

## RESUME

Ce présent travail se subdivise en deux principales parties.

La première partie consiste en la synthèse d'acide phosphonique sous micro ondes selon soit le mécanisme de Michaelis-Arbuzov soit suivant le mécanisme d'Irani. La caractérisation de produit à été réalisée par différentes méthodes spectrométriques (UV, RMN, FTIR, .. ) et physico-chimique (pH-métrie).

La deuxième partie, est consacrée à l'extraction liquide-liquide du Pb(II), Cd(II) par acide phosphonique. Dans les conditions opératoires suivantes  $[Pb^{2+}]_{aq} = 5 \times 10^{-4} M$ ,  $Q=1$ ,  $V_{aq}/V_{org}=1$  et  $T=20^{\circ}C$  qui s'avèrent être les meilleures lors des différentes extractions, le rendement d'extraction du plomb avec l'acide AAODP en milieu neutre est de 30.5% alors qu'il est de 38% après l'ajout nitrate de potassium . Pour le cadmium, (les meilleures conditions opératoires sont  $[Cd^{2+}]_{aq} = 5 \times 10^{-4} M$ ,  $Q=1$ ,  $V_{aq}/V_{org}=1$  et  $T=20^{\circ}C$ ), le rendement d'extraction en milieu neutre avec le AAODP est de 69.2%. Le rendement atteint 93% après l'ajout de l'acide nitrique à pH=1.

**Mots clés :** acides phosphoniques, extraction liquide-liquide, plomb, cadmium

## SUMMARY

This present work is subdivided in two principal parts.

The first part consists of the synthesis of phosphonic acid under micro waves according to either the mechanism of Michaelis-Arbuzov or according to the mechanism of Irani. The characterization of product at summer realized by various spectrometric methods (UV, RMN, FTIR. ) and physicochemical (pH-métrie).

The second part, is devoted to the extraction liquid-liquid of Pb (II), Cd (II) by phosphonic acid. Under the following operating conditions  $[Pb^{2+}]_{aq} = 5 \times 10^{-4} M$ ,  $Q=1$ ,  $V_{aq}/V_{org}=1$  and  $T=20^{\circ}C$  which prove to be the best during the various extractions, the output of extraction of lead with acid AAODP in neutral medium is of 30.5% whereas it is of 38% after the addition nitrates potassium. For cadmium, (the best operating conditions are  $[Cd^{2+}]_{aq} = 5 \times 10^{-4} M$ ,  $Q=1$ ,  $V_{aq}/V_{org}=1$  and  $T=20^{\circ}C$ ), the output of extraction in neutral medium with the AAODP is of 69.2%. The output reaches 93% after the addition of the nitric acid with  $pH=1$ .

**Key words:** phosphonic acids, extraction liquid-liquid, lead, cadmium

## *Dédicace*

### *A mes parents*

*Tous les mots du monde ne sauraient exprimer l'immense amour que je vous porte, ni la profonde gratitude que je vous témoigne pour tous les efforts et les sacrifices que vous n'avez jamais cessé de consentir pour mon instruction et mon bien-être. Vous avez contribué en fonction de vos moyens à affermir ma formation.*

*Merci maman pour ta bénédiction et votre soutien tu as été souvent proche de moi.*

*Merci Papa ; Tu étais toujours là pour me soutenir, m'aider et m'écouter. Que Dieu te protège et te procure la joie et bonheur ;*

### *A mes Grand Parents Paternels et maternels*

*Puisse Dieu vous protéger du mal et vous procure une longue vie pleine de bonheur et de la santé.*

*A toi mon petit frère Mohamed, je te souhaite beaucoup de succès dans tes études ;*

*A vous mes sœurs Khaouter et khiera; Je ne peux exprimer à travers ces lignes tous mes sentiments d'amour et de tendresse envers vous. Je vous souhaite la réussite dans votre vie, auquel s'ajoute tout le bien qui puisse vous rendre heureuses et dans la forme que vous choisissiez.*

*A la mémoire de mes grands pères et ma grande mère  
Le destin ne nous a pas laissé le temps pour jouir ce bonheur ensemble et de vous'exprimer tout mon respect.*

*Puisse Dieu tout puissant, assurer le repos de votre âme, accorde, sa miséricorde et vous accueillir dans son saint paradis....*

*A tous ceux ou celles qui me sont chers et que j'ai omis involontairement de citer.*

*A Tous Mes enseignants qui tout au long de mes études m'ont soutenu et appris des choses utiles pour la vie.*

*A tous ceux qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.*

*Melle, Benaisa Houria*

## *Remerciements*

*J'exprime ma vive reconnaissance à Monsieur le professeur Kaïd M'hamed pour son dévouement incomparable, son encadrement sans faille et pour ses nombreux avis éclairés durant nos entrevues. C'est grâce à sa bienveillance que j'ai pu réaliser ce travail à l'Université, J'ai constamment bénéficié de ses suggestions et de ses encouragements. J'ai trouvé en lui un encadreur toujours disponible et ouvert.*

*J'exprime également mes sincères remerciements à : Melle Boulenouar Imane pour l'intérêt particulier qu'elle a démontré pour l'avancement de mes travaux, de sa disponibilité, de ses encouragements*

*Je remercie sincèrement Monsieur Benaisa Tahar qu'il trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance d'être mon professeur. Ses compétences, ses précieux conseils, sa disponibilité et sa gentillesse à mon égard ont contribué au bon déroulement de ce travail de recherche dans son laboratoire, je vous remercie également d'avoir accepté d'être Président du jury.*

*Melle Mostefa de l'Université de Saida, vous avez été pour moi un professeur exemplaire, Je vous remercie vivement pour cette marque d'intérêt et notamment de me faire l'honneur de participer à ce jury.*

*Monsieur Hamani houari, de l'Université de Saida, je vous remercie d'avoir accepté d'être membre du jury.*

*Bien qu'elle soit absente je remercie Melle Nadar Nacera qui a été mon professeur durant trois années.*

*Je ne saurai oublier tous mes collègues et camarades chimistes de l'équipe « Chimie et Chimie organique »*

*Melle Soumia que J'ai apprécié son amitié de tout instant et surtout la bonne ambiance au sein du laboratoire. Merci également à toute l'équipe de laboratoire aux personnes qui m'ont accompagné lors des périodes d'échantillonnages. J'offre donc mes sincères remerciements. Merci à tous ceux, qui m'ont apporté leur aide sur le terrain d'expérience  
Merci à toute la famille Universitaire.*

