfactant Triton X-114.....	43
Fig. 13	Procédé d'extraction Liquide – Liquide	44
Fig. 14	Effet des rapports volumiques sur l'extraction de Gadolinium. $[Gd^{3+}] = 10^{-4}M$, $[ADAOTMTP] = 10^{-3}M$, $T \pm 25^\circ C$	46
Fig. 15	Effet d'agitation sur l'extraction du gadolinium. $[ADAOTMTP] = 10^{-3}M$, $[Gd^{3+}] = 10^{-4}M$, $V_{aq} / V_{org} = 3$, $T \pm 25^\circ C$	47
Fig. 16	Effet des rapports molaires sur l'extraction de gadolinium par $ADAOTMTP [Gd^{3+}] = 10^{-4}M$, $V_{aq} / V_{org} = 3$, $t = 15 \text{ min}$, $T \pm 25^\circ C$	48
Fig. 17	Évolution du coefficient d'extraction en fonction de la concentration en extractant.....	49
Fig. 18	Évolution du coefficient distribution en fonction du pH_{eq}	49

Fig. 19	<i>Effet de l'ajout KNO_3 sur l'extraction de gadolinium. $T=25^\circ C, [Gd^{3+}]=10^{-4} M$, $V_{aq} / V_{org} = 3, t = 15 \text{ min}$.....</i>	51
Fig. 20	<i>Effet de l'ajout CH_3COONa sur l'extraction de Gadolinium par ADAOTMTP, $[Gd^{3+}]=10^{-4} M$, $V_{aq} / V_{org} = 3, t = 15 \text{ min}$ $T=25^\circ C$.</i>	52
Fig. 21	<i>Effet des pH sur l'extraction du gadolinium(III). $[Gd^{3+}]=9.10^{-4} M$, $V_{aq}/V_{org} =$ $3, t = 15 \text{ min}, T=25^\circ C$.....</i>	53
Fig. 22	<i>Effet de la température sur l'extraction de gadolinium par l'ADAOTMTP. $[Gd^{3+}]=10^{-4} M$, $[ADAOTMTP]= 6 \times 10^{-4}$ et $9 \times 10^{-4} M$, $V_{aq} /$ $V_{org} = 3, t = 15 \text{ min}$.....</i>	54
Fig. 23	<i>Évolution des rendements d'extraction de deuxième cycle en fonction de Q. $[Gd^{3+}] = 10^{-4} M$, $V_{aq} / V_{org} = 3, t = 15 \text{ min}, T = 25^\circ C$.....</i>	55
Fig. 24	<i>Procédure d'extraction des cations $Gd(III)$ dans un système micellaire via le Triton-114 comme surfactant et l'ADAOTMTP en tant que co-surfactant.</i>	58
Fig. 25	<i>Effet de la concentration en surfactant sur l'extraction au point de trouble du $Gd(III)$, $[ADAOTMTP]=10^{-3} M$, $[Gd^{3+}] = 10^{-4} M$.....</i>	59
Fig. 26	<i>Effet de la concentration en l'ADAOTMTP sur l'extraction au point de trouble du $Gd(III)$, $[Gd^{3+}] = 10^{-4} M$, $[TX-114] = 2 \%$.....</i>	60
Fig. 27	<i>Effet de la concentration du gadolinium sur l'extraction au point de trouble du $Gd(III)$, $[ADAOTMTP]=5.10^{-4} M$, $[TX-114] = 2 \%$.....</i>	61
Fig. 28	<i>Variation du pH en fonction de $[ADAOTMTP]$, $[Triton-114] = 2 \%$, $[ADAOTMTP]=5.10^{-4} M$, $[Gd^{3+}] = 10^{-4} M$</i>	62
Fig. 29	<i>Effet de l'ajout de KCl sur l'extraction au point de trouble du $Gd(III)$, $[Gd^{3+}]=10^{-4} M$, $[ADAOTMTP] = 5 \times 10^{-4} M$, $[Triton-114] = 2 (v/v \%)$.....</i>	63
Fig. 30	<i>Effet de l'ajout de $KSCN$ sur l'extraction au point de trouble du $Gd(III)$, $[Gd(III)]=10^{-4} M$, $[ADAOTMTP] = 5.10^{-4} M$, $[Triton-114] = 2 (\%v/v)$.....</i>	64

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	01
PARTIE THEORIQUE	
Chapitre I : généralités et éléments bibliographiques sur le gadolinium	
I.1. introduction	04
I.2. production de gadolinium.....	04
I.3. nature et structure chimique de gadolinium.....	04
I.4. propriétés physico-chimique	05
I.5. utilisation de gadolinium.....	05
I.6. l'effet de gadolinium sur l'environnement et la santé.....	06
I.6.1. effet sur la santé	06
I.6.2. effet sur l'environnement.....	06
Chapitre II : Généralité Sur L'extraction Liquide-Liquide	
II.1.Introduction	10
II.2.principes.....	10
II.3.définitions	11
II.4. cinétique d'extraction	12
II.5. différents types d'extraction liquide –liquide.....	12
II.6. évaluation du pouvoir d'extraction d'un système.....	13
II.6.1. lois de distribution.....	13
1) expression du partage.....	13
2) Coefficient de distribution	14
3) efficacité de l'extraction	15
4) facteur de séparation	15
5) rendement d'extraction «R».....	16
II.7. paramètre influençant l'extraction	16
II.8. classification des systèmes d'extraction	16
II.9. applications de l'extraction liquide-liquide	18
II.10. conclusion	18

Chapitre III : Aperçu Sur Les Extractants Organophosphorés

III.1. introduction	22
III.2. les compose organophosphorés	22
III.3. les Acides phosphoniques et aminophosphonique	23
III.3.1. les Acides phosphoniques.....	23
III.3.2. les Acides aminophosphonique.....	24
III.4. classification des extractants organophosphorés	25

Chapitre IV : Aperçu sur l'extraction au point de trouble

IV.1. Introduction	30
IV.2. histoire	30
IV.3. définition d'un surfactants.....	30
IV.4. classification des surfactants	31
IV.4.1. Surfactant anionique.....	31
IV.4.2. Surfactant cationique	32
IV.4.3 Surfactant zweterionique (Amphotères).....	32
IV.4.4 Surfactant non ionique.....	33
IV.4.4.1 Point de trouble des surfactants non-ioniques.....	33
IV.5. intérêt de la méthode de point trouble	34
IV.6. principe d'extraction au point de trouble	35
IV.7 Micelles et Concentration Micellaire Critique (CMC)	36
IV.8. applications	36

PARTIE PRATIQUE

RESULTATS ET DISCUSSIONS

Partie I : Réactifs et appareils utilisés

I. Réactifs et appareils utilisés.....	41
I.1. Réactifs utilisés	41
I.2. Appareils et instruments utilisés	42

I.3.L'acide diaminooctyltétraméthylènetétra-phosphonique (ADAOTMTP)....	42
I.4. Description du Triton X-114.....	42
I.5. préparation des solutions et procédure d'extraction.....	43

**partie II : extraction liquide-liquide du gadolinium(III) par l'acide
diaminooctyl-phosphonique (ADAOTMTP)**

II. Extraction liquide-liquide du gadolinium(III).....	46
II.1. Effets de rapport volumique.....	46
II.2. Effet d'agitation	46
II.3. Rapport molaire.....	47
II.3.1 Calcul des coefficients stœchiométriques	48
II.4 Effet des ajouts	50
II.5 L'effet d'ajout de l'acide nitrique.....	52
II.6 Effet de la température.....	53
II.7 Effet de deuxième cycle.....	54

**Partie III : extraction au point de trouble du gadolinium(III) par l'acide
diaminooctyl-phosphonique (ADAOTMTP) et le traiton TX-114**

III : extraction au point de trouble du gadolinium(III) par le traiton TX-114 Et l'acide diaminooctyl-phosphonique	57
III.1 Procédure d'extraction au point de trouble.....	57
III.2 Effet de la concentration en surfactant.....	58
III.3 Effet de la concentration en extractant ADAOTMTP.....	59
III.4 Effet de la concentration de cation Gadolinium (III).....	60
III.5 Variation du pH.....	61
III.6 Effet des ajouts sur le rendement d'extraction	62

CONCLUSION GENERALE	66
----------------------------	----

INTRODUCTION GENERALE

La pollution de l'environnement est le résultat de l'urbanisation croissante, de l'explosion démographiques et du développement des activités industrielles et agricoles et, qui sont particulièrement accélérée au cours du XIXe siècle.

Le problème de la pollution est aujourd'hui très préoccupant pour les pays industrialisés et émergents. Les déchets de nature liquide, solide ou gazeux, peuvent modifier le milieu naturel avec des conséquences imprévisibles.

Les risques environnementaux liés au développement d'une exploitation de plus en plus importante de terres rares (Gadolinium, Samarium, Europium, l'Yttrium.....) fait partie de cet ensemble polluant.

Les métaux des terres rares sont essentiels à des centaines d'applications de haute technologie dont beaucoup définissent notre mode de vie contemporain. La production et l'utilisation de Gadolinium occupe une place de choix dans ce domaine. Cette production génère cependant d'énormes rejets et de quantités de gaz nuisible à l'environnement.

Ces dernières années, le développement de techniques efficaces pour dépollution les sites pollués et/ou recycler les métaux utilisés sont devenus indispensables.

Le procédé d'extraction liquide en vue de la protection de l'environnement, constitue une voie très efficace pour valoriser ou rendre inerte ces déchets et rejets industriels. Cette méthode est, en général, simple, rapide, de mise en œuvre facile et s'appliquant à des très nombreuses substances et plus économique que les procédés purement chimiques, qui nécessitent souvent des produits coûteux.

Dans ce contexte, nous avons entrepris dans ce travail l'étude de l'extraction des cations métalliques du Gadolinium (III), en milieu nitrate par deux techniques, l'extraction liquide-liquide et au point de trouble à l'aide d'un acide aminophosphonique et le surfactant TX-114.

Le but consiste à déterminer et améliorer les principaux paramètres d'extraction de ce cation, ainsi d'étudier les performances de l'acide aminophosphonique et le TX-114

La présentation de ces études se décompose en deux parties :

Une partie importante de ce mémoire est consacré à la bibliographie. Cette dernière comportant quatre chapitres, dans le premier chapitre, généralités et éléments bibliographiques sur Gadolinium(III). Puis le deuxième chapitre présente un rappel théorique sur l'extraction liquide-liquide. Ensuite dans un troisième chapitre, une étude bibliographique sur les organophosphorés, et les aminophosphoniques. Nous nous intéresserons dans un quatrième chapitre un aperçu sur l'extraction au point trouble.

Enfin dans une deuxième partie, nous discuterons les différents résultats expérimentaux obtenus lors de l'extraction de cation gadolinium par deux techniques et les discussions des résultats.

Le travail de ce mémoire est terminé par une conclusion, dans laquelle est présenté l'essentiel des résultats obtenus ainsi que les perspectives

CHAPITRE I

Généralités Et Eléments Bibliographiques Sur le Gadolinium

I.1 INTRODUCTION

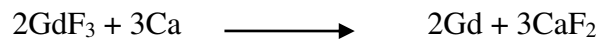
Le Gadolinium ($Z = 64$) appartient à la famille des « terres rares » qui regroupe un ensemble d'éléments métalliques comprenant le Scandium, l'Yttrium et les 15 éléments de la famille des lanthanides (du Lanthane (La) au Lutécium (Lu)). Ces éléments ont été identifiées pour la première fois en Suède (1794) par un chimiste finlandais, Johan Gadolin, sous la forme d'un mélange d'oxydes appelé Ytterbia.

Ce n'est que quelques années plus tard, en 1880, que le Gadolinium (Gd) fut isolé de ce mélange par le minéralogiste suisse Jean-Charles Gallissard de Marignac. Cependant, le nom de «Gadolinium » n'a été proposé qu'en 1886 par le chimiste français Paul-Emile Lecoq de Boisbaudran. La classification de cette famille d'éléments dans le tableau périodique de Mendeleïev est récente, ce n'est qu'à partir des années 1930 [1].

I.2 PRODUCTION DU GADOLINIUM :

A l'industrie ; le gadolinium est extrait par échange d'ion (IX) et extraction par solvants(SX).

Le métal est produit par réduction métallo thermique du fluorure de gadolinium par le calcium[2].



I.3 NATURE ET STRUCTURE CHIMIQUE DU GADOLINIUM

Le Gd est retrouvé à une abondance de 6,5 mg/kg dans la croûte terrestre. Une fois extrait sous forme de métal blanc argenté (*Figure 1*),il est relativement stable sec, mais dans un environnement humide un revêtement d'oxyde se forme à sa surface. Ce métal présente une structure cristalline hexagonale à température ambiante (*Figure1*).

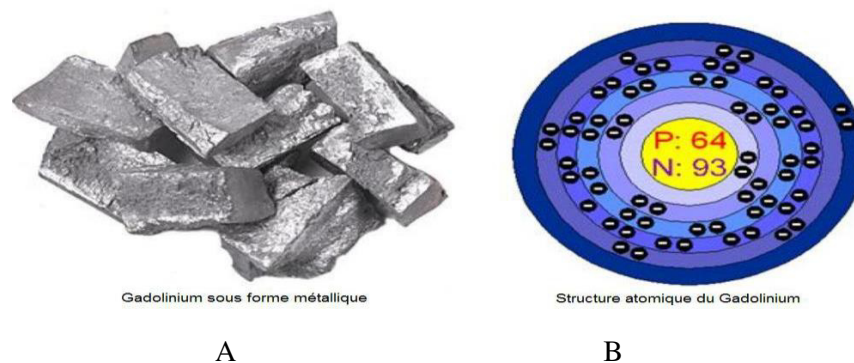


Figure 1 : Structures métallique (A) et atomique (B) du Gadolinium [3].

Sur les 17 isotopes connus du Gd allant du ^{134}Gd au ^{169}Gd , seuls sept sont stables et sont trouvés dans la nature : ^{152}Gd , ^{154}Gd , ^{155}Gd , ^{156}Gd , ^{157}Gd , ^{158}Gd , ^{160}Gd . Le ^{158}Gd représentant 24,84% du Gd total est la forme isotopique la plus abondante. Le Gadolinium présente des configurations électroniques semblables aux autres terres rares ce qui lui confère des similarités chimiques avec les autres éléments de cette famille. Comme tous les ions lanthanides, il présente une configuration électronique stable du type $[\text{Xe}]5d^0 6s^0 4f^n$ où n est le nombre d'électrons présents sur la couche externe [1] .

I.4 PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES

Le gadolinium est un métal ductile, tendre et malléable à l'éclat métallique blanc-argenté, réagit lentement avec l'oxygène et l'eau. Il est relativement stable dans l'air sec mais son aspect extérieur terni en milieu humide.

Le gadolinium réagit aussi en présence d'acides. À température ambiante, le métal est paramagnétique mais il devient ferromagnétique (fortement attiré par les aimants) lorsqu'il est refroidi. L'ion Gd^{3+} est ferromagnétique à des températures inférieures à 20°C et présente un point de Curie à 293K ce qui signifie qu'à environ 20°C, le Gd perd son aimantation spontanée et devient fortement paramagnétique. L'isotope ^{157}Gd a la plus grande capacité de capture des neutrons parmi les isotopes stables[1,2].

I.5 UTILISATION DE GADOLINIUM

Il a longtemps été employé pour la production de tubes cathodiques de téléviseurs et est toujours utilisé dans différents domaines tels que le nucléaire, la métallurgie, l'électronique, l'informatique ou la production de réfrigérateurs, qui est en plein essor à l'heure actuelle pour remplacer les réfrigérateurs au gaz [1].

➤ Principaux secteurs d'usages :

Le gadolinium est relativement peu abondant dans les gisements (1,4 % du total des Terres Rares). Sa consommation mondiale se situe aux alentours de 1 000 t d'oxyde, avec une relative diversité d'usages :

- 35 % comme additif dans les aimants permanents. En effet, le gadolinium permet, par ses propriétés magnétiques particulières, d'améliorer la rémanence et de renforcer la résistance à la corrosion des aimants permanents.
- 28 % dans les alliages métallurgiques. L'ajout d'1 % de gadolinium à l'acier ou au chrome facilite leur mise en forme (façonnage), et augmente leur résistance à l'oxydation et à la corrosion.

