



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'enseignement et de la recherche scientifique



Université Dr Moulay Tahar de Saïda

Faculté des sciences

Département de Chimie

Mémoire de Master II

Spécialité Chimie

Option Chimie Inorganique et Environnement

Thème

*Etude de l'extraction du Dysprosium(III) par
l'Acide aminoocetyl diméthylène diphosphonique et
le TX-100*

Présenté par : M^{me} Leboukh Badra

Soutenu le: 23 / 06 / 2015

Devant le jury composé de :

Medjahed Baghdad
Kourat Ouméria
Zaoui Fatiha
Kaid M'hamed
Boulenuar Imane

Président
Examineur
Examineur
Rapporteur
Co-rapporteur

Maitre Assistant B
Maitre Assistant B
Maitre Assistant B
Maitre Assistant A
Doctorante

Résumé

Ce présent travail est subdivisé en deux grandes parties, en premier nous avons étudié le comportement de l'acide aminoocetyl diméthylène diphosphonique vis-à-vis l'extraction liquide-liquide des cations Dysprosium (III) en milieu nitrate. Les différents rendements d'extraction du Dy(III) ont été calculés en employant la méthode spectrophotométrique d'arsenazo III.

Nous avons effectué l'étude de certains paramètres opératoires optimaux qui gouvernent un tel procédé. La cinétique d'extraction a été investiguée à $T=20^{\circ}\text{C}$, $[\text{Dy}^{3+}]=10^{-4}\text{ M}$, $[\text{AAODMDP}]=10^{-3}\text{ M}$ et $V_{\text{aq}}/V_{\text{org}}=2$, ainsi on a eut un meilleur rendement d'extraction $R=82\%$ à $t=20\text{ min}$. Effet de la force ionique à $T=20^{\circ}\text{C}$, $[\text{Dy}^{3+}]=10^{-4}\text{ M}$, $[\text{AAODMDP}]=10^{-3}\text{ M}$, $V_{\text{aq}}/V_{\text{org}}=2$ et $t=20\text{ min}$; l'ajout de $[\text{KNO}_3]=0.1\text{ M}$ améliore le rendement d'extraction $R=98,8\%$, tandis que l'augmentation de la concentration en H^+ milieu par ajout d'acide nitrique a provoqué une diminution graduelle d'extrahibilité de notre acide. Le système est exothermique

Dans la deuxième partie, l'extraction du Dysprosium(III) a été réalisée au point de trouble par l'acide aminoocetyl diméthylène diphosphonique et un surfactant non ionique le Triton-X 100, les divers rendements d'extraction du Dy^{3+} obtenus sont: Le meilleur rendement d'extraction $R=63\%$ à une concentration en Triton-x 100 de 2.5%, $[\text{Dy}^{3+}]=10^{-4}\text{ M}$, $[\text{AAODMDP}]=10^{-3}\text{ M}$, et $T_p=63^{\circ}\text{C}$. L'ajout de KCl en variant sa concentration de 0.01M au 1M, fait diminuer la température du point de trouble à 51°C pour un rendement $R=58\%$ alors que l'ajout de KSCN de 0.01M au 1M, fait diminuée la température du point de trouble à 45°C pour un rendement de $R=34\%$. Enfin, le meilleur rendement est obtenu à $\text{pH}=7$ soit 92 % pour $[\text{Dy}^{3+}]=10^{-4}\text{ M}$ et $[\text{Tx-100}]=2.5\%$

Mots clés : Extraction liquide-liquide, Extraction micellaire, Dysprosium, Les acides aminophosphoniques, le Tx-100.

Abstract

The present work is divided into two parts; in the first part we studied the behavior of the aminoocetyl dimethylène diphosphonique acid toward liquid-liquid extraction of Dysprosium (III) cations from nitrate media. We made an optimization on some parameters that govern liquid-liquid extraction processes. The different extraction yields of the Dy(III) have been determined using Arsenazo III spectrophotometric method.

Extraction kinetics was investigated at $T=20^{\circ}\text{C}$, $[\text{Dy}^{3+}] = 10^{-4}$ M, $[\text{AAODMDP}] = 10^{-3}$ M and $V_{\text{aq}}/V_{\text{org}} = 2$, the best extraction percent $Y = 82\%$ at $t = 20$ min. The addition of $[\text{KNO}_3] = 0.1\text{M}$ improves the extrability $Y=98\%$, while the increasing H^+ concentration of the media by adding nitric acid provoked a gradual reduction in extraction percent.

The system is exothermic In the second part, we achieved cloud point extraction of Dysprosium (III) using non ionic surfactant the Tx-100 and aminoocetyl dimethylène diphosphonic acid, the various extraction percents of the Dy^{3+} obtained are: 63 % at a concentration of Tx-100 equal to 2.5%, $[\text{Dy}^{3+}] = 10^{-4}$ M, $[\text{AAODMDP}] = 10^{-3}$ M, et $T_p = 63^{\circ}\text{C}$. Addition of KCl between 0.01M to 1M decreased the cloud point temperature $T = 51^{\circ}\text{C}$ with a yield of 58 %. A yield of 34 % was obtained after addition of KSCN from 0.01M to 1M and the cloud point temperature was decreased till 45°C . The maximum yield of 92 % was attained diminishing the cloud point temperature to 45°C for a $\text{pH} = 7$ with $[\text{Dy}^{3+}] = 10^{-4}$ M and $[\text{Tx-100}] = 2.5(\text{V}/\text{V}\%)$

Key words: Liquid-liquid extraction, Micelle mediated extraction, Dysprosium (III), aminophosphonic acids, Tx-100.

Remerciements

Le travail faisant l'objet de ce mémoire a été réalisé à l'université Dr Mouley Tahar de Saida, faculté des sciences et technologie, département de chimie.



En premier lieu j'adresse mes plus vifs remerciements au directeur de ce mémoire Monsieur Kaid M'hammed, maître de conférence à l'université Dr Moualy Tahar de Saida, pour ses conseils, sa rigueur scientifique, sa disponibilité, son encadrement assidu et pour toute l'attention qu'il a portée à l'avancée de ce travail.



J'exprime toute ma gratitude et mes sincères remerciements à *M^{elle} Boulenouar Imane*, Co-encadreur de ce mémoire, doctorante à l'université Djilali Liabès de Sidi Bel Abès, de m'avoir transmis ses connaissances en partageant son savoir sans concession.

Je la remercie infiniment de m'avoir suivi au cours de ce travail, pour sa disponibilité, son enthousiasme et la passion qu'elle a essayé de me transmettre pour l'extraction liquide-liquide, la chimie de phosphore, l'arsenazoIII, cloud point extraction.....!! Merci également pour toute l'attention qu'elle portée à l'avancée de ce travail ainsi qu'à la rédaction de ce mémoire. Je désire lui exprimer toute mon investigation et lui adresse mes plus chaleureux remerciements.



Je tiens à remercier Mr Medjahed Baghdad pour m'avoir fait l'honneur d'accepter la présidence du jury.



Je tiens également à remercier Mme Kourat Ouméria qui a bien voulu juger la qualité de ce travail.



Je remercie également Mme Zaoui Fatiha pour l'intérêt qu'il a témoigné pour ce travail en acceptant de faire partie du jury.

Ensuite, je tiens à remercier l'ensemble de mes collègues: Serrar.F , Ikhou .D, Kourat.F et Ben Mehamed.

Mes plus sincères remerciements vont à ma grande famille, ma belle famille, oncles, tantes, cousins et cousines.

Le soutien de ma famille a également été déterminant : **Khaled, Papa, Maman, Hadja Zohra, Fatiha, Fatima, Amina, Latifa** et **Mebarek** qui m'ont encouragé par leur réconfort dans mes moments les plus difficiles...

Chacun retrouvera sa contribution personnelle (consciente ou pas) dans mon grand MERCI, les mots que je pourrais dire ne sont pas à la hauteur de ce que je peux ressentir à votre égard. Je dis un grand merci à ma famille pour m'avoir encouragée et soutenue pendant mes études.

Une dernière pensée à ma grand belle mère **Fatena et** ma tante **Kheira**, qui nous ont quittées cette année Dieu leurs accorde sa miséricorde.

Je pense n'avoir oublié personne, c'est l'essentiel !!

Dédicaces

Grâce à Dieu puissant qui trace le chemin de ma vie j'ai pu
arriver à réaliser ce modeste travail que je dédie :

À mes chers parents,

À mon cher époux *Khaled*

À mes chères petits enfants *Basma, Imed et Raouf*

À mes sœurs et mes frères

À toute la famille *Leboukh et Fertas,*

À ma belle famille *Houchine, Chikh, Farahi*

Et toute la famille *Boulenouar*

A Touts mes amis, mes collègues

Et à tous ceux que je connais

Un Grand Merci



Liste des abréviations

- UV/VIS** : Spectroscopie ultraviolette et visible
- A** : L'absorbance
- ϵ** : Coefficient d'extinction molaire
- NC** : Nombre de coordination
- Dy³⁺** : Ions Dysprosium
- TX-100** : TritonX-100
- Az III** : Arsenazo III Acide 1,8-dihydroxynaphthalene-3,6-disulphonique acide-2,7-bis[(azo-2)-phenylarsonique]
- Az III-Dy** : Complexe arsenazo III-Dysprosium
- HA** : Extractant acide
- M** : Métal
- D** : Coefficient De Distribution
- R** : Rendement d'extraction
- m_i** : Masse initiale du métal dans la phase aqueuse
- m_f** : Masse finale du métal dans la phase aqueuse après extraction
- V_{aq}** : Volume de phase aqueuse
- V_{org}** : Volume de la phase organique
- P** : Coefficient de partition
- Ex** : Extractant solvant
- Q** : Rapport molaire
- AAODMDP** : L'acide aminooctyldiméthylène diphosphonique
- CMC** : Concentration Micellaire Critique
- T_p** : Température du point de trouble
- %(V/V)** : pourcentage volumique
- pH_{in}** : pH initial
- pH_{eq}** : pH d'équilibre

Liste des tables

- Tableau 1** : Propriétés physicochimiques du Dysprosium
- Tableau 2** : Les principaux isotopes du Dysprosium
- Tableau 3** : Les minerais du Dysprosium
- Tableau 4** : Principales familles de composés organophosphorés
- Tableau 5** : Nomenclature des composés organophosphorés trivalents les plus
- Tableau 6** : couleur des complexes d'Arsenazo III avec les éléments
- Tableau 7** : Sensibilité de détermination des complexes d'ArsenazoIII
- Tableau 8** : Les réactifs employées
- Tableau 9** : Propriétés et pureté des nitrates de Dysprosium utilisés
- Tableau 10** : propriétés physicochimiques du chloroforme
- Tableau 11** : Propriétés de l'Arsenazo III
- Tableau 12** : Propriétés de TritonX-100
- Tableau 13** : Propriétés de L'acide aminoocetyl diphosphonique
- Tableau 14** : Propriétés physico-chimiques du TX-100

Liste des schémas

- Schéma 1** : Réaction de Mannich
- Schéma 2** : Quelques acides phosphoniques
- Schéma 3** : Principe de l'extraction liquide-liquide
- Schéma 4** : Présentation d'une extraction liquide-liquide
- Schéma 5** : Représentation schématique d'un Surfactant
- Schéma 6** : Exemple de tensioactif anionique(dodécylsulfonate de sodium ($C_{12}H_{25}C_6H_4SO_3^-$, Na^+))
- Schéma 7** : Exemple de tensioactif cationique amine secondaire RNH_2 en milieu acide (HCl)
- Schéma 9** : Exemple de tensioactif non ionique (dodécanol hexaéththoxylé n - $C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_6H$)
- Schéma 8**: Exemple de tensioactif amphotère
- Schéma 10** : Schéma du principe d'extraction par point de trouble.
- Schéma 11** : Acide Chromotropique et l'acide 3 o-aminohenylarsonique
- Schéma 12**: Molécule d'arsenazo III

Schéma 13 : Réaction de synthèse d'acide aminooctyldiméthylène diphosphonique

Schéma 14 : structure du p-octylpolyéthyléneglycolphényether

Schéma15 : Procédure d'extraction des cations Dy(III) dans un système micellaire via le TX-100 comme surfactant et l'AAODMDP en tant que cosurfactant

Liste des figures

Figure 1: Courbe pH-métrique de l'AAODMDP, à T=25°C

Figure 2: Droite d'étalonnage

Figure 3: Effet des rapports volumiques sur l'extraction du Dysprosium

Figure 4: Etude cinétique

Figure 5: Effet de l'extraction de [AAODMDP]

Figure 6: Effet des rapports molaires de l'AAODMDP

Figure 7: Evolution du coefficient de distribution en fonction de [AAODMDP]

Figure 8: Évolution du coefficient d'extraction en fonction du pH_{éq}

Figure 9: Effet de la force ionique en fonction de l'ajout de Na₂SO₄ et KNO₃

Figure 10: Effet de l'ajout de KNO₃

Figure 1: Evolution du coefficient de distribution en fonction de [AAODMDP]

Figure 2: Évolution du coefficient d'extraction en fonction du pH_{éq}

Figure 13: Effet du pH du milieu sur l'extraction

Figure 14: Effet de la température sur l'extraction

Figure 3: Effet de la concentration en surfactant sur l'extraction au point de trouble du

Figure 4: Courbe de variation du point de trouble

Figure 17: Effet de la concentration en l'AAODMDP sur l'extraction au point de trouble du Dy (III)

Figure 5: Courbe de variation du point de trouble

Figure 19: Variation du pH en fonction de [AAODMDP]

Figure 20 : Effet de l'ajout de KCl sur l'extraction au point de trouble du Dy(III)

Figure 21 : Effet de l'ajout de KCl sur la température du point de trouble

Figure 22 : Effet de l'ajout de KSCN sur l'extraction au point de trouble du Dy(III)

Figure 23 : Effet de l'ajout de KSCN sur la température du point de trouble

Figure24 : Effet du pH du milieu sur l'extraction au point de trouble du Dy(III)

Figure 25 : Effet du pH du milieu sur la température du point de trouble du Dy(III)

Sommaire

<u>Résumé</u>	1
<u>Abstract</u>	2
<u>Remerciements</u>	3
<u>Dédicace</u>	5
<u>Liste des abréviations</u>	6
<u>Liste des tables</u>	7
<u>Liste des schémas</u>	7
<u>Liste des figures</u>	8
<u>Introduction générale</u>	15

PARTIE A **ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE**

Chapitre I. Généralités sur la chimie du Dysprosium

I.1 Histoire et découverte	18
I.2 Généralité	18
I.3 Propriétés physico-chimiques	18
I.4 Les radionucléides du Dysprosium	19
I.5 Minerais	19
I.6 Applications	20
I.7 Effets sur la santé	21
I.8 Impact sur l'environnement	21

Chapitre II. Aperçu sur les extractants organophosphorés

II.1 Introduction	23
II.2 Revue bibliographique sur les acides aminophosphoniques et phosphoniques	24
II.3 Acides aminophosphoniques	25

Chapitre III. Aperçu sur la technique d'extraction liquide-liquide

III.1 Introduction	27
--------------------------	----

III.2 Historique	27
III.3 Applications de l'extraction liquide-liquide	28
III.4 Principe	28
III.5 Définitions et nomenclature.....	30
a) Coordinat [Ligand]	30
b) Solvant	31
c) Diluant	31
d) Extractant	31
e) Raffinat	31
f) Extrait	31
g) Désextraction	31
III.6. Les paramètres d'extraction	32
III.6.1 Coefficient de distribution « D »	32
III.6.2 Rendement d'extraction « R »	32
III.6.3 Coefficient de partition « P »	33
III.7. Classification des mécanismes d'extraction liquide-liquide	34
III.7.1 Extraction par solvation	34
III.7.2 Extraction par échange d'ions	34
III.7.2.1 Extractions par échange de cations	35
III.7.2.2 Extractions par échange d'anions	35
III.7.3 Extraction par chélation	36
III.7.4 Extraction par substitution	36
<u>Chapitre IV. Aperçus sur l'extraction au Point de trouble</u>	
IV.1 Introduction	37
IV.2 Définition d'un surfactant	37
IV.3 Classification des surfactants	38
a) Surfactant anionique	38
b) Surfactant cationique	38
c) Surfactant zweterionique (Amphotères)	39
d) Surfactant non ionique.....	40

IV.4 Point de trouble des surfactants non-ioniques	40
IV.5 Principe d'extraction au point de trouble	41
IV.6 Micelles et Concentration Micellaire Critique (CMC)	42
IV.6 Applications	42

Chapitre V. Détermination des terres rares par l'arsenazo III employant la spectrophotométrie UV/Vis

V.1 Introduction	43
V.2 Propriétés d'arsenazo III	44
V.3 Sélectivité	44
V.4 Sensibilité.....	45

PARTIE B
ETUDE EXPERIMENTALE

Chapitre I. Méthodologie du travail, matériels et réactifs utilisés

I.1 Synthèse de l'acide aminoocetyl diméthylène diphosphonique	48
I.1.1 Réactifs utilisés	48
I.1.2 Réaction de synthèse	48
I.1.3 Mode opératoire	48
I.1.4 Purification	48
I.2 Caractérisation	48
I.2.1 Dosage pH-métrique	48
I.2.2 Analyses spectrophotométriques	49
I.2.2.1 Spectroscopie de résonance magnétique du proton	49
I.2.2.2 Spectroscopie de résonance magnétique du carbone 13	49
I.2.2.3 Spectroscopie de résonance magnétique du phosphore 31.....	49
I.2.2.4 Spectroscopie Infrarouge	49
I.3 Caractérisation de l'acide aminoocetyl diméthylène diphosphonique	49
I.3.1 Analyse pH-métrique	49
II.1.2.2 Spectroscopie infrarouge	51

II.1.2.3 La spectroscopie RMN ^1H	51
II.1.2.4 La spectroscopie RMN ^{31}P	51
II.1.2.5 La spectroscopie RMN ^{13}C	51
I.3.2 Réactifs utilisés	52
• Dysprosium	52
• Chloroforme	52
• Arsenazo III	53
• Le TritonX-100	53
I.4 Matériels employés	53

Chapitre II.1 Extraction Liquide-Liquide du Dysprosium(III) par L'acide Aminoctyldimethylene diphosphonique

II.1.1 Introduction	58
II.1.2 Méthode d'expérimentation de l'extraction liquide-liquide	58
II.1.3 Droite d'étalonnage	59
II.1.4 Effet des rapports volumiques	60
II.1.5 La cinétique d'extraction.....	60
II.1.6 Effet de la concentration en ligand	61
II.1.7 Effet des rapports molaires	62
II.1.8 Espèce extraite et équation d'équilibre	63
II.1.9 Effet de la force ionique	65
II.1.10 Effet de l'ajout de KNO_3	66
II.1.11 Espèce extraite et équation d'équilibre	67
II.1.12 Effet du pH du milieu	69
II.1.13 Effet de la température	70
II.2.Extraction au point de trouble du Dysprosium(III) par l'acide aminoctyldiméthylène diphosphonique et le TX-100	72
II.2.1.Introduction	72
II.2.2.Le concept vert dans l'utilisation des surfactants nonioniques	72

II .2.3.Description du Triton x-100	72
II .2.4.Procédure d'extraction au point de trouble	73
II .2.5.Effet de la concentration en surfactant	74
II .2.5.1.Variation du point de trouble	75
II .2.6.Effet de la concentration en agent chélatant l'AAODMDP	76
II .2.6.1.Variation du point de trouble.....	78
II .2.6.2.Variation du pH	79
II .2.7.Effet des additifs sur le rendement d'extraction	79
• Effet de l'ajout de KCl	79
• Variation du point de trouble	80
• Effet de l'Ajout de KSCN	81
• Variation du point de trouble	81
II .2.8. Effet du pH du milieu	82
II .2.8.1.Variation du point de trouble	83
<u>Conclusion générale et perspectives</u>	85
<u>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</u>	

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

De nos jours la pollution métallique pose un problème particulier, car les métaux ne sont pas biodégradables. En outre, tout au long de la chaîne alimentaire, certains se concentrent dans les organismes vivants. Ils peuvent ainsi atteindre des taux très élevés dans certaines espèces consommées par l'homme. D'où la nécessité d'adoption d'une technique de dépollution afin d'éliminer les effets nocifs des métaux.