*Melle Benaisa Howri*

# Sommaire

<b>Introduction générale</b> .....	1
<b>Chapitre I : chimie des organophosphorés</b> .....	1
Introduction.....	2
I - Généralités sur le phosphore et ses caractéristiques chimiques.....	2
I.1.Points de repère.....	2
I.2. Caractéristiques chimiques.....	3
I.3. Les domaines d'application de la chimie du phosphore.....	5
I.4. Les composés organophosphorés.....	6
I.5. Les acides phosphoniques et aminophosphoniques.....	8
I.5.1Acides phosphoniques.....	8
I.3.2Acidesaminophosphoniques.....	9
I.6. Applications.....	12
I.6.1 Extractants.....	12
I.6.1.1 Classification.....	13
<b>Chapitre II aspect théorique sur les métaux lourds</b> .....	14
Introduction.....	14
II Métaux Lourds.....	14
II.1 Définition des « métaux lourds ».....	14
II.2 Les métaux dans les systèmes naturels.....	15
II.2.1 Origines des métaux.....	15
II.2.1.1Origine naturelle.....	15
II.2.1.2Origine anthropique.....	16
II.2.2Toxicité des métaux.....	16
II.3.1 Description du plomb.....	17
II.3.1.1 Isotope.....	17
II.3.1.2 Propriétés physico-chimiques.....	18
II.3.1.3 Oxydation du plomb.....	19
II.3.1.4 Sources naturelles et anthropiques.....	19
II.3.1.5Comportementdansl'eau.....	19
II.3.1.6Toxicité.....	19
II.3.1.6.1Devenirdansl'organisme.....	19
II.3.1.6.2Toxicitéaigue.....	20
II.3.1.6.3Toxicitéchronique.....	20
II.3.1.6.3.1Effets systémiques.....	20
II.3.1.6.3.2Effets cancérigènes.....	21
II.3.1.7Utilisation.....	21
II.3.2Le cadmium.....	21
II.3.2.1Isotope.....	21
II.3.2.2Propriétés.....	22
II.3.2.1 Propriétés physiques.....	22
II.3.2.2.2Propriétés chimiques.....	22
II.3.2.2.2Oxydation du cadmium.....	22
II.3.2.2.3Propriétés biologiques.....	23
II.3.2.3Principalesources d'expositions.....	23
II.3.2.4Comportementdans l'eau.....	23
II.3.2.5Toxicité.....	23
II.3.2.5.1Devenirdans l'organisme.....	23
II.3.2.5.2Toxicité aigue.....	24
II.3.2.5.3Toxicité chronique.....	24
II.3.2.5.3.1Effets systémiques.....	24

II.3.2.5.3.2 Effets cancérigènes .....	25
II.3.2.6 Utilisation.....	25
Conclusion .....	26
<b>Chapitre III : Extraction Liquide –Liquide</b>	
III.1 Généralité.....	27
III.2 Principe de l'extraction liquide-liquide.....	28
III.3 Expression du partage.....	30
III.4 Classification des différents systèmes d'extraction.....	32
III.4.1 Distribution par simple partage.....	32
III.4.2 Distribution impliquant un extractant chélatant et /ou acide (échange cationique)	32
III.4.3 Distribution impliquant une solvataion en phase organique.....	33
III.4.4 Distribution par formation de paires d'ions.....	35
III.5 Mécanismes d'extraction.....	35
III.6 Propriétés de l'extractant et du diluant.....	37
III.6.1 Propriétés de l'Extractant.....	37
III.6.2 Propriétés du diluant.....	39
III.7 Les applications industrielles de l'extraction liquide-liquide.....	39
III.8 Etude systématique d'un système d'extraction liquide-liquide.....	41
III.8.1 Etude thermodynamique.....	41
Conclusion.....	43
<b>Chapitre IV : Arsenazo III</b>	<b>44</b>
Introduction.....	45
IV.1 Propriétés d'arsenazo III.....	45
IV.2 Réactions de l' Arsenazo III .....	48
IV.3 Les applications de l'arsenazo III.....	49
Conclusion.....	49
<b>Chapitre V : Spectrophotométrie d'absorption moléculaire UV visible</b>	
Introduction.....	50
Spectrophotométrie d'absorption moléculaire UV visible.....	50
V.1 Définition.....	50
V.2 Aspect qualitatif.....	52
V.3 Spectre UV-visible d'une molécule.....	52
V.4 Intérêt analytique des spectres d'absorption UV-visible.....	53
V.5 Aspect quantitatif.....	53
V.6 Méthodes de quantification.....	54
V.7 Choix de la longueur d'onde.....	56
V.8 Appareillages.....	56
<b>Partie expérimentale</b>	
A. Objectifs de ce travail.....	58
A.1 Synthèse des acides aminoalkyldiphosphoniques.....	58
A.2 Synthèse classique.....	58
A.2.1 Réactifs utilisés.....	58
A.2.2 Mécanisme réactionnelle .....	58
A.2.3 Mode opératoire.....	60
A.2.4 Purification.....	60
A.3 Synthèse par micro-ondes.....	61
A.3.1 Synthèse de l'acide aminoocetyl diphosphonique.....	61
A.3.2 Montage expérimentale.....	61
A.4 Caractérisation des acides.....	61
A.4.1 Dosage pH-métrique.....	61
A.4.2. Analyses spectrophotométriques.....	61
A.4.2.1 Spectroscopie de résonance magnétique du proton.....	61
A.4.2.2 Spectroscopie de résonance magnétique du carbone 13	62
A.4.2.3 Spectroscopie de résonance phosphore 31.....	62

A.4.2.4 Spectroscopie Infrarouge.....	62
A.4.2.5 Spectroscopie UV-Visible.....	62
<b>B. Produits.....</b>	<b>63</b>
B.1 Extractant.....	63
B.2 Diluant.....	63
B.3 Arsenaso III.....	64
B.4 Le nitrate du plomb.....	65
B.5 Le nitrate du cadmium.....	65
B.6 Préparation des solutions.....	66
<b>C. Présentation de l'acide aminoocetyl diphosphonique.....</b>	<b>68</b>
C.1. Analyse pH-métrique.....	68
C.2. Spectroscopie infrarouge.....	68
C.3. La spectroscopie RMN <sup>1</sup> H.....	69
C.4. La spectroscopie RMN <sup>31</sup> P.....	69
C.5. La spectroscopie RMN <sup>13</sup> C.....	69
<b>D. Extraction.....</b>	<b>69</b>
D.1 Extraction Du Plomb.....	70
D.1.1 La courbe d'étalonnage.....	70
D.1.2 Méthode de titrage du plomb.....	70
D.1.3 Effet de solvant.....	71
D.1.4 Test de solubilité.....	72
D.2 Réalisation de l'extraction du plomb II par acide AAODP.....	72
D.3 Effet du rapport volumique du plomb.....	73
D.4 Etude de la cinétique d'extraction du plomb.....	73
D.5 Effet de la concentration du l'extractant.....	75
D.6 Effet la variation de la force ionique.....	76
D.6.1 Ajout de KNO <sub>3</sub> .....	77
D.6.2 Effet d'ajout de CH <sub>3</sub> COONa.....	79
D.7 Effet de l'ajout l'acide nitrique.....	80
D.8 Effet de cycle.....	81
D.9 Effet de vitesse.....	82
<b>E. Extraction du cadmium.....</b>	<b>82</b>
E.1 La courbe d'étalonnage du cadmium.....	82
E.2 Effet du rapport volumique du cadmium.....	83
E.4 Etude de la cinétique d'extraction du cadmium.....	84
E.5 Effet de la concentration du l'extractant.....	86
E.6 Effet la variation de la force ionique.....	87
E.6.1 Ajout de KNO <sub>3</sub> .....	87
E.6.2 Effet de l'ajout l'acide nitrique.....	89
E.7 Effet de cycle.....	91
E.8 Effet de vitesse.....	92
Conclusion.....	93
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>95</b>
<b>Bibliographie.....</b>	<b>97</b>