- 23 % pour la production de luminophores de couleur verte (sous forme de sels de gadolinium). Ces luminophores sont utilisés notamment dans les écrans de téléviseurs et d'ordinateurs. Un des meilleurs composés pour la fabrication des écrans à rayons X est l'oxysulfure de gadolinium dopé au terbium ($\text{GdO}_2\text{S:Tb}^{3+}$).

14 % d'autres usages, parmi lesquels :

- ❖ **En optique**, les grenats gadolinium-gallium ($\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ ou GGG), dopés au néodyme, à l'ytterbium ou au dysprosium servent à fabriquer certains types de lasers, notamment à rayons X. Le GGG est également utilisé en joaillerie comme alternative au diamant, et peut avoir des applications dans le domaine des micro-ondes.
- ❖ **Dans l'industrie nucléaire**, l'oxyde de gadolinium est employé dans les barres de commande des réacteurs nucléaires pour contrôler le processus de fission, grâce à sa forte capacité d'absorption des neutrons (isotopes ^{155}Gd et ^{157}Gd).
- ❖ **En médecine**, le gadolinium est utilisé comme agent de contraste dans la technique d'imagerie par résonance magnétique (IRM). Il est injecté dans l'organisme du patient sous une forme associée avec un chélateur ou un ligand.
- ❖ **En réfrigération magnétique**, le gadolinium a été l'un des premiers matériaux magnétocaloriques utilisés par les travaux de recherche et développement. Les recherches s'étendent toutefois à d'autres alliages magnétocaloriques plus, comme LaFeSi , MnFeP , GdSiGe [4].

I.6 L'EFFET DU GADOLINIUM SUR L'ENVIRONNEMENT ET LA SANTE

I.6.1 Effets sur la santé

Le Gadolinium est principalement dangereux sur le lieu de travail, car on peut alors en respirer les vapeurs et les gaz avec l'air. Ce qui peut provoquer des embolies pulmonaires, surtout lors de longues expositions. Le Gadolinium et les terres rares en général ont tendance à s'accumuler dans le foie lorsqu'ils sont absorbés.

I.6.2 Effet sur l'environnement

Le gadolinium et les terres rares en général sont rejetés dans l'environnement notamment par les industries productrices d'essence (catalyseur pour craquage, additifs). On rejette aussi des terres rares dans l'environnement lorsqu'on jette certains équipements ménagers (télévision par exemple). Le gadolinium s'accumule graduellement dans le sol et dans ses eaux et finalement on va augmenter les concentrations en gadolinium en général chez l'homme, les animaux et dans le sol. Chez les animaux vivant dans l'eau le gadolinium

provoque des dommages au niveau des membranes cellulaires, ce qui a des influences négatives sur la reproduction et sur le fonctionnement du système nerveux [5].

REFERENCES BIBLIOGRAPHIE :

- [1] Perrat, Emilie. Impacts environnementaux des agents de contraste à base de Gadolinium: situation locale, approche cellulaire et in vivo. Diss. Université de Lorraine, **2017**.
- [2] Rumbu. R, Introduction a la métallurgie extractive des terres rares. 4^{ème} Edition, **2018**, p. 257-26
- [3] <http://www.chemicalelements.com/elements/gd.html>
- [4] Bru K., Christmann P., Labbé J.F., Lefebvre G. - Panorama mondial du marché des Terres Rares. Rapport public. BRGM/RP-65330-FR. 194 p. Novembre **2015**.
- [5] <https://www.lenntech.fr/periodique/elements/gd.htm>

CHAPITRE II

Généralités sur l'extraction liquide- liquide

II.1 INTRODUCTION

La promotion à l'échelle industrielle de la technique d'extraction liquide-liquide utilisée pour l'essentiel dans des buts analytiques est pour une large part la conséquence du traitement des matières premières nucléaires et des industries liées au cycle du combustible [1-3].

La flexibilité et les possibilités de la technique ont permis de l'étendre à l'extraction quantitative des métaux lourds [1, 4,5].

II.2 PRINCIPES

L'extraction liquide-liquide est un procédé physico-chimique de séparation. Elle est basée sur le principe de partage d'un (ou plusieurs) soluté métallique entre une phase aqueuse et une phase organique, généralement constituée par un extractant ou un solvant dissout dans un diluant [3].

Autrement dit, l'extraction des métaux est un procédé de transfert de matière d'une ou de plusieurs espèces métalliques (solutés), en jouant sur leur distribution inégale entre deux phases non miscibles.

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

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

A l'équilibre, la phase aqueuse prend le nom de "raffinat" tandis que la phase organique est appelée "extrait". L'efficacité d'extraction peut être améliorée par de bons choix du solvant organique, du contre- ion et du pH [6].

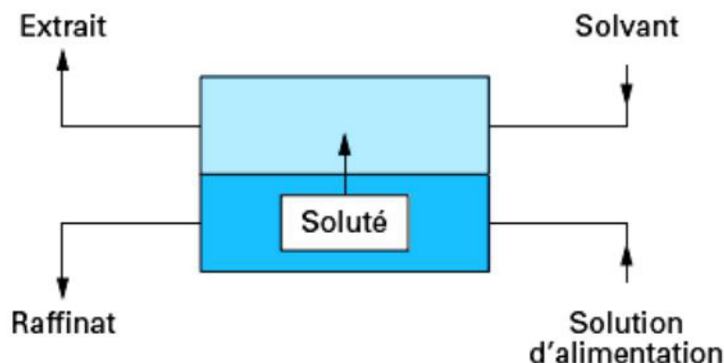


Figure 2 : Schéma de principe de l'extraction liquide-liquide

II.3 DEFINITIONS

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

a. Solvant

C'est un composé organique liquide capable de donner des combinaisons avec le soluté (métal) soluble dans la phase organique. Il présente des propriétés physico-chimiques lui permettant de former une phase organique continue, non miscible à la phase aqueuse [7].

b. Extractant

C'est un composé qui possède le pouvoir de former avec le soluté métallique de la phase aqueuse un complexe organométallique soluble dans la phase organique [8].

c. Raffinat

Solution d'alimentation qui a perdu une partie ou la totalité de ses solutés par transfert dans l'autre phase, cette phase résiduelle est épuisée en soluté et riche en diluant [7].

d.Extrait

Phase séparée (souvent organique) qui contient le ou les solutés extraits à partir de l'autre phase [7].

e.Désextraction

Opération consistant à faire ressortir le ou les solutés de l'extrait. Le plus souvent, il s'agit d'un transfert vers une troisième phase de même nature que la phase d'alimentation, sans pour autant lui être identique. Dans ce dernier cas, les termes réextraction et extraction en retour sont aussi parfois utilisés [7].

f. Diluant

Il s'agit d'un composé qui ne possède aucune affinité pour le soluté à extraire, et qui a le grand avantage de former une phase organique continue non miscible avec une solution aqueuse [9]. On l'emploie généralement pour solubiliser les extractants, diluer les solvants et surtout pour stabiliser les propriétés physico-chimiques de la phase organique (viscosité, densité) [7]. Les diluants les plus employés sont les hydrocarbures aliphatiques (kérosène, hexane...etc.), aromatiques(benzène, toluène...etc.) et leurs dérivés halogènes (tétrachlorures du carbone, chlorobenzène, nitrobenzène...etc.). Bien évidemment, des critères d'ordres économiques (disponibilité et coût) et technique

(bonne solubilité, faible volatilité, faible tension superficielle) entrent en jeu dans le choix du diluant.

II.4 CINETIQUE D'EXTRACTION

Les connaissances fondamentales dans le domaine de la cinétique d'extraction liquide-liquide sont encore d'actualité. Le problème de la vitesse de passage des espèces au travers de l'influence L/L est parfois essentiel pour les ingénieurs en charge de la conception et de dimensionnement des réacteurs [10]. Conventionnellement, le transfert de matière dans l'extraction liquide-liquide a été considéré comme un processus de diffusion entre deux phases qui dépendent des étapes successives suivantes [11] :

- la convection et la diffusion du soluté dans tout le volume de la phase d'alimentation
- la diffusion à travers des films d'interface et l'interface
- la convection et la diffusion du soluté dans tout le volume de la phase extractante [12].

II.5 DIFFERENTS TYPES D'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE

Il existe plusieurs manières de réaliser un système d'extraction liquide-liquide [13,14] :

a. Simple équilibre

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

b. Extraction multiple

La réalisation de ce mode peut être soit continue soit discontinue.

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

II.6 EVALUATION DU POUVOIR D'EXTRACTION D'UN SYSTEME

II.6.1 Lois de distribution

En général, d'après la littérature, les lois permettent d'exprimer et de décrire le phénomène de distribution.

1) Expression du partage

La mise en contact d'une solution aqueuse contenant un soluté S avec un solvant organique entraîne une distribution de ce soluté entre les deux phases. Lors de ce transfert le potentiel chimique du soluté diminue en phase aqueuse alors que celui de la phase organique augmente [3]. Par définition :

$$\mu_{s\text{ aq}} = \mu_{s\text{ aq}}^0 + RT \log(a_{s\text{ aq}}) \quad (1)$$

$$\mu_{s\text{ org}} = \mu_{s\text{ org}}^0 + RT \log(a_{s\text{ org}}) \quad (2)$$

Où $\mu_{s\text{ aq}}^0$ et $\mu_{s\text{ org}}^0$ sont respectivement le potentiel standard en phase aqueuse et le potentiel standard en phase organique. a_s est l'activité du soluté S.

A l'équilibre, les potentiels chimiques du soluté S dans les deux phases sont égaux :

$$\mu_{s\text{ aq}} = \mu_{s\text{ org}} \quad (3)$$

D'où

$$\mu_{s\text{ aq}}^0 + RT \log(a_{s\text{ aq}}) = \mu_{s\text{ org}}^0 + RT \log(a_{s\text{ org}}) \quad (4)$$

Cela permet d'écrire :

$$\frac{a_{s\text{ org}}}{a_{s\text{ aq}}} = e^{-\left(\frac{\Delta\mu^0}{RT}\right)} = K_s = \text{Cte} \quad (5)$$

K_s est une constante thermodynamique qui définit l'équilibre.

Les activités sont reliées aux concentrations $C_{s\text{ aq}}$ et $C_{s\text{ org}}$ du soluté 'S' en phase aqueuse et organique par des relations du type $a_s = \gamma_s C_s$ (avec γ_s est le facteur d'activité du soluté 'S'). La constante d'équilibre s'écrit alors :

$$K_s = \frac{\gamma_{s\text{ org}}}{\gamma_{s\text{ aq}}} \cdot \frac{C_{s\text{ org}}}{C_{s\text{ aq}}} \quad (6)$$

Le transfert de l'élément métallique M entre deux phases non miscibles est évalué par le coefficient de distribution (P_s) également appelé coefficient de partage est défini par la relation suivante :

$$P_s = \frac{C_{s\text{org}}}{C_{s\text{aq}}} \quad (7)$$

Si P_s est mesuré dans les conditions d'équilibre, K_s peut alors s'écrire

$$K_s = P_s \cdot \frac{\gamma_{s\text{org}}}{\gamma_{s\text{aq}}} \quad (8)$$

Dans le cas de solutions diluées, le facteur d'activité tend vers 1 d'où :

$$\frac{\gamma_{s\text{org}}}{\gamma_{s\text{aq}}} \approx 1 \quad (9)$$

Alors l'activité est égale à la concentration d'où :

$$K_s = P_s \quad (10)$$

2) Coefficient de distribution

Dans la pratique, on utilise le coefficient de distribution **D** pour caractériser un équilibre de partage et évaluer le degré d'extraction. Le coefficient de distribution (**D**) se définit comme un paramètre expérimental.

$$D = \frac{C_{M(\text{org})}}{C_{M(\text{aq})}} = \frac{(m_i - m_f)}{m_f} \cdot \frac{V_{\text{aq}}}{V_{\text{og}}}$$

Où

C_M : la concentration du métal M,

m_i et m_f : les masses initiale et finale du métal M dans la phase aqueuse,

V_{aq} et V_{org} : les volumes de la phase aqueuse et organique respectivement.

Une extraction dite faible, est un équilibre thermodynamique pour lequel le coefficient de distribution est inférieur à 1 ($D < 1$). Une forte extraction correspond, quant à elle, à un fort coefficient de distribution ($D \gg 1$)

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

- La température,

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

3) Efficacité de l'extraction.

L'expression de la fraction molaire f du soluté extrait dans la phase organique est exprimée par :

$$f = \frac{C_{s\ org} V_{org}}{C_{s\ org} V_{org} + C_{s\ aq} V_{aq}} \quad (11)$$

Où V_{aq} et V_{org} sont respectivement les volumes de la phase aqueuse et la phase organique. Le « pourcentage d'extraction » $E\% = f \times 100$ est également un paramètre souvent utilisé. L'introduction du coefficient de distribution dans cette expression permet d'écrire :

$$E\% = \frac{P_s}{P_s + \frac{V_{aq}}{V_{org}}} \times 100 \quad (12)$$

Dans le cas où $V_{aq} = V_{org}$, la relation devient :

$$E\% = \frac{P_s}{P_s + 1} \times 100 \quad (13)$$

4) Facteur de séparation [3].

Lors de l'extraction de deux solutés S_1 et S_2 , le facteur de séparation (α_{S_1/S_2}) est défini par :

$$\alpha_{S_1/S_2} = \frac{P_{S_1}}{P_{S_2}} \quad (14)$$

Ce facteur traduit le comportement du système à séparer les deux solutés. La sélectivité est importante lorsque le facteur de séparation est très différent de 1.

5) Rendement d'extraction « R »

Pratiquement la notion la plus utile est le rendement d'extraction, c'est une fraction de la quantité totale d'un soluté M transférée dans la phase organique [15].

Ce paramètre est défini comme suit :

$$R = \frac{m_i - m_f}{m_i} \times 100 \quad (15)$$

Du moment que l'absorbance est proportionnelle à la concentration, on peut écrire:

$$R = \frac{\text{abs}_f - \text{abs}_i}{\text{abs}_f} \times 100 \quad (16)$$

Où abs_f et abs_i sont respectivement les absorbances finale et initiale de la phase aqueuse.

II.7 PARAMETRES INFLUENÇANT L'EXTRACTION

En considérant l'extraction comme une réaction chimique, les paramètres usuels doivent être pris en compte [16]:

- Température du milieu,
- Concentration des différents composants mis en jeu dans la réaction.
- Plus spécifiquement, de nombreux autres paramètres influent sur l'extraction :
 - Nature du diluant (polaire ou non, dissociant ou non . . .),
 - Nature des ions non participant en phase aqueuse,
 - Temps de contact entre les phases.

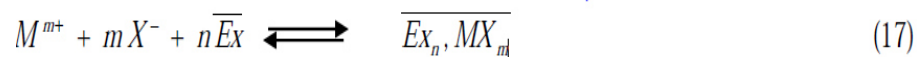
II.8 CLASSIFICATION DES SYSTEMES D'EXTRACTION

Le mode d'action d'un extractant dépend de ces propriétés chimiques et des interactions avec le métal à extraire. Il existe quatre modes d'extraction [17,18] :

1-Extraction par solvation

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

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



Où E : le composé organique extractant.

M^{m+} : l'ion métallique à extraire.

X^- : l'anion qui lui est associé.

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

2-Extraction par échange cationique

L'extractant est un acide organique HR, doté d'une acidité suffisante. Il peut ainsi échanger les cations métalliques avec ses propres protons selon la réaction 18[3, 6,7].



Et le coefficient de distribution (E ou D) s'écrit :

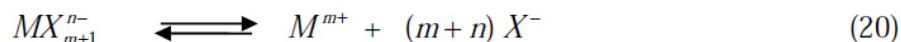
$$\text{Log}E = \text{Log}K + m\text{Log}\overline{AH} + mpH \quad (19)$$

D'après l'équation 19, le métal sera d'autant mieux extrait que le pH sera élevé et la concentration en extractant sera grande.

Les extractants les plus couramment utilisés sont les acides organophosphoriques (ex : acide di (2-éthylhexyl) phosphorique ; D2EHPA), carboxyliques et sulfoniques [1].

3-Extraction par échange d'anion

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

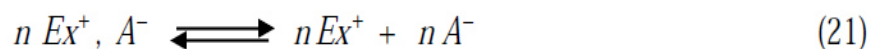


Avec $n > m$

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

Les échangeurs d'anions sont principalement des sels d'amines lipophiles (Alamine® 336, Hostarex® A324, etc.) protonés ou d'ammoniums quaternaires (Aliquat® 336). Leur action s'apparente à celle des solides échangeurs d'anion.