L'extraction liquide-liquide constitue une opération fondamentale en génie chimique. Dans l'industrie, elle concurrence les autres procédés, tel que la distillation, la cristallisation, l'adsorption...etc. Dans certains cas elle s'impose de manière indiscutable, notamment lorsque les conditions technologiques ou physico-chimiques lui sont favorables, elle a fait l'objet de plusieurs études et améliorations portant sur la récupération et la purification de molécules chimiques ou de biomolécules. L'extraction liquide-liquide permet des applications industrielles importantes, telles que la purification des solutions concentrées, la séparation, la récupération et la concentration d'éléments métalliques.

Elle est d'une grande importance aussi bien pour la valorisation des éléments extraits que pour la protection de l'environnement.

Dans ce contexte, nous avons entrepris dans ce travail l'étude de l'extraction du Dysprosium (III), en milieu nitrate par l'acide aminoctyldiméthylène diphosphonique et le TX-100.

Le but consiste à déterminer les principaux paramètres d'extraction de ce métal, la détermination et l'amélioration de ces paramètres se feront par la variation du pH, de la concentration de l'extractant, ainsi que la force ionique et la température.

Dans ce travail nous nous sommes intéressés aux deux axes principaux :

1. ***L'extraction liquide-liquide du Dysprosium (III)***, en milieu nitrate par l'acide aminoctyldiméthylène diphosphonique.

2. *L'extraction au point de trouble du Dysprosium (III) via un surfactant non ionique*, d'une part pour améliorer et rendre vert le procédés d'extraction et d'autre part éliminer l'emploi des solvants organiques pour la solubilisation de l'acide aminoocetyl diméthylène diphosphonique.

Ce travail de mémoire est subdivisé en quatre parties :

- Dans la première partie, nous présenterons tout d'abord, une mise au point bibliographique sur le Dysprosium(III), l'extraction liquide-liquide, l'extraction au point de trouble, les acides aminophosphoniques ainsi que la méthode d'analyse des cations métallique mise en jeu.
- Ensuite, dans la deuxième partie seront présentés tous réactifs et appareils utilisés lors de nos travaux expérimentaux.
- Dans la troisième partie, nous décrirons la synthèse de l'acide aminoocetyl diméthylène diphosphonique et ses différentes caractérisations, ainsi que l'étude complète sur l'extraction liquide-liquide et l'extraction au point de trouble du Dysprosium(III) via le Tx-100 et l'acide aminoocetyl diméthylène diphosphonique.
- Enfin une comparaison des deux méthodes en termes d'efficacité a été faite.

Une conclusion générale clora ce travail et mettra en relief à la fois les points forts établis et les perspectives à venir.

PARTIE A

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Chapitre I Généralités sur la chimie du Dysprosium

I.1 Histoire et découverte

En 1886, Lecoq de Boisbaudran réussit un nouveau coup de génie, celui d'isoler l'oxyde de Dysprosium d'un échantillon d'oxyde d'Holmium, qu'on pensait jusqu'alors être une substance homogène. Le nom provient du grec « dusprósitos » et signifie « *difficilement accessible* », ce qui le décrit parfaitement bien [1].

I.2 Généralité

Le Dysprosium est un élément chimique, de symbole Dy et de numéro atomique 66. Ce métal lourd gris argenté est à la fois flexible et extensible. Il est très impur et de ce fait très réactif. En effet, il est oxydable à l'air libre. Au contact de l'eau, il se dissout dans une fine acidité. Sous sa forme oxyde, c'est une poudre beige-jaune. Tout comme le Néodyme, le Dysprosium possède des propriétés fortement magnétiques.

I.3 Propriétés physico-chimiques

Le dysprosium possède des propriétés physicochimiques très intéressantes qui le rendent indispensables dans des domaines technologiques et industriels clés [2] ; les principales propriétés sont rassemblées dans le tableau-1-.

Tableau 1 : Propriétés physicochimiques du Dysprosium

Masse atomique relative	162.500 ± 0.001
Numéro atomique	66
Configuration électronique	[Xe] 4f ¹⁰ 6s ²
Densité (g /cm ³) à 20°C	8.55
Volume molaire (cm ³ /mol) à 25°C	19.01
Electronégativité de Pauling	1.22
Energie d'ionisation (eV)	
I	5,9389
II	11,67
III	22,8
IV	41,47
Point de fusion (°C)	1412
Point d'ébullition (°C)	2567
Rayon atomique (de Van Der Walls) (nm)	0,177
Degré d'oxydation	+III

Les valences indiquées	3
Potentiel standard (volt)	11.67
Conductivité thermique (W/m.K)	11,1
Conductivité électronique ($S \cdot m^{-1}$)	$0,889 \times 10^6$
Chaleur latente de vaporisation ($J g^{-1}$)	1725
Etat physique à $T=20^\circ C$	solide
Abondance relative dans l'univers (ppb)	-
Abondance relative dans la croûte terrestre (ppm)	3.6
Abondance relative dans l'eau de mer	0.0000002

I.4 Les radionucléides du Dysprosium

Le tableau -2- dénote les principaux isotopes rencontrés [2].

Tableau 2 : Les principaux isotopes du Dysprosium

Isotopes	Masse atomique relatives	Pourcentage massique (%)
^{156}Dy	155.924278	0.06
^{158}Dy	157.924405	0.10
^{160}Dy	159.925194	2.34
^{161}Dy	160.926930	18.9
^{162}Dy	161.926795	25.5
^{163}Dy	162.928728	24.9
^{164}Dy	163.929171	28.2

I.5 Minerais

Le Dysprosium se trouve dans divers minéraux, y compris la bastnäsite, blomstrandine, euxénite, fergusonite, gadolinite, monazite, polycrase et xenotime. Il n'est pas trouvé dans la nature à l'état libre. Le dysprosium se trouve généralement avec l'Erbium, l'Holmium et d'autres terres rares dans certains minerais comme la sable monazite. Les principaux minerais de dysprosium sont rassemblés dans le tableau -3-[3].

Tableau 3 : Les minerais du Dysprosium (%)

Rare earth Dy ₂ O ₃	Type du Minerais		Uranium residues, Canada	Xenotime Malaysia	Xenotime, Guandong, China	Gadolinite	Allanite	Apatite	Loparite , Kola
	Longnan	Xunwu							
	6.70	trace	11.20	8.70	9.10	6	0.3	1.02	0.09

I.6 Applications

Le Dysprosium est une Terre Rare lourde et la quantité actuelle exploitée du Dysprosium est au moins de 100 tonnes par an. En vertu de ces considérations, une forte augmentation de la demande en Dysprosium est à prévoir.

Les applications du dysprosium couvrent un large champ d'utilisations variées comme [4, 5, 6]:

- Aimants permanents : des alliages de Terres Rares avec du Dysprosium possèdent de bonnes propriétés magnétiques et sont utilisés pour des aimants permanents. On l'a récemment proposé comme agent de contraste pour l'imagerie médicale faite par résonance magnétique nucléaire.
- L'une de ses applications médicale : L'emploi du dysprosium-165 pour soigner la polyarthrite rhumatoïde et est utilisé dans les dosifilms pour détecter et surveiller l'exposition à la radiation.

Les aimants fabriqués à base de Dysprosium sont les aimants permanents les plus puissants connus grâce à leur haute performance et leur petite taille, ils permettent de nombreuses utilisations dans les technologies miniatures, comme des appareils électroniques personnels (téléphones intelligents, écouteurs-boutons, lecteurs iPod).

- Barres de contrôle de réacteurs nucléaires : en alliage avec le titane, en raison de sa capacité à absorber des neutrons et à résister à l'irradiation et aux hautes températures, il pourrait bientôt être utilisé dans les barres de contrôle de réacteurs nucléaires.
- Aéronautique : on ajoute du Dysprosium à des alliages de magnésium que l'on utilise dans l'aéronautique. Il augmente la dureté du matériau et facilite sa transformation.
- Disques magnéto-optiques : dans les mini-disques on utilise comme matériau d'enregistrement un alliage d'un métal ferromagnétique (Fer, Cobalt, Nickel) avec des Terres Rares (Terbium, Gadolinium et Dysprosium).
- Protection contre les rayons X : dans les tabliers de protection, on utilise des alliages de Dysprosium avec du Plomb ou des céramiques incluant de l'oxyde de Dysprosium.
- Lampes à vapeur d'halogénures de métaux : elles contiennent des halogénures de Terres Rares dont le Dysprosium.
- Enfin, il a récemment été proposé comme ligand aux propriétés magnétiques et luminescentes jugées intéressantes. Ainsi, la marque horlogère suisse Rolex a déposé un brevet concernant cette application.

I.7 Effets sur la santé

Le Dysprosium 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 Dysprosium et les terres rares en général ont tendance à s'accumuler dans le foie lorsqu'ils sont absorbés [7].

I.8 Impact sur l'environnement

Le Dysprosium 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 Dysprosium s'accumule graduellement dans le sol et dans ses eaux et, finalement, on va augmenter les concentrations en dysprosium et en terre rare en général chez l'homme, les animaux et dans le sol. Chez les animaux aquatiques, le Dysprosium provoque des dommages au niveau des membranes cellulaires, ce qui a des influences négatives sur la reproduction et sur le fonctionnement du système nerveux.

Partie A Chapitre I Généralités sur la chimie du Dysprosium Etude Bibliographique

Les lanthanides en générale, ont un impact sur membranes cellulaires des plantes vasculaires et sur le métabolisme du Calcium dans les micro-organismes. Qiu et al. (2005) a rapporté que les lanthanides peuvent régler les fonctions biologiques de quelque biomolécules, cependant, leur surdose montre un effet inhibiteur sur les organismes vivants.

Bien qu'il soit connu pour être toxique à métabolisme cellulaire, en plus, ils inhibent, spécifiquement et compétitivement l'accumulation du Calcium par le mitochondria des cellules des micro-organismes [7].

Chapitre II Aperçu sur les extractants organophosphorés

II.1 Introduction

L'importance des composés organophosphorés dans la vie moderne ne cesse de croître, ils offrent un large champ d'applications scientifiques et technologiques. En effet, la chimie du phosphore est devenue une science à part entière. Les organophosphorés sont utilisés actuellement dans la composition des médicaments, comme détergents, additifs aux dentifrices insecticides huiles additives agents plastifiants additifs dans les carburants agents de flottation antioxydants agents ignifuges agents extractants ou complexant [8].

Parmi ces multiples applications, l'extraction et l'enrichissement des solutions contenant des métaux rares occupent une place prépondérante au vu de leurs grandes sélectivités [8]. Ils sont caractérisés par un centre actif formé d'un atome de phosphore entouré soit par des atomes d'oxygène et/ou par des groupements organiques ramifiés par des groupes alkyles. Ils agissent par échange cationique ou par complexation.

L'American Chemical Society et la Royal Chemical Society de Londres ont publié un système de nomenclature largement adopté où ils considèrent les composés organophosphorés comme des dérivés des hydrures des oxyacides et des oxydes du phosphore. Les composés servant à cette nomenclature sont les acides correspondants (Tableau-4-). Tandis que les composés, ayant des liaisons carbone-phosphore, sont considérés comme des produits de substitution résultants du remplacement de l'atome d'hydrogène d'une liaison H-P par un groupement alkyle ou aryle (Tableau -5-).

Tableau 4 : Principales familles de composés organophosphorés

Nomenclature	Acides correspondants
Phosphines	H_3P
Oxydes de phosphines	H_3PO
Phosphoranes	H_5P
Acides phosphoreux	$P(OH)_3$
Acides phosphineux	$PH_2(OH)$

Acides phosphoniques	$H(OH)_2PO$
Acides phosphiniques	$H_2(OH)PO$
Phosphoranes et esters phosphoriques	$(OH)_3PO$
Pyrophosphates et esters pyrophosphoniques	$(H_2PO)_2(O)$

Tableau 5 : Nomenclature des composés organophosphorés trivalents les plus répandus

Composés	Formule générale	Exemples
Phosphines	PR_3	Tributylphosphine
Phosphites	$P(RO)_3$	Triéthylphosphite
Phosponites	$PR(OR)_2$	Ethyl-diméthyl-phosponite

On désigne les esters des oxyacides par remplacement de l'hydrogène d'une liaison OH par un groupe alkyle ou aryle. Les composés à liaisons phosphore –azote sont considérés comme des amides, formés par le remplacement du groupe acide OH dans l'oxyacide de phosphore par un groupe NH_2 , NHR ou NR_2 . Ainsi le terme diamide de l'acide méthylphosphonique désigne la structure : [9]



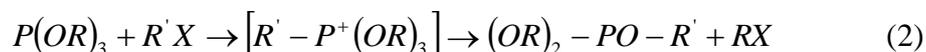
La chimie de phosphore est un secteur extrêmement actif ayant des contributions très importantes dans divers domaines. Ainsi la récupération des terres rares, ou leur éliminations, est rendue plus efficace par extraction liquide-liquide faisant appel à des complexant particuliers organophosphorés.

II.2 Revue bibliographique sur les acides aminophosphoniques et phosphoniques

La réaction la plus connue pour la synthèse de ces acides, utilisant des dérivées chlorées ou iodées, est la fameuse réaction d'Arbuzov [10] illustrée ci-dessous :



Cette réaction a été découverte par Michaelis et Kaehene' et plutard développée par Arbuzov [9]. Cette réaction^a, se produit en deux étapes présentées comme suit :



Pour la synthèse des acides aminoalkylphosphoniques on utilise souvent la réaction dite de Mannich [9].

II.3 Acides aminophosphoniques

Pour la synthèse des molécules aminophosphoniques, il existe de nombreuses méthodes pour introduire la fonction amine dans des molécules organiques [11].

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.

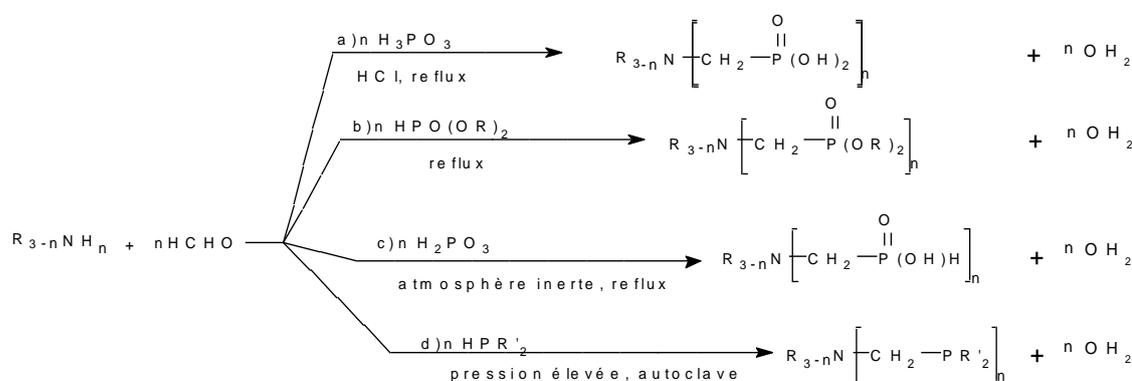


Schéma 1 : Réaction de Mannich

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 [12]. 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 [13].

^a fut nommée la réaction de Michaelis-Arbuzov.

Partie A Chapitre II Aperçu sur les extractants organophosphorés Etude Bibliographique

Le domaine médicale est l'un des champs d'application de ces acides vu leurs propriétés particulières [14,15]. 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 [16].

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 [17] 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 [9]. Par conséquent, beaucoup d'études sur la chélation des cations métalliques ont été menées pour déterminer des propriétés des acides aminophosphoniques et leurs dérivés [18, 17, 19].

Des composés incluant l'azote sont agents antiparasites potentiels [20]. De plus des composés tel que : IDPH, MIDPH et NTPH (Schéma-2-) sont doués de propriétés complexantes des cations métalliques [21].

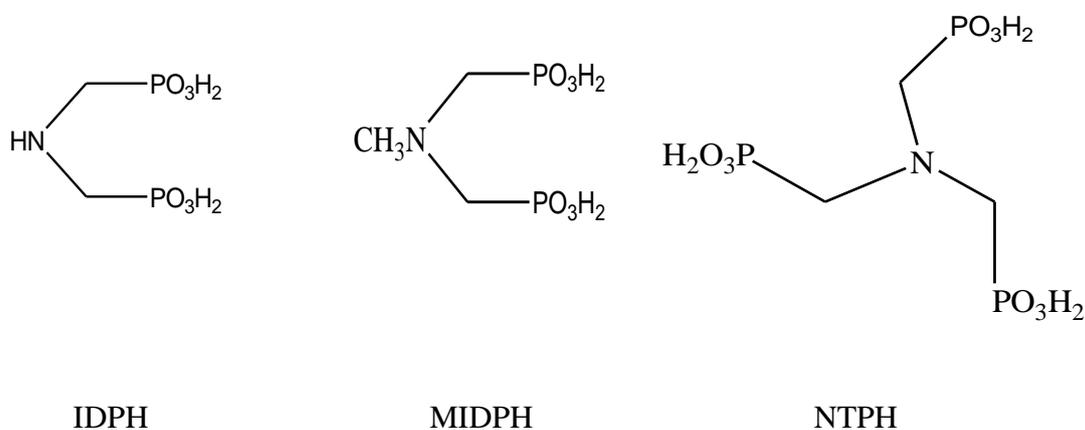


Schéma 2 : Quelques acides phosphoniques

Chapitre III Aperçu sur la technique d'extraction liquide-liquide

III.1 Introduction

Au cours des quarante dernières années, l'extraction liquide-liquide a été, parmi les procédés physico-chimiques de séparation du génie chimique, qui a connu le développement le plus spectaculaire.

Son développement a connu plusieurs phases d'expansion successives, assurant des séparations d'une qualité meilleurs pour l'industrie nucléaire et pharmaceutique, puis participant à l'expansion de l'industrie pétrolière et pétrochimique [22].

Enfin, elle connaît un essor dans le domaine de l'hydrométallurgie consécutif à la hausse des coûts de matières premières et du souci généralisé de protection de l'environnement.

Actuellement, ce procédé de séparation des constituants d'un mélange et/ou de purification est le plus utilisé, lorsque les conditions technologiques ou physico-chimiques lui sont favorables comme c'est dans le cas pour [11,21]:

_ La séparation de composés à fortes différences de solubilité (traitement de combustibles nucléaire irradiés) ;

_ Couplage de l'extraction liquide-liquide avec la distillation fractionnée (distillation extractive) acquiert une importance industrielle de plus en plus grande. Il permet la séparation de composés dont les points d'ébullition sont très voisins, et la séparation de mélange azéotropes [23].

III.2 Historique

Les premiers processus de l'extraction étaient avec l'extraction des parfums, cires et les huiles actives pharmaceutiques avec un appareil tout à fait semblable à un appareil moderne le Soxhlet.

La première extraction d'un métal a été réalisée par Peligot [24] qui a utilisé le diéthyléther afin d'extraire des nitrates d'uranyle qui a donné une base à l'extraction de l'uranium dans le projet "Manhattan" pendant les années 1940.

III.3 Applications de l'extraction liquide-liquide

L'extraction liquide-liquide a pour but de concentrer, de séparer, de purifier ou de répartir des substances. Parmi les nombreuses applications, on cite [22] :

Industrie pétrochimique : production des composés aromatiques, séparation des hydrocarbures aliphatiques et aromatique, purification de pétrole, raffinage des huiles de graissage, procédé d'alkylation.

Industrie chimique : synthèse des polymères, fibres, pesticides, herbicides, concentration et purification des solutions diluées.

Industries pharmaceutique et biotechnologique : séparation des composés thermosensibles ou instables telle la pénicilline, récupérer des antibiotiques et vitamines dans des procédés de fermentation, purification des produits génétiques

Industrie nucléaire : traitement des déchets, obtention des produits de haute pureté

Industrie métallurgique : récupération et purification des métaux

Industrie environnementale : traitement des eaux polluées pour la récupération et le recyclage des produits à haute valeur ajoutée. 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 substance que pour des traces infimes [25].

III.4 Principe

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

Plus précisément, elle permet la séparation de deux ou plusieurs constituants d'un mélange en mettant à profit leur distribution inégale entre deux liquides pratiquement non miscibles [26].