## *Liste des figures*

<b>Figure 1</b> : Le phosphore dans la classification de Mendeleïev.....	04
<b>Figure 2</b> : Structure des phosphores blancs, rouges et noirs	05
<b>Figure 3</b> : Exemples d'acides phosphoniques.....	11
<b>Figure 4</b> : Tableau périodique des éléments chimiques...	14
<b>Figure 5</b> : Eléments traces coprécipités avec les principaux minéraux secondaires de la matière organique	16
<b>Figure 6</b> : Schéma de Principe de l'Extraction Liquide-Liquide.....	28
<b>Figure 7</b> : Présentation d'une extraction liquide-liquide.....	29
<b>Figure 8</b> : Exemple de courbe de partage.....	42
<b>Figure 9</b> : Spectre électromagnétique de la lumière et domaine UV-visible	50
<b>Figure 10</b> : Principe de la spectrophotométrie d'absorption moléculaire	51
<b>Figure 11</b> : Principe d'une gamme d'étalonnage.....	55
<b>Figure12</b> : Principe d'un étalonnage par ajouts dosés	56
<b>Figure13</b> : Spectrophotomètre mono faisceau-multi canal ou à barrette de diode	57
<b>Figure14</b> : Configuration de l' amino octyle diphosphonique.....	63
<b>Figure 15</b> : Courbe pH-métrique de l'A.A.O.D.P, à T=25C°.....	68
<b>Figure16</b> : Droite d'étalonnage du plomb(II).....	71
<b>Figure 17</b> : Effet des rapports volumiques sur l'extraction du plomb par l'A.A.O.D.P, T=28°C, [Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]= 5 × 10 <sup>-4</sup> M,[A.A.O.D.P]=	73
<b>Figure 18</b> : Étude cinétique,[A.A.O.D.P]=10 <sup>-3</sup> M [Pb <sup>+2</sup> ] = 5×10 <sup>-4</sup> M , V <sub>aq</sub> / V <sub>org</sub> = 1, T=2	74
<b>Figure 19</b> : Évolution de logR=f(logt).....	75
<b>Figure20</b> : Rendement d'extraction en fonction de la concentration en A.A.O.D.P [Pb <sup>+2</sup> ] = 5×10 <sup>-4</sup> M, V <sub>aq</sub> / V <sub>org</sub> = 1, T=28°C	75
<b>Figure21</b> : Évolution du rendement d'extraction en fonction des rapports molaires Q	76
<b>Figure 22</b> .Evolution du rendement d'extraction en fonction de l'ajout de KNO <sub>3</sub> ,	77
<b>Figure23</b> : Évolution du coefficient de distribution en fonction de la concentration en[A.A.O.D.P]	78
<b>Figure 24</b> : Évolution du coefficient d'extraction en fonction du pH <sub>éq</sub>	79
<b>Figure25</b> : Évolution du rendement d'extraction en fonction de l'ajout CH <sub>3</sub> COONa [pb <sup>2+</sup> ] = 5×10 <sup>-4</sup> M, V <sub>aq</sub> / V <sub>org</sub> = 1, T=28°C	79
<b>Figure26</b> : Évolution du rendement d'extraction en fonction de l'ajout de l'acide HNO <sub>3</sub> ,[pb <sup>2+</sup> ] = 5×10 <sup>-4</sup> M, V <sub>aq</sub> / V <sub>org</sub> = 1, T=28°C .....	80
<b>Figure27</b> : Évolution du rendement d'extraction en fonction de cycle [pb <sup>2+</sup> ] = 5×10 <sup>-4</sup> M, V <sub>aq</sub> / V <sub>org</sub> = T=28°C.....	81
<b>Figure28</b> : Évolution du rendement d'extraction en fonction de La vitesse[Pb <sup>2+</sup> ] = 5×10 <sup>-4</sup> M, V <sub>aq</sub> / V <sub>org</sub> = 1, T=28	82
<b>Figure29</b> : Droite d'étalonnage du cadmium(II).....	83
<b>Figure 30</b> : Effet des rapports volumiques sur l'extraction du cadmium par l'A.A.O.D.P, T=28°C, [Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]= 5 × 10 <sup>-4</sup> M,[A.A.O.D.P]=10 <sup>-3</sup> M.....	84
<b>Figure 31</b> : Étude cinétique,[A.A.O.D.P]=10 <sup>-3</sup> M [Cd <sup>+2</sup> ] = 5×10 <sup>-4</sup> M, V <sub>aq</sub> / V <sub>org</sub> = 1, T=28°C	85
<b>Figure 32</b> : Évolution de logR=f(logt)	85
<b>Figure33</b> : Rendement d'extraction en fonction de la concentration en A.A.O.D.P.[Cd <sup>+2</sup> ]=5x10 <sup>-4</sup> M,V <sub>aq</sub> /V <sub>org</sub> =1,T=28°C	86



<b>Figure34:</b> Évolution du rendement d'extraction en fonction des rapports molaires Q	87
<b>Figure35 :</b> Évolution du rendement d'extraction en fonction de l'ajout de $\text{KNO}_3$ , $[\text{Cd}^{2+}] = 5 \times 10^{-4} \text{ M}$ , $V_{\text{aq}} / V_{\text{org}} = 1$ , $T=28^\circ\text{C}$ .....	88
<b>Figure36:</b> Évolution du rendement d'extraction en fonction de l'ajout de l'acide $\text{HNO}_3$ , $[\text{Cd}^{2+}] = 5 \times 10^{-4} \text{ M}$ , $V_{\text{aq}} / V_{\text{org}} = 1$ , $T=28^\circ\text{C}$ .....	89
<b>Figure37 :</b> Évolution du coefficient de distribution en fonction de la concentration en [A.A.O.D.P]	90
<b>Figure 38 :</b> Évolution du coefficient d'extraction en fonction du $\text{pH}_{\text{éq}}$	91
<b>Figure39:</b> Évolution du rendement d'extraction en fonction de cycle $[\text{Cd}^{2+}] = 5 \times 10^{-4} \text{ M}$ , $V_{\text{aq}} / V_{\text{org}} = 1$ , $T=28^\circ\text{C}$	91
<b>Figure40 :</b> Évolution du rendement d'extraction en fonction de la vitesse $[\text{Cd}^{2+}] = 5 \times 10^{-4} \text{ M}$ , $V_{\text{aq}} / V_{\text{org}} = 1$ , $T=28^\circ\text{C}$	92