Ce type d'extraction nécessite d'une part que le métal soit susceptible de former des espèces anioniques avec l'anion minéral X - (réactions du type 20), et d'une part que le solvant ou l'extractant soit susceptible d'échanger des anions(réaction du type 21)



Industriellement, les extractions par échange d'anions sont utilisées pour réaliser la séparation cobalt-nickel en milieu chlorure (le cobalt est extrait sélectivement sous la forme de complexe chlorure anionique) ou encore l'extraction de l'uranium en milieu sulfate acide [19].

4- Extraction par chélation

Dans ce cas la molécule extractante joue le rôle d'un échangeur de cations d'une part et celui d'un extractant solvantant d'autre part. Il s'agit d'un composé comportant un groupement fonctionnel : l'un acide et l'autre sous forme d'un atome donneur de doublets électroniques. Un tel extractant a l'avantage de pouvoir saturer les électrovalences et les sites de coordination du métal [20].

II.9 APPLICATIONS DE L'EXTRACTION LIQUIDE - LIQUIDE

L'extraction liquide – liquide a plusieurs applications telles que [21] :

- La séparation des composés à températures d'ébullition voisines (séparation de certains hydrocarbures aromatiques et aliphatiques),
- La séparation des azéotropes tel que l'eau avec les acides minéraux,
- La séparation de composés thermosensibles ou instables (obtention des antibiotiques),
- La concentration et la purification des 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),

II.10 CONCLUSION

L'extraction liquide-liquide présente de nombreux avantages, c'est une méthode de mise en œuvre relativement facile et elle s'applique à de très nombreuses substances. En outre, ce procédé peut être utilisé, tant pour l'isolement de quantités importantes de substances que pour des traces infimes.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] D. S. Flett. Journal of organometallic chemistry., 690 (2005) 2426-2438.
- [2] J. E. Silva, A.P. Paiva, D. Soares, A. Labrinchaet F. Castro. Journal of Hazardous Materials., 120 (2005) 113-118.
- [3] J. Haddaoui. Thèse de Doctorat, Propriétés complexantes ,extractantes et de transport de calix[4]arènes couronnes diamides en conformation cône vis-à-vis des cations alcalins, Université L. P., Strasbourg, France., (2004).
- [4] D. V. Koladkar, P. M. Dhadke. Solvent Extraction and Ion Exchange., 19 (6) (2001) 059-1071.
- [5] D. M. Roundhill. Journal of Chemical Education., 81 (2) (2004) 275-282.
- [6] N. Belkhouche, M. A. Didiet D. Villemin. Solvent Extraction and Ion exchange 23 (5) (2005) 677-693.
- [7] J. Chakraborty, C. Bhattacharya, S. Datta. IE(I)-Journal., 85 (2004) 1-6.
- [8] A. Hamdi, Thèse de Magister "Milieu phosphorique et Extraction de l'Uranium", Université Houari boumèdiene, Alger, (1985).
- [9] M. Taube. J. Inorg. Nucl. Chem., 12 (1959) 174.
- [10] J. P. Simonin "Cinétique de passage de soluté à une interface liquide-liquide", «lettre des sciences chimique N°64 », (1998).
- [11] Cote (1998)
- [12]Starryand,J,Hlardy,E, Anal. Chem. Acta,(1963), 28, 227.
- [13] G. M. Ritcey and A. W. Ashbook, "Solvent Extraction Principales and Applications to ProcessMetallurgy ,Part 1 ; (1984).
- [14] Claude Poitrenand 'Technique de l'ingenieur' Extraction liquide-liquide, P.1425 -1-1426-13 ,10.(1987).
- [15] John V. Kenkel .Analytical Chemistry for Technicians. 3rd edition, CRCPress pub.U.S.A., 2003, pp.300-307.
- [16] Pierre - Yves Cordier, separation par extraction liquide – liquide des actinides (III) des lanthanides (III) par de nouvelles molecules : les picolinamides. thèse docteur N° :D. U.83 2 1996, p 15.
- [17] G. M. Ritcey and A. W. Ashbook, 'Solvent Extraction- Principales Applications to Process Metallurgy', part I; 19-97, (1984).
- [18] Y. Marcus et A. S. Kertes, 'Ion Echange and Solvent Extraction of Metals Complexes WilleyInter Science, New York (1969).

- [19] Cote G.Extraction Liquide-Liquide,Techniques de l'Ingénieur, traité Génie des procédés. fascicules J 2760.
- [20] Oeberg. B, Antiviral effects of phosphonoformate. Pharmacol. Ther. (1989), 40,213-285.
- [21] G. Cote, Extraction liquide-liquide : Bases physico-chimiques des procédés techniques de l'Ingénieur, Paris, J2763, (1998).

CHAPITRE III

*Aperçu sur les Extractants
Organophosphorés*

III.1 INTRODUCTION

Le phosphore est un des éléments les plus répandus sur la terre : il constitue environ 0,04% du nombre total d'atomes de l'écorce terrestre et on lui connaît un seul isotope stable [1] est un élément du groupe V_A et de la troisième période du tableau périodique. Son numéro atomique est 15, de structure électronique [Ne] 3s² 3p³ et de masse atomique 28,0855. Son électronégativité est intermédiaire (2,1). Ses oxydes sont à fort caractère acide [2].

La chimie du phosphore continue de connaître un essor remarquable, la situant au cœur de nombreuses avancées, entrant aussi bien dans la composition de lipides, d'acides nucléiques ou des tissus osseux [3]. L'immense majorité des composés organiques du phosphore sont en fait des dérivés de l'acide phosphorique H₃PO₄. C'est pourquoi les composés naturels porteurs d'une liaison phosphore carbone sont très peu répandus dans la nature, et leur découverte remonte seulement aux années soixante [4].

III.2 LES COMPOSES ORGANOPHOSPHORES

Les composés organophosphorés sont des composés organiques contenant au moins un atome de phosphore dans leur structure chimique. Du point de vue structural, ces composés sont tous des dérivés de l'acide phosphorique. Selon la structure chimique, ils sont répartis en trois grands groupes :

Les dérivés aliphatiques (avec une chaîne carbonée) ;

Les dérivés phénylés, qui contiennent un noyau phényle dans leur structure ;

Les dérivés hétérocycliques, dans lesquels le ou les cycles incluent des atomes d'oxygène, d'azote ou de soufre [5].

Les composés organophosphorés sont utilisés dans de nombreux domaines (produits de départ à de nombreuses synthèses organiques (sels de phosphonium, réactifs de Wittig-Horner [1], catalyseurs [6], antiviraux [7], additifs dans les carburants (essences), stabilisateurs, agents plastifiants, ...). Ils sont tout particulièrement utilisés comme des complexants ou extractants dans les domaines d'extraction d'ions métalliques [8].

L'American Chemical Society et la Royal Chemical Society de Londres ont publié un système de nomenclature largement adopté où ils considèrent les composés organophosphorés comme des dérivés des hydrures des oxyacides et des oxydes du phosphore

Tableau 1 : les composés organophosphorés

Nomenclature	Acides correspondants
Hydrides et dérivés : PH_3 RPH_2 H_3PO R_3PO	Phosphine Alkylphosphine Oxyde de phosphine Oxyde de trialkylphosphine
Acides trivalent et dérivés : $\text{P}(\text{OH})_3$ $\text{P}(\text{RO})_3$ R_2PCl	Acide phosphoreux Trialkyl de phosphite Alkyl dedichlorophosphine
Aacide pentavalent et dérivés : $\text{H-P}(\text{O})(\text{OH})_2$ $\text{H-P}(\text{O})(\text{OH})\text{Cl}$ $(\text{HO})_3\text{P}=\text{O}$ $(\text{RO})_3\text{P}=\text{O}$ $\text{H}_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$ $\text{H}_2\text{P}(\text{O})\text{NH}_2$ $(\text{NH}_2)(\text{OH})\text{P}=\text{O}$ $(\text{HO})_2\text{P}(\text{O})\text{NH}_2$	Acide phosphonique Acide chlorophosphonique Acide phosphorique Trialkyl de phosphate Acide phosphinique Phosphinamide Acide phosphonamidique Acide phosphoramidique

III.4. LES ACIDES PHOSPHONIQUES ET AMINOPHOSPHONIQUES

III.4.1 Acides phosphoniques

L'appellation phosphonique vient du lien phosphonate, unissant le carbone et le phosphore. Certaines différences considérables sont observées entre l'acide phosphonique et l'acide carboxylique des acides aminés. Concernant leurs grosseurs, la fonction carboxylique (CO_2H) est moins volumineuse que la fonction phosphonique (PO_3H_2). Par ailleurs ; la fonction carboxylique est planaire alors que la fonction phosphonique est tétraédrique [9].

Les groupes de l'acide phosphonique ont attirés beaucoup d'attention ces dernières années ; en raison de leurs stabilités thermiques, propriétés hydrolytiques et oxydatives élevées. Les acides phosphoniques occupent une place importante parmi les dérivés organiques de phosphore [10,11].

III.4.2 LES ACIDES AMINOPHOSPHONIQUES

La synthèse des acides α -aminophosphoniques occupe une place particulière, ces dernières années dans la littérature ce qui leur donne un spectre d'activité antibiotique intéressant. Une diversité de méthodes de synthèse de ces composés a été développée [12].

La synthèse des acides aminophosphoniques est une variation de la réaction de Mannich[13], développée par Moedritzer et Irani[14], dans laquelle une amine réagit en présence de formaldéhyde avec l'acide phosphoreux. La réaction nécessite un milieu fortement acide [15] et un chauffage à reflux.

La réaction de type Mannich qui est présentée ci-dessous est une des meilleures méthodes et présente de nombreux avantages :

- Elle permet d'accéder à différents types de fonctions (acides phosphoniques, phosphiniques, phosphines) suivant le type de précurseurs utilisés,
- Cette réaction utilise comme substrat une amine primaire ou secondaire. La fonction azotée peut intervenir au niveau de la complexation [16].

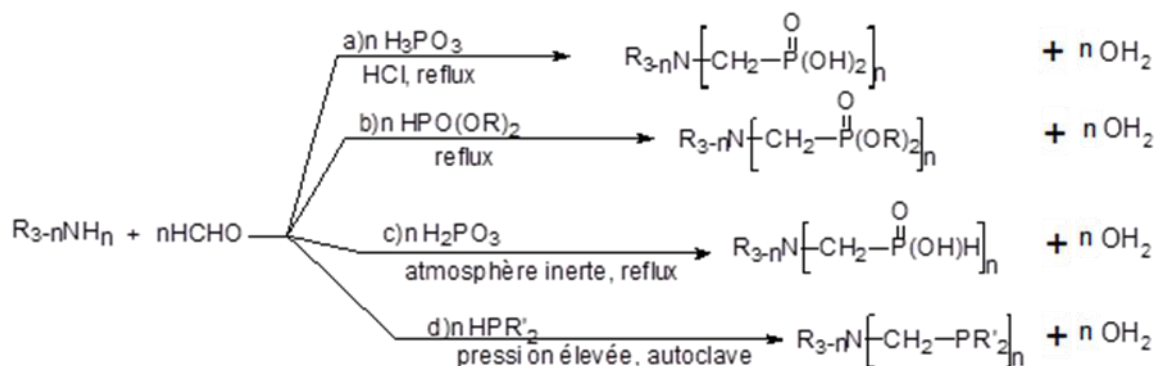


Figure 3 : Réactions de Mannich

Les acides aminoalkylphosphoniques occupent une place de choix entre tous les acides fonctionnalisés. Le premier à être synthétisé est l'acide aminométhylphosphonique décrit en 1940 [17]. Ce n'est qu'au début des années 1970 que Kosolapoff et Maier ont synthétisés quelques composés de ce genre et que leurs importances biologiques ont été reconnues [18].

Le domaine médical est l'un des champs d'application de ces acides vu leurs propriétés particulières [19,20]. Les acides aminophosphoniques et leurs analogues peptidiques sont bien

connus comme forts inhibiteurs de métalloenzymes et donc c'est l'un des intérêts d'un point de vue thérapeutique [21].

Ils s'apparentent aux récepteurs de biomolécules, en particulier les acides aminés. Les acides diphosphoniques ont été investigués pour leurs activités d'inhibition pour une variété de rétrovirus [22] tel que VIH, MSV.

Leurs applications comme agents industriels utiles tels que les inhibiteurs de la corrosion, et ligands pour la construction des agents de contraste résultent de leurs propriétés chélatantes[23].

Par conséquent, beaucoup d'études sur la chélation des cations métallique sont été menées pour déterminer des propriétés des acides aminophosphoniques et leurs dérivés [24,25].

Des composés incluant l'azote sont des agents antiparasites potentiels [26]. De plus des composés tels que: IDPH, MIDPH et NTPH (Figure 4) sont doués de propriétés complexantes des cations métalliques [27].

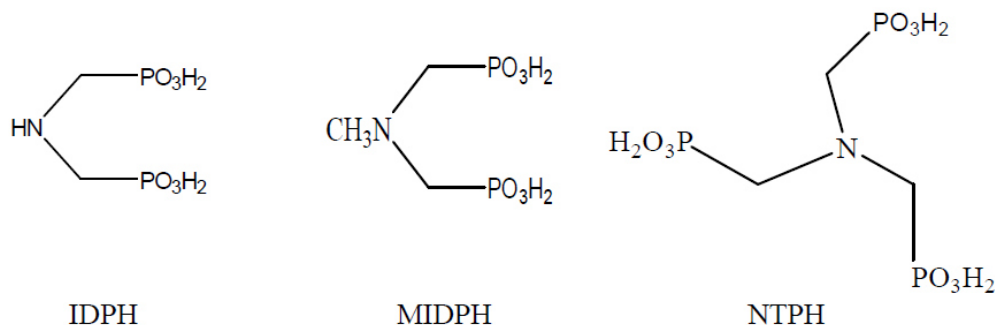


Figure 4 : Formules des composés IDPH, MIDPH et NTPH

III.5 CLASSIFICATION DES EXTRACTANTS ORGANOPHOSPHORES

Ces extractants sont caractérisés par leur centre actif, lequel est formé d'un atome dephosphore lié par une double liaison à un atome d'oxygène auquel est incorporée une partie organique ramifiée par des groupements alkyles [28].

Une classe très importante de la famille des composés organophosphorés porte le nom d'extractants organophosphorés utilisés dans de multiples applications industrielles comme le traitement des effluents aqueux contenant des métaux lourds, l'extraction des métaux rares à partir de leurs minerais et l'enrichissement de l'uranium. Ils sont classés en familles, comme indiqué dans le tableau 2 [29].