Le passage de l'espèce à extraire de la phase aqueuse vers la phase organique se fait par mélange intime entre les deux phases (schéma -3-, schéma -4-).

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

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

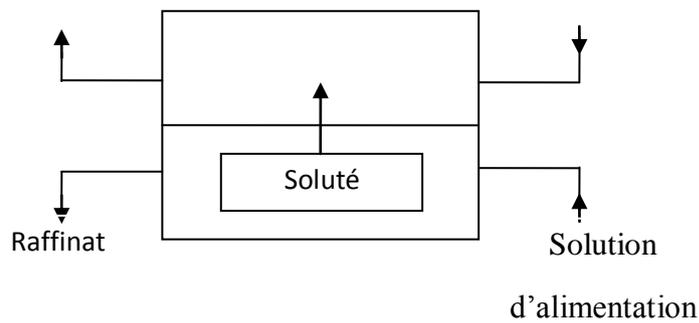


Schéma 3 : Schéma de principe de l'extraction liquide-liquide

Les applications industrielles de l'extraction liquide-liquide se sont accrues rapidement depuis 25 ans. Le premier procédé utilisé dans l'industrie du pétrole fut le procédé EDLENU en 1907, il était destiné à éliminer les composés aromatiques des huiles de pétrole par traitement au dioxyde de soufre liquide [27].

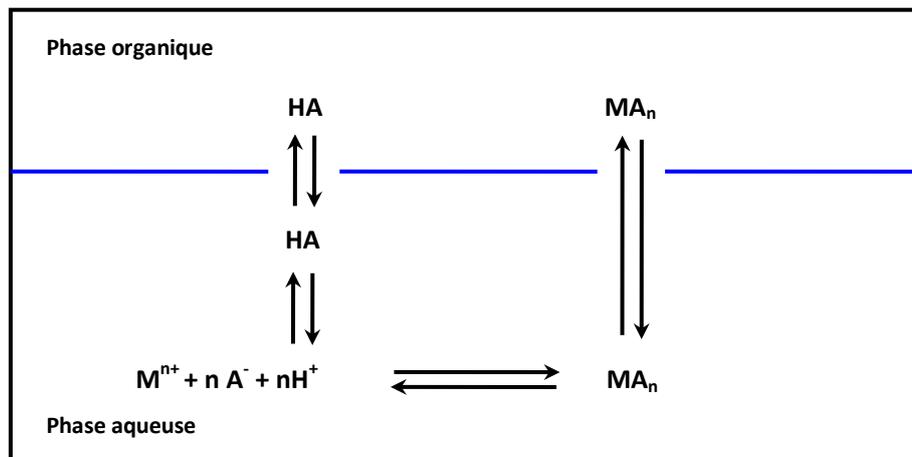
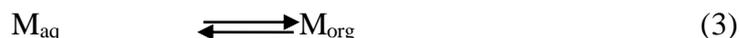


Schéma 4 : Présentation d'une extraction liquide-liquide

Le principe général pour la distribution des espèces moléculaires, loi de distribution, a été introduit la première fois en 1872 par Berthelot et Jungfleisch et résumé thermodynamiquement par Nernst en 1891 [26].

Ce principe est la loi fondamentale en extraction liquide-liquide.



Les travaux de Nernst ont montré que le potentiel chimique de M dans les deux phases μ_{aq} et μ_{org} est le même quand le soluté M est en équilibre entre les deux phases et :

$$\mu_{aq}^0 + RT \ln C_{aq} + RT \ln \gamma_{aq} = \mu_{org}^0 + RT \ln C_{org} + RT \ln \gamma_{org} \quad (4)$$

A partir de cette équation, le rapport entre les concentrations du soluté dans les deux phases est donné par :

$$\frac{C_{org}}{C_{aq}} = \frac{\gamma_{aq}}{\gamma_{org}} \times \exp - \frac{(\mu_{org}^0 - \mu_{aq}^0)}{RT} \quad (5)$$

D'où :

$$P = \frac{a_{i\ aq}}{a_{i\ org}} = \exp \left(\frac{\Delta\mu_i}{RT} \right) \quad (6)$$

Avec P, le coefficient de partition qui sera défini plus loin.

III.5 Définitions et nomenclature

L'union internationale de chimie pure et appliquée (IUPAC) a édité récemment une version révisée et étendue de ses recommandations concernant la nomenclature relative à l'extraction liquide-liquide. On va donner quelques définitions et nomenclature utilisées dans ce travail [28, 29, 30, 31, 32].

a) Coordinat [Ligand]

Entité chimique capable de fournir la partie « donneur » d'une liaison de coordination au sein d'un complexe métallique.

Le mot coordinat ne doit pas être utilisé de façon générale comme synonyme du mot extractant, notamment lorsqu'on a affaire à des extractants possédant plusieurs sites actifs de coordination (par exemple, cas des extractants chélatants).

b) Solvant

C'est un composé organique susceptible de donner des interactions ou des combinaisons avec le soluté métallique, dans lequel un ou plusieurs solutés sont transférés, il possède des propriétés physico-chimiques qui le rendent non miscible à la phase aqueuse.

c) Diluant

Liquide ou mélange de liquides dans lequel l'extractant est dissous, 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 non miscible avec la phase aqueuse.

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

d) Extractant

La phase organique est constituée d'un mélange de divers produits : extractant et diluant. L'agent extractant est une substance active et principale responsable du transfert d'un ou plusieurs solutés d'une phase à l'autre. C'est en général un produit très visqueux ou même solide que l'on dissout alors dans un diluant pour assurer un bon contact entre les deux phases.

e) 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.

f) Extrait

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

g) 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.

III.6 Les paramètres d'extraction

L'étude de l'extraction liquide-liquide sera appréhendée par l'intermédiaire des grandeurs liées à l'extraction.

III.6.1 Coefficient de distribution « D »

Le transfert de l'élément métallique M entre deux phases non miscibles est évalué par le coefficient de distribution.

Ce dernier défini comme étant le rapport de la concentration totale d'un soluté dans l'extrait (phase organique), indépendamment de sa forme chimique, à sa concentration totale dans l'autre phase (phase aqueuse) [26,33].

$$D = \frac{C_{org}}{C_{aq}} \quad (7)$$

Ce paramètre détermine la faisabilité de l'extraction liquide-liquide en tant que procédé industriel ; plus le coefficient de distribution est élevé, meilleure est l'extraction d'une espèce métallique [26].

Le rapport de distribution est un paramètre expérimental caractérisant l'état d'un système d'extraction à un instant donné, cet état n'étant pas obligatoirement l'état d'équilibre [32]. Ce paramètre est accessible expérimentalement.

III.6.2 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 [34].

Ce paramètre est défini comme suit :

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

Le rendement d'extraction « R » d'un système donné est lié au coefficient de distribution « D » par la relation suivante :

$$D = \left(\frac{R}{100} \right) \times \left[\frac{m_i}{m_f} \right] \times \left[\frac{V_{aq}}{V_{org}} \right] \quad (9)$$

Où V_{aq} et V_{org} représentent les volumes respectifs de la phase aqueuse et la phase organique respectivement.

III.6.3 Coefficient de partition « P »

Rapport de la concentration d'une substance sous une forme définie unique, A, dans l'extrait à sa concentration sous la même forme dans l'autre phase, à l'équilibre [34].

Pour un système aqueux/organique, le coefficient de partition est défini par :

$$P = \frac{a_{iaq}}{a_{iorg}} = \exp(\Delta\mu_i / RT) \quad (10)$$

Il est intéressant de connaître les différents facteurs influençant le pouvoir d'extraction d'un tel système c'est-à-dire les variables dont elle dépend.

L'activité a_i est proportionnelle à la concentration de l'espèce (i) et est donnée par la relation suivante :

$$a_i = \gamma_i \times C_i \quad (11)$$

La relation (10) devient alors :

$$P = \frac{a_{iaq}}{a_{iorg}} = \frac{(\gamma_i \times C_i)^{aq}}{(\gamma_i \times C_i)^{org}} \quad (12)$$

Pour une solution très diluée, le coefficient d'activité est proche de l'unité d'où :

$$P = \frac{C_{iaq}}{C_{iorg}} \quad (13)$$

Remarque

Si l'élément métallique n'a pas la même forme chimique dans les deux phases, la loi de distribution ne s'applique qu'à l'espèce chimique commune aux deux phases [31].

III.7 Classification des mécanismes d'extraction liquide-liquide

On classifie les mécanismes d'extraction en cinq catégories principales :

III.7.1 Extraction par solvatation

Un composé organique est dit solvatant s'il possède un atome d'oxygène, de soufre, d'azote ou de phosphore, susceptible d'engager un doublet électronique dans la liaison de coordination avec certains atomes [35].

Si on note \overline{Ex} le composé organique extractant, M^{m+} l'ion métallique à extraire et X^- l'anion qui lui est associé en phase aqueuse, l'équilibre d'extraction s'écrit comme suit :



Cet équilibre montre que l'extraction sera d'autant plus forte que la concentration en extractant \overline{Ex} sera élevée.

De même en chargeant la phase aqueuse en ion X^- sous forme d'acide ou de sel non extractible, on favorise l'extraction. Ce phénomène est appelé relargage.

III.7.2 Extraction par échange d'ions

En ce qui concerne la famille des extractions par échange d'ions qui reposent par essence même sur une réaction chimique, il faut distinguer les extractions fondées sur un échange de cations (réaction du type 15) et celles impliquant un échange d'anions (réactions du type 17) [32, 31, 26]

III.7.2.1 Extractions par échange de cations

Les échangeurs de cations sont, par nature même, des composés ayant un caractère acide ou encore les sels de tels composés.

L'extractant dans ce cas là est un acide organique AH doté d'une acidité suffisante, il peut ainsi échanger les cations métalliques avec ses propres protons selon la réaction suivante :



Avec :

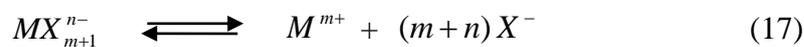
$$\text{Log}E = \text{Log}K + m\text{Log}\overline{AH} + m\text{pH} \quad (16)$$

Si l'échange cationique s'effectue avec un ion H^+ (c'est-à-dire si l'extractant est utilisé sous sa forme acide) la distribution du métal entre la phase aqueuse et le diluant dépend généralement du pH.

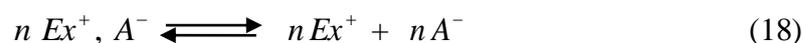
III.7.2.2 Extractions par échange d'anions

Les échangeurs d'anions sont principalement des sels d'amines lipophiles (ALAMINE® 336, HOSTAREX® A324, etc.) protonées ou d'ammoniums quaternaires (ALIQAT® 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 17)



Et d'une part que le solvant ou l'extractant soit susceptible d'échanger des anions (réaction du type z)



La dés-extraction des éléments métalliques peut être obtenue en déstabilisant les complexes anioniques extraits et/ou, pour ce qui est des amines, en revenant à la forme

moléculaire de ces dernières. Par exemple, le cobalt (II) peut être tout simplement désextrait dans l'eau.

III.7.3 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 solvatant 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 [36].

III.7.4 Extraction par substitution

Développée par Gindin et Coll., elle consiste à substituer un métal N se trouvant dans la phase organique par un autre métal M présent initialement en phase aqueuse dans ce cas, l'échange est intermétallique, et la distribution est le plus souvent indépendante du pH.

Chapitre IV Aperçus sur l'extraction au Point de 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 : l'une phase riche en surfactant de petit volume et une phase aqueuse [37].

IV.2 Définition 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 l'illustre la Schéma -5-.

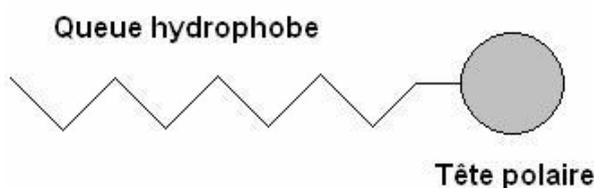


Schéma 5 : Représentation schématique d'un Surfactant

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 de molécules de surfactant sur diverses surfaces ou à diverses interfaces (air-eau, huile-eau). Ceci suggère que leur partie polaire se trouve 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.

IV.2 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 [38].

a) 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 une éthanolamine. Cette classe de surfactants est la plus importante industriellement : elle représente environ 55 % de la production mondiale. Dans ce groupe on trouve les alkylbenzènesulfonates, les alkylsulfates, les lignosulfonates, etc.

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.

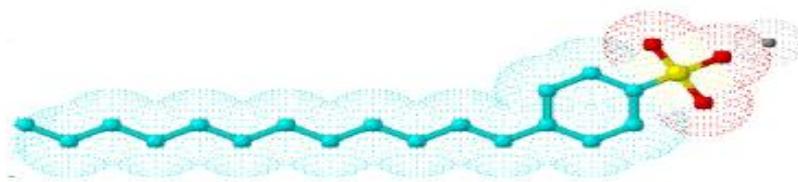


Schéma 6 : Exemple de tensioactif anionique
(dodécylsulfonate de sodium ($C_{12}H_{25}C_6H_4SO_3^-Na^+$))

b) 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 moléculaire. En pratique, ces tensioactifs appartiennent soit à la famille des amines grasses

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.

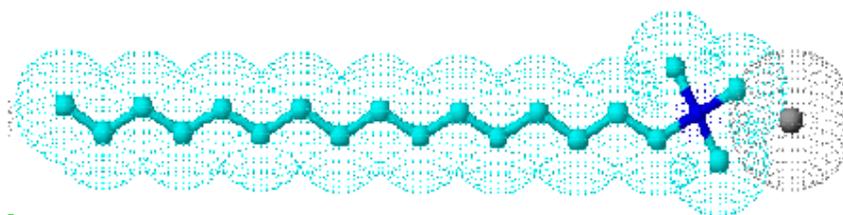


Schéma 7 : Exemple de tensioactive cationique amine secondaire RNH_2 en milieu acide (HCl)

c) Surfactant zweterionique (Amphotères)

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

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.

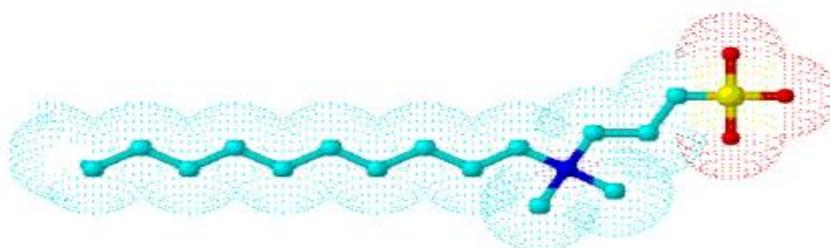


Schéma 8 : Exemple de tensioactif amphotère (N-dodécyl N,N-diméthylammoniopropanesulfonate ($\text{C}_{12} \text{H}_{31} \text{N}^+, \text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2 \text{SO}^-$))

d) 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.

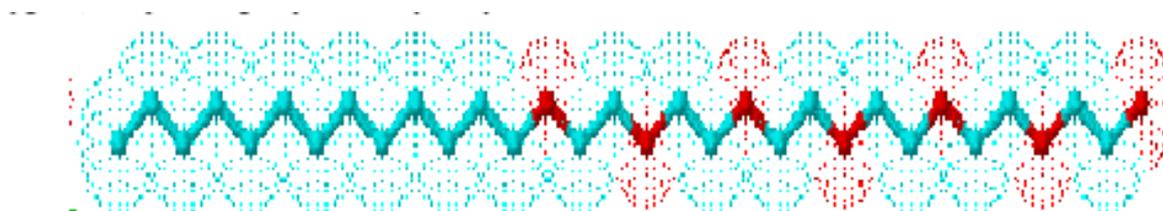


Schéma 9 : Exemple de tensioactif non ionique
(dodécanol hexaéthoxylé n - $C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_6H$)

IV.3 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 [39].

IV.4 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 solubilisé ainsi que de la température [38].

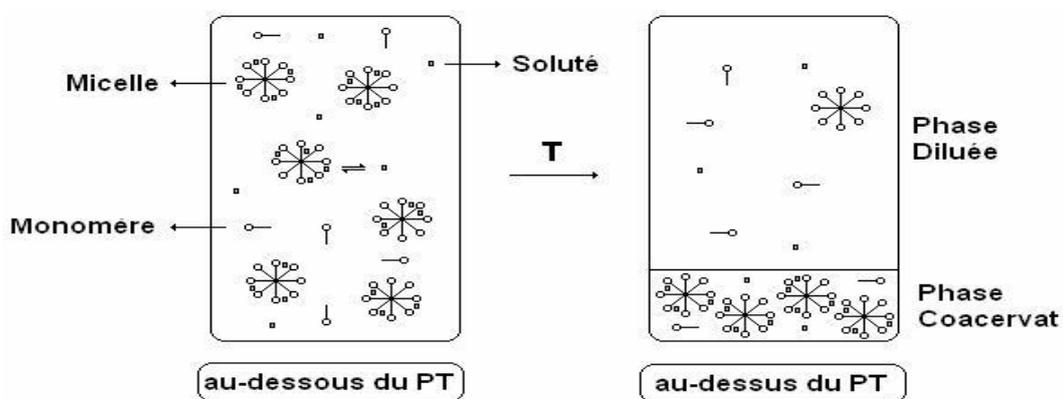


Schéma 10 : Schéma du principe d'extraction par point de trouble.

IV.5 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 [39].

IV.6 Applications

L'extraction au point de trouble est très employée dans divers domaines, tel que l'extraction des métaux lourds [40- 46], l'extraction des protéines [47], la dépollution des sols contaminés [48], le traitement des eaux [49-53] et des hydrocarbures [54] et l'élimination des toxines [55].

Chapitre V Détermination des terres rares par l'arsenazo III employant la spectrophotométrie UV/Vis

V.1 Introduction

Arsenazo III est un composé dérivé de l'acide chromotropique, de formule brute $C_{22}H_{18}As_2N_4O_{14}S_2$, ce ligand présente la particularité de former des complexes stables avec les ions lanthanides et d'autres ions [56].

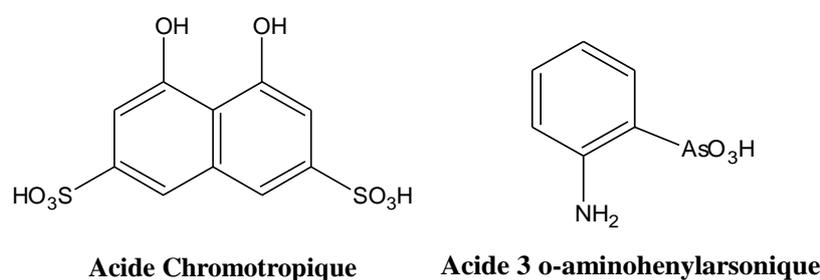


Schéma 11 : Acide Chromotropique et l'acide 3 o-aminohenylarsonique

Un tel composé a été premièrement synthétisé par Kuznetsov en 1941 et fut nommé «Arsenazo», en abréviation.

Plusieurs analogues de ce dernier ont été synthétisés et testés plus tard. Ils incluent arsenazo II (qui est une double molécule d'arsenazo) et l'arsenazo III (qui est un composé bis-azo dérivé de l'acide chromotropique et l'acide o-aminophénylarsénique).

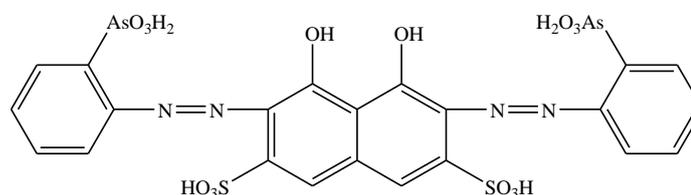


Schéma 12 : Molécule d'arsenazo III [56]

Les groupements chromophores présents dans ce composé (N=N, -OH,...) lui confèrent des propriétés caractéristiques, De tels groupements sont présents dans la molécule d'arsenazoIII. Certains éléments comme UO_2^{2+} , Th, Zr, Hf, U^{IV} forment une liaison covalente

directe avec le groupement AsO_3H_2 et le groupement OH du naphthalène, rendent facile son emploi dans la détection spectrophotométrique des éléments dans le domaine du visible (λ de 400 jusqu'à 800 nm) [57].