## **Liste des tableaux**

<b>Tableau 1</b> : Valeurs moyennes des abondances du phosphore selon Cox	3
<b>Tableau 2</b> : Les degrés d'oxydation du phosphore...	5
<b>Tableau 3</b> : Principales familles de composés organophosphorés...	7
<b>Tableau 4</b> : Nomenclature des composés organophosphorés trivalents les plus répandus	7
<b>Tableau 5</b> : Classification des extractants organophosphorés	13
<b>Tableau 6</b> : Eléments trace dans le sol(a) et dans le corps humain en mg/kg (b). Source «Centre de documentation sur les Eléments Trace», institut UNESCO U	17
<b>Tableau 7</b> : les isotopes du plomb	18
<b>Tableau 8</b> : Caractéristiques physico-chimiques du Pb.....	18
<b>Tableau 9</b> : Solvants utilisés dans les extractions liquide-liquide.....	29
<b>Tableau 10</b> : Application de l'Extraction Liquide-Liquide.....	40
<b>Tableau 11</b> : Colorations de divers complexes formés avec Arsenazo III ...	46
<b>Tableau 12</b> : Sensibilité de détermination des complexes d'Arseazo III	48
<b>Tableau 13</b> Propriétés de L'acide aminooctyldiphosphonique	63
<b>Tableau 14</b> : Propriétés Physiques du Chloroforme	64
<b>Tableau 15</b> : Autres produits...	66
<b>Tableau 16</b> : Effet de solvant, T=28°C, $[Pb(NO_3)_2]=5 \times 10^{-4} M$	71
<b>Tableau 17</b> : Solubilité des trois acides dans quelques solvants à T=28°C	72
<b>Tableau 18</b> : récapitulation des résultats d'extraction de deux métaux lourds (Cd Pb) par AAODP.	93

### Liste des abréviations

<b>AAODF</b>	: acide amino octyl diphosphonique
<b>R</b>	: Rendement de l'extraction
<b>E</b>	: Coefficient de distribution
<b>M</b>	: Métal
<b>A<sub>i</sub></b>	: Absorbance initial
<b>A<sub>f</sub></b>	: Absorbance finale
<b>V<sub>aq</sub></b>	: Volume de la phase aqueuse
<b>V<sub>og</sub></b>	: Volume de la phase organique
<b>Q</b>	: Rapport molaire
<b>pH<sub>eq</sub></b>	: pH d'équilibre
<b>pH<sub>i</sub></b>	: pH initiale
<b>pH<sub>f</sub></b>	: pH finale
<b>AcONa</b>	: Acétate de sodium
<b>AcOH</b>	: Acide acétique
<b>UV</b>	: Ultraviolet, visible

## Introduction générale

Les métaux lourds, ou éléments en traces. (Cd, Pb, Zn, Cr, Hg, Cu, Ni, As, Se...), sont des éléments naturels, présents dans tous les compartiments de notre environnement : l'air, l'eau, et les sols.

Malheureusement, l'activité de l'homme a changé leur répartition, leur concentration... par le biais de nouveaux modes de dispersion (fumées d'incinérateurs d'ordures ménagers ou de déchets industriels, voitures...), les rendant ainsi potentiellement dangereux..

Le plus souvent, lorsque on doit faire face à la pollution, on procède à une méthode d'extraction liquide -liquide .qui est une des techniques séparatives la plus utilisée [1].

Le choix de l'extractant est un élément clé du procédé d'extraction : il se doit d'extraire bien et vite (aspect cinétique) et d'être éventuellement sélectif vis-à-vis du soluté (cas autrement fréquent d'un mélange de solutés).

Dans cette étude, nous avons procédé à l'extraction de deux cations métalliques ( $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ) par un acide phosphonique (l'acide aminooctyldiphosphonique noté (AAODP) en déterminant les paramètres optimaux d'extraction de ces deux cations.

## **Chapitre I: Les acides phosphoniques et leurs applications**

### **Introduction**

La chimie du phosphore est une science très ancienne au vu des diverses propriétés de cet élément: c'est l'un des 19 éléments strictement indispensables à la croissance et au développement de tout être vivant que celui-ci soit du domaine microbien, végétal ou animal.

Aucun autre élément de la classification périodique ne semble pouvoir remplacer P dans trois processus spécifiques à la vie: la reproduction, les transferts d'énergie et les mécanismes respiratoires [2]. Aucun organisme vivant n'échappe à l'utilisation du phosphore.

Il est très répandu et se trouve partout dans la nature: dans les sols et dans les eaux de drainage, soit à l'état de sels minéraux, ou sous forme de combinaisons complexes avec la matière azotée du sol.

### **I Généralités sur le phosphore et ses caractéristiques chimiques**

#### **I.1 Points de repère**

La découverte du phosphore remonte à 1669, on la doit à l'alchimiste hambourgeois Hennig Brandt (1669). C'est probablement le seul élément isolé initialement dans de la matière organique animale, puis végétale [3], il n'a été identifié dans l'apatite qu'en 1779 par Torben Bergman (1735-1784) et Joseph Louis Proust (1754-1826). Le procédé de Brandt fut amélioré par Robert Boyle (1627-1691). La variété allotropique du phosphore qu'il synthétisait était le « phosphore blanc ». La surface d'un cristal de phosphore blanc s'oxyde lentement en présence de vapeur d'eau, produisant une chimiluminescence. Robert Boyle s'inspira de cette observation pour nommer l'élément : « aerial nocticula ». Le terme de phosphore (du grec Phos: lumière et Phoros : qui apporte) s'imposa rapidement [4].

**Le phosphore est le 11<sup>ème</sup> élément, par ordre d'abondance, dans les roches crustales. Sa concentration moyenne y est évaluée à 1120 ppm selon Greenwood et col [5] donne une concentration de 380 ppm pour la croûte**

continentale moyenne. Il y a donc enrichissement par rapport aux 48 ppm dans le manteau primitif [6].

Cox propose une compilation de valeurs légèrement différentes présentée au tableau 1.