Tableau 2 : Classification des extractants organophosphorés [30]

Classe	Nom chimique	Abréviation	Utilisation
A) Extractantssolvatants			
1-Ester phosphorique	Tributylphosphate	TBP	U, Hf, Zn, Fe,
2-Ester phosphonique	Di-butyl butyl phosphonates	DBBP	Terres rares, Thallium
B) Extractants acides			
1-Acides phosphoriques	*acide di-(2-ethylhexyl) phosphorique	D ₂ EHPA	Uranium avec H ₃ PO ₄
	*Acide di-p-octylphényl phosphorique	O.P.P.A	Uranium avec H ₃ PO ₄
	*Acide mono-2-ethyl hexyl phosphorique	M ₂ EHPA	Co/Ni, Zn, Be, Cu, In, Ge, Terres rares, V
2-Acides phosphoniques	*Acide 2-ethyl hexyl phosphonique	PC-88A	Co/Ni, Terres rares, Zn, Ag, Ge, Mo, Nb, Ti
	-mono-2-ethyl hexyl ester phosphonique	SME418(RD577)	
	* - -Acides o- et p-pyridylethylphosphonique	2-pyeta et 4-pyeta	
	*Acides alkylhydroxydiphosphoniques	DAHDPA	
	*Acide diaminoalkyltétraméthyltétraposphonique	DAATMTPA	
3-Acides phosphiniques	* Acides alkylènediphosphoniques	ADPA	Mn, Cu, Zn La, Ce
	* Acides aminoalkyltétraméthylènetetraphosphoniques	AATMTPA	Co/Ni, Terres rares
	*Acide di-2,4,4-triméthylpentylphosphinique	Cyanex	
	*Acide di-ethylhexylphosphinique	P-229	

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Wittig R., Acad. Press, March 3eme édition **1979**, 845-854
- [2] Boulnoire. Imane .Etude de l'effet de la longueur de la chaîne alkyle des acide aminoalkyldiphosphonique sur l'extraction liquide-liquide du lanthane (III) en milieu chlorure par spectrophotométrie UV/V avec l'arsenazo(III) (**2008**).
- [3] Hurst P., Hay A., Dudley N., Pesticide Handbook. Ed. **1991**.
- [4] Engel R., CRC Press, Fla., **1987**.
- [5] Catherine. R.R, Produits de protection des plantes : Innovation et sécurité pour une agriculture durable Broché. Bernard Philogène, **2014**, p. 48, 50.
- [6] J. D. Morrison, R. E. Burnett, A. M. Aguiar, C. J. Morrow, C. Philipps, J. Am. Chem. Soc., 93, (**1971**), 1301-1303.
- [7] J. Balzarini, Z. Hao, P. Herdewijin, D. G. Johns, E. De Clerq, Intracellular metabolism and mechanism, Proc. Nat. Acad. Sci. USA., 88, (**1991**), 1499.
- [8] L. Rodehuser, P.R. Rubini, K. Bokolo, N. Laakel, J. Delpuech, Solvent Extr Ion Exc, 10, (**1992**), 559-577.
- [9] Giroux .M, Synthèse De Pyrrolidines Chirales Non-Racémiques. Mémoire présenté à la Faculté des études supérieures de l'Université Laval dans le cadre du programme de maîtrise en chimie pour l'obtention du grade maître en sciences (M. Se.), **2007**, p. 14,15.
- [10] Kim, Sung-Kon. "Polybenzimidazole and Phosphonic Acid Groups-functionalized Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane Composite Electrolyte for High Temperature Proton Exchange Membrane." Journal of Nanomaterials **2016** (2016): 7.
- [11] Zhao. T, Kreuer. K. D et Van Nguyen. T, Advances in fuel cells .Elsevier, **2007**, 1, p.124,127.
- [12] Oussaid. A et Garrigues. B, Synthèse d'esters α -aminophosphonates catalysée par le triflate de bismuth(III) et étude mécanistique (Synthesis of esters α -aminophosphonates catalysed by the triflate of bismuth(III) and mechanistic study) J. Mater. Environ. Sci, **2014**, 5 (4), 1308-1319.
- [13] Mannich Reaction ; March 3^{ème} édition. ; 802.
- [14] Moedritzer K., Irani R., J. Org. Chem. 31, **1966**, 1603-1607.
- [15] Cummins T. F., Shelton J. R., J. Org. Chem. 25, **1960**, 419-423.

- [16] Sahnoune. Nadia et Neffad. Zahia, extraction liquide-liquide de Ce (IV) par l'acide diaminophosphonique suivi par spectrophotométrie UV/V Utilisant l'Arsenazo III. (2010).
- [17] Rodehuser L., Rubini P.R., Bokolo K., Laakel N., Delpuech J., Solvent Extr Ion Exc, 10 (4), **1992**, 559-577.
- [18] Patrick J. Murphy., Organophosphorus Reagents: A Practical Approach In Chemistry., Oxford University Press. Wales, **2004**.
- [19] Kiss T., in: G. Berthon (Ed.), Handbook of Metal-Ligand Interactions in Biological Fluids, Marcel Dekker, New York, **1995**, 717.
- [20] Lisic E.C., Philips M., Eusor D., Nash K.L., Beets A., Knapp F.F., J. Nucl. Med. Biol., 28, **2001**, 419-424.
- [21] Gałewska J., SzyrwiłŁ., Mlynarz P., Sliwinska S., Kafarski P., Kozłowski H., Polyhedron., 26, **2007**, 4287–4293.
- [22] Dana H., Antonín H., Milena M., Graciela A., Robert S., Erik D., Jan B., Bioorgan. Med. Chem., 12, **2004**, 3197–3202.
- [23] Kolio D.T., Chemistry and Application of H-Phosphonates, 1st edition., Elsevier Science, Amsterdam, **2006**.
- [24] Barbara K., Anna K., Krzysztof K., Julia J., Paweł K., Polyhedron, 17, (25-26), **1998**, 4403-4413.
- [25] Azzouz A., Didi M.A., Editions Gamma (Iasy-Roumanie), **1998**, 973-979.
- [26] Martin M.B., Sanders J.M., Kendrick H., de Luca-Fradley K., Lewis J.C., Grimley J.S., Van Brussel E.M., Olsen J.R., Meints G.A., Burzynska A., Kafarski P., Croft S.L., Oldfield E., J. Med. Chem. (45), **2002**, 2904-2914.
- [27] Popov A., Inorganica. Chimica. Acta., 353, **2003**, 1-7.
- [28] Didi M.A., Kaid M., Villemin D., Solvent Extr Ion Exc, 26, **2008**, 113-127
- [29] Rodehuser L., Rubini P.R., Bokolo K., Laakel N., Delpuech J., Solvent Extr Ion Exc, 10
- [30] Zhao. T, Kreuer. K. D et Van Nguyen. T, Advances in fuel cells .Elsevier, **2007**, 1, P.124,127.

CHAPITRE VI

Aperçus Sur L'extraction Au Point Trouble

IV.1 INTRODUCTION

L'extraction au point de trouble est une technique d'extraction prometteuse qui est basée sur l'usage de surfactants, comme une alternative à l'extraction liquide-liquide classique. Quand on chauffe une solution surfactant au dessus de la température du point de trouble, la solution est séparée facilement en deux phases : une phase riche en surfactant de petit volume et une phase aqueuse [1].

IV.2 HISTOIRE :

A notre connaissance Watanabe et Tanaka (1978) [2] ont été parmi les premiers chercheurs à étudier en détail la concentration des chélates métalliques en utilisant l'extraction par point de trouble. Postérieurement, Bordier (1981) [3] a étendu la technique en vue de l'extraction des protéines hydrophobes et hydrophiles à l'aide d'un octylphénol polyéthoxylé. Par la suite, des nombreux auteurs [4] ont mis en évidence l'efficacité de l'extraction par point de trouble dans l'élimination des polluants organiques.

D'autres auteurs [5] ont montré également que les systèmes micellaires non ioniques permettent de doser des traces des nombreux métaux présentes dans des solutions aqueuses. Il faut préciser que cette procédure, utilisée à des fins analytiques, exige l'emploi d'agents ayant des fortes capacités complexantes . Si la solubilisation des solutés variés dans des micelles, pures ou mixtes, a donné lieu à un grand nombre des travaux [6],il semble que la solubilisation sélective des plusieurs solutés homologues n'ait pas encore été étudiée de façon systématique[7]. Il reste donc beaucoup à faire en ce qui concerne la sélectivité de l'extraction par coacervat.

IV.3 DEFINITION D'UN SURFACTANT

Les tensioactifs, également appelés agents de surface ou surfactant, sont des molécules amphiphiles, d'origine naturelle ou synthétique, dont la structure chimique est constituée de deux parties de polarités différentes : une tête polaire à caractère hydrophile (polaire ou chargée) liée à une chaîne hydrocarbonée à caractère hydrophobe, comme la figure 5



Figure 5 : Représentation schématique d'un Surfactant

L'antagonisme au sein d'une même molécule entre les effets hydrophobe et hydrophile est à l'origine des contraintes locales qui provoquent l'adsorption des molécules de surfactant sur diverses surfaces ou à diverses interfaces (air-eau, huile-eau). Ceci suggère que leur partie polaires retrouve dans l'eau et que leur partie hydrophobe se trouve dans un solvant organique ou à la surface et, par le fait même, ces molécules altèrent les propriétés de surfaces ou d'interfaces [1].

IV.4 CLASSIFICATION DES SURFACTANTS

Les agents surfactants sont historiquement répartis selon la charge qu'ils libèrent en solution aqueuse. Il en existe ainsi quatre grandes classes : cationiques, anioniques, amphotères et non ioniques [8].

IV.4.1 Surfactant anionique

Les surfactants anioniques s'ionisent en solution aqueuse pour fournir un anion organique surfactant et un cation généralement de faible masse moléculaire, souvent un métal alcalin, un ammonium quaternaire ou un éthanol amine. Cette classe de surfactants est la plus importante industriellement : elle représente environ 55 % de la production mondiale.

Cependant, les représentants les plus anciennement connus et utilisés appartiennent aux sels d'acides gras, plus couramment appelés savons. Leur partie hydrophile est un groupement carboxylique (sous forme de sel de sodium ou de potassium) tandis que leur partie lipophile est une chaîne alkyle linéaire, saturée ou non, comportant entre 7 et 21 atomes de carbone.

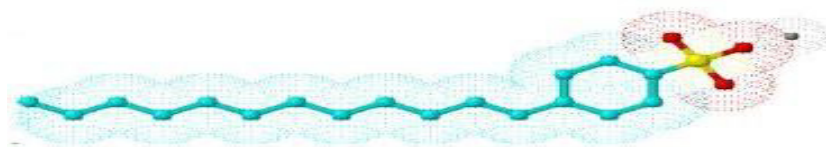


Figure 6 : Exemple de tensioactif anionique (dodécylsulfonate de sodium ($C_{12}H_{25}C_6H_4SO_3^-, Na^+$))

IV.4.2 Surfactant cationique

Ces surfactants possèdent un ou plusieurs groupements qui s'ionisent en solution aqueuse en donnant naissance à un cation organique tensioactif et à un anion de faible masse mol soit à celle des hétérocycles azotés. La propriété qui les distingue des autres tensioactifs et qui assure leur développement, est leur caractère bactéricide. De plus, ils ont la propriété physico- chimique de s'adsorber très facilement sur les surfaces chargées négativement, normalement hydrophiles, pour les rendre lipophiles. Cette propriété remarquable est mise à profit dans tous les cas où l'on désire inverser la mouillabilité d'une surface.

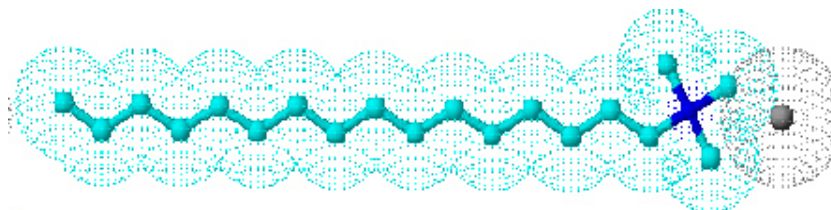


Figure 7 : Exemple de tensioactive cationique amine secondaire RNH_2 en milieu acide (HCl)

IV.4.3 Surfactant zweterionique (Amphotères)

Les surfactants dits amphotères possèdent deux groupes fonctionnels, l'un anionique et l'autre cationique, comme par exemple les alkyl aminoacides et les bétaines.

Selon les conditions du milieu, ils peuvent s'ioniser en solution aqueuse en conférant au surfactant un caractère anionique aux pH alcalins et un caractère cationique aux pH acides. Au voisinage du point isoélectrique leurs solutions aqueuses ne sont pas conductrices car ils possèdent les deux charges à la fois.

De plus, dans ces conditions, ils présentent la particularité d'avoir une solubilité et des propriétés surfactives minimales.

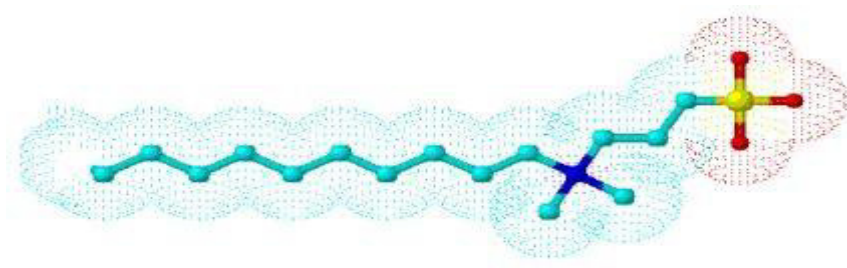


Figure 8 : Exemple de tensioactif amphotère (*N*-dodécyl *N,N*-diméthylammonio propane-sulfonate ($C_{12}H_{31}N^+, C_3H_6O_2SO_3^-$))

IV.4.4 Surfactant non ionique

Durant les trois dernières décennies, les surfactants non ioniques ont pris chaque jour plus d'importance, jusqu'à représenter aujourd'hui plus de 35% de la production mondiale.

Ces surfactants sont constitués de substances qui ne s'ionisent pas en solution aqueuse : leur charge est donc a priori nulle. Cependant, ils ont la particularité de posséder de longues chaînes polaires capables de former des liaisons hydrogène avec des molécules d'eau.

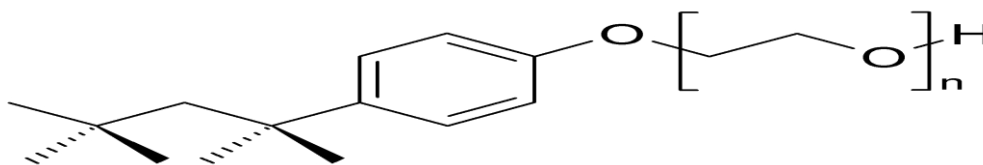


Figure 9 : Exemple de tensioactif non ionique $C_8H_{17}C_6H_4(OC_2H_4)_{9-10}OH$

IV.4.4.1 Point de trouble des surfactants non-ioniques

En chauffant progressivement une solution de surfactant non-ionique, on peut observer une transition du comportement de phase à une température appelée point de trouble (Cloud point).

L'expérience est très simple; il suffit d'augmenter lentement (1 ou 2 °C/min.), la température d'un tube à essai contenant une solution (par exemple à 1 %) de surfactant, et d'observer la transparence de la solution. A une certaine température, appelée point de trouble, apparaît une opalescence. Si on continue de chauffer au-dessus du point de trouble, on voit des gouttelettes qui sédimentent, et il se produit, finalement, une séparation de phase. Le point de trouble correspond à la température à laquelle commence une transition de phase, dans laquelle une phase contenant du surfactant hydraté se sépare

de la solution aqueuse. Le point de trouble est pratiquement indépendant de la concentration du surfactant.

On explique ce phénomène de la manière suivante: au fur et à mesure que la température augmente, les chaînes poly-oxyde d'éthylène se désolvatent, ce qui produit une réduction de l'hydrophilicité du surfactant. La CMC du surfactant diminue et le nombre d'agrégation croît; les micelles augmentent de taille et en arrivant à une certaine valeur (quelques centaines d'Ångströms) commencent à interagir avec la lumière, produisant une turbidité. Si on continue d'augmenter la température, les micelles arrivent à une taille suffisante (micromètre) pour que la gravité puisse les sédimenter, provoquant ainsi une séparation de phase.

Les électrolytes diminuent les interactions hydrophile/eau et ont tendance à abaisser la CMC, donc à diminuer la température à laquelle se produit la séparation de phase [9].

IV.5 INTERET DE LA METHODE DE POINT TROUBLE

L'utilisation de systèmes micellaires comme une alternative de séparation présente les avantages suivants [10] :

- Les tensioactifs non ioniques sont moins dangereux que les solvants organiques employés généralement dans l'extraction liquide-liquide. Ils ne sont ni volatils, ni inflammables. Ils sont biodégradables, ce qui permet de classer la EPT parmi les procédés de chimie verte.

- Les surfactifs utilisés sont bon marché. Leurs prix sur le marché sont accessibles.

- Ils possèdent une ample capacité de concentrer une grande variété d'analytes de natures diverses et à de faibles concentrations même à l'échelle de traces.

- La technique au point trouble nécessite une quantité minimale de tensioactif (en général quelques milligrammes).

- Le caractère hydrophobe du tensioactif (TA) influe sur le rendement de la séparation. Il doit être plus ou moins grand par rapport à celui de la substance à analyser.

- La basse température du point de trouble pour certains tensioactifs permet la séparation ou la pré-concentration des molécules thermosensibles d'intérêt biologique ou environnemental.

- La mise au point expérimentale du procédé de séparation et / ou de pré-concentration est très simple à réaliser et il a été décrit par différents chercheurs.