V.2 Propriétés d'arsenazo III

Arsenazo III, est généralement obtenu sous forme de sels disodiques, c'est une poudre cristalline de couleur rouge foncée (rouge-noire) soluble dans l'eau en donnant une solution violette et aussi dans les acides faibles. Il est facilement soluble dans l'eau ; par contre il est insoluble dans les acides concentrés, ou dans les solutions saturées par NaCl, l'acétone, les alcools ou l'éther éthylique. Les propriétés de l'arsenazoIII restent inchangées même si ce composé est stocké à longue durée.

Sa principale caractéristique réside dans sa capacité de former des complexes stables, la grande stabilité de ces derniers permettra aux ions métalliques d'être déterminés, tout cela rend l'analyse considérablement simple et sélective. Il possède un coefficient d'extinction molaire élevé, et manifeste un effet bathochrome remarquable dans le spectre lors de la complexation des ions métalliques.

Généralement Les méthodes spectrophotométriques sensibles, sont basées sur l'investigation des systèmes colorés formés lors des réactions des éléments à déterminer avec des les agents appropriés, dont la majorité sont des réactions de complexation, et rarement d'autres types. Donc, les agents complexants organiques jouent un rôle très important dans l'analyse spectrophotométrique des éléments traces. La présence des groupements chromophores dans les molécules organiques, sont à l'origine de la grande intensité de couleur des complexes formés [58,59].

V.3 Sélectivité

Sa sélectivité de déterminer n'importe quel élément en présence d'un autre, peut être cependant augmentée en utilisant des méthodes spécifiques [60].

La méthode la plus simple est la connaissance du pH optimal pour lequel il y aura formation d'un complexe stable entre l'arsenazo III et le cation métallique.

Partie A Chapitre V Détermination des terres rares par l'arsenazo III employant la spectrophotométrie UV/Vis Etude Bibliographique

Le tableau- 6 présente les couleurs obtenues lors de complexation de quelques éléments et leurs conditions de détermination [58].

Tableau 6 : couleur des complexes d'arsenazo III avec les éléments

L'élément	Conditions de détermination	Couleur du complexe	Eléments qui inhibent la détermination
Arsenazo III libre	4-10 N HCl	Rosâtre-cramois	
Th	0.01-10 N HCl	Verte	*
U ^{IV}	0.05-10 N HCl	Verte	Th*
Zr	0.2-10 N HCl	Verte	Th
UO ₂ ²⁺	pH=4-1	Verte	Zr, terres rares, Ca [†]
Sc	pH=4-1	Violette	Th, Zr, U, Ca, Cu
La	pH=3-4	Verte (bleue-verte)	Th, Zr, U, Ca, Cu
Y et autres éléments lanthanides	Ph=3-4	Verte (bleue-verte)	Th, Zr, U, Ca, Cu
Bi	Ph=4.5-1.5	Bleue-violette	Plusieurs éléments [‡]
Pb	pH=5-4	Bleue	Plusieurs éléments [‡]
Fe ^{III}	pH=3-1.5	Lilac-violette	Plusieurs éléments [‡]
Cu	pH=5-4	Bleue	Plusieurs éléments [‡]
Ba	pH=5-4.5	Bleue-violette	Plusieurs éléments [‡]
Ca	pH=5-4	Bleue	Plusieurs éléments [‡]

* : En présence de l'acide oxalique pour masquer les ions Zr

† : En présence de trilon B et KF pour masquer Th et autres éléments

‡ : La possibilité de déterminer sélectivement ces éléments n'a pas été étudiée en détail

V.4 Sensibilité

L'arsenazoIII, constitue une cible privilégiée pour la détermination spectrophotométrique des ions Dy³⁺, non seulement, compte tenu de ses exceptionnelles facultés de complexation des cations, mais aussi à sa grande sensibilité [61,56], i.e. la détection des ions même en très petites quantités comme présenter dans le tableau 7.

Partie A Chapitre V Détermination des terres rares par l'arsenazo III employant la spectrophotométrie UV/Vis Etude Bibliographique

Dans notre cas pour le Dysprosium :

- Méthode visuelle : 1-2 µg /ml
- Méthode spectrophotométrique : 0.02 µg /ml

Tableau 7 : Sensibilité de détermination des complexes d'ArsenazoIII

Elément	Condition de sensibilité maximale		Sensibilité µg/ml	
			Spectrophotomètre	Visuel
<i>Th</i>	HCl à 9N	$\lambda = 665\text{nm}$	0,01-0,02	0,5-1
<i>Zr</i>	HCl à 9N	$\lambda = 665\text{nm}$	0,01-0,02	0,5-1
<i>Hf</i>	HCl à 9N	$\lambda = 665\text{nm}$	0,02	1-2
<i>U(IV)</i>	HCl à 4N	$\lambda = 670\text{nm}$	0,02	1-2
<i>UO₂²⁺</i>	pH =2,0	$\lambda = 665\text{nm}$	0,02	1-2
<i>Sc</i>	pH =1,7	$\lambda = 675\text{nm}$	0,02	3-4
<i>Y</i>	pH =3,0	$\lambda = 655\text{nm}$	0,02	1-2
<i>La</i>	pH =3,0	$\lambda = 655\text{nm}$	0,02	1-2
<i>Ce</i>	pH =3,0	$\lambda = 655\text{nm}$	0,02	1-2
<i>Gd</i>	pH =3,0	$\lambda = 655\text{nm}$	0,02	1-2
<i>Tb</i>	pH =3,0	$\lambda = 655\text{nm}$	0,02	1-2
<i>Yb</i>	pH =3,0	$\lambda = 655\text{nm}$	0,02	1-2
<i>Zn</i>	pH =3,0	$\lambda = 655\text{nm}$	0,02	1-2
<i>Ca</i>	pH =5,0	$\lambda = 655\text{nm}$	0,05-0,1	3-5
<i>Pb</i>	pH =5,0	$\lambda = 655\text{nm}$	0,05-0,1	3-5

PARTIE B
ETUDE EXPERIMENTALE

Chapitre I Méthodologie du travail, matériels et réactifs utilisés

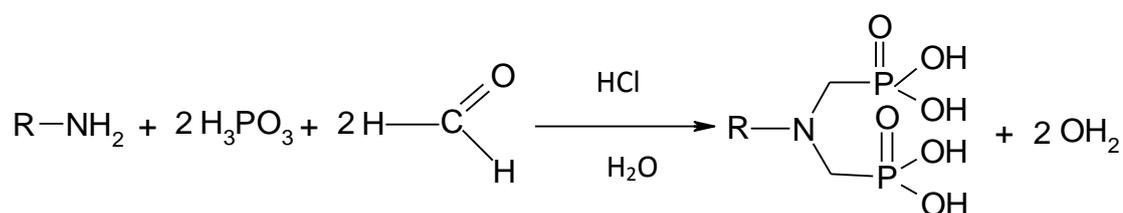
I.1 Synthèse de l'acide aminooctyldiméthylène diphosphonique

Cet acide a été synthétisé par la méthode classique décrite ci-dessous [66] :

I.1.1 Réactifs utilisés

Formaldéhyde, HCl (37%), éther éthylique, octylamine, l'acide phosphoreux(Aldrich).

I.1.2 Réaction de synthèse



Avec : R= $-(CH_2)_n-CH_3$

Schéma 13 : Réaction de synthèse d'acide aminooctyldiméthylène diphosphonique

I.1.3 Mode opératoire

Dans un ballon mono col de 250ml et sous hotte, un mélange de 1,89 g du dodécylamine (10mmol), 3,24 g d'acide phosphoreux (20mmol), et HCl : H₂O ,5 :5 est chauffé à une température de 80 °C. 3ml de formaldéhyde est rapidement ajouté au mélange réactionnel. Le tout est chauffé pendant 6 heures.

I.1.4 Purification

Le solide obtenu est traité à l'acétone, lavé et filtré, un solide jaunâtre apparaît.

I.2 Caractérisation

I.2.1 Dosage pH-métrique

Une masse connue de l'échantillon dans l'eau distillée, la concentration initial de l'acide est de $5 \times 10^{-3} M$ a été dosée par une solution NaOH $5 \times 10^{-3} M$ et suivie par pH-métrie avec électrode combinée. L'appareil est de type PHYWE WTM320 de l'Université de SAIDA.

I.2.2 Analyses spectrophotométriques

I.2.2.1 Spectroscopie de résonance magnétique du proton

Le spectre RMN du ^1H de l'acide a été effectué à 250MHz sur un appareil BRUKER A.C.250, de l'Institut des Sciences de la Matière et du Rayonnement et Groupe de laboratoires CNRS-CAEN (France). La référence interne étant le tétraméthylsilane (TMS), l'échantillon a été préparé dans le chloroforme deutéré (CDCl_3). Les déplacements chimiques sont exprimés en ppm, de 0 à 10 ppm.

I.2.2.2 Spectroscopie de résonance magnétique du carbone 13

Le spectre ^{13}C RMN de l'acide a été effectué dans le C_6D_6 , le TMS comme référence interne et le domaine de 0 à 200ppm. L'appareil est de marque BRUKER 250 MHz de L'Institut de Topologie et Dynamique des Systèmes de l'Université de Paris 07.

I.2.2.3 Spectroscopie de résonance magnétique du phosphore 31

Le spectre ^{31}P RMN a été effectué dans le CDCl_3 comme solvant et d'un mélange [H_3PO_4 (85%) + D_2O] comme référence (par substitution de tube). Cet instrument fonctionne en mode transformé de Fourier pour les analyses quantitatives. L'appareil est de marque BRUKER A.C.250, de l'Institut des Sciences de la Matière et du Rayonnement et Groupe de laboratoires CNRS-CAEN (France).

I.2.2.4 Spectroscopie Infrarouge

Le spectre IRTF a été effectué sur des échantillons dans le domaine de fréquence de 4000 cm^{-1} à 500 cm^{-1} . L'appareil est de la marque Perkin Elmer Spectrum one du LCMT de l'école nationale supérieure d'ingénieur -CAEN (France).

I.3 Caractérisation de l'acide aminooctyldiméthylène diphosphonique

I.3.1 Analyse pH-métrique

Le dosage pH-métrique permet de déterminer les pK_a de l'acide aminooctyldiphosphonique et de vérifier sa force d'acidité. Les résultats sont rassemblés dans la figure -1-.

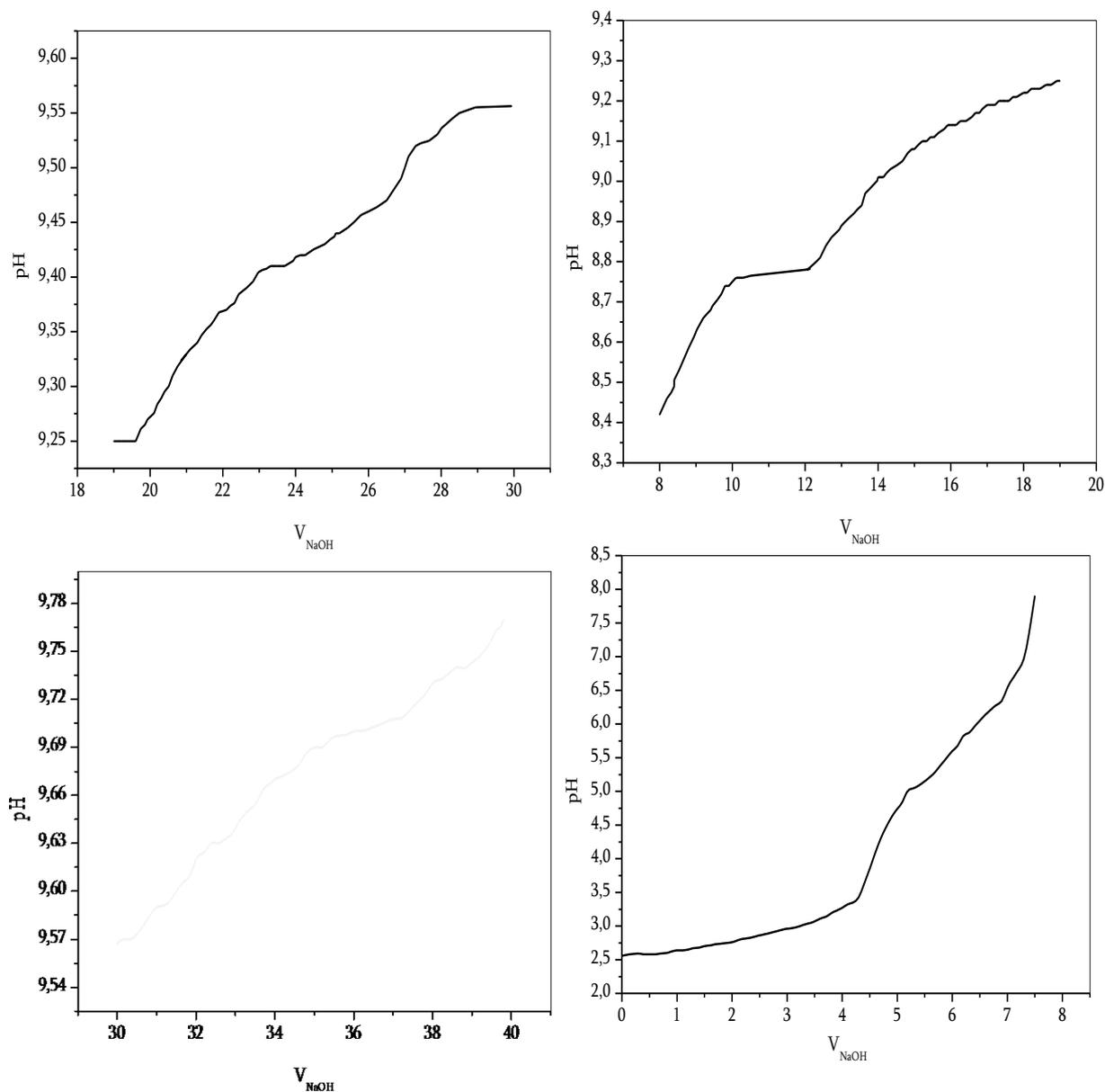


Figure 1 : Courbe pH-métrique de l'AAODMDP, à T=25°C°

$pK_i=2.75$ 8.725 9.35 (9.67)

I.3.2 Spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge confirme la présence des caractéristiques du produit synthétisé:

2925(cm^{-1}): Bande vibration d'élongation d'un groupement OH

1333 (cm^{-1}) : Bande de vibration de déformation d'un groupement déformation (-CH₂-).

1144 (cm^{-1}) : Bande de vibration d'élongation d'intensité forte, d'un groupement (P=O).

1455(cm^{-1}): Bande de vibration de déformation d'intensité moyenne d'un groupement CH₃ .

938 (cm^{-1}) : Bande vibration d'élongation d'un groupement P-OH.

I.3.3 La spectroscopie RMN ¹H

Dans l'intervalle des déplacements chimiques $\delta=0-10$ ppm; la spectroscopie RMN ¹H donne les signaux suivants:

RMN ¹H (D₂O, Na₂CO₃): 2.11 (s, 4H), 1.17 (m, 12H), 3.11(d, ²J_{HH}=11.5 NCH₂-P), 0.77 (t, 3H), 3.48(m, CH₂N).

I.3.4 La spectroscopie RMN ³¹P

RMN ³¹P (D₂O, Na₂CO₃): s, 8.8.

I.3.5 La spectroscopie RMN ¹³C

RMN ¹³C (D₂O, Na₂CO₃) :13.8, 22.23, 23.8, 26,28.63 (d, ²J_{CP}=166, CH₂-P) ,53.39.

Tableau 13 : Propriétés de L'acide aminooctyldiphosphonique

Aspect	Poudre blanche
Formule brute	C ₁₀ H ₂₅ O ₆ P ₂ N
Masse molaire (g.Mol ⁻¹)	317
Température de fusion (C°)	224
Rendement (%)	45.15

I.4 Réactifs utilisés

Les réactifs employés lors de nos travaux expérimentaux sont rassemblés dans le tableau ci-dessous.

Tableau 8 : Les réactifs employés

Réactif	Formule	Fournisseur	N°Cas
Dysprosium (III) nitrate	DyN ₃ O ₉ . 6H ₂ O	SIGMA-ALDRICH	100641-13-2
Arzenazo (III)	C ₂₂ H ₁₈ As ₂ N ₄ O ₁₄ S ₂	SIGMA-ALDRICH	
Chloroform	CHCl ₃	BIOCHEM Chemopharam	67-66-3

D'autres réactifs utilisés : HCl, NaOH, KNO₃, NaNO₃, KSCN

- **Dysprosium**

Tableau 9 : Propriétés et pureté des nitrates de Dysprosium utilisés

Numéro CAS	100641-13-2
Formule chimique	DyN ₃ O ₉ . 6H ₂ O
Masse molaire (g.Mol ⁻¹)	348 ?51
Pureté (% massique)	99,9

- **Chloroforme**

Tableau 10 : propriétés physicochimiques du chloroforme

Numéro CAS ⁺	[67-66-3]
Formule	CHCl ₃
Etat Physique	Liquide incolore
Masse Molaire (g.mol ⁻¹)	119.4
Masse Volumique (kg.L ⁻¹)	1.47-1.48
Viscosité (mPa.s)	0.57
Point d'ébullition (C°)	61
Point de congélation (C°)	-23
Solubilité dans l'eau (g.100mL ⁻¹)	Insoluble
Tension superficielle (à 20 C° dyn/cm)	27.16

⁺ chemical abstract service

Le chloroforme est fourni par Riedel De Haen.

- **Arsenazo III**

Tableau 11: Propriétés de l'arsenazo III

Numéro CAS	[1668-00-4]
Aspect	Poudre cristalline
Couleur	Rouge noire
Formule brute	$C_{22}H_{18}As_2N_4O_{14}S_2$
Masse molaire (g.Mol ⁻¹)	776
Pureté (% massique)	99
Solubilité dans l'eau	soluble

- **Le Triton X-100**

Tableau 12 : Propriété du Triton X-100

Etat physique	Liquide transparent
Odeur	Inodore
Rapport molaire	9.5
Point de trouble (°C)	65
CMC	0,27 mM
Pression de vapeur h Pa	< 0,01
Masse Volumique (g .cm ⁻³)	1 ,07
Viscosité	25°C 240
	60°C 43
	100°C 13
Solubilité	Très soluble
Point d'ébullition (°C)	270
Pour Point (°C)	7
Point de flammabilité(°C)	288
Specific gravity (25/25°C)	1.065

I.5 Matériels employés

Toutes les expériences d'extraction liquide-liquide ont été réalisées en utilisant : Agitateurs magnétiques type RCT Heizung 600 W Motor 30W IKA-Labortechnik.

Toutes mesures des pH, des solutions aqueuses du Dysprosium (III) avant et après extraction ont été faites à l'aide d'un appareil pH-mètre type pH Meter HANNA instruments pH 210 Microprocessor.

Dans les deux méthodes d'extraction, la concentration en cation Dysprosium(III) des solutions aqueuses initiales et après extraction est déterminée par spectroscopie UV-Vis.

La courbe a été effectuée sur un appareil UV-Vis Optizen 3220UV, à l'Université de Saida. Le spectre d'absorption a été enregistré à la température ambiante, dans la zone des longueurs d'ondes de $\lambda = 400nm$ à $\lambda = 700nm$, en utilisant une cuvette en quartz de longueur $l = 1cm$.

PARTIE B

II.PARTIE RESULTATS ET

DISCUSSION

Chapitre II Partie Résultats et Discussion

Dans cette partie, nous allons faire une présentation des différents résultats significatifs dégagés de notre étude expérimentale.

Dans le but d'étudier le comportement de l'acide aminoocetyl diméthylène diphosphonique vis-à-vis l'extraction des cations Dysprosium(III) et de déterminer le mécanisme d'extraction en milieu nitrates, nous avons fait une optimisation sur les paramètres influençant les systèmes d'extraction liquide-liquide.

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés aux systèmes d'extraction liquide-liquide classique i.e. des systèmes faisant appel à l'extraction par un extractant solubilisé dans un solvant organique.