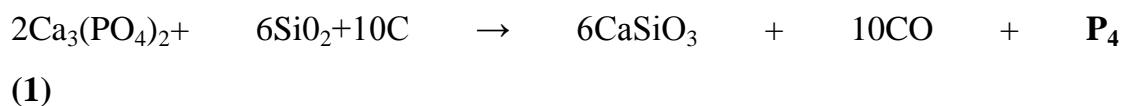
Tableau 1 : Valeurs moyennes des abondances du phosphore selon Cox [7]

	Abondance en ppb	
	En poids	En atomes
Univers	7000	300
Soleil	7000	300
Meteorites carbonatées	100	700 000
Roches crustales	1 000	700 000
Eau de mer	70	14
Eau douce	20	0,6
Corps humain	11 000	2 200 000

## I.2. Caractéristiques chimiques

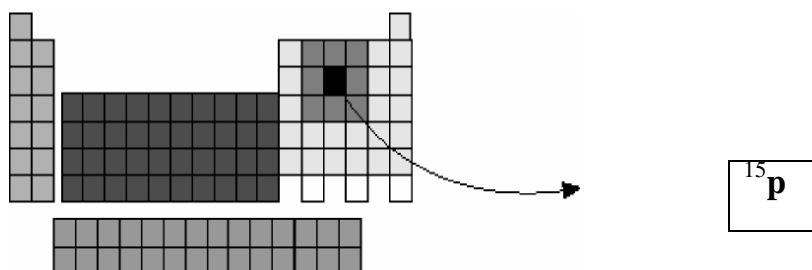
Le phosphore est un élément du groupe 15 (VA) dans la classification périodique des éléments (figure 1). Il est donc trivalent à l'état fondamental.

Cependant la molécule de  $PCl_5$  est souvent citée comme exemple d'exception à la règle de l'octet dans le modèle de Lewis [8]. Pour en expliquer l'existence, on invoque une modification de la structure électronique fondamentale. Ce phénomène n'est possible qu'à partir des éléments de la troisième période. On parle alors « d'expansion de l'octet » dans le modèle de Lewis. Le procédé industriel de fabrication produit du tétraédro-tétraphosphore suivant la réaction:



Il y a au moins 8 variétés allotropiques de phosphore pur [9]. Le phosphore blanc (A cubique, B hexagonal) est constitué de tétraèdres  $P_4$  (figure 2). Le phosphore noir orthorhombique ou rhomboédrique est constitué de feuillets plissés associés entre eux. Le phosphore rouge est constitué de chaînes de tétraèdres polymérisés. Moins réactif que le phosphore blanc et non-toxique, il est utilisé par l'industrie.

La modification de la structure électronique fondamentale explique aussi les nombreux degrés d'oxydation possibles de l'élément (tableau 2). Ainsi, de nombreuses classes de composés du phosphore sont synthétisées. Les phosphures sont des composés binaires entre un métal et le phosphore.



*Figure 1 : Le phosphore dans la classification de Mendeleïev.*

- Les phosphines ont pour formule  $P_nH_{n+2}$ . Le plus connu de ces composés est  $PH_3$ , poison violent. Il est utilisé industriellement pour réaliser l'hydro phosphorylation de l'acide formique.
- Les halogénures sont des associations avec les halogènes, sous les formes  $P_2X_4$ ,  $PX_3$  et  $PX_5$  ainsi que  $PX_2Y$  et  $PX_2Y_3$ . Les plus importants :  $PCl_3$  et  $PCl_5$ , sont largement employés dans l'industrie chimique. Ils servent notamment à la fabrication de pesticides.
- Les Oxohalogénures de phosphore illustrent la propension du phosphore (III) à s'oxyder en phosphore (V), en présence d'oxygène. Ainsi  $PCl_3$  forme rapidement  $POCl_3$  à l'air.
- Les oxydes, sulfures et oxosulfures de phosphore comptent parmi les composés les plus importants [2]  $P_4O_{10}$  sont employés comme agent déshydratant.
- Les oxacides de phosphore dont l'acide phosphorique constituent pour nous la classe la plus intéressante.
- Les composés nitro-phosphores dont les polyphosphazènes semblent avoir un intérêt dans l'industrie du plastique.

Tableau 2 : Les degrés d'oxydation du phosphore [4]

-III	-II	0	I	III	V
$P^{3-}$ Anion Phosphure	$P_2I_4$ Diphosphane	$P_4$ Tetraedro- tetraphosphore	$H(pH_2O_2)$ Acide phosphinique	$P_4O_6$ Hexaoxyde de tetraphosphore	$P_4O_{10}$ Decaoxyde de tetraphosphore
PH Phosphine		$P_{\infty}$ Phosphore Rouge ou noir		$RPO(OH)_2$ Acide phosphonique	$H_3PO_4$ Acide ortho Phosphorique

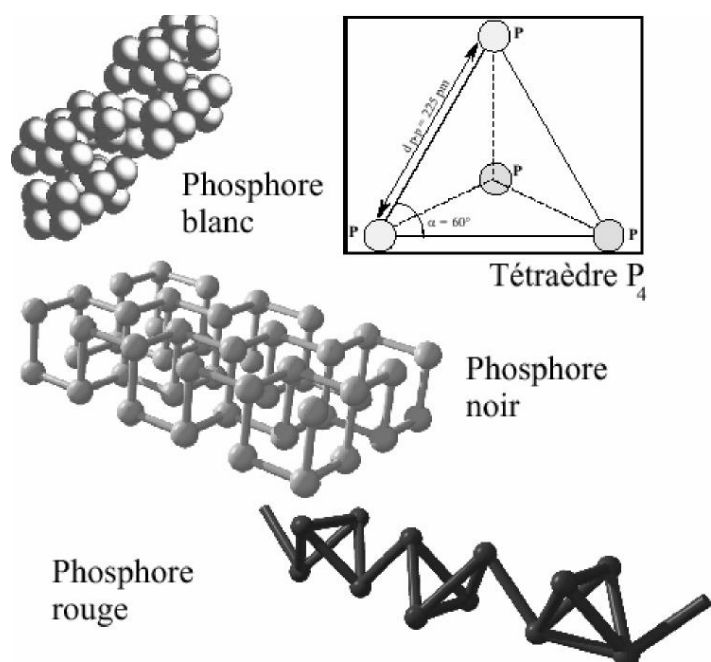


Figure 2 : Structure des phosphores blancs, rouges et noirs [4]

### I.3 Les domaines d'application de la chimie du phosphore

La chimie du phosphore est utilisée dans plusieurs domaines clés. En effet, l'agrochimie est l'un des champs d'applications les plus importants pour les dérivés organophosphorés biologiquement actifs : engrais, insecticides ou herbicides, comme le glufosinate ou le glyphosate.

Egalement, la médecine et la pharmacochimie ont largement intégré ces familles de composés. Les bisphosphonates s'avèrent très utiles, voire



indissociables du traitement des maladies des os (ex. ostéoporose, maladie de Paget) ou des dérégulations du métabolisme du calcium (ex. hypercalcémie), alors que l'une des principales molécules antirhumatismales présente sur le marché, l'auranofine (Ridauran, Pierre Fabre Médicaments), contient de la triéthylphosphine liée à un atome d'or [10].