IV.7 PRINCIPE D'EXTRACTION AU POINT DE TROUBLE

Le phénomène du point de trouble est notamment à la base de l'extraction à deux phases aqueuses (ou extraction par coacervat). Les phénomènes de solubilisation et de point de trouble rendent donc possible l'extraction par coacervat, utilisable par exemple dans des opérations de dépollution d'effluents industriels ou de concentration de produits de la chimie fine en vue de leur valorisation. Un tiers corps dissous dans l'eau, tel qu'un composé organique ou une macromolécule biologique, se partagera nettement en faveur du coacervat grâce au phénomène de solubilisation micellaire (Mackay,1987)

Il s'établit un équilibre dont les caractéristiques dépendent de la nature et de la quantité de tensioactif et de solubilisant ainsi que de la température [8].

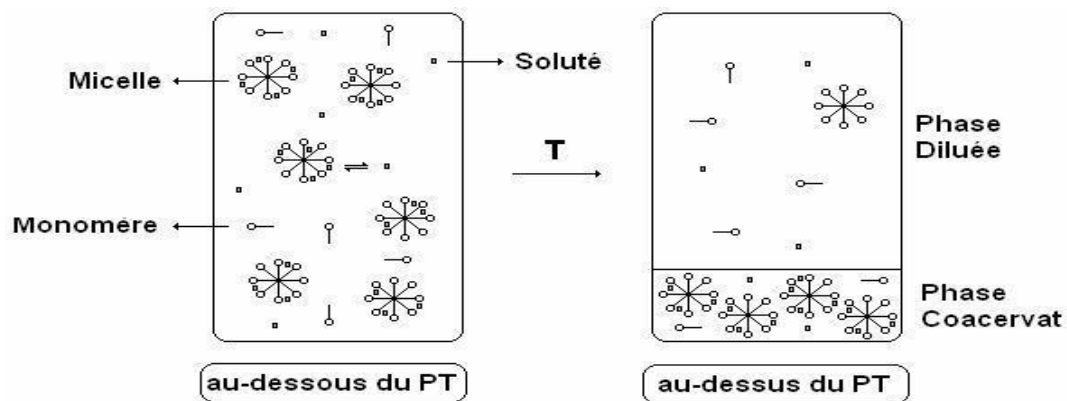


Figure 10 : Schéma du principe d'extraction par point de trouble.

IV.8 Micelles et Concentration Micellaire Critique(CMC)

On utilise les guillemets pour les termes "saturation" et "solubilisation" car ils sont employés dans un sens non conventionnel. Il serait plus correct de dire qu'à partir d'une certaine concentration, les interactions hydrophobes entre molécules de surfactants deviennent suffisamment importantes par rapport aux interactions hydrophiles surfactant/eau pour que se forme spontanément une association.

En milieu aqueux, les micelles peuvent regrouper plusieurs dizaines voire centaines de molécules; la dimension et la géométrie de ces conglomerats dépendent essentiellement de la structure du surfactant et de l'environnement physico-chimique [9].

IV.8 APPLICATIONS

L'extraction au point de trouble est très employée dans divers domaines, tel que l'extraction des métaux lourds [11-17], l'extraction des protéines[18], la dépollution des sols contaminés[19], le traitement des eaux [20-24] et des hydrocarbures[25] et l'élimination des toxines [26].

REFERENCES BIBLIOGRAPHIES :

- [1] İlknur Durukan^{*}, Çiğdem Arpa Şahin, Nuray Şatiroğlu, Sema Bektaş, Determination of iron and copper in food samples by flow injection cloud point extraction flame atomic absorption spectrometry, *Microchemical Journal* 99 (2011) 159–163, pp159.
- [2] Watanabe, Hiroto, and Hiroaki Tanaka. "A non-ionic surfactant as a new solvent for liquid—liquid extraction of zinc (II) with 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol." *Talanta* 25.10 (1978): 585-589.
- [3] Bordier. C. Phase Separation of Integral Membrane Proteins in Triton X-114 Solutions. *J. Biol. Chem.*, **1981**, 256, 1604-1607.
- [4] (Gullickson et al. **1989** ; Frankewich et Hinze, **1994** ; Komaromy-Hiller et Wandruska, **1995** ; Akita et Takeuchi, **1996** ; Kimchuwanit et al. **2000** ; Lins De Barros Neto et al. **2001** ; Bai et al. **2001** ; Carabias-Martinez et al. **2003** ; Haddou et al. **2003**). Mis en évidence l'efficacité de l'extraction par point de trouble dans l'élimination des polluants organiques.
- [5] Chen et Teo, **2001** ; Wuilloud et al. **2002** ; Manzoori et Tabrizi, **2002** ; Nascentes et Arruda, **2003** ; Paleologos et al. **2003** ; Garrido et al. **2004**). les systèmes micellaires non ioniques permettent de doser des traces des nombreux métaux présentes dans des solutions aqueuses.
- [6] Abe, M., et al. "Solubilization of oleyl alcohol by pure and mixtures of surfactants." *Colloid and Polymer Science* 267.4 (1989): 365-370.
- [7] Gullickson, NANCY D., JOHN F. Scamehorn, and J. H. Harwell. "Liquid-coacervate extraction." *Surfactant Based Separation Processes* (1989): 139-152.
- [8] Nogueira Duarte, Lindemberg de Jesus. Extraction à deux phases aqueuses à l'aide d'alcools polyéthoxylés en vue de l'élimination de polluants organiques et d'ions métalliques. Diss. Institut National Polytechnique de Toulouse, **2005**.
- [9] Jean-Louis Salager CHAIER FIRP N° F201-A SURFACTIFS en Solution Aqueuse Version # 2 (1993) Page 3.
- [10] Paleologos.E. K, Giokas.D. L, Karayannis.M. I. , Micelle-mediate dseparation and cloud point extraction, *Trends in Analytical Chemistry*(2005), 24:5, 426-436.
- [11] Gil, Raúl A., et al. "Flow injection system for the on-line pre-concentration of Pb by cloud point extraction coupled to USN–ICP OES." *Microchemical Journal* 95.2 (2010): 306-310.

- [12] Manzoori, Jamshid L., and Ahad Bavili-Tabrizi. "The application of cloud point preconcentration for the determination of Cu in real samples by flame atomic absorption spectrometry." *Microchemical Journal* 72.1 (2002): 1-7.
- [13] George L. Donati^a, Clésia C Acid extraction and cloud point pre-concentration as sample preparation strategies for cobalt determination in biological materials by thermospray flame furnace atomic absorption spectrometry *Microchemical Journal* 82 (2006) 189 –195.
- [14] Safavi, A. F. S. A. N. E. H., et al. "Cloud point extraction, preconcentration and simultaneous spectrophotometric determination of nickel and cobalt in water samples." *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 60.12 (2004): 2897-2901.
- [15] Rezende, Hélen C., Clésia C. Nascentes, and Nívia MM Coelho. "Cloud point extraction for determination of cadmium in soft drinks by thermospray flame furnace atomic absorption spectrometry." *Microchemical Journal* 97.2 (2011): 118-121.
- [16] İlknur Durukan^{*}, Çiğdem Arpa Şahin, Nuray Şatiroğlu, Sema Bektaş .Determination of iron and copper in food samples by flow injection cloud point extraction flame atomic absorption spectrometry *Microchemical Journal* 99 (2011)159–163.
- [17]Valfredo Azevedo Lemos ,Graciete Teixeira David Cloud point extraction system for flame atomic absorption spectrometric determination of trace manganese in food samples *Microchemical Journal* 94 (2010)42–47.
- [18] Saitoh, Tohru, and Willie L. Hinze. "Use of surfactant-mediated phase separation (cloud point extraction) with affinity ligands for the extraction of hydrophilic proteins." *Talanta* 42.1 (1995): 119-127.
- [19] Komáromy-Hiller, Gábor, and Ray Von Wandruszka. "Decontamination of oil-polluted soil by cloud point extraction." *Talanta* 42.1 (1995): 83-88.
- [20]Halil İbrahim Ulusoy , Ramazan Gürkan, Ümmügülsüm Aksoy, Mehmet Akçay Development of a cloud point extraction and preconcentration method for determination of trace aluminum in mineral waters by FAAS *Microchemical Journal* 99 (2011)76–81.
- [21]NahidPourreza , Mohammad Reza Fat'hi, Ali Hatami Indirect cloud point extraction and spectrophotometric determination of nitrite in water and meat products *Microchemical Journal* 104 (2012)22–25.

- [22] Santalad, Apichai, et al. "Acid-induced cloud-point extraction coupled to spectrophotometry for the determination of carbaryl residues in waters and vegetables." *Microchemical journal* 90.1 (2008): 50-55.
- [23] Sanz, C. Padrón, Z. Sosa Ferrera, and JJ Santana Rodriguez. "Extraction and preconcentration of polychlorinated dibenzo-p-dioxins using the cloud-point methodology: Application to their determination in water samples by high-performance liquid chromatography." *Analytica Chimica Acta* 470.2 (2002): 205-214.
- [24] Chen, Jianrong, and Khay Chuan Teo. "Determination of cobalt and nickel in water samples by flame atomic absorption spectrometry after cloud point extraction." *Analytica Chimica Acta* 434.2 (2001): 325-330.
- [25] Li, Jing-Liang, and Bing-Hung Chen. "Equilibrium partition of polycyclic aromatic hydrocarbons in a cloud-point extraction process." *Journal of colloid and interface science* 263.2 (2003): 625-632.
- [26] Yu, HongXia, et al. "Cloud-point extraction of nodularin-R from natural waters." *Analytica chimica acta* 509.1 (2004): 63-70.

PARTIE PRATIQUE

Résultats Et Discussions

Cette partie est subdivisée en deux sous parties ; dont la première est consacrée aux réactifs et appareils utilisés, alors que la seconde est dédiée à l'exploitation des résultats de l'extraction par deux techniques.

I. REACTIFS ET APPAREILS UTILISES

I.1 Réactifs utilisés

Les réactifs utilisés sont regroupés dans le Tableau 3.

Tableau 3 : Récapitulatif des réactifs utilisés

Réactif	Formule brute	La pureté	Fournisseur
Nitrate de Gadolinium	$\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	P = 99,90%	Alfa Aesar
l'acide diaminooctyltétraméthylène-tétra- phosphonique(ADAOTMTP)	$\text{C}_{12}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_{12}\text{P}_4$	P = 93%	- synthétisé
Éthoxylate d'octylphénol Triton X-114	$\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{7-8}$	-	
1,8dihydroxynaphalène-3, 6disulfonique acide-2,7-bis [azo-2phénylarsonique acide] (L'arsénazoIII)	$\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{As}_2\text{N}_4\text{O}_{14}\text{S}_2$	-	Alfa Aesar
Chloroforme	CHCl_3	P >99%	Riedel De Haen
Acide nitrique	HNO_3	p = 65%	Panreac
Acétate de sodium	CH_3COONa	P = 98%	Riedel De Haen
Nitrate de potassium	KNO_3	P = 99%	Riedel De Haen
Thiocyanate de potassium	KSCN		
Chlorure de potassium	KCl	P = 99%	Riedel De Haen
Acideacétique	CH_3COOH	p = 80%	Panreac
Solution Tampon	pH = 3- 3.5		

I.2 Appareils et instruments utilisés

- Les pesées sont effectuées à l'aide d'une balance analytique électronique de type DENVER INSTRUMENT. Germany (TP-214).
- Les pH ont été suivies à l'aide d'un pH-mètre à électrode de verre combinée, de type Consort C831.
- Les expériences sont réalisées à l'aide d'un dispositif d'agitation chauffant.
- Le dosage des cations métalliques en solution aqueuse avant et après l'extraction est effectué par un spectrophotomètre d'absorption UV-Visible de type «2401PC Shimadzu» piloté par un ordinateur.

I.3. L'acide diaminooctyltétraméthylènetétra-phosphonique (ADAOTMTP)

L'extractant à savoir l'acide diaminooctyltétraméthylènetétra-phosphonique (ADAOTMTP) a été synthétisé selon le mode opératoire décrit par *Villemin, D, Kaid. M et al [1,2]*.

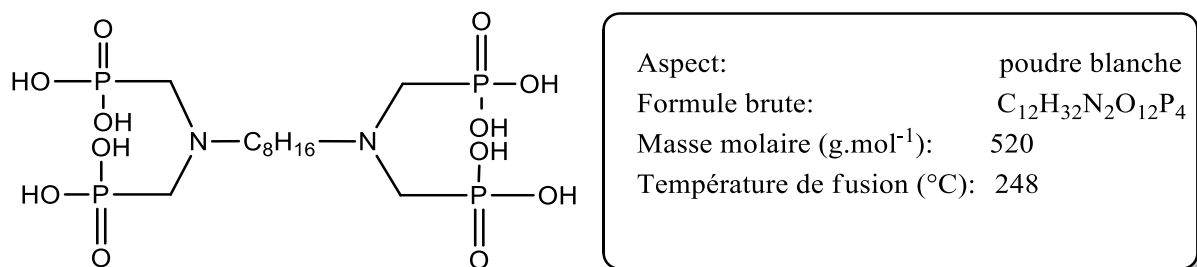


Figure 11 : Présentation de L'acide diaminooctyltétraméthylènetétra-phosphonique

I.4 Description du Triton X-114

Triton X-114 (TX114) 1,1,3,3-tétraméthylbutyl)phényl-polyéthylène glycol est un détergent non ionique de masse molaire $M = 537 g/mol$, possédant des propriétés tensioactives, ce qui rend la molécule capable de former des **micelles** dans la solution à analyser..

Triton X-114 est utilisé dans les applications biochimiques pour solubiliser et séparer les protéines en raison de son point de trouble bas ($23^{\circ}C$). À des températures supérieures au point de trouble, les solutions de détergent se séparent en phases aqueuse et enrichie en détergent.

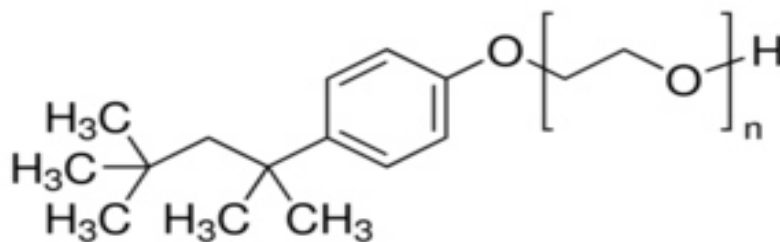


Figure 12 : structure de surfactant Triton X-114

I.5 Préparation des solutions et procédure d'extraction

a. Préparation des solutions

- * Préparation d'une solution aqueuse du Gd (NO₃)₃.6H₂O (10⁻⁵ – 5.10⁻³ M).
- * Préparation d'une solution tampon pH = 3-4
- * Préparation de l'extractant : une solution mère de concentration (1.5×10⁻³ M).

b. Procédure d'extraction

Un volume bien déterminé de la solution aqueuse est mis en contact avec un volume de la solution organique (l'extractant + chloroform), pendant un temps d'agitation suffisant au transfert du soluté d'une phase à l'autre jusqu'à atteindre l'équilibre.

À la fin de la réaction, les deux phases liquides sont séparées par décantation. Les solutions obtenues sont analysés par spectrophotométrie UV- Visible en utilisant l'Arsenazo III comme agent complexant.