Puis dans un second temps et afin d'éliminer l'usage du solvant organique et de développer une méthode d'extraction bénigne nous avons réalisé l'extraction au point de trouble via l'emploi d'un surfactant non ionique, dans notre cas nous avons employé le TX-100.

**II.1.EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE
DU DYSPROSIUM(III) PAR L'ACIDE
AMINOOCYLDIMETHYLENE
DIPHOSPHONIQUE**

Chapitre II.1 Extraction Liquide-Liquide du Dysprosium(III) par L'acide Aminoctyldiméthylène diphosphonique

II.1.1 Introduction

Le coefficient de distribution E et le rendement d'extraction R , définis par les relations :

$$E = \frac{(A_i - A_f)}{A_f} \times \frac{V_{aq}}{V_{org}}$$

Et

$$R = \frac{A_i - A_f}{A_i} \times 100$$

Sont ceux utilisés tout au long de notre étude.

Plus commode, est l'utilisation de rapport des concentrations initiales du métal et d'extractant :

$$Q = \frac{n_{extractant}}{n_{m\acute{e}tal}}$$

II.1.2 Méthode d'expérimentation de l'extraction liquide-liquide

Au cours de cette étude les influences respectives de la variation des rapports volumiques, du temps d'agitation, de la concentration de l'extractant, des rapports molaires sur l'extrahibilité du système ont été mises en évidence.

L'effet de la nature du milieu sur le rendement d'extraction a été étudié dans les deux cas suivants :

- Variation du pH du milieu par ajout de l'acide nitrique à différents pH dans la gamme de 2,3,4.
- Variation de la force ionique du milieu, dans ce cas nous avons investigué l'effet qu'aura l'ajout de deux sels à 0.1 M ; après nous avons réalisés l'extraction à

Partie B Chapitre II Extraction liquide-liquide du Dysprosium(III) par l'acide aminoctyldiméthylène diphosphonique Etude Expérimentale

différentes forces ioniques par variation de la concentration en KNO_3 ajoutée allant de 0.1 à 1M.

Nous avons aussi montré l'effet de température sur l'extraction du Dy(III) par variation de celle-ci dans le domaine des températures de 10 jusqu'à 45 °C.

La vitesse d'agitation qui constitue un rôle très important dans l'étude des systèmes d'extraction a été investiguée.

II.1.3 Droite d'étalonnage

Afin de déterminer une concentration optimale pour notre étude, il a été indispensable de réaliser une courbe d'étalonnage.

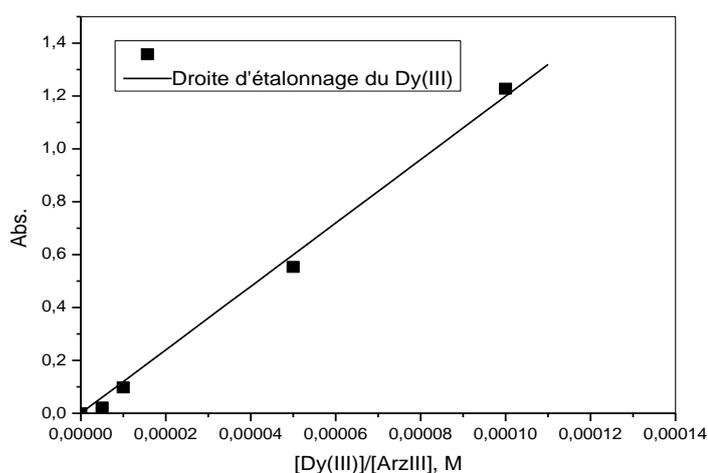


Figure 2: Droite d'étalonnage du Dysprosium(III)

À partir de ce tracé on a choisi une concentration de la phase aqueuse $[\text{Dy}^{3+}] = 10^{-4}\text{M}$ qu'on utilisera durant toute cette étude.

II.1.4 Effet des rapports volumiques

L'étude des rapports volumiques a été investiguée dans le domaine de $V_{aq}/V_{org}=1$ jusqu'à 5.

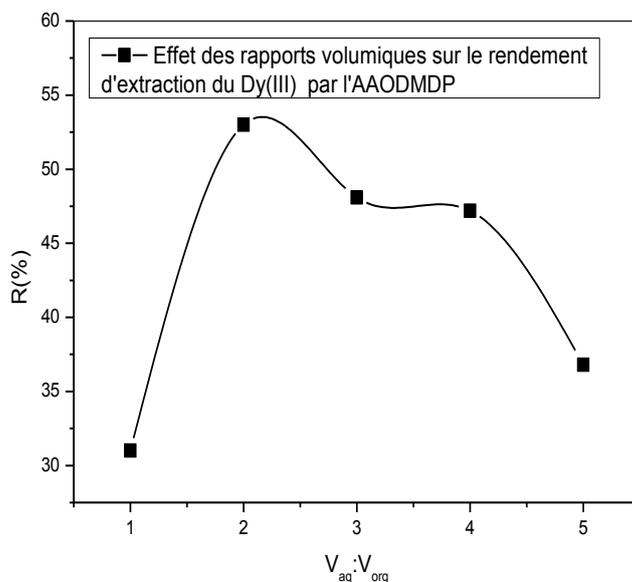


Figure 3: Effet des rapports volumiques sur l'extraction du Dysprosium par l'AAODMDP, $T=20^{\circ}\text{C}$, $[\text{Dy(III)}]=10^{-4}\text{ M}$, $[\text{AAODMDP}]=10^{-3}\text{ M}$

On n'a constatée pour le rapport volumique $V_{aq}/V_{org}=2$ un meilleur rendement d'extraction de 53 % ; donc on utilisera durant toute cette étude le rapport volumique 2.

II.1.5 La cinétique d'extraction

Les concentrations de Dy (III) et de l'AAODMDP sont prises égales à 10^{-4} M et 10^{-3} M respectivement. Les résultats obtenus figurent dans le graphe (Figure -4-).

Partie B Chapitre II Extraction liquide-liquide du Dysprosium(III) par l'acide aminoctyldiméthylène diphosphonique Etude Expérimentale

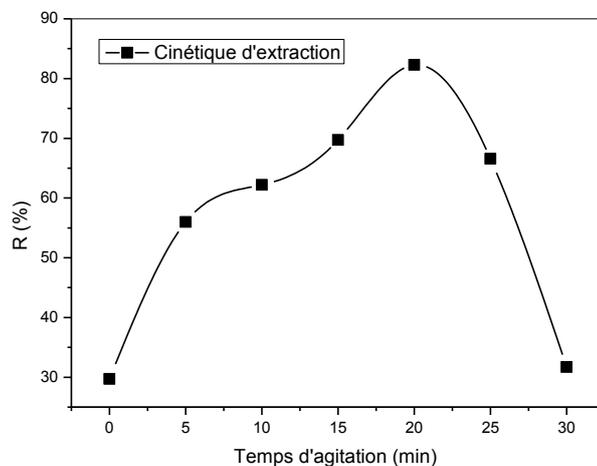


Figure 4: Étude cinétique, $[AAODMDP]=10^{-3}$ M
 $[Dy^{3+}] = 10^{-4}$ M, $V_{aq} / V_{org} = 2$, $T=20^{\circ}C$.

Après une agitation, de 20 minutes le meilleur rendement est de 82%

II.1.6 Effet de la concentration en ligand

Nous avons fixé tous les paramètres de l'extraction et fais varier la concentration de l'AAODMDP. Lorsque la concentration d'extractant varie, la force ionique en phase aqueuse est constante.

Les concentrations en extractant sont prises de 10^{-6} M jusqu'à 10^{-3} M, avec $[Dy^{+3}] = 10^{-4}$ M, $V_{aq}/V_{org}=2$ et $T=20^{\circ}C$.

Partie B Chapitre II Extraction liquide-liquide du Dysprosium(III) par l'acide aminoctyldiméthylène diphosphonique Etude Expérimentale

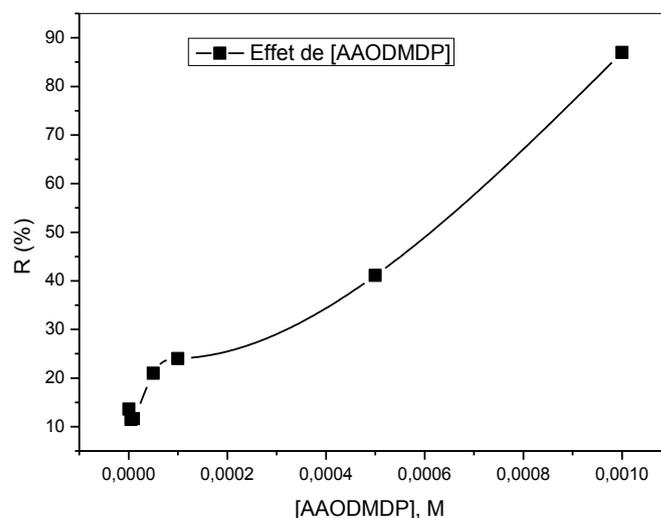


Figure 5: Effet de l'extraction de $[AAODMDP]=10^{-3}M$
 $[Dy^{3+}] = 10^{-4} M$, $V_{aq} / V_{org} = 2$, $T=20^{\circ}C$.

On observe une évolution du rendement d'extraction en fonction de la concentration en extractant (figure-5-); donc plus la concentration en extractant est importante plus l'extraction est meilleure. Il est à rappeler que nous avons effectué une extraction simple dans une ampoule à décanter.

II.1.7 Effet des rapports molaires

L'étude de l'influence de la concentration en extractant peut être menée en employant la variation des rapports molaires Q définis comme étant le rapport du nombre de mole de l'extractant sur le nombre de mole du métal. les résultats d'extraction sont illustrés sur la figure -6-.

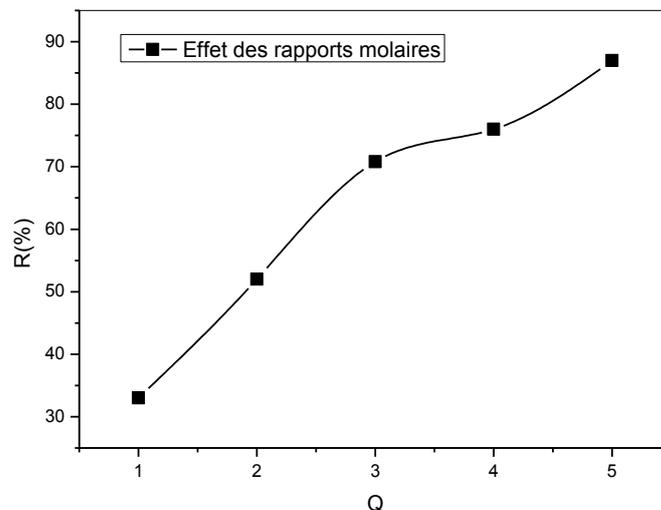


Figure 6: Effet des rapports molaires de l'AAODMDP

$$[\text{Dy}^{3+}] = 10^{-4} \text{ M}, V_{\text{aq}} / V_{\text{org}} = 2, T=20^{\circ}\text{C}.$$

D'après la figure -6- correspondante, on remarque que le rendement d'extraction augmente avec l'augmentation de Q (augmentation de la quantité d'extractant dans la phase organique). Le maximum est atteint pour $Q=5$ i.e. une concentration en l'AAODMDP égale à 10^{-3}M (0.317 g/L).

A cet optimum, la concentration en Dysprosium (III) dans la phase aqueuse après extraction est minimale. Au vu des résultats figurant sur la courbe (figure -6-) on remarque que le rendement pour l'extraction à un cycle est important de 87%.

II.1.8 Espèce extraite et équation d'équilibre

Nous avons tracé deux droites $\log E$ en fonction de $\log [\text{AAODMDP}]$ et $\log E$ en fonction de $\text{pH}_{\text{éq}}$. Les résultats sont présentés par les deux figures suivantes :

Partie B Chapitre II Extraction liquide-liquide du Dysprosium(III) par l'acide aminoctyldiméthylène diphosphonique Etude Expérimentale

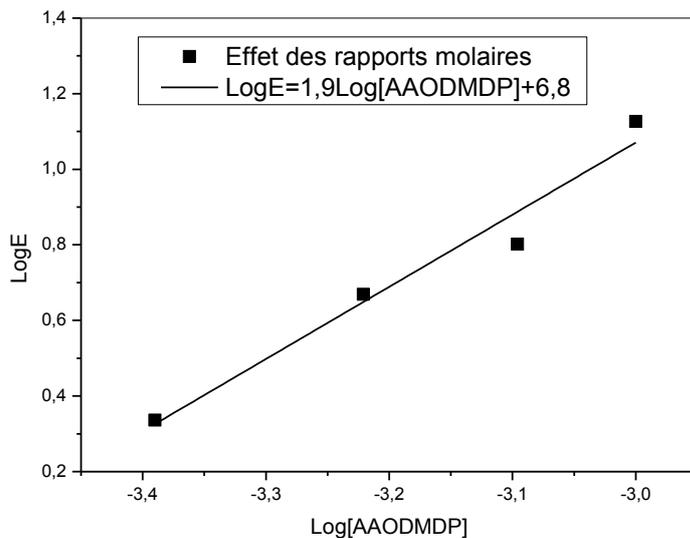


Figure 7: Evolution du coefficient du distribution en fonction de [AAODMDP]

$[Dy^{3+}] = 10^{-4} \text{ M}$, $V_{\text{aq}} / V_{\text{org}} = 2$, $T=20^{\circ}\text{C}$.

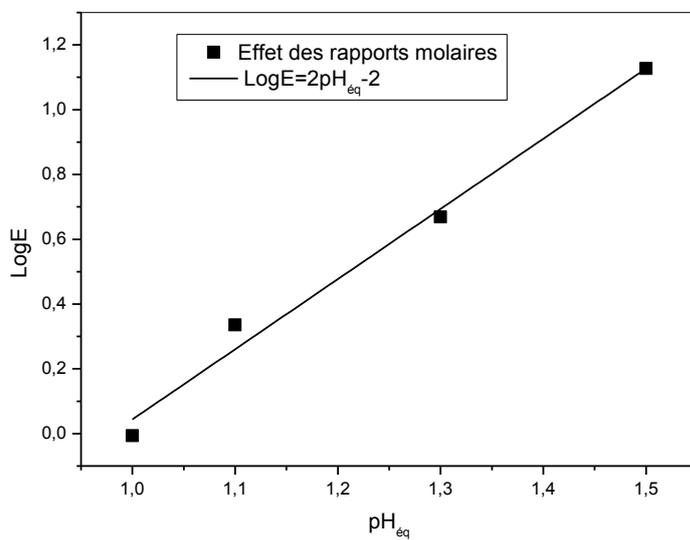


Figure 8: Évolution du coefficient d'extraction en fonction du pH_{éq},

$[Dy^{3+}] = 10^{-4} \text{ M}$, $V_{\text{aq}} / V_{\text{org}} = 2$, $T=20^{\circ}\text{C}$.

Partie B Chapitre II Extraction liquide-liquide du Dysprosium(III) par l'acide aminooctyldiméthylène diphosphonique Etude Expérimentale

Les pentes des droites représentées sur les figures -7- et -8- sont égales à 2 pour chaque droite, d'où la libération de 2 protons et deux molécules extractantes sont entraînées dans la complexation du Dy(III).

On en déduit l'équation d'équilibre suivante :

II.1.9 Effet de la force ionique

La force ionique est une grandeur qui mesure la tension du champ électrique dans une solution. 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 nitrates de potassium et de sulfates de sodium.

La force ionique est déterminée suivant la formule de D. Huckel :

$$\mu_i = \frac{1}{2} \sum_i (C_i Z_i^2)$$

Avec :

μ_i : la force ionique de la phase aqueuse.

C_i : la concentration de l'ion "i".

Z_i : sa charge.

Les concentrations en Na_2SO_4 et KNO_3 sont prises égales à 0.1 M (0.585g/l), 0.1 M (5.85 g/l). Les conditions opératoires sont fixées comme précédemment.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans la figure ci-dessous (figure -9-).

Partie B Chapitre II Extraction liquide-liquide du Dysprosium(III) par l'acide aminoctyldiméthylène diphosphonique Etude Expérimentale

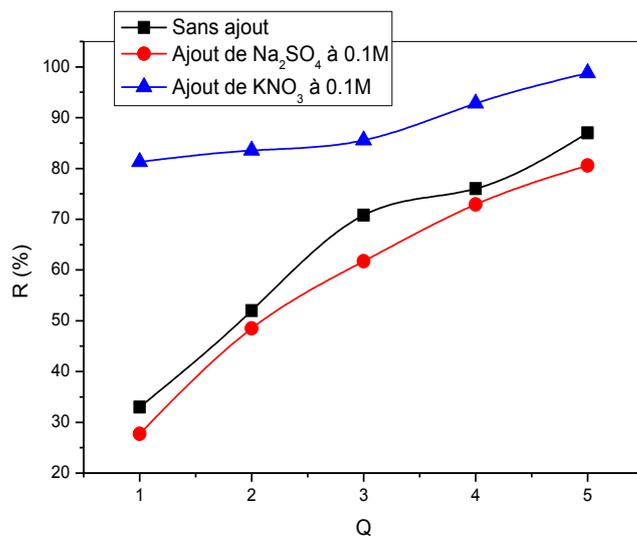


Figure 9: Effet de la force ionique en fonction de l'ajout de Na₂SO₄ à 0.1 M et KNO₃ à 0.1M, [Dy³⁺] = 10⁻⁴ M, V_{aq} / V_{org} = 2, T=20°C.

D'après la figure -9- correspondante, on remarque que le rendement d'extraction est meilleur avec l'ajout de KNO₃ par contre on a une diminution par l'ajout de Na₂SO₄

II.1.10 Effet de l'ajout de KNO₃

Les concentrations en KNO₃ sont prises égales à 0.1 M, 0.5 M et 1M. Les conditions opératoires sont fixées comme précédemment. Les résultats obtenus sont rassemblés dans la figure ci-dessous (figure -10-).

Partie B Chapitre II Extraction liquide-liquide du Dysprosium(III) par l'acide aminoctyldiméthylène diphosphonique Etude Expérimentale

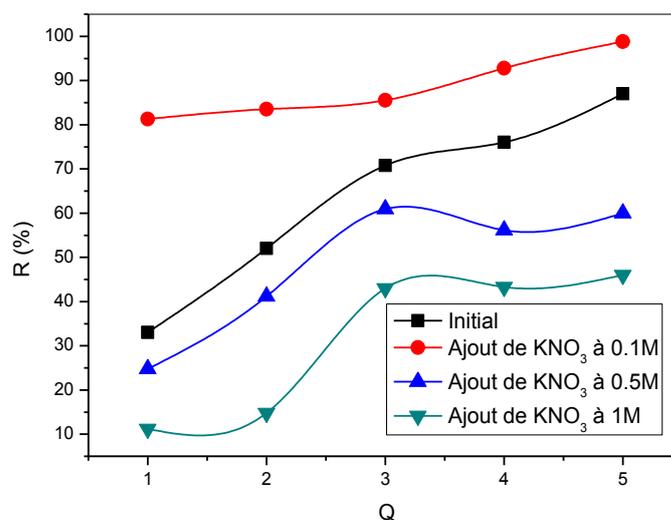


Figure 10: Effet de l'ajout de KNO₃, [Dy³⁺] = 10⁻⁴ M, V_{aq} / V_{org} = 2, T=20°C.

A forte force ionique le rendement diminue à cause de la compétition entre K⁺ et Dy³⁺. Alors qu'après ajout de 0.2 M, le rendement augmente et atteint 90%.

Généralement, dans les procédés d'extraction liquide-liquide on emploie la méthode d'analyse des pentes. Afin d'obtenir le nombre de molécules extractantes et le nombre de protons mis en jeu lors de l'extraction, on a porté sur la figure, les Log E en fonction des Log[AAODMDP] et Log E en fonction des pH_{éq}.