D'une manière générale, biologie et santé sont les témoins d'avancées remarquables en chimie du phosphore.

Outre les marqueurs phosphorés utilisés en radio diagnostique, deux aspects semblent prédominer : l'accès à de nouvelles molécules bioactives et le développement d'outils de synthèse. Ceci conduit à l'émergence de nouvelles molécules aux propriétés antibiotiques, antalgiques, anticancéreuses et antivirales avérées. Utilisés dans des systèmes de filtration, d'échange ioniques ou de séparation de gaz, les matériaux obtenus trouvent aussi des applications en optique, électronique ou en catalyse, notamment dans le craquage des produits pétroliers, et font l'objet d'attention particulière dans le domaine de l'énergie, où ils apparaissent susceptibles de jouer le rôle d'électrolytes solides pour la conduction de protons dans les cellules à carburant.

Les dérivés phosphorés, notamment les composés organophosphorés, sont aussi utilisés comme retardateurs de flammes ; par modification de surface ou la formation d'une couche protectrice.

#### **I.4. Les composés organophosphorés**

Les composés organophosphorés s'avèrent très précieux pour la synthèse organique. Outre l'oléfination de Wittig, réaction la plus connue, ils offrent aux chimistes synthétisistes de nombreux outils permettant la réalisation de couplages, de transformation de fonctions, de cyclisation, étapes primordiales pour l'élaboration des molécules cibles. Actuellement utilisés dans de nombreux domaines comme: huiles additives, insecticides [11], agents plastifiants, agents de flottation, additifs dans les carburants, stabilisateurs, antioxydants, agents ignifuges, surfactants [12], antiviraux [13], agents complexant ou extractant [14, 15], etc.....

Cependant, les activités biologiques ont donné aux composés organophosphorés leurs développements commerciaux les plus considérables, notamment en tant qu'insecticides.

Les champs d'application des phosphates, phosphonates, phosphinates et autres phosphines, sont extrêmement nombreux et touchent pratiquement l'ensemble des aspects de la vie de tous les jours [16].

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 3). 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 4).

*Tableau 3: Principales familles de composés organophosphorés*

<b>Nomenclature</b>	<b>Acides correspondants</b>
Phosphines	$H_3P$
Oxydes de phosphines	$H_3PO_4$
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 4 : Nomenclature des composés organophosphorés trivalents les plus répandus*

<b>Composés</b>	<b>Formule générale</b>	<b>Exemples</b>
Phosphines	$PR_3$	Tributylphosphine
Phosphites	$P(RO)_3$	Triéthylphosphite
Phosphonites	$PR(OR)_2$	Ethyl-diméthyl-phosphonite

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 [17] :  $CH_3 - P(O) - (NH_2)_2$

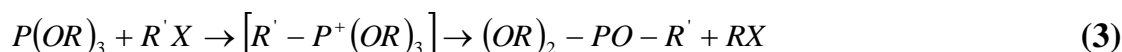
## I. 5 Les acides phosphoniques et aminophosphoniques

### I. 5. 1 Acides phosphoniques

Ces acides ont été synthétisés sous irradiation micro-onde utilisant des dérivées chlorées ou iodées suivant la réaction d'Arbuzov [15a, 15b] illustrée ci-dessous :



Cette réaction a été découverte par Michaelis et Kaehene et plutard développée par Arbuzov. Celle ci se produit en deux étapes présentées comme suit :



Les bactéries sont capables d'utiliser différents esters d'acides alkylphosphoniques comme sources de carbone et de phosphore [18].

L'acide phosphonique lui même contrôle la moisissure duveteuse dans les cailles du chou-fleur quand il est appliqué avant son durcissement (2,4 kg / ha) [19].

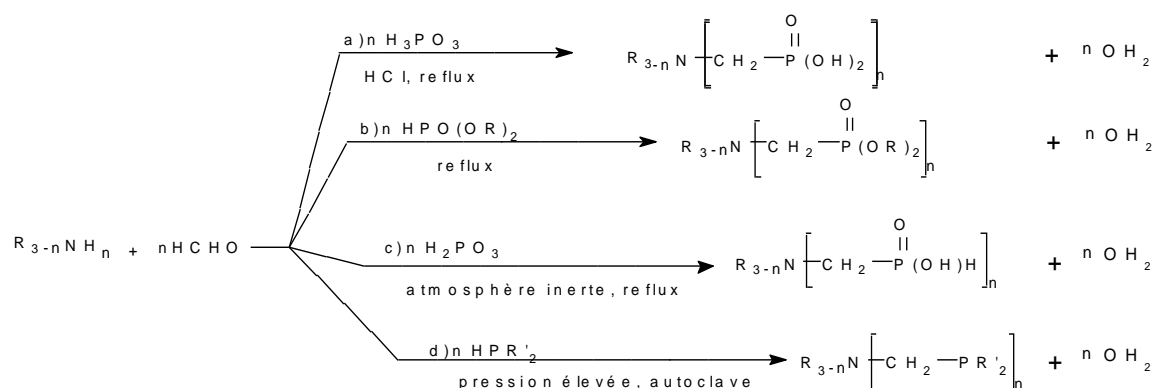
Y.B Kiran et col, ont testé quelques esters d'acides phosphoniques pour le traitement du cancer et ces dernières s'avèrent efficaces car elles inhibent la croissance et le développement des tumeurs [20].

Certains acides diphosphoniques ont montré des effets élevés contre le cancer par leurs effets retardateurs de l'évolution des tumeurs. Ils ont montré une très bonne activité thérapeutique contre la leucémie murine L-1210 [21].

### I.3.2 Acides aminophosphoniques

Pour la synthèse de ces molécules, il existe de nombreuses méthodes pour introduire la fonction amine dans des molécules organiques [22]. 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 [23]. 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 [24].

De plus en plus utilisés dans le domaine médical, les acides aminophosphoniques et leurs analogues peptidiques sont bien connus comme forts

inhibiteurs des métalloenzymes et donc c'est l'un des intérêts d'un point de vue thérapeutique [25,26,27].

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 tel que VIH, MSV.

Différents esters d'acides phosphoniques ont été reportés pour leurs effets antagonistes et inhibiteurs. Comme exemple, la fosfomycine (l'acide ((2R)-cis-(3méthylloxiranyl) phosphonique) a été isolée à partir des streptomyces de tensions et est utilisée comme un antibactérien [28].

De nombreux esters d'acides phosphoniques ont été préparés et testés contre des infections virales, incluant le SIDA. Des composés simples tels que l'acide phosphonoformique et l'acide phosphonoacétique sont des antiviraux et des inhibiteurs du virus Herpes [29,30]; et sont actifs contre le cytomegalovirus retinitis chez les patients sidéens [31,32].