Le procédé d'extraction est schématisé dans la figure suivante :

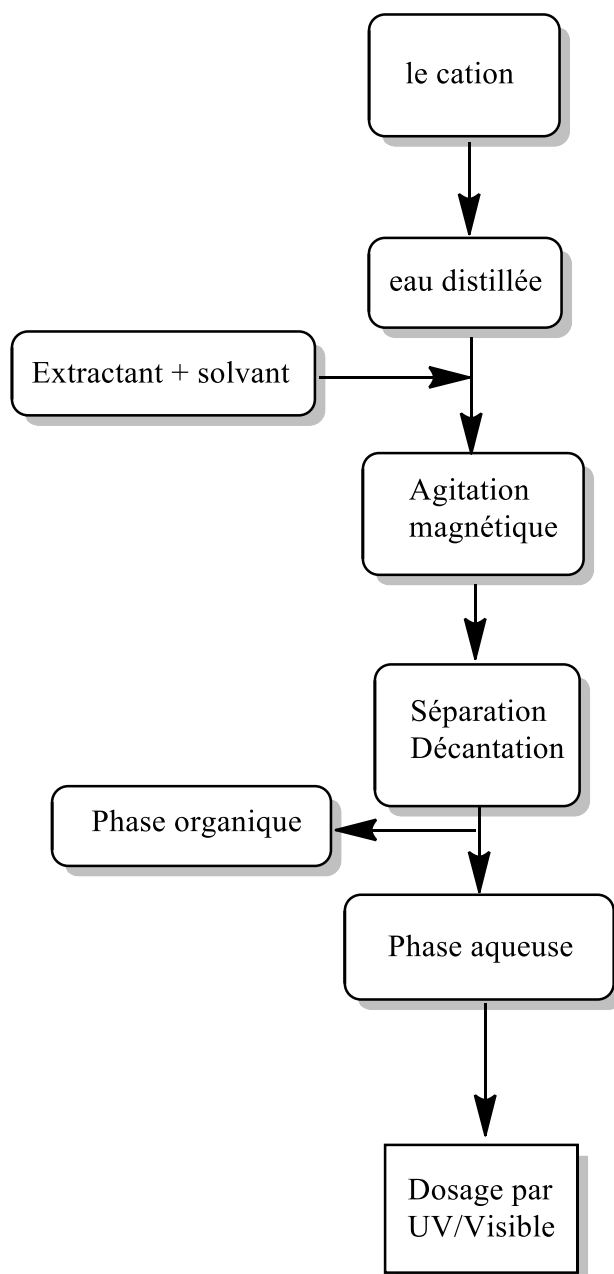


Figure 13 : *Procédé d'extraction Liquide – Liquide*

II. EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE DU GADOLINIUM(III) PAR L'ACIDE DIAMINOOCXYL-PHOSPHONIQUE (ADAOTMTP)

II. Extraction Liquide-Liquide du Gadolinium(III)

Pour optimiser l'extraction, l'influence de certains paramètres sera étudié, à savoir le rapport volumique, le temps d'agitation, le rapport molaire, l'effet de la force ionique, l'effet de la température et enfin le deuxième cycle.

II.1 Effet de rapport volumique

Une étude de l'influence du rapport volumique V_{aq}/V_{org} des deux phases sur le rendement d'extraction a été effectuée pour établir le rapport optimal d'extraction dans le domaine 1 à 5 avec des concentrations 10^{-4} et 10^{-3} M des cations et d'extractant respectivement.

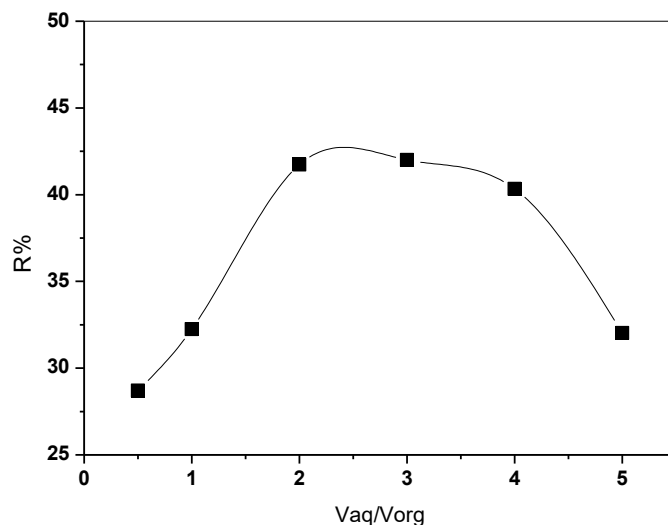


Figure 14 : Effet des rapports volumiques sur l'extraction de Gadolinium.
 $[Gd^{3+}] = 10^{-4} M$, $[ADAOTMTP] = 10^{-3} M$, $T = 25^{\circ}C$,

Le résultat obtenu montre qu'un rapport volumique égal à 3 correspond au meilleur rendement d'extraction (42 %). Ce dernier est retenu pour toutes les expériences d'extraction qui suivront.

II.2 Effet du temps d'agitation

Une étude cinétique a été réalisée pour déterminer le temps optimal d'agitation. Pour cela, des extractions ont été effectuées à différents temps à savoir 0, 5, 10, 15, 20, 30, 35 et 40 min avec un rapport volumique égal à 3. Les concentrations de la phase aqueuse Gd(III) et de la phase

organique (ADAOTMTP) sont prises égales à 10^{-4} M et 10^{-3} M respectivement. Les résultats obtenus sont illustrés dans la figure (15)

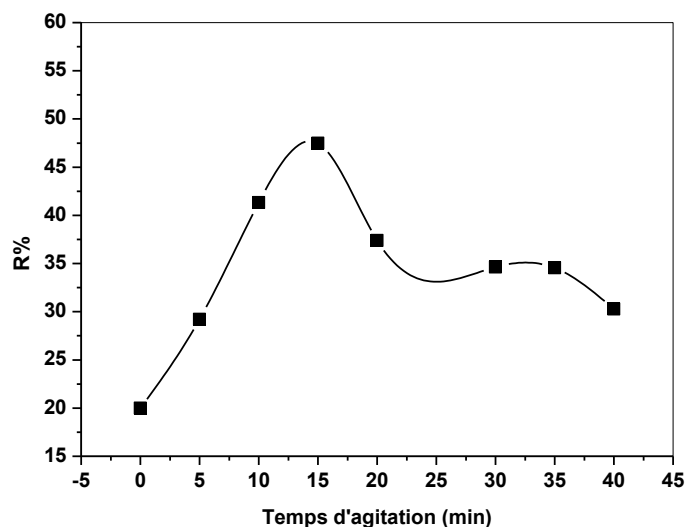


Figure 15 : Effet d'agitation sur l'extraction du Gadolinium. $[ADAOTMTP] = 10^{-3}M$, $[Gd^{3+}] = 10^{-4}M$, $V_{aq} / V_{org} = 3$, $T = 25^{\circ}C$.

La figure 15 montre clairement qu'une durée d'agitation minimale de 15 minutes est suffisante pour atteindre un rendement maximal de 48 %.

C'est le temps d'extraction qui va être utilisé comme temps d'agitation pour les différentes extractions qui suivront.

II.3 Rapport molaire

Afin d'étudier l'influence de la concentration de l'extractant sur le rendement d'extraction un autre paramètre d'extraction a été étudié. Pour plus de commodité, nous avons travaillé avec le rapport molaire des concentrations initiales du métal et d'extractant défini par la relation:

$$Q = \frac{n_{\text{extractant}}}{n_{\text{metal}}} \quad (21)$$

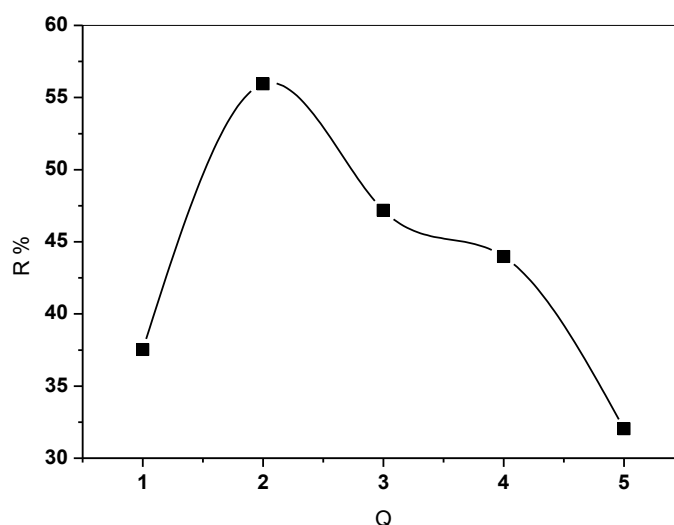


Figure 16: Effet des rapports molaires sur l'extraction de Gadolinium par ADAOTMTP
 $[Gd^{+3}] = 10^{-4} M$, $V_{aq} / V_{org} = 3$, $t = 15 \text{ min}$, $T = 25^{\circ}C$,

Les résultats de la figure 16, montrent qu'un rapport molaire égal à 2 permet d'obtenir un rendement maximal de 56 %. Cependant, au-delà de cette valeur ($Q = 2$) correspondant à la concentration en extractant égale à $6 \cdot 10^{-4} M$, l'élévation du rapport molaire, entraîne une diminution au rendement d'extraction s'explique par le fait que la concentration de la phase organique plus élevé par rapport à la concentration de la phase aqueuse.

II.3.1 Calcul des coefficients stœchiométriques

Pour déterminer le nombre de protons échangés et le nombre de molécules d'extractant (ADAOTMTP) participant à l'extraction de Gadolinium, nous avons tracé les variations de logarithme du coefficient de distribution en fonction du pH et en fonction de la concentration de l'extractant par l'utilisation de la méthode, dite « de pente ». La courbe obtenue pour chaque cas se présente sous formes des droites (figure 17).

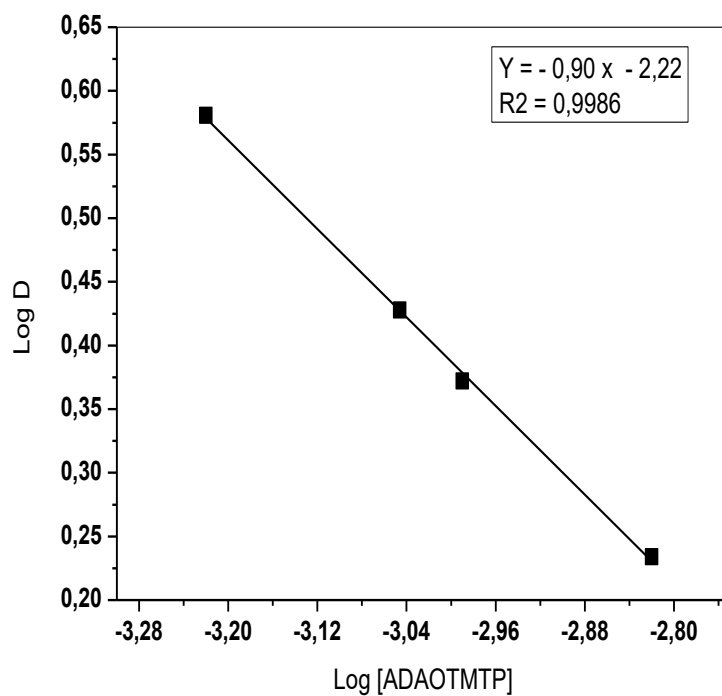


Figure 17 : Évolution du coefficient d'extraction en fonction de la concentration en extractant.

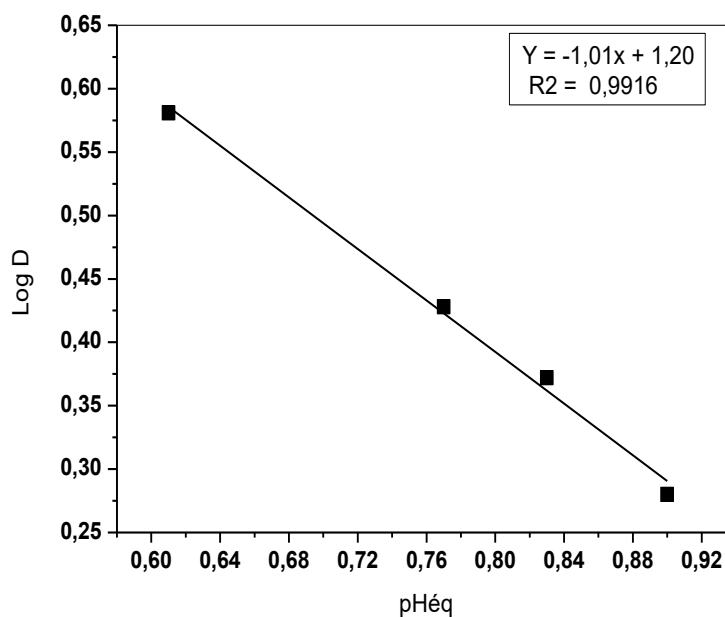


Figure 18 : Évolution du coefficient de distribution en fonction du $pH_{\text{éq}}$.

Nous constatons d'après les résultats obtenus que les deux pentes des droites $\log D = f(\log [ADAOTMTP])$ et $\log D = f(pH_{eq})$ sont proches de 1 (figures 17 et 18).

D'après ces résultats, le Gadolinium(III) est extrait par notre extractant (ADAOTMTP) sous forme d'un complexe de stœchiométrie [1:1]. L'extraction du Gadolinium(III) par ADAOTMTP peut être décrite par l'équilibre (22).

Les espèces surlignées correspondent aux espèces présentes en phase organique.



Dans la littérature et dans le chloroforme ces acides sont généralement présents sous une forme dimérique et ne complexe qu'un seul cation [3-5].

II.4 Effet des ajouts

a. Effet de la variation de la force ionique

Pour vérifier l'influence de la force ionique sur le rendement d'extraction, nous l'avons fait modifier dans la phase aqueuse par l'addition de KNO_3 et CH_3COONa à des concentrations différentes.

Effet de l'ajout de KNO_3

Les concentrations en KNO_3 sont prises égales à 0.01, 0.03, 0.1 et 0.3 M et les conditions opératoires sont fixées comme précédemment. Les résultats obtenus sont rassemblés dans la figure ci-dessous (figure 19).

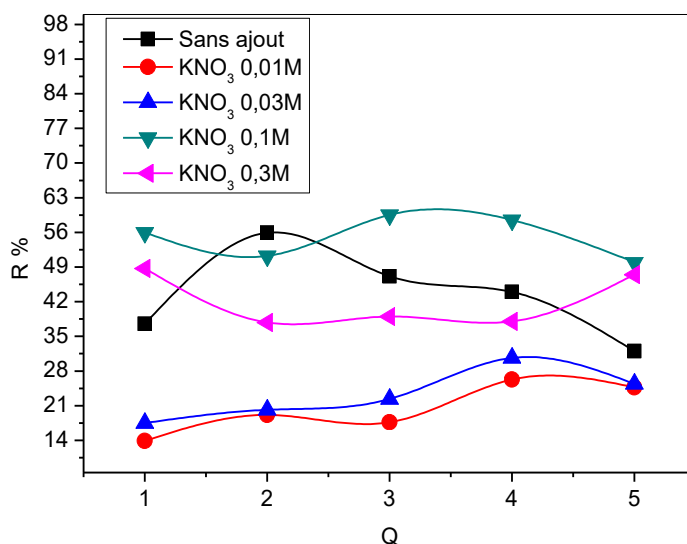


Figure 19: Effet de l'ajout KNO_3 sur l'extraction de Gadolinium.,
 $[\text{Gd}^{+3}] = 10^{-4} \text{ M}$, $\text{Vaq} / \text{Vorg} = 3$, $t = 15 \text{ min}$, $T = 25^\circ \text{C}$.

La figure, montre clairement que le rendement d'extraction augmente avec l'augmentation de la concentration de nitrate de potassium, pour atteindre un maximum de 60 % pour une concentration de 0,1 M en KNO_3 , $Q = 3$. Au-delà de cette concentration, un effet négatif sur le rendement d'extraction est observé. Cela peut être expliqué par le fait que l'excès de NO_3^- apporté par le KNO_3 va déplacer l'équilibre dans le sens inverse de la dissociation de $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ et diminuer la solubilité de ces derniers.

🚦 Effet de l'ajout de CH_3COONa

Les concentrations en acétates de sodium sont variées de 0.01 M à 0.1 M par l'addition directe à la phase aqueuse suivie par l'étude de son influence dans les mêmes conditions expérimentales fixées précédemment. Les résultats sont illustrés sur la figure suivante :

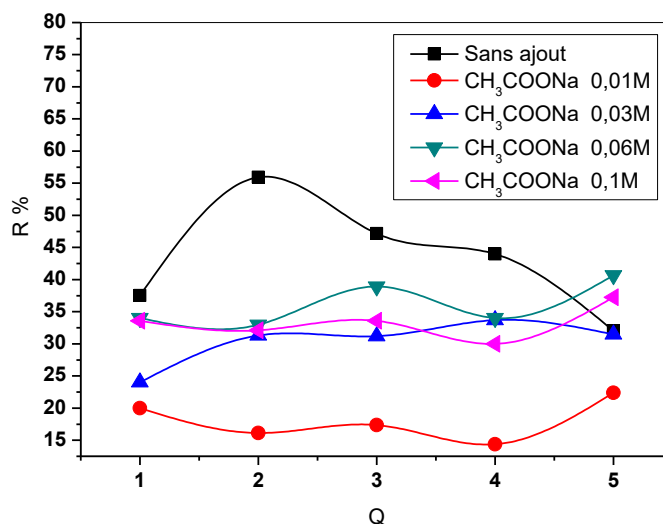


Figure 20 : Effet de l'ajout CH_3COONa sur l'extraction de Gadolinium par ADAOTMTP.
 $[\text{Gd}^{+3}] = 10^{-4} \text{ M}$, $\text{Vaq} / \text{Vorg} = 3$, $t = 15 \text{ min}$, $T = 25^\circ\text{C}$.