II.1.11 Espèce extraite et équation d'équilibre

Nous avons tracé deux droites logs E en fonction de log [AAODMDP] et log E en fonction de pH_{éq}. Les résultats sont présentés par les deux figures suivantes :

Partie B Chapitre II Extraction liquide-liquide du Dysprosium(III) par l'acide aminoctyldiméthylène diphosphonique Etude Expérimentale

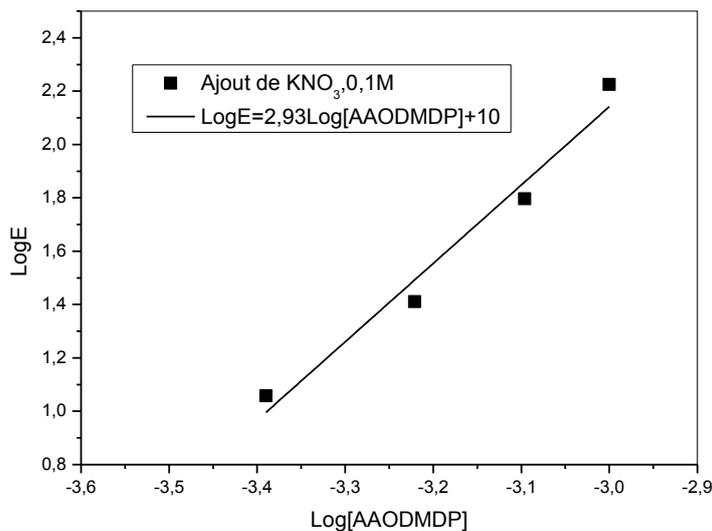


Figure 6: Evolution du coefficient de distribution en fonction de [AAODMDP]

$$[Dy^{3+}] = 10^{-4} \text{ M}, V_{\text{aq}} / V_{\text{org}} = 2, T = 20^{\circ}\text{C}.$$

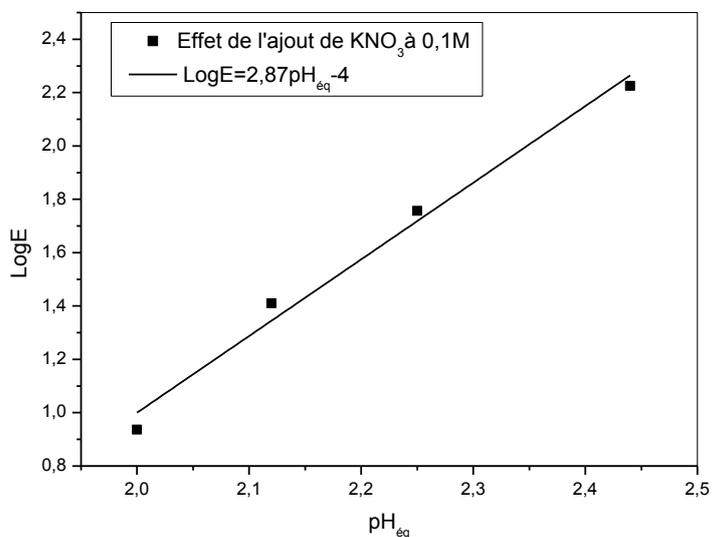


Figure 7: Évolution du coefficient d'extraction en fonction du pH_{éq},

$$[Dy^{3+}] = 10^{-4} \text{ M}, V_{\text{aq}} / V_{\text{org}} = 2, T = 20^{\circ}\text{C}.$$

Les tracés de log E en fonction de Log [AAODMDP] et Log E en fonction du pH_{éq}, sont des droites dont les pentes sont de 3 pour les molécules dimère de l'extractants et de 3 pour les protons libérés respectivement.

D'après les pentes obtenues, nous avons suggéré l'équation d'équilibre suivante :

II.1.12 Effet du pH du milieu

Afin d'étudier l'influence de l'acidité du milieu, nous avons fait varier le pH du milieu de 2,3,4 par ajout de l'acide nitrique .

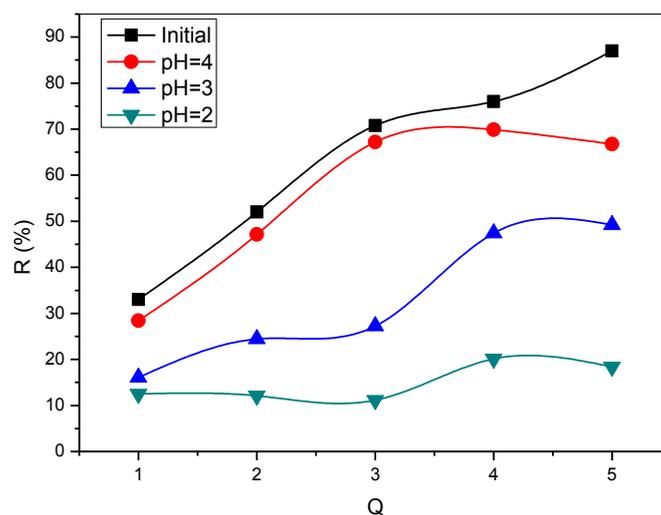


Figure 13: Effet du pH du milieu sur l'extraction, $[AAODMDP]=10^{-3}M$

$$[Dy^{3+}] = 10^{-4} M, V_{aq} / V_{org} = 2, T=20\text{ }^{\circ}C.$$

À partir des résultats obtenus, il y aura une chute graduelle dans le rendement d'extraction avec l'élévation de la concentration des H^+ dans le milieu, 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.

II.1.13 Effet de la température

L'étude de l'influence de la température sur le rendement d'extraction du Dy(III) par l'AAODMDP et sur la constante d'équilibre thermodynamique nous permet d'atteindre les valeurs des grandeurs thermodynamiques de la réaction d'extraction. Les températures étudiées sont : 10, 20, 30, 35, 40.

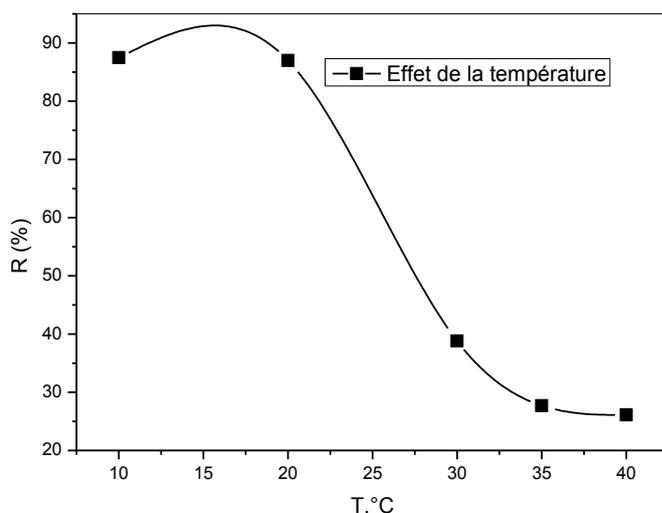


Figure 14: Effet de la température sur l'extraction, [AAODMDP]= 10^{-3} M

$$[\text{Dy}^{3+}] = 10^{-4} \text{ M}, V_{\text{aq}} / V_{\text{org}} = 2.$$

A hautes températures le rendement d'extraction diminue, et l'extrahibilité de notre système d'extraction AAODMDP solubilisé dans le chloroforme sera défavorisée.

Ce comportement est presque toujours rencontré avec les systèmes d'extraction faisant appel à des extractants organophosphorés solubilisés dans le chloroforme [65].

II.2.EXTRACTION AU POINT DE TROUBLE DU DYSPROSIUM(III) PAR L'ACIDE MINOCTYLDIMETHYLENE DIPHOSPHONIQUE ET LE TX-100

Partie B Chapitre II.2 Extraction au point de trouble du Dysprosium(III) par le TX-100 et l'acide aminoctyldiméthylène diphosphonique

II.2.1.Introduction

Dans cette partie, nous allons étudier l'extraction du Dysprosium(III) d'un milieu nitrate par le TX-100 et l'acide aminoctyldiméthylène diphosphonique.

La connaissance complète de l'extraction au point de trouble nécessite l'étude de l'influence des différents paramètres chimiques que sont la concentration en surfactant, la concentration en l'agent chélatant, l'ajout de KCl, KSCN et le pH du milieu respectivement.

II .2.2.Le concept vert dans l'utilisation des surfactants non-ioniques

L'extraction via les systèmes micellaires a considérablement attiré l'attention de la communauté scientifique. Cette méthode a plusieurs avantages tel que : la procédure expérimentale simple, le coût bas, et le facteur de concentration élevé ; en plus, c'est une méthode qui respecte l'environnement comparée avec les procédés d'extraction liquide-liquide classiques [62] qui généralement font appel à des solvants organiques souvent coûteux et/ou toxiques.

Ces aspects l'incluent dans l'ensemble des méthodes analytiques en bon accord avec les principes de la "chimie verte". La chimie Verte peut être définie comme étant la réalisation des synthèses et des procédés chimiques pour diminuer ou éliminer l'usage ou la génération de substances toxiques dangereuses pour la santé humaine et pour l'environnement.

II .2.3.Description du TritonX-100

Le triton x-100, p-octylpolyéthylèneglycolphényether, est une molécule appartenant à la famille des surfactants non-ioniques, de formule [63] .

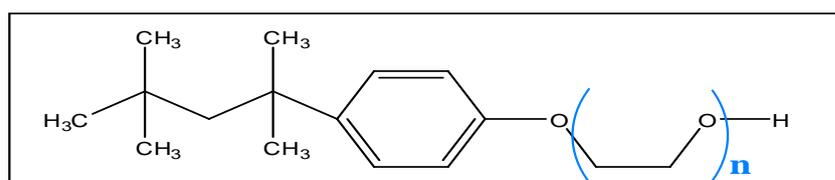


Schéma 14 : structure du p-octylpolyéthylèneglycolphényether

Ou n=9.6 pour le triton X-100, le **triton X-100** est le nom le plus courant le plus rencontré dans la littérature, les séries du Triton-X constitue une classe de surfactants versatiles très reconnu, dans notre étude nous avons choisi Le Triton X-100 vu son large usage comme surfactant dans le domaine de l'extraction au point de trouble, disponible, non toxique, son prix relativement bas.

Les propriétés physicochimiques du TX-100 son résumées dans le tableau suivant :

Tableau 14: Propriétés physico-chimiques du TX-100

Etat physique	Liquide transparent	
Odeur	Inodore	
Rapport molaire	9.5	
Point de trouble (°C)	65	
CMC	0,27 mM	
Pression de vapeur h Pa	< 0,01	
Masse volumique (g .cm⁻³)	1 ,07	
Viscosité	25°C	240
	60°C	43
	100°C	13
Solubilité	Très soluble	
Point d'ébullition (°C)	270	
Pour Point (°C)	7	
Point de flammabilité(°C)	288	
Specific gravity (25/25°C)	1.065	

II .2.4 Procédure d'extraction au point de trouble

Les solutions aqueuses, contenant Dy(III) ($C = 10^{-4}M$), TX100 (2.5% (v/v)) en présence d'un agent chélatant l'AAODMDP($C = 10^{-3}M$), ont été préparées à partir de solutions mères.

La solution a été chauffé pendant 10 min a une température pour laquelle il aura formation des agrégats micellaires, le système est maintenu à cette température pendant 10 min, les deux phases se sépare.

La phase aqueuse supérieure a été enlevée, et la concentration des cations Dy(III) dans cette phase a été déterminée spectrophotométriquement. Toutes les valeurs rapportées sont les moyennes de deux essais. Nous avons élaboré la procédure décrite ci-après pour l'extraction au point de trouble du cation Dysprosium(III).

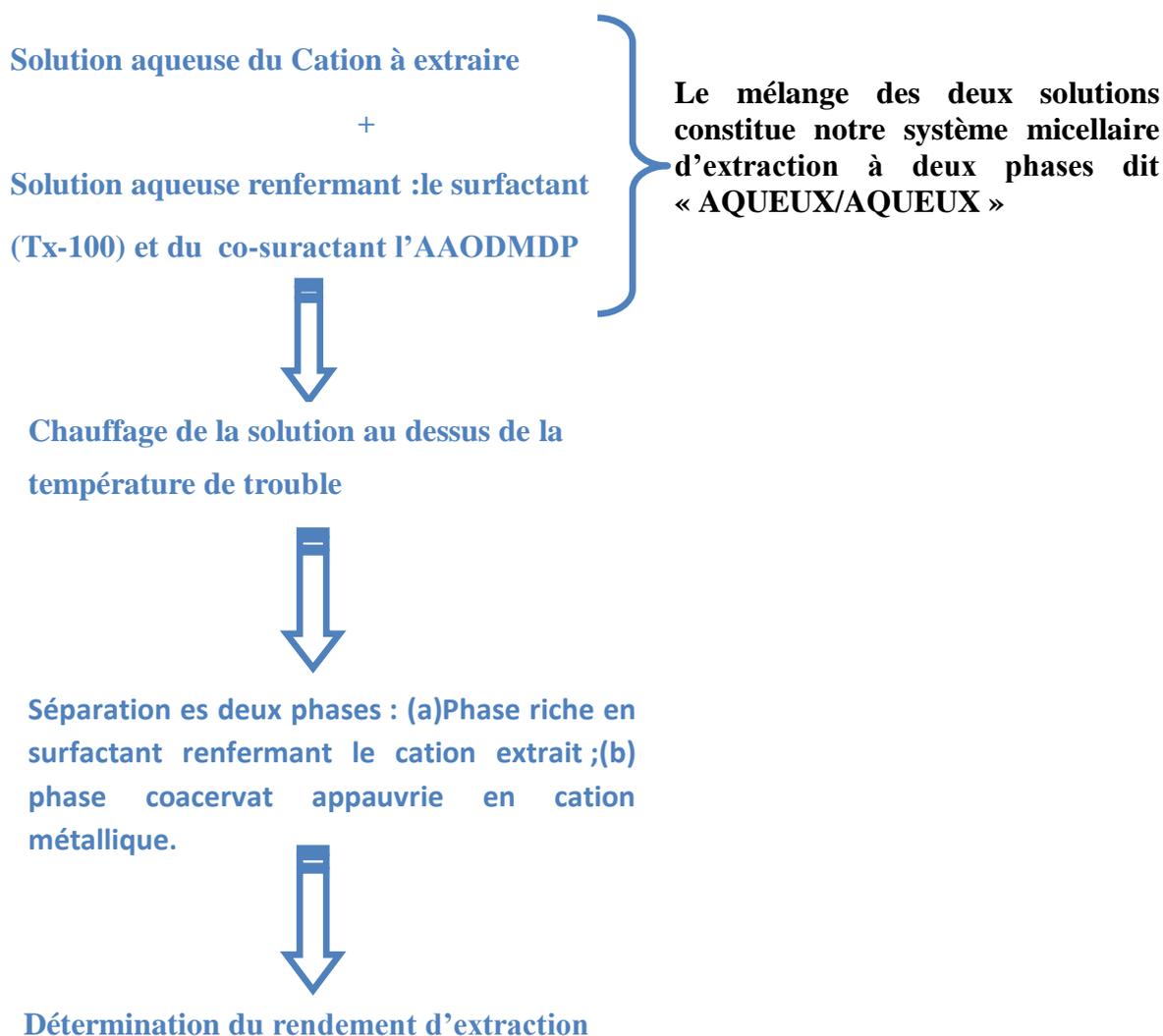


Schéma 15 : Procédure d'extraction des cations Dy(III) dans un système micellaire via le Tx-100 comme surfactant et l'AAODMDP en tant que co-surfactant

II .2.5 Effet de la concentration en surfactant

La figure -15- montre l'effet de la concentration en TX-100 (% v/v), sur le rendement d'extraction au point de trouble ; les concentrations de l'AAODMDP et des cations Dy(III) sont prises égales à 10^{-3} et 10^{-4} respectivement. La gamme des concentrations en TX-100 étudiée est entre 0.1% et 3% (v/v).

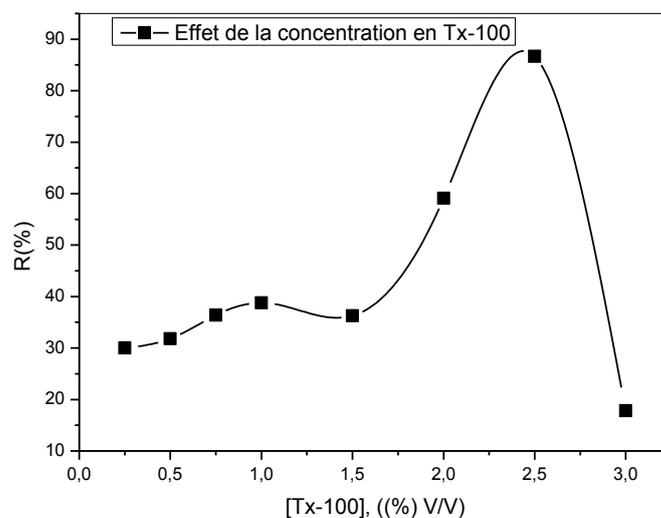


Figure 8: Effet de la concentration en surfactant sur l'extraction au point de trouble du Dy (III), $[AAODMDP]=10^{-3}M$, $[Dy^{3+}] = 10^{-4} M$

L'extrabilité du système augmente rapidement avec l'augmentation de la concentration en TritonX-100 (% v/v) de 0.1% jusqu'à 2.5%. Le meilleur rendement est de 87% à une TX-100 de 2.5%(v/v), à une concentration de 3% le rendement diminue, par conséquent une concentration en TX-100 de 2.5 %(v/v) sera employée dans la **suite** étude.

II .2.5.1 Variation du point de trouble

La concentration en surfactant influe fortement la température du point de trouble, pour présenter cet effet on porte T_p en fonction de [TX-100], les résultats sont illustrés sur la figure-16-.

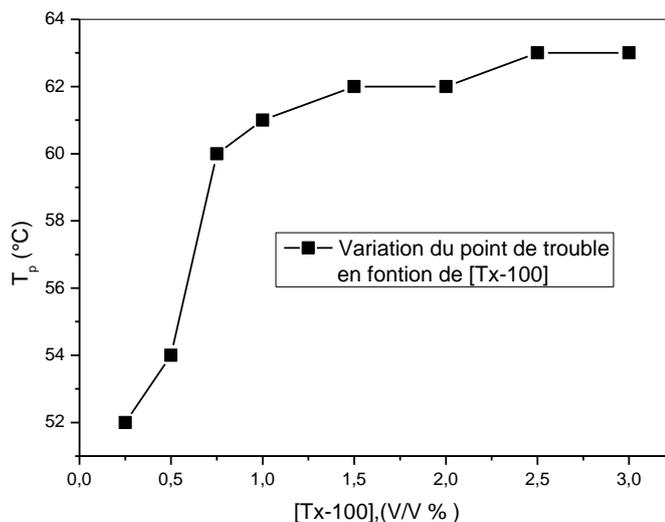


Figure 9: Courbe de variation du point de trouble, $[AAODMDP]=10^{-3}M$, $[Dy^{3+}] = 10^{-4} M$

D'après la courbe du point de trouble, on en conclut qu'à des concentrations élevées la micellisation et la séparation des phases dans le système d'extraction nécessitera un apport d'énergie important correspondant à $T=63^{\circ}C$ pour un rendement maximal $R=87\%$, car cet apport d'énergie va intervenir dans la déshydratation des liaisons micelle-eau.

De ce fait, plus la concentration en surfactant augmente plus les interactions micelle-eau seront importantes et plus l'apport d'énergie pour briser ses liaisons sera grand.

II .2.6 Effet de la concentration en agent chélatant l'AAODMDP

Les concentrations en extractant sont prises de $10^{-6} M$ jusqu'à $10^{-3} M$, avec $[TX-100]=2.5 (\% V/V)$, $[Dy(III)]=10^{-4}M$.