En effet, une combinaison de l'acide 4-{4-[bis (2-chloroéthyl)aminophényl]-1-hydroxybutane-1,1-diphosphonique et l'aminotris(méthylphosphonato) diamminonoplatinium a montrée une bonne activité thérapeutique contre un ostéosarcome avec métastase dans les poumons [28].

L'acide 2-aminoéthylphosphonique (AEP) a été isolé par Horiguchi et Kondatsu du protozoaire (tétrahymenapyriformis) et représente 13% du phosphore total dans l'organisme humain [33,34]. Des composés incluant l'azote sont agents antiparasites potentiels [35].

Smith et O'Malley ont montré que la présence de cet acide dans un milieu de culture augmente le contenu du phospholipide dans l'organisme, il est présent dans les poumons humain aux environs de 29% du phosphore total [36].

Les dérivées de l'acide  $\alpha$ -aminophosphonique continuent à susciter des intérêts dus à leurs propriétés biologiques intéressantes. La clé intermédiaire pour obtenir une liaison P-N sont les mono esters des acides  $\alpha$ -aminoalkylphosphoniques

N-protégé. L'examen de la littérature montre qu'un nombre important de voies de synthèse des monoestres  $\alpha$ -aminophosphonates N substitué existent, et sont obtenus directement à partir des composés carbonylés, aminés et phosphorés[37].

Outre le domaine médical, ces acides et leurs dérivés sont également utilisés comme des inhibiteurs de la corrosion, et ligands pour la construction des agents de contraste résultant de leurs propriétés chélatantes [38]. Par conséquent, beaucoup d'études sur la chélation des cations métalliques ont été menées pour déterminer des propriétés des acides aminophosphoniques et leurs dérivés [15, 32, 37]. Le traitement de surface métallique et plus précisément la protection du fer contre la corrosion par des composés  $\alpha,\omega$ -diphosphonoalkane est une nouvelle application de cette classe de composés. Il y aura formation d'une couche protectrice mince. C'est une couche d'adsorption multimoléculaire dense qui bloquera la dissolution du fer, et empêchera par la suite le phénomène de corrosion indésirable [39].

De plus des composés tel que : IDPH, MIDPH et NTPH (Figure 3) sont doués de propriétés complexantes des cations métalliques [40].

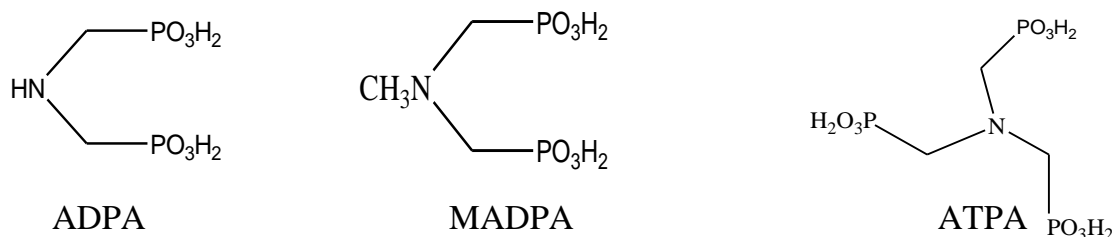


Figure 3 : Exemples d'acides phosphoniques

L'acide (1-Hydroxy,1-éthylène,1-diphosphonique (HEDPHA) a été proposé comme agent très sélectif pour le dosage et la détermination des ions thorium[29]. Ainsi, les acides et les esters phosphoniques ont été utilisés comme agents complexant dans le champ d'extraction liquide-liquide [31].

La séparation de Nd (>96 % de  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ), à partir d'un mélange contenant tous les éléments de terres rares légers (LREE) spécialement le Pr, est très difficile. Les acides Di--2-éthylhexylphosphonique et 2-éthylhexylphosphonique (PC88A) ont donné de bons résultats lors de sa

séparation. Ces extractants sont des échangeurs de cations. Le PC88A est un bon extractant pour la séparation des terres rares à cause des facteurs de séparation élevés entre n'importe quelles deux terres rares adjacentes.

Le procédé de l'extraction utilisant le PC88A est réalisé à l'échelle industrielle pour la séparation de 97% de Nd pur avec une récupération de 87% [41].

Les acides polyphosphoniques sont devenus considérablement intéressants à cause de leur capacité chélatante pour des ions métalliques polyvalents, particulièrement pour les chélations de terres alcalines. Plusieurs méthodes de préparation des diphosphonates ont été reportées et la plupart de celles-ci sont collectées dans les revues de Kosolapoff [42] et de Freedman et Doak[43]. Par contre, seulement quelques méthodes synthétiques pour la préparation des composés contenant trois groupes « phosphoryle » ou plus existent.

Il faut souligner l'apport à la catalyse par les complexes des métaux de transition, et plus particulièrement de catalyse asymétrique [44, 45], domaine dans lequel les dérivés du phosphore jouent un rôle majeur en tant que ligands.

Domaine assez récent qu'est la chimie des matériaux hybrides organiques-inorganiques structurés (microporeux, mésoporeux, nanocomposites ou zéolites), à base de phosphonates et de phosphates connaît un développement très important.

## **I.6. Applications**

### **I.6.1 Extractants**

Les progrès énormes réalisés dans la synthèse des composés organophosphorés sont dus à l'importance de leurs applications à l'échelle industrielle, notamment dans les procédés d'extraction liquide-liquide.

Ces extractants sont caractérisés par leur centre actif, lequel est formé d'un atome de phosphore lié par une double liaison à un atome d'oxygène auquel est incorporée une partie organique ramifiée par des groupements alkyles [13, 45, 46,47,48].

#### **I.6.1.1 Classification**

De la famille des composés organophosphorés, une catégorie très importante porte le nom d'extractants organophosphorés, utilisés dans de multiples applications industrielles comme l'extraction des métaux lourds, l'enrichissement de l'uranium, etc.. Ils sont classés en famille, comme rapporté dans le tableau 5.