L'allure générale des graphes obtenus montre une diminution des rendements après l'ajout de CH_3COONa quelque soit le Q. Le pH des solutions après cet ajout augmente jusqu'à un pH basique. On peut tirer que plus le milieu est basique plus $\text{Gd}(\text{OH})_3$ se forme et la quantité de cations Gd^{3+} libre diminue et de ce fait le rendement diminue. Ainsi la compétition dans l'extraction entre le Na^+ et les cations de Gd^{3+} explique les mauvais rendements après l'ajout des acétates.

II.5 L'effet d'ajout de l'acide nitrique

Nous avons suivi l'évolution des rendements de l'extraction du $\text{Gd}(\text{III})$ en fonction du pH modifié par l'ajout de HNO_3 dans la phase aqueuse. Les autres conditions opératoires ont été fixées comme précédemment.

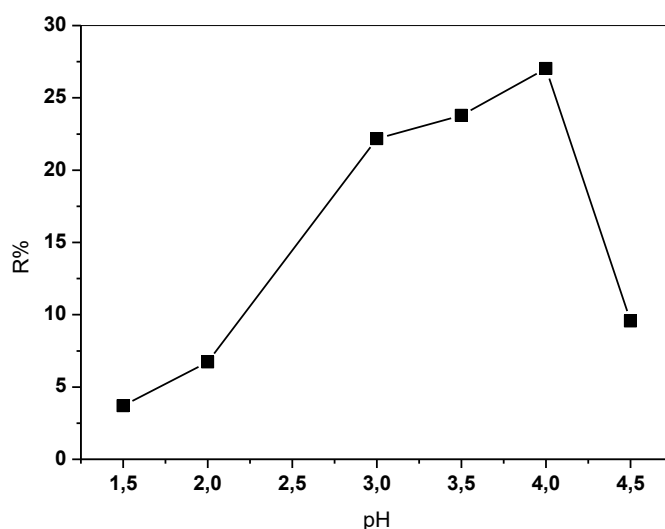


Figure 21: Effet des pH sur l'extraction du gadolinium(III). $[Gd^{3+}] = 9.10^{-4} M$, $V_{aq} / V_{org} = 3$, $t = 15 \text{ min}$, $T = 25^{\circ}C$.

La figure 21 montre que les rendements d'extraction de cation gadolinium augmentent avec l'augmentation du pH. Il atteint un maximum de 27% à $pH = 4$. Cependant, ce dernier reste inférieur à celui obtenu en absence de l'ajout ($pH = 4.9$). Ceci est expliqué par le fait que la concentration des H^+ augmente et bloque les sites d'extraction de notre acide, et la compétition entre l'extraction du proton et du cation métallique.

La présence de nitrate est un autre facteur défavorisant l'extraction. Ce résultat est en accord avec les travaux antérieurs [6, 7].

II.6 Effet de la température

L'objectif de cette étude est de mettre en évidence l'effet de la température sur la l'efficacité de notre extractant. Cette étude réalisée en effectuant des extractions aux températures 15, 25, 30, 35, 40, 45 et 50 °C. Les résultats obtenus sont donnés dans la figure 22 suivante.

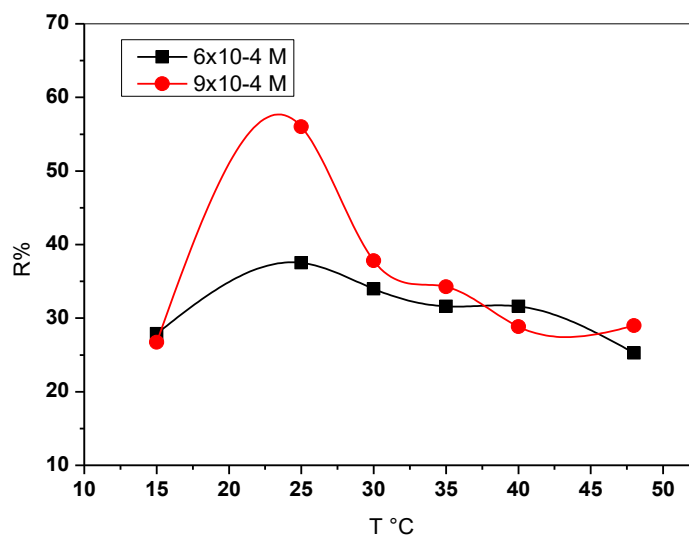


Figure 22: Effet de la température sur l'extraction de Gadolinium par l'ADAOTMTP. $[Gd^{3+}] = 10^{-4} M$, $[ADAOTMTP] = 6 \times 10^{-4}$ et $9 \times 10^{-4} M$, $V_{aq} / V_{org} = 3$, $t = 15 \text{ min}$.

Les résultats de la figure 22 montrent que, l'élévation de la température dans l'intervalle [25 - 50°C] s'accompagnant d'une diminution de la quantité du Gd(III) extraite dans la phase organique. Donc l'influence de ce paramètre sur l'extraction de gadolinium s'avère négative à cause probablement de la dés extraction du Gd(III).

II.7 Effet de deuxième cycle

Il faut rappeler que le rendement de l'extraction du Gd(III) avec l'ADAOTMTP est de 56% après un cycle. La phase aqueuse a été extraite une deuxième fois dans les mêmes conditions et un rendement de 32% est obtenu correspondant à un rapport molaire égal à 5, ainsi le rendement global de l'extraction du Gd(III) après la deuxième extraction est de 80 %, $Q = 2$. Les résultats obtenus sont donnés dans la figure 23 suivante.

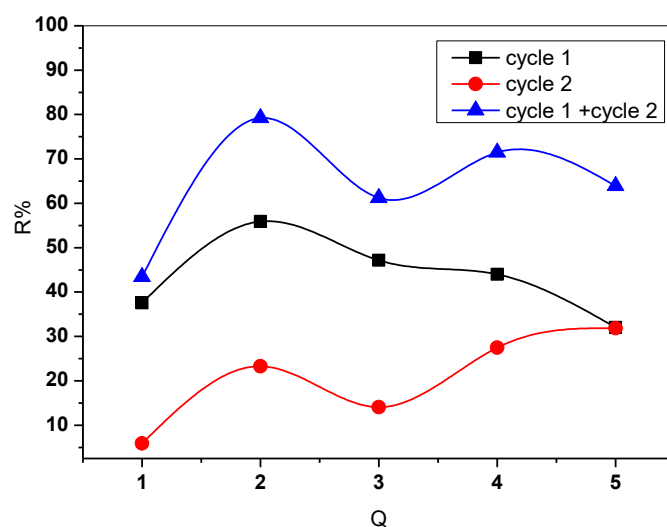


Figure 23: Évolution des rendements d'extraction de deuxième cycle en fonction de Q .
 $[Gd^{3+}] = 10^{-4} M$, $V_{aq} / V_{org} = 3$, $t = 15 \text{ min}$, $T = 25^{\circ}C$.

*III. EXTRACTION AU POINT
DE TROUBLE DU
GADOLINIUM(III) PAR
L'ACIDE DIAMINOOCXYL-
PHOSPHONIQUE
(ADAOTMTP) ET LE TRITON
TX-114*

III. EXTRACTION AU POINT DE TROUBLE DU GADOLINIUM(III) PAR LE TRITON X -114 ET L'ACIDE DIAMINOCTYL-PHOSPHONIQUE

Nous présenterons dans cette deuxième partie les différents résultats expérimentaux obtenus lors de l'extraction au point de trouble du gadolinium par l'acide aminophosphonique, et le surfactant TX-114. Nous allons déterminer les meilleures conditions d'extraction du Gadolinium telles, la concentration en surfactant, la concentration de l'extractant, la concentration du Gadolinium, l'ajout de KCl, KSCN et le pH du milieu.

III. 1 Procédure d'extraction au point de trouble

Les solutions aqueuses, contenant Gd(III) (10^{-4}M), TX-114 (2% (v/v)) en présence d'un agent chélatant l'ADAOTMTP (10^{-3}M).

La solution a été chauffée pendant un temps suffisant à une température pour laquelle il aura formation des agrégats micellaires, À la fin de la réaction, le système est maintenu pendant quelques minutes, les deux phases se séparent.

La concentration des cations Gd(III) dans la phase supérieure a été analysée par spectrophotométrie UV- Visible en utilisant l'Arsenazo III comme agent complexant. Le procédé d'extraction au point de trouble est schématisé dans la figure suivante 24:

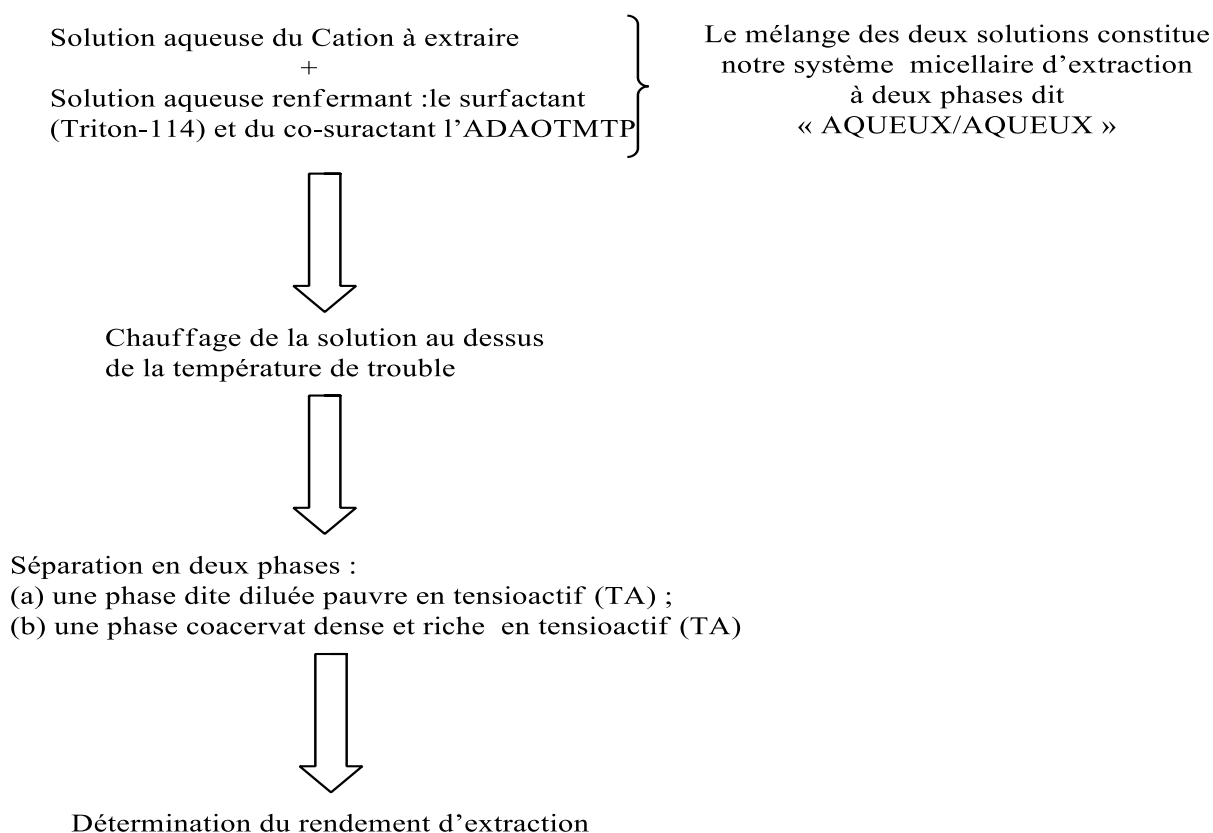


Figure 24: Procédure d'extraction des cations $Gd(III)$ dans un système micellaire via le Triton X -114 comme surfactant et l'ADAOTMTP en tant que co-surfactant

III .2 Effet de la concentration en surfactant

Nous avons étudié l'influence de la concentration en TX-114 dans le domaine 1 à 13% (v/v), avec $[Gd^{3+}] = 10^{-4} M$, $[ADAOTMTP] = 10^{-3} M$. Les résultats obtenus sont illustrés dans la figure 25.

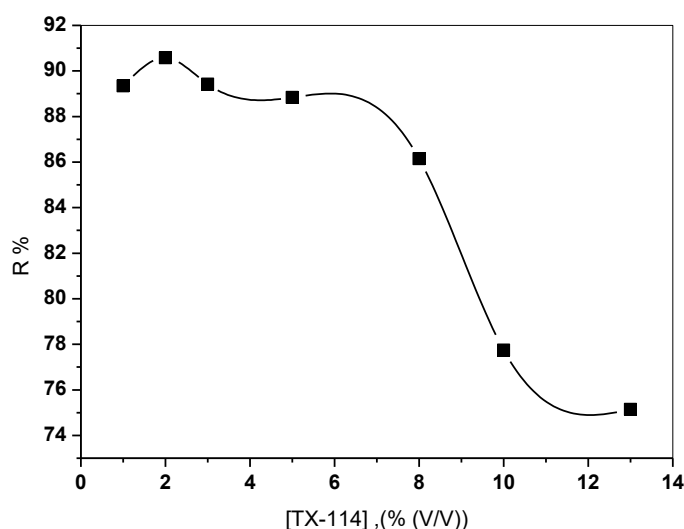


Figure 25 : Effet de la concentration en surfactant sur l'extraction au point de trouble du $Gd(III)$, $[ADAOTMTP] = 10^{-3} M$, $[Gd^{3+}] = 10^{-4} M$

Les résultats de la figure 25, montrent que la concentration en TX-114 (% v/v) égal à 2% permet d'obtenir un rendement maximal de 90,50 %. Au-delà de cette valeur (2%) les rendements diminuent pour atteindre un minimum de 75% correspondant à une concentration en TX-114 égal à 13%. Dans le reste du travail la concentration en TX-114 est fixée à cette concentration.

III.3 Effet de la concentration en extractant ADAOTMTP

L'objectif de cette étude est de mettre en évidence l'effet de la concentration en extractant (ADAOTMTP) sur la l'efficacité de l'extraction. En gardant constante la concentration de Gd^{3+} et TX-114 dans la phase aqueuse. Les concentrations en extractant sont prises de $10^{-6} M$ jusqu'à $10^{-3} M$, avec $[Gd^{3+}] = 10^{-4} M$, $[TX-114] = (2\% \text{ v/v})$. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure suivante:

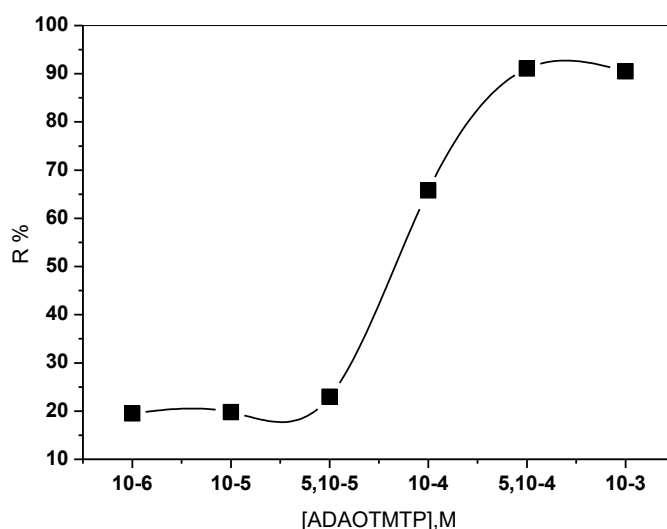


Figure 26: Effet de la concentration en l'ADAOTMTP sur l'extraction au point de trouble du Gd (III), $[Gd^{3+}] = 10^{-4} M$, $[TX-114] = 2 \%$

La courbe montre une évolution importante du rendement d'extraction en fonction de la concentration en extractant à partir de $5 \cdot 10^{-5} M$. Le maximum de rendement d'extraction (91,08 %, Gd^{3+}) est obtenu à une concentration de $5 \times 10^{-4} M$ en extractant. En effet, nous avons observé qu'au-delà de cette concentration, une légère diminution du rendement d'extraction. Dans le reste du travail la concentration en extractant est fixée à cette concentration ($5 \times 10^{-4} M$).