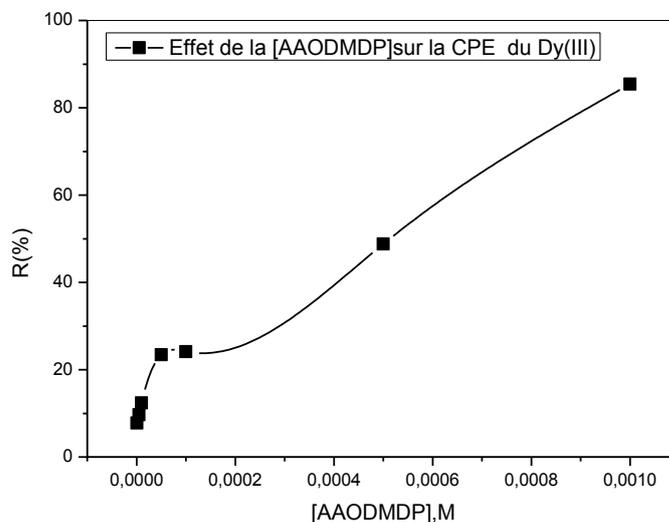


Figure 10: Effet de la concentration en l'AAODMDP sur l'extraction au point de trouble du Dy (III),
[AAODMDP]= 10^{-3} M, $[Dy^{3+}] = 10^{-4}$ M

On observe une évolution importante du rendement d'extraction en fonction de la concentration en extractant (figure-17-); donc plus la concentration en extractant est importante plus l'extraction est meilleure.

D'après la figure, on remarque que le rendement d'extraction au point de trouble des cations Dysprosium(III) augmente avec l'augmentation de la concentration de l'AAODMDP (augmentation de la quantité d'extractant dans la solution micellaire).

Le maximum est atteint pour $[AAODMDP] = 10^{-3}$ M. A cet optimum, la concentration en Dysprosium (III) dans la phase aqueuse après extraction est minimale. Au vu des résultats figurant sur la courbe on remarque que le rendement est important 85%.

II .2.6.1 Variation du point de trouble

La figure -18- représente l'effet qu'aura la concentration on agent chélatant l'AAODMDP sur la température du point de trouble.

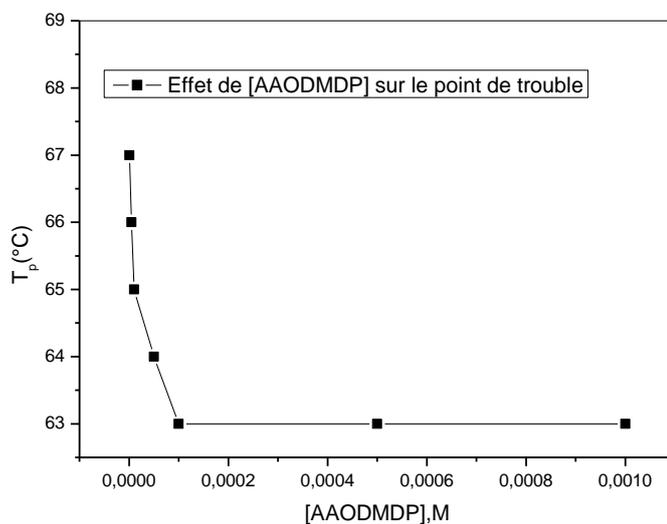


Figure 11: Courbe de variation du point de trouble,
[AAODMDP]= 10^{-3} M, [Dy³⁺] = 10^{-4} M

L'ajout de l'acide aminoctyldiméthylène diphosphonique, diminuera graduellement la température du point de trouble $T_p=63$, ce qui est intéressant d'un point de vue économique, car généralement lors de l'extraction au point de trouble faisant appel à l'usage du Tx-100, nous devons chauffer le système à une température de 85°C.

La variation du point de trouble en fonction de la concentration en l'AAODMDP est indiquée sur la figure-18-.

II .2.6.2 Variation du pH

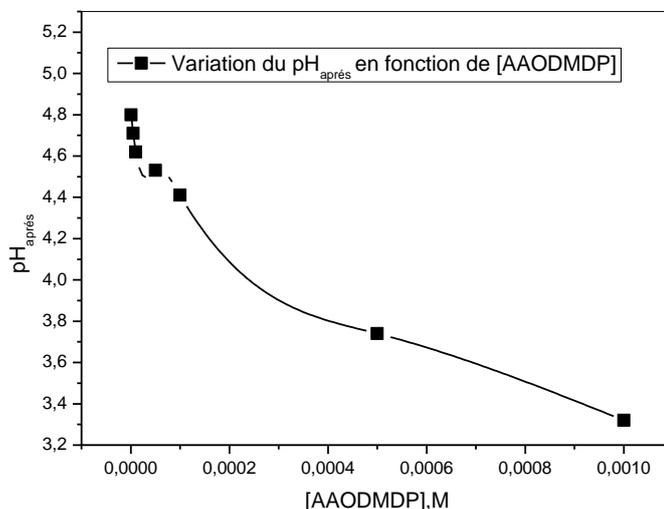


Figure 19: Variation du pH en fonction de [AAODMDP], [Tx-100] =2,5 %, $[Dy^{3+}] = 10^{-4}$ M

Nous constatons d'une part, une diminution du pH de la solution micellaire avec l'ajout de l'AAODMDP et d'autre part une augmentation du rendement d'extraction (figure-19-).

A partir de ce résultat, on peut dire que l'AAODMDP participe dans l'extraction du Dysprosium(III) par synergisme.

II .2.7 Effet des additifs sur le rendement d'extraction

- Effet de l'ajout de KCl

Dans les méthodes d'extraction, la solubilité des analytes diminue en augmentant force ionique [64].

Pour étudier l'effet de l'addition d'un électrolyte sur le rendement d'extraction au point de trouble des cations Dysprosium(III), l'ajout de KCl a été étudié dans la gamme des concentrations de 10^{-5} à 1 mol L⁻¹. Les conditions opératoires sont fixées comme précédemment. Les résultats obtenus sont rassemblés dans la figure ci-dessous (Figure-20-).

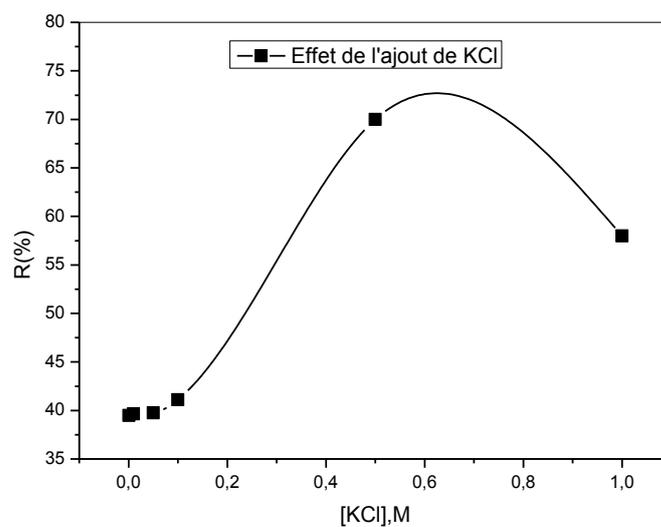


Figure 20 : Effet de l'ajout de KCl sur l'extraction au point de trouble du Dy(III),

$$[\text{Dy(III)}]=10^{-4}\text{M}, [\text{AAODMDP}]=10^{-3}\text{M}, [\text{Tx-100}]=2.5(\text{V/V}\%)$$

A des concentrations de 10^{-5} à 0.5 mol L^{-1} , le rendement augmente graduellement. Le meilleur rendement est de 70% pour une concentration en KCl égale à 0.5M, et $T_p=51^\circ\text{C}$.

- **Variation du point de trouble**

La figure -21-, représente la variation du point de trouble pour chaque ajout en KCl.

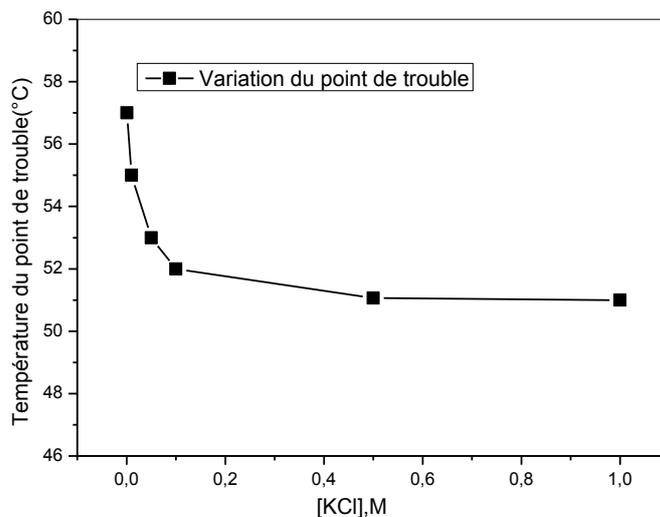


Figure 21 : Effet de l'ajout de KCl sur la température du point de trouble, $[Dy(III)] = 10^{-4} M$, $[AAODMDP] = 10^{-3} M$, $[TX-100] = 2.5 (\% V/V)$

La courbe du point de trouble présentée par la figure -21-, indique que l'élévation de la concentration en KCl ajoutée, aura pour effet d'abaisser la température du point de trouble.

Cette diminution de température est étroitement liée à la diminution d'interaction surfactant-eau et à l'augmentation des interactions surfactant-électrolyte.

- **Effet de l'ajout de KSCN**

Dans le but d'améliorer le rendement de l'extraction et de diminuer le point de trouble pour le système d'extraction aqueux/aqueux nous avons investigué l'effet de l'ajout de KSCN dans un intervalle de concentrations de 10^{-5} à 1M.

Les courbes de $R = f ([KSCN])$ obtenues pour diverses concentrations sont représentées sur la figure-22-.

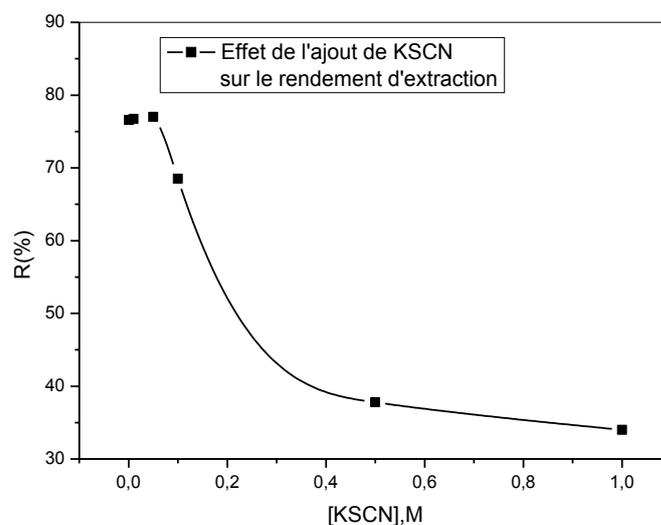


Figure 22 : Effet de l'ajout de KSCN sur l'extraction au point de trouble du Dy(III),
[Dy(III)]= 10^{-4} M, [AAODMDP] = 10^{-3} M, [TX-100]=2.5(% V/V)

- **Variation du point de trouble**

La courbe du point de trouble est illustrée par la figure ci-dessous (figure-23-).

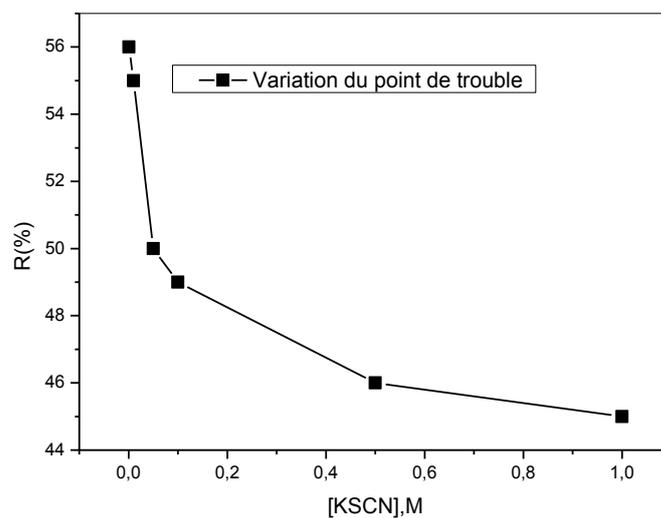


Figure 23 : Effet de l'ajout de KSCN sur la température du point de trouble,
[Dy(III)]= 10^{-4} M,[AAODMDP]= 10^{-3} M ,[Tx-100]=2.5(V/V%)

En ajoutant KSCN à différentes concentrations, la température du point de trouble diminue progressivement avec l'augmentation de la concentration en KSCN.

A la lumière des valeurs des rendements d'extraction et des courbes du point de trouble représentés sur les figures -20-, -21-, -22-, -23-, nous pouvons conclure que l'extraction au point de trouble du Dy (III) sera améliorée par addition d'électrolytes.

Ceci pourrait être expliqué par les propriétés destructurantes de l'eau qu'aura le système par la présence d'interaction micelle-électrolyte, par biais des liaisons hydrogènes entre le surfactant et les molécules du surfactant et le KSCN.

Ce qui est en faveur de l'extraction des cations Dy(III), d'où une séparation de phase facile et rapide à une température de 51 et 50°C pour l'ajout de KCl et KSCN respectivement.

II .2.8 Effet du pH du milieu

Afin de déterminer la dépendance du système d'extraction micellaire du Dy(III), nous avons fait varier la concentration des H⁺ milieu. La variation du pH est étudiée dans le domaine de 1 à 10.

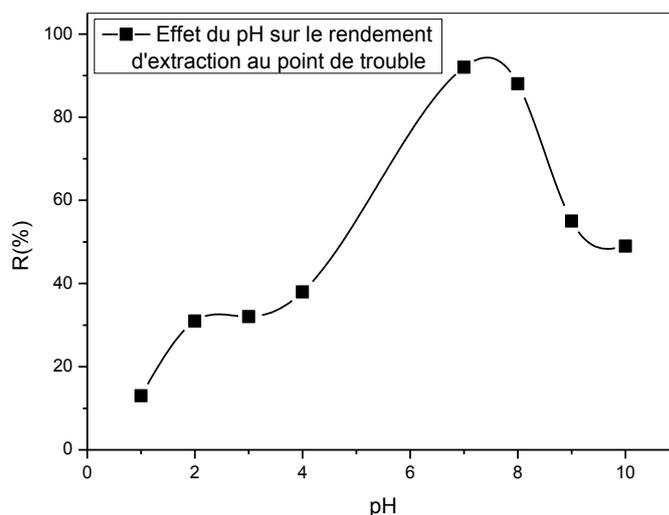


Figure 24 : Effet du pH du milieu sur l'extraction au point de trouble du Dy(III),
[Dy(III)]=10⁻⁴M, [AAODMDP]=10⁻³M, [Tx-100]=2.5(% V/V)

Le rendement maximal est atteint à un pH=7, R=92%. On remarque que le rendement augmente dans la gamme des pH= 6 à 8.

II .2.8.1 Variation du point de trouble

Les résultats obtenus sont résumés dans la figure-25- .

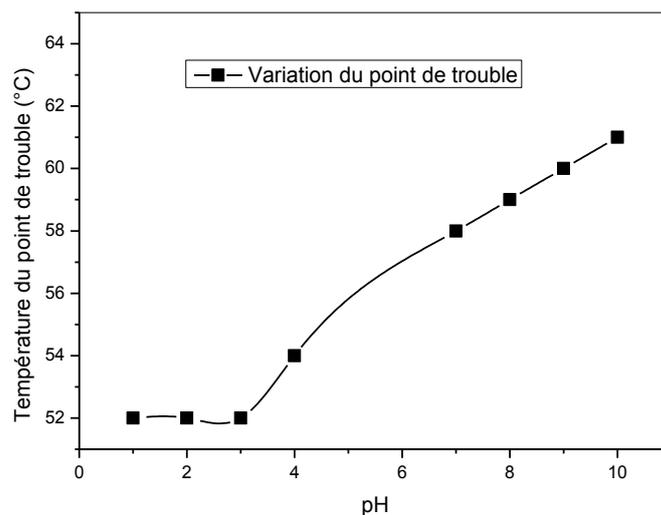


Figure 25 : Effet du pH du milieu sur la température du point de trouble du Dy(III), [Dy(III)]= 10^{-4} M, [AAODMDP]= 10^{-3} M, [Tx-100]=2.5(V/V%)

**CONCLUSION GENERALE
ET PERSPECTIVES**

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Conclusion générale et perspectives

Le travail réalisé dans ce mémoire revêt un double intérêt, d'une part protéger l'environnement de la pollution importante qu'engendre le rejet d'effluents industriels chargés en cations métalliques et d'autre part la récupération de ces cations en vue de leur valorisation.

Dans la première partie, nous avons utilisé comme système d'extraction l'acide aminoocetyl diméthylène diphosphonique solubilisé dans le chloroforme.

Cette étude a montré que l'extraction du dysprosium sera quantitative dans les conditions expérimentales suivantes :

Dans la première partie, lors de l'extraction Liquide-Liquide simple, le rendement est de 87% à $T = 20^{\circ}\text{C}$, $V_{\text{aq}}/V_{\text{org}}=2$, $[\text{Dy}^{3+}] = 10^{-4}\text{M}$, $[\text{AAODMDP}] = 10^{-3}\text{M}$, $Q = 5$, le temps d'agitation est de 20 minutes et $\text{pH}_{\text{in}} = 6$.

L'extrahibilité de l'acide aminoocetyl diméthylène diphosphonique bénéficie de l'ajout de KNO_3 à 0.1M et atteint 98 % à $Q=5$.

Tandis que l'augmentation de la concentration en H^+ milieu par ajout d'acide nitrique a provoqué une diminution graduelle d'extrahibilité de notre acide.

Dans la deuxième partie, nous avons essayé d'étendre l'application de cet acide à l'extraction micellaire du Dy(III) à l'aide d'acide aminoocetyl diméthylène diphosphonique avec un surfactant non ionique le Triton X-100.

On a étudié le comportement d'un système micellaire constitué d'un surfactant non ionique et un agent chélatant l'acide aminoocetyl diméthylène diphosphonique en vue de l'extraction au point de trouble des cations Dysprosium(III).

Puisque la température du point de trouble du Triton X-100 est de 65°C , il était indispensable, au départ de chauffer la solution micellaire à une température au-dessus de 65°C , généralement à $t=85^{\circ}\text{C}$.

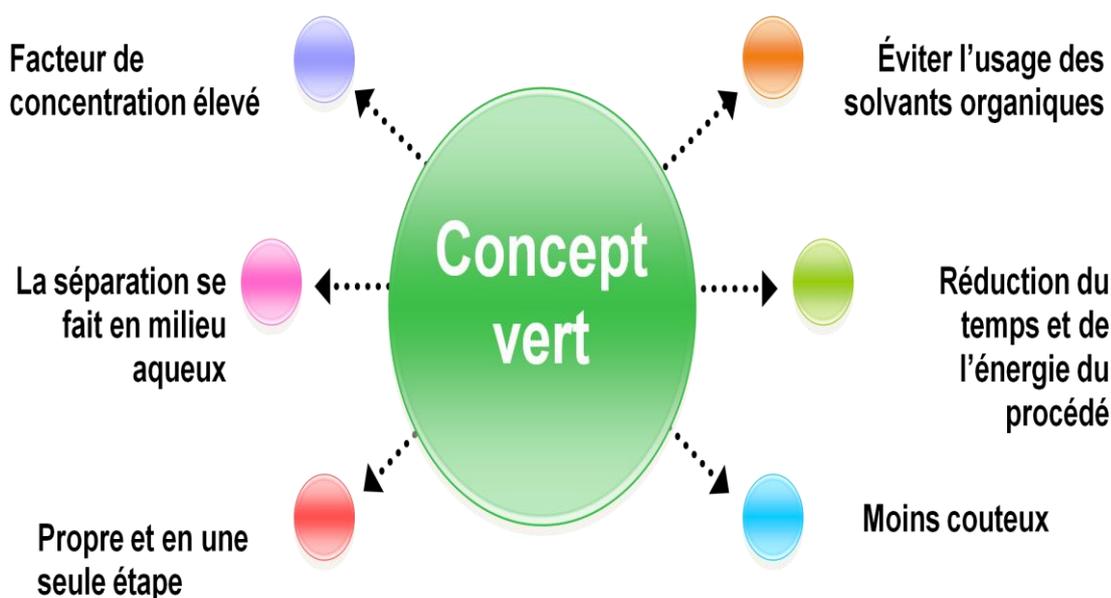
On a obtenu un meilleur rendement $R=85\%$ pour $[\text{AAODMDP}] = 10^{-3}\text{M}$, $[\text{Dy}^{3+}] = 10^{-4}\text{M}$ et $[\text{Tx-100}] = 2.5\%$ le point de trouble était de $T_p=63^{\circ}\text{C}$. L'ajout de KCl en

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

variant sa concentration dans l'intervalle de 10^{-5} M au 1M, fait diminuer la température du point de trouble à 51°C pour un rendement $R = 58\%$. L'ajout de KSCN en variant sa concentration à l'échelle de 10^{-5} M au 1M, abaisse la température du point de trouble à 45°C pour un rendement de $R = 34\%$. Le meilleur rendement $R = 92\%$ pour un pH égale à 7 à $[\text{Dy}^{3+}] = 10^{-4}$ M et $[\text{Tx-100}] = 2.5\%$,

Dans notre cas, on a obtenu un résultat très prometteux, notre acide diminue la température du point de trouble de la solution micellaire d'où la réduction en consommation de l'énergie. En concluant que l'extraction au point de trouble est plus pratique que l'extraction liquide-liquide.

Au terme de ce travail, il est nécessaire de faire la synthèse du concept vert et des résultats importants dégagés par notre étude :



En perspectives, nous développons l'étude de certains paramètres ayant la faculté de rendre l'extraction au point de trouble faisable à température ambiante. Bien que peu d'information sont disponible à ce propos dans la littérature; il sera très intéressant de réaliser l'extraction au point de trouble à température ambiante.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] C.K.Gupta N.Krishnamurthy. Extractive Metallurgy of Rare Earths. CRC PRESS Boca Raton London New York Washington, D.C. 2005,pp 2,
- [2] R. Bedogni, J.M. Gómez-Ros, A. Esposito, A. Gentile, M. Chiti, L. Palacios-Pérez, M. Angelone, L. Tana, *Workplace testing of the new single sphere neutron spectrometer based on Dysprosium activation foils (Dy-SSS) ; Nuclear Instruments and Methods in Physics Research ; Volume 684, 21 August 2012, pp 105-108*
- [3] A. Saïla, M. Gibilaro, L. Massot, P. Chamelot, P. Taxil, A.M. Affoune (2010), Electrochemical behaviour of dysprosium(III) in LiF–CaF₂ on Mo, Ni and Cu electrodes ; Journal of Electroanalytical Chemistry, Volume 642, Issue 2, 15 April 2010, pp 150-156
- [4] David R. Lide Former Director, CRC Handbook of Chemistry and Physics 90th Edition CD-ROM Version 2010 Standard Reference Data National Institute of Standards and Technology pp24, 661.
- [5] D.K. Singh, M.K. Kotekar, H. Singh, *Development of a solvent extraction process for production of nuclear grade dysprosium oxide from a crude concentrate ; Desalination, Volume 232, Issues 1–3, 30 November 2008, pp 49-58*
- [6] Pr. Paul Caro Académie des Technologies Dr. Patrice Christmann Directeur-adjoint de la Stratégie BRGM, L'importance stratégique des Terres Rares Conférence-débat Forum du Futur, Paris 15 mars 2012, pp13
- [7] Thomas J. Haley, L. Koste, N. Komesu, M. Efros, H.C. Upham (1966), *Pharmacology and toxicology of dysprosium, holmium, and erbium chlorides ; Toxicology and Applied Pharmacology, Volume 8, Issue 1, January 1966, pp 37-43*
- [8] Belbachir kh., Extraction du Bi(III) et du Cu(II) par résine XAD-1180 imprégné par le D2EHPA. Optimisation du procédé. Thèse de Magister (2011), Université Abou Bekr Belkaid Tlemcen, pp 18
- [9] Kolio Dimov Troev. Chemistry and Application of H-Phosphonates, 1st edition., Elsevier Science, Amsterdam,2006.
- [10] J. Inorg. Nucl. T. H. Siddall, Bidentate Organophosphorus Compounds As Extractants--I Extraction Of Cerium, Promethium, And Americium Nitrates. **1963.**, Vol. 25, pp 883-892.
- [11] J.Balzarini, Z.Hao, P. Herdewijin, D.G.Johns et E. De Clerq; Proc.Nat.Acad.Sci.USA.1991, 88, pp1499.

[12] L.Rodehuser,P.R.Rubini,K.Bokolo,N.Laakel et J.J.Delpuech, solvent extraction and ion exchange,1992,10,4,pp559-577.

[13] Patrick J. Murphy.,Organophosphorus Reagents : A Practical Approach In Chemistry.,Oxford University Press.Wales,2004.

[14] T. Kiss, in: G. Berthon (Ed.), Handbook of Metal-Ligand Interactions in Biological Fluids, Marcel Dekker, New York, 1995, pp 717.

[15] A. Popov et al. ^{31}P NMR protonation equilibrium study of iminobis(methylenephosphonic acid) and its derivatives at high pH. *Inorganica Chimica Acta*,**2003**, 353, pp. 1-7.

[16] Joanna Gałczyńska et al. Coordination Abilities Of Difunctional, Diaminophosphonic Acid And Its Dipeptides Towards Cu(II) Ions. *Polyhedron.*, **2007**. 26, pp .4287–4293.

[17] Dana Hockova et al. Synthesis and antiviral activity of 2,4-diamino-5-cyano-6-[2-(phosphonomethoxy)ethoxy]pyrimidine and related compounds. *Bioorganic & Medicinal Chemistry* .2004.12, pp. 3197–3202.

[18] Barbara Kurzak . Potentiometric and spectroscopic studies of the Copper(II) complexes with some aminodiphosphonic acids in aqueous solution. *Polyhedron*. **1998**.Vol.17,25-26 ,pp .4403-4413.

[19] A.Azzouz,M.A.Didi.M.Attou,A.Elias,D.Dorohoi-Morariu, L.Meddour,B.Zaoui. *Physicochimie des Agents Complexants Organophosphorés*. Edition GAMA.IASI.Roumanie. **1998**

[20] M.B. Martin et al. J.M. Sanders, H. Kendrick, K. de Luca-Fradley, J.C. Lewis,J.S. Grimley, E.M. Van Brussel, J.R. Olsen, G.A. Meints, A. Burzynska,P. Kafarski, S.L. Croft, E. Oldfield, *J. Med. Chem.* 2002, 45, pp .2904-2914.

[21] Blumberg (R.). – Liquid-liquid extraction. Academic Press, Londres. 1988 pp 192.

[22] DJELLOULI DELLA Siham, THEME EXTRACTION ET SEPARATION DES ACIDES LACTIQUE ET TARTRIQUE PAR SOLVANTS-DILUANTS (2009), pp 27

[23] Azeddine Bouraouadi Idrissi. Extraction par solvant :Étude et Modélisation du Système Tributylphosphate – Acides monocarboxyliques Thèse de doctorat.France. **2006**.

[24] Hans-Jörg Bart. Reactive Solvent Extraction.In: Yizhak Marcus, Arup K.SenGupta, Jacob A.Marinsky (eds). Ion Exchange and Solvent Extraction A Series of Advances. Marcel Dekker pub. New York .U.S.A. pp. 1-5. **2004**. Vol. 17.

[25] M. Arnaud BUCH LIQUIDE-LIQUIDE DU NICKEL(II) PAR LA 2-ETHYLHEXANAL OXIME ET UN MELANGE DE 2-ETHYLHEXANAL OXIME ET D'ACIDE DI-2-(ETHYLHEXYL) PHOSPHORIQUE 2001 Page 14

[26] Pierre Blazy et El-Aid Jdid.,Métallurgie Extractive.; Techniques De l'Ingénieur, Traité Matériaux Métalliques.Fascicules M 2 231.

[27] Treybal RE .Liquide Extraction.2 nd Ed.; Mc Graw-Hill pub,New York,U.S.A ,1963.

[28] Rice(N.M.), Irving(H.M.N.H.) et Leonard (M.A.). Nomenclature For Liquid-Liquid Distribution (Solvent Extraction).. Pure & Appl. Chem. (IUPAC) 1993., 65,11,pp. 2373-96.

[29] N.M. Rice. Recommended Nomenclature for Solvent Extraction (Liquid-liquid), Hydrometallurgy, 1981, 7 ,pp .177-199.

[30] G.M.Ritcy and A.W.Ashbook. Solvent extraction principales and applications to process metallurgy,.part 1,1984.

[31] M.Kaid ; “Synthèse Et Caractérisation D'acides Alkyldiphosphoniques Et Diaminoalkyltetraphosphoniques.Applications A L'extraction Des Acétates Du, Cu(II),Zn(II) Et Mn(II) ”, Thèse De Magister, Université Abou Bekr Belkaid.Tlemcen .Octobre 2001.

[32] Cote G.Extraction Liquide-Liquide,Techniques de l'Ingénieur, traité Génie des procédés. fascicules J 2760.

[33] John R. Dean,.Extraction Methods for Environmental Analysis.,John Wiley & Sons. UK, 1998,pp .23-34.

[34] John V. Kenkel . Analytical Chemistry for Technicians.3rdedition,CRC Press pub. U.S.A., 2003, pp.300-307.

[35] Y.Marcus and Kertes.”ion exchange and solvent extraction of metal complexes”.,Wielly interscience.New York,1969 .

[36] P.P.Boonekamp and al. Bone Miner, 1987 , pp 2,29.

[37] İlknur Durukan^{*} , Çiğdem Arpa Şahin, Nuray Şatıroğlu, 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, pp 159

[38] NOGUEIRA DUARTE Lindemberg de Jesus THESE Extraction A Deux Phases Aqueuses A L'aide D'alcools Polyethoxyles En Vue De L'elimination De Polluants Organiques Et D'ions Metalliques (UFRN – Brésil) 2005

[39] Jean-Louis Salager CHAIER FIRP N° F201-A SURFACTIFS en SOLUTION AQUEUSE Version # 2 (1993) Page 3

[40] Raúl A. Gil^{a, *} , José A. Salonia^a, José A. Gásquez^a, Alejandro C. Olivieri^b, Roberto Olsina^a, Luis D. Martinez^a Microchemical Journal 95 (2010) 306–310 Flow injection system for the on-line preconcentration of Pb by cloud point extraction coupled to USN-ICP OES.

[41] Jamshid L. Manzoori^{*}, 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 2002 1 7

[42] George L. Donati^a , Clésia C Acid extraction and cloud point preconcentration as sample preparation strategies for cobalt determination in biological materials by thermospray flame furnace atomic absorption spectrometry Microchemical Journal 82 (2006) 189 – 195.

[43] Nascentes^b, Ana Rita A. Nogueira^c, Marco A.Z. Arruda^d, Joaquim A. Nóbrega^{a,*} Spectrochimica Cloud point extraction, preconcentration and simultaneous spectrophotometric determination of nickel and cobalt in water samples A. Safavi^{a, *}, H. Abdollahi^b, M.R. Hormozi Nezhad^a, R. Kamali^a Acta Part A 60 (2004) 2897–2901

[44] Hélen C. Rezende^a, Clésia C. Nascentes^b, Nívia M.M. Coelho^{a, *} Cloud point extraction for determination of cadmium in soft drinks by thermospray flame furnace atomic absorption spectrometry Microchemical Journal 97 (2011) 118–121

[45] İlknur Durukan^{*} , Çiğdem Arpa Şahin, Nuray Şatıroğlu, 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

[46] 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

[47] SAITOH* and WILLIE L. HINZE Talanta, USE OF SURFACTANT-MEDIATED PHASE SEPARATION (CLOUD POINT EXTRACTION) WITH AFFINITY LIGANDS FOR THE EXTRACTION OF HYDROPHILIC PROTEINS TOHRU Vol. 42, No. 1, 1995, pp. 119-127

[48] G.~.BOR KOMAROMY-HILLER and RAY VON WANDRUSZKA* DECONTAMINATION OF OIL-POLLUTED SOIL BY CLOUD POINT EXTRACTION Talanta, Vol. 42, No. I, pp. 83-88, 1995

[49] 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

[50] Nahid Pourreza* , 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

[51] Apichai Santalad^a, Supalax Srijaranai^{a,*}, Rodjana Burakham^a, Tadao Sakai^b, Richard L. Deming^c Acid-induced cloud-point extraction coupled to spectrophotometry for the determination of carbaryl residues in waters and vegetables Microchemical Journal 90 (2008) 50–55

[52] C. Padrón Sanz, Z. Sosa Ferrera, J.J. Santana Rodríguez* 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 (2002) 205–214

[53] Jianrong Chen, Khay Chuan Teo* Determination of cobalt and nickel in water samples by flame atomic absorption spectrometry after cloud point extraction Analytica Chimica Acta 434 (2001) 325–330

[54] Jing-Liang Li^a and Bing-Hung Chen^{a,b,*} Equilibrium partition of polycyclic aromatic hydrocarbons in a cloud-point extraction process Journal of Colloid and Interface Science 263 (2003) 625–632

[55] HongXia Yu^a, Ben Kwok-Wai Man^b, Lily Lee-Ni Chan^b, Michael Hon-Wah Lam^{b,*}, Paul K.S. Lam^b, Liansheng Wang^a, Hongjun Jin^a, Rudolf S.S. Wu^b Cloud-point extraction of nodularin-R from natural waters Analytica Chimica Acta 509 (2004) 63–70

[56] S. B. Savvin, O. P. Shvoeva, and V. P. Dedkova. Lanthanum Complexation with Reagents of the Arsenazo III Group on the Solid Phase of Fibrous Ion Exchangers; *Journal of Analytical Chemistry*, 2005. Vol. 60,4, pp. 330–335.

[57] Ojima I., *Catalytic asymmetric synthesis*, second edition, Wiley-VCH, New York, 2000.

[58] S. B. Sawin, Analytical Use Of Arsenazo III Determination of Thorium, Zirconium, Uranium And Rare Earth Elements *Talanta*. 1961, Vol. 8, pp. 673.

[59] G.E. Collins, Q. Lu; *Analytica Chimica Acta*. 2001, 436, pp. 182

[60] V. M. Ivanov and N. V. Ermakova., Optical and Chromaticity Characteristics of Arsenazo III Complexes of Rare-Earth Elements *Journal of Analytical Chemistry*, 2001, Vol. 56,6, pp. 519–523.

[61] M. Blanco, J. Coello, J. Gené, H. Iturriaga, and S. MasPOCH. Diode array detectors in flow injection analysis. Simultaneous determination of rare earth metals with Arsenazo III; *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 1990; 338, pp. 831–835.

[62] Vladimir S. Kislik, *Recent Advances in Solvent Extraction Processes and Techniques In: Solvent Extraction: Classical and Novel Approaches*, pp. 506–507, First edition, 2012, Elsevier

[63] Xiaoying Feng, Jianling Zhang, Siqing Cheng, Chaoxing Zhang, Wei Li and Buxing Han; A new separation method: combination of CO₂ and surfactant aqueous Solutions, *The Royal Society of Chemistry, Green Chemistry*, 2008, 10, 578–583

[64] Xavier morise, Dossier : De La Biologie Aux Matériaux-La Chimie Du Phosphore Aux Interfaces. *La Revue Trimestrielle Du Réseau ECRIN*, N° 53, Abstract.

[65] Arnold/Halsted Handbook of Organic Solvent Properties by Smallwood 1996; Section 4 Chlorinated solvents

[66] Boulenouar Imane, Étude de l'effet de la Longueur de la chaîne alkyle des acides aminoalkyldiphosphoniques sur l'extraction liquide-liquide du lanthane (III) en milieu chlorure par spectrophotométrie UV/Visible avec Arsenazo (III), *Mémoire de Magistère, Centre Universitaire Dr Moulay Tahar, Saida, Octobre 2008*.

Résumé

Ce présent travail est subdivisé en deux grandes parties, en premier nous avons étudié le comportement de l'acide aminooctyldiméthylène diphosphonique vis-à-vis l'extraction liquide-liquide des cations Dysprosium (III) en milieu nitrate. Les différents rendements d'extraction du Dy(III) ont été calculés en employant la méthode spectrophotométrique d'arsenazo III. Nous avons effectué l'étude de certains paramètres opératoires optimaux qui gouvernent un tel procédé. La cinétique d'extraction a été investiguée à $T=20^{\circ}\text{C}$, $[\text{Dy}^{3+}]=10^{-4}\text{ M}$, $[\text{AAODMDP}]=10^{-3}\text{ M}$ et $V_{\text{aq}}/V_{\text{org}}=2$, ainsi on a eut un meilleur rendement d'extraction $R=82\%$ à $t=20\text{ min}$. Effet de la force ionique à $T=20^{\circ}\text{C}$, $[\text{Dy}^{3+}]=10^{-4}\text{ M}$, $[\text{AAODMDP}]=10^{-3}\text{ M}$, $V_{\text{aq}}/V_{\text{org}}=2$ et $t=20\text{ min}$; l'ajout de $[\text{KNO}_3]=0.1\text{ M}$ améliore le rendement d'extraction $R=98,8\%$, tandis que l'augmentation de la concentration en H^+ milieu par ajout d'acide nitrique a provoqué une diminution graduelle d'extrahibilité de notre acide. Le système est exothermique. Dans la deuxième partie, l'extraction du Dysprosium(III) a été réalisée au point de trouble par l'acide aminooctyldiméthylène diphosphonique et un surfactant non ionique le Triton-X 100, les divers rendements d'extraction du Dy^{3+} obtenus sont: Le meilleur rendement d'extraction $R=63\%$ à une concentration en Triton-x 100 de 2.5%, $[\text{Dy}^{3+}]=10^{-4}\text{ M}$, $[\text{AAODMDP}]=10^{-3}\text{ M}$, et $T_p=63^{\circ}\text{C}$. L'ajout de KCl en variant sa concentration de 0.01M au 1M, fait diminuer la température du point de trouble à 51°C pour un rendement $R=58\%$ alors que l'ajout de KSCN de 0.01M au 1M, fait diminuer la température du point de trouble à 45°C pour un rendement de $R=34\%$. Enfin, le meilleur rendement est obtenu à $\text{pH}=7$ soit 92 % pour $[\text{Dy}^{3+}]=10^{-4}\text{ M}$ et $[\text{Tx-100}]=2.5\%$

Mots clés : Extraction liquide-liquide, Extraction micellaire, Dysprosium, Les acides aminophosphoniques, le Tx-100.

Abstract

The present work is divided into two parts; in the first part we studied the behavior of the aminooctyldimethylène diphosphonic acid toward liquid-liquid extraction of Dysprosium (III) cations from nitrate media. We made an optimization on some parameters that govern liquid-liquid extraction processes. The different extraction yields of the Dy(III) have been determined using Arsenazo III spectrophotometric method. Extraction kinetics was investigated at $T=20^{\circ}\text{C}$, $[\text{Dy}^{3+}]=10^{-4}\text{ M}$, $[\text{AAODMDP}]=10^{-3}\text{ M}$ and $V_{\text{aq}}/V_{\text{org}}=2$, the best extraction percent $Y=82\%$ at $t=20\text{ min}$. The addition of $[\text{KNO}_3]=0.1\text{ M}$ improves the extrahibility $Y=98\%$, while the increasing H^+ concentration of the media by adding nitric acid provoked a gradual reduction in extraction percent. The system is exothermic. In the second part, we achieved cloud point extraction of Dysprosium (III) using non ionic surfactant the Tx-100 and aminooctyldimethylène diphosphonic acid, the various extraction percents of the Dy^{3+} obtained are: 63 % at a concentration of Tx-100 equal to 2.5%, $[\text{Dy}^{3+}]=10^{-4}\text{ M}$, $[\text{AAODMDP}]=10^{-3}\text{ M}$, et $T_p=63^{\circ}\text{C}$. Addition of KCl between 0.01M to 1M decreased the cloud point temperature $T=51^{\circ}\text{C}$ with a yield of 58 %. A yield of 34 % was obtained after addition of KSCN from 0.01M to 1M and the cloud point temperature was decreased till 45°C . The maximum yield of 92 % was attained diminishing the cloud point temperature to 45°C for a $\text{pH}=7$ with $[\text{Dy}^{3+}]=10^{-4}\text{ M}$ and $[\text{Tx-100}]=2.5(\text{V}/\text{V}\%)$

Key words : Liquid-liquid extraction, Micelle mediated extraction, Dysprosium (III), aminophosphonic acids, Tx-100.