III.4 Effet de la concentration de cation Gadolinium (III)

Nous avons étudié l'influence de la concentration du galodinium dans le l'intervalle $[5 \cdot 10^{-5} - 10^3 M]$, avec $[TX-114] = 2 \%$ $[ADAOTMTP] = 5 \cdot 10^{-4} M$. Les résultats obtenus sont illustrés dans la figure 27 :

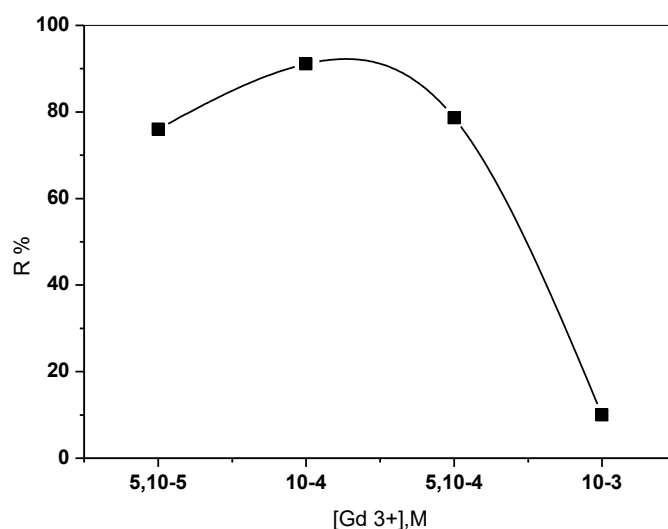


Figure 27 : Effet de la concentration du gadolinium sur l'extraction au point de trouble du Gd (III), [ADAOTMTP]= 5.10^{-4} M, [TX-114] = 2 %

L'analyse de la courbe obtenue indique que la concentration de gadolinium 10^{-4} M permet d'obtenir un rendement maximal de 91%. Au-delà de cette concentration les rendements diminuent pour atteindre un minimum de 10 % correspondant à une concentration 10^{-3} M.

III.5 Variation du pH

Nous avons suivi l'évolution des rendements de l'extraction du Gd(III) en fonction du pH modifié par l'ajout de HNO_3 dans la phase aqueuse. Les valeurs de pH ont été étudiées dans l'intervalle de pH entre 1-3. Les résultats sont présentés dans la (figure 28).

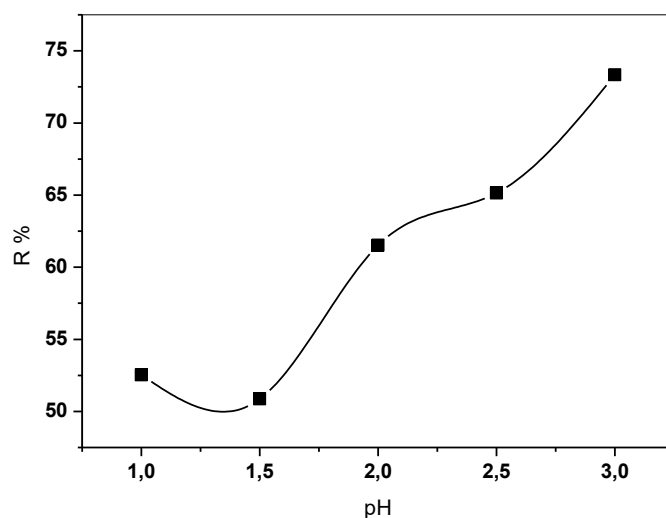


Figure 28: Variation du pH en fonction de $[ADAOTMTP]$, $[Triton\ X-114] = 2\%$,
 $[ADAOTMTP] = 5 \cdot 10^{-4} M$, $[Gd^{3+}] = 10^{-4} M$

La figure 28 montre que les rendements d'extraction augmentent avec l'augmentation du pH. Il atteint un maximum à pH 3. Cependant, ce dernier reste inférieur à celui obtenu en absence de l'ajout (milieu neutre). La présence de nitrate est un autre facteur défavorisant l'extraction.

III.6 Effet des ajouts sur le rendement d'extraction

Les solutions du Gd(III) sont modifiées par l'ajout de KCl et KSCN à différentes concentrations et des différentes concentrations en extractant.

a) Effet d'ajout KCl

Ce sel est ajouté avec des quantités différentes (0,01, 0,03, 0,06 et 0,1M) aux phases aqueuses afin d'étudier son effet sur l'extraction du gadolinium. Les conditions opératoires sont fixées comme précédemment. Les résultats obtenus sont rassemblés dans la figure ci-dessous (figure 29).

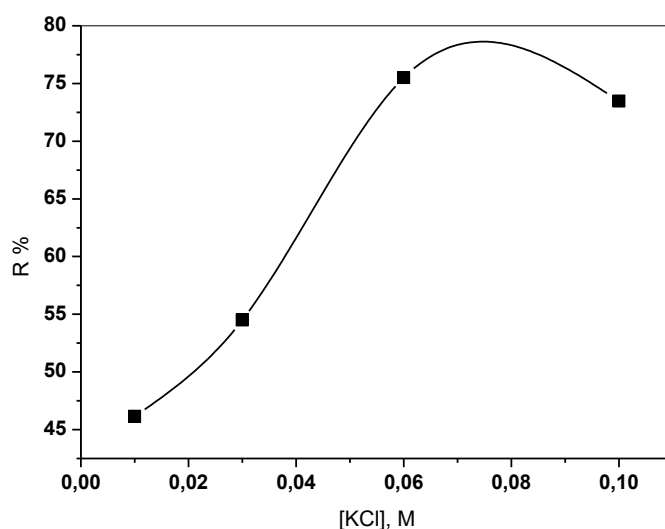


Figure 29 : Effet de l'ajout de KCl sur l'extraction au point de trouble du Gd(III),
 $[Gd^{3+}] = 10^{-4} M$, $[ADAOTMTP] = 5 \times 10^{-4} M$, $[TX-114] = 2$ (v/v %)

D'après la figure 29 correspondante, on remarque que quelque soit la concentration de KCl, conduit à la diminution du rendement d'extraction (75.5%, 0.06M) par rapport à celui obtenu en absence de cet ajout (91%) ; donc c'est un autre facteur défavorisant l'extraction. En général, dans un milieu aqueux, l'augmentation de la salinité diminue l'activité de l'eau et, par conséquent, l'affinité des tensioactifs pour la phase aqueuse (Schott, 1995).

b) Effet d'ajout KSCN

Les concentrations en KSCN sont prises égales à 0.01 M et 0.1 M et les conditions opératoires sont fixées comme précédemment.

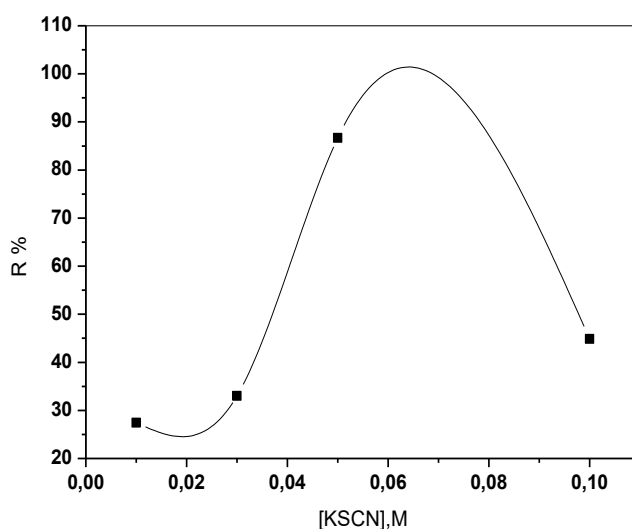


Figure 30: Effet de l'ajout de KSCN sur l'extraction au point de trouble du Gd(III), $[Gd(III)] = 10^{-4}M$, $[ADAOTMTP] = 5 \cdot 10^{-4}M$, $[Triton-114] = 2\%$ (v/v)

La figure 30 montre qu'à l'instar de l'ajout KNO_3 le rendement d'extraction du gadolinium augmente avec l'augmentation de concentration de Gd(III) (86.66%) et diminue à partir de 0.1M. Cependant, ce dernier reste inférieur à celui obtenu en absence de cet ajout (91%) (milieu neutre).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Villemin. D, Moreau. B, Elbilali. A, Didi. M.A, Kaid. M. H et Jaffres. P.A, Green synthesis of poly (aminomethylenephosphonic) acids, Phosphorus, Sulfur, and Silicon, **2010**, 185(12), 2511-2519.
- [2] Kaid. M, Synthèse d'acides phosphoniques & préparation de catalyseurs applications à la catalyse et à l'extraction du Zn(II), Cu(II) et La(III), thèse de doctorat, Université Abou Bekr Belkaid. Tlemcen, **2009**, p. 95,96.
- [3] Kaid. M, Didi. M. A et Villemin. D, Poly (aminomethylenephosphonic) acid for solvent extraction of metal ions. Sci Study Res Chem Chem Eng Biotech Food Ind, **2011**, 12, 269-280.
- [4] Didi. M.A, Elias. A et Villemin. D, Effect of chain length of alkane-1-hydroxy-1,1'-methylidiphosphonic acids on the iron (III) liquid-liquid extraction, Solvent Extraction and Ion Exchange, **2002**, 30(3), 408-415.
- [5] Ferraro. J.R. Herlinger. A.W, Chiarizia. R, Correlation of the asymmetric and symmetric POO-frequencies with the ionic potential of the metal ion in compounds of organophosphorus acid extractants: A short review, Solvent Extraction and Ion Exchange, **1998**, 16(3), 775-794.
- [6] Didi. M. A, Kaid. M, Villemin. D, Dodecylhydroxydiphosphonic Acid for Solvent Extraction. Solvent Extraction and Ion Exchange. **2008**, 26(2), 113-127.
- [7] Medjahed. B, Kaid. M, Didi. M.A, Villemin. D. Aminododecylidiphosphonic Acid for Solvent Extraction of Bismuth Ions, International Journal of Nonferrous Metallurgy, **2012**, 1(03), 59-64.

CONCLUSION GENERALE

L'objectif de notre travail est de contribuer à l'étude théorique et expérimentale de la séparation de gadolinium (III) par deux types de procédés : l'extraction liquide-liquide et l'extraction par point trouble.

Les résultats expérimentaux obtenus nous ont permis d'établir les points et les conclusions suivants :

La première partie de cette étude a été consacrée à l'extraction liquide-liquide du Gd(III) en milieu nitrate par l'ADAOTMTP.

Les opérations d'extraction ont :

- Rapport volumique égal à 3
- La durée d'agitation minimale de 15 minutes est suffisante pour atteindre l'équilibre d'extraction
- les valeurs maximales des rendements obtenus sont : 56 % (sans ajout, $[Gd^{3+}] = 10^{-4} \text{ M}$, $[ADAOTMTP] = 6.10^{-4} \text{ M}$) et 60% (cas d'ajout du sel nitrate de potassium à 0.1M, $[Gd^{3+}] = 10^{-4} \text{ M}$, $Q = 3$)
- Rendement de deuxième cycle 80 % ($Q = 2$, $[Gd^{3+}] = 10^{-4} \text{ M}$)

La seconde technique de séparation, étudiée dans notre travail, concerne l'extraction au point de trouble. Les expériences d'extraction ont montré que les ions du gadolinium sont extraits avec les paramètres optimaux suivants:

- On a obtenu un meilleur rendement 91% avec $[Gd^{3+}] = 10^{-4} \text{ M}$, $[ADAOTMTP] = 5.10^{-4} \text{ M}$, $[TX-114] = 2 \text{ %}$, le point de trouble était de $T_p = 21,5 \text{ °C}$.

Ces résultats plaident en faveur de l'utilisation des deux techniques dans l'extraction des ions métalliques à l'aide des acides aminoalkyldiphosphoniques. Ils pourront être utiles notamment au traitement d'effluents industriels aqueux.

Résumé

Ce travail porte sur l'étude de l'extraction liquide-liquide et l'extraction par point de trouble (EPT), comme des méthodes de récupération et de valorisation de cation Gd(III), à l'aide d'un acide diaminophosphonique et triton X-114 comme des surfactants. Les conditions optimales de l'extraction d'ion métallique sont quantifiées.

Des paramètres sont étudiés tels que : le rapport volumique, le temps d'agitation, la concentration de l'extractant, le rapport molaire, l'effet de la force ionique, l'effet du pH, l'effet de la température, deuxième cycle et effet des concentrations en surfactant. L'étude expérimentale a permis d'illustrer l'influence de ces paramètres et de déterminer les conditions optimales d'extraction des ions gadolinium par les deux techniques.

Les résultats ont montré que la rétention de Gd (III) est optimale dans les conditions suivantes : l'extraction liquide- liquide : $[Gd^{3+}] = 10^{-4} \text{ M}$, $Q = 2$, $V_{aq} / V_{org} = 3$, $t = 15 \text{ min}$, $T = 25^{\circ}\text{C}$, un rendement maximal est 80 %

L'extraction par point de trouble : $[Gd^{3+}] = 10^{-4}\text{M}$, $[ADAOTMTP] = 5.10^{-4}\text{M}$, $[TX-114] = 2 \%$ avec un rendement maximal égal à 91%.

Mots clés : l'extraction liquide-liquide, point de trouble, ADAOTMTP, triton X-114

Abstract

This work deals with the study of liquid-liquid extraction and extraction by cloud point, as methods for recovering and valorization of cation Gd(III). Using a diaminophosphonic acid and triton X-114 as surfactants. Optimum conditions of metal ion extraction are quantified.

Parameters are studied such as: the volume ratio, the stirring time, the concentration of the extractant, the molar ratio, the effect of the ionic strength, the effect of the pH, the effect of the temperature, second cycle and effect of surfactant concentrations.

The experimental study illustrated the influence of these parameters and determined the optimum conditions for the extraction of gadolinium ions by both techniques.

The results showed that the retention of Gd (III) is optimal under the following conditions: $[Gd^{3+}] = 10^{-4} \text{ M}$, $Q = 2$, $V_{aq} / V_{org} = 3$, $t = 15 \text{ min}$, $T = 25^{\circ}\text{C}$, maximum yield is 80 %

The extraction by cloud point : $[Gd^{3+}] = 10^{-4}\text{M}$, $[ADAOTMTP] = 5.10^{-4}\text{M}$, $[TX-114] = 2 \%$ with a maximum yield equal to 91%

Key words: liquid-liquid extraction, cloud point, ADAOTMTP, triton X-114

الخلاصة

يركز هذا العمل على دراسة استخلاص السائل السائل و استخلاص نقطة السحابة, كطرق لاسترجاع و تقييم الكاتيونات Gd باستخدام حمض ثنائي امين فوسفوني, و X-114 تريتون كمستخلصات. يتم تحديد الشروط المثلى لاستخراج ايون المعادن. تتم دراسة المعلمات مثل : نسبة الحجم, وقت التحريك, تركيز المستخلص, النسبة المولية, تأثير القوة الايونية, تأثير درجة الحموضة, تأثير درجة الحرارة, الدورة الثانية و تأثير تركيزات الفاعل بالسطح. مكنت الدراسة التجريبية من توضيح تأثير هذه المعلمات و تحديد الظروف المثلى لاستخلاص ايون الجادولينيوم بواسطة كلتا التقنيتين.

اظهرت النتائج ان استخلاص ب Gd(III) هو الامثل في ظل الظروف التالية : استخلاص السائل السائل: $[Gd^{3+}] = 10^{-4} \text{ M}$, $Q = 2$, $V_{aq} / V_{org} = 3$, $t = 15 \text{ min}$, $T = 25^{\circ}\text{C}$, العائد الاقصى هو 80%. الاستخلاص حسب النقطة السحابة: $[Gd^{3+}] = 10^{-4} \text{ M}$, $[ADAOTMTP] = 5.10^{-4} \text{ M}$, $[TX-114] = 2\%$ مع عائد يساوي 91%.

,

الكلمات الرئيسية: استخلاص السائل السائل , نقطة سحابة, ADAOTMTP تريتون X-114