*Tableau 5: Classification des extractants organophosphorés*

Classe	Nom chimique	Abréviation	Fabricant	Utilisation
A)Extractants solvatants 1-Ester phosphorique 2-Ester phosphonique	Tributylphosphate Di-butyl butyl phosphonate	TBP DBBP	Mobil Daihachi Mobil	U,Zn/HF,Fe, Terre rare Thallium
B)Extractants acides 1-Acides phosphoriques  2-Acides phosphoniques  3-Acides phosphiniques	-acide di-(2-ethylhexyl) phosphorique -Acide di-p-octyl phényl phosphorique -Acide mono-2-ethyl hexyl phosphorique -Acide 2-ethyl hexyl phosphonique mono-2-ethyl hexyl ester phosphonique -Acide dodécylhydroxydiphosphonique -Acide diaminododecyl-tetraméthyltétra phosphonique Acide aminooctylphosphonique -Acide di-2,4 ,4-trimethyl penthyl phosphinique -Acide di-ethyl hexyl phosphinique	D <sub>2</sub> EHPA O.P.P.A M <sub>2</sub> EHPA PC-88A SME418(RD577) DHDP DADTMTP AAODMDP Cyanex P-229	Mobil Hoechst Daihachi Mobil Mobil Hoechst Daihachi Shell Chinese Univ. de Tlemcen Univ Saida Cyanamid Chinese	Uranium avec H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>  Uranium avec H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>  Co/Ni,Zn,Be ,Cu,In,Ge Terre rare,V  Co/Ni, Terre rare, Zn,Ag,Ge,M o,Nb,Ti  Mn, Cu, Zn  Pb, Cd  Co/Ni, Terre rare



## **Chapitre II Aspect théorique des métaux lourds**

### **Introduction**

L'histoire des métaux lourds n'a pas été écrite. Et pourtant, ils paraissent étroitement liés à la civilisation. L'or, l'argent, le cuivre ont permis de fabriquer les premières pièces de monnaie. Sans métaux lourds, il n'y aurait pas eu de distribution d'eau potable à Rome par les canalisations en plomb, il y aurait pas non plus de peintures, car les peintures anciennes ont résisté au temps grâce aux métaux incorporés aux pigments (le « jaune de Naples » à base de plomb, le « vermillon de mercure »...), ni vitraux dans les cathédrales, ni miroirs, étamés d'un amalgame d'étain et de mercure...

L'homme a utilisé les métaux lourds et continué à les utiliser, parfois avec excès, souvent avec inconscience. Ou pire, en toute conscience. Si les métaux lourds ont fait la civilisation, ils peuvent aussi la défaire, car les métaux lourds sont aussi des toxiques puissants [1].

### **II Métaux Lourds**

#### **II.1 Définition des « métaux lourds »**

Du point de vue purement chimique, les éléments de la classification périodique formant des cations en solution sont des métaux [49].

Du point de vue physique, le terme « métaux lourds » désigne les éléments

métalliques naturels, métaux ou dans certains cas métalloïdes (environ 65 éléments), caractérisés par une forte masse volumique supérieure à 5 g.cm<sup>3</sup>

Ces métaux sont présentés dans le tableau ci-après :

Le tableau périodique des éléments chimiques est présenté ci-dessous, coloré par groupes et périodes. Les groupes sont numérotés de 1 à 18, et les périodes de 1 à 7. Les éléments sont classés par ordre croissant de numéro atomique. Les lanthanides et actinides sont placés en dessous du tableau principal.

Group → ↓ Period	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	1 H																	2 He
2	3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
3	11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
6	55 Cs	56 Ba		72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
7	87 Fr	88 Ra		104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Uub	113 Uut	114 Uuq	115 Uup	116 Uuh	117 Uus	118 Uuo
Lanthanides			57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu	
Actinides			89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr	

Figure4 : Tableau périodique des éléments chimiques.

Le terme « métaux lourds » ( **heavy metal** ), implique une notion de toxicité. Le terme « éléments traces métalliques » est utilisé pour décrire ces mêmes éléments, car ils se retrouvent souvent en très faible quantité dans l'environnement [50]

Dans ce contexte, nous utiliserons le terme « métaux lourds » dans le sens de l'impact toxique sur les humains et les environnements.

## II.2 Les métaux dans les systèmes naturels

### II.2.1 Origines des métaux

#### II.2.1.1 Origine naturelle

Un métal est issu le plus souvent d'un minerai et est souvent associé à d'autres métaux ayant des caractéristiques de dureté et de malléabilité similaires. La concentration naturelle d'un métal est liée à la roche mère dont il est extrait (notion de fond géochimique).

La plupart des minerais métallifères sont :

- des oxydes (bauxite : mélange de minéraux d'aluminium gibbsite  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , boehmite et diaspore  $\text{AlOOH}$ );
- des sulfures (galène  $\text{PbS}$ , sphalérite  $\text{ZnS}$ ) ;
- des carbonates (malachite  $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$ , sidérite  $\text{FeCO}_3$ ) ;
- ou des silicates (garniérite  $(\text{Ni},\text{Mg})_4\text{Si}_6\text{O}_{15}(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ).

Quelque soit le minerai, il contient des éléments traces, coprécipités (Figure ) [51] On trouve par exemple des gisements de minerais de galène (PbS) accompagné de traces de Ag, Zn, Cu, Cd etc. ou de sphalérite (ZnS) associés aux éléments Cd, Pb, As, Se, Ag, Au...

<b>Solide</b>	<b>Eléments traces coprécipité</b>
oxydes de Fe et d'Al	B, P, V, Mn, Ni, Cu, Zn, Mo, As, Se
oxydes de Mn carbonates (Ca)	P, Fe, Co, Ni, Zn, Mo, As, Se, Pb
illites	P, V, Mn, Fe, Co, Cd
smectites      vermiculites      matière organique	B, V, Ni, Co, Cr, Cu, Zn, Mo, As, Se, Pb
	B, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Pb
	Ti, Mn, Fe
	Al, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb

Figure 5 : Eléments traces coprécipités avec les principaux minéraux secondaires de la matière organique [51].

### II.2.1.2 Origine anthropique

Dans le cas d'une pollution diffuse, une large surface est concernée, elle peut avoir été causée :

- Par la **pollution atmosphérique** des industries pyrométallurgiques (production de Zn, As, Cd, ou Pb), ou encore celle due à la combustion du charbon. La dispersion peut alors aller très loin du lieu originel de production;
- Par l'**agriculture** (engrais phosphatés source de Cd -10/450ppm- ou de Zn - 50/450ppm-);
- Par une **source domestique** (transport, boue de stations d'épuration).

Dans les cas d'une pollution plus localisée, comme au niveau de zones de dépôts dans des industries métallurgiques ou chimiques ; les concentrations de métaux sont beaucoup plus élevées et provoquent des effets graves sur l'écosystème local.

## II.2.2 Toxicité des métaux

Les métaux dans les systèmes naturels sont à l'état de trace. Un élément trace par définition est un élément présent en concentration inférieure à 0.1% ; ce qui est le cas de 68 éléments sur 80 qui composent la croûte terrestre (Tableau 1(a)). Parmi les éléments traces, certains sont indispensables à la vie (oligo-éléments) ou à l'activité biologique mais jusqu'à un certain seuil où ils deviennent toxiques et peuvent se fixer et s'accumuler dans des organes (As, Cu, Zn, Ni, Cr...) [52].

Elément	quantité (mg/kg)	Elément	quantité (mg/kg)
Fluor	700	Fer	60
Chlore	200	Fluor	37
Chrome	200	Zinc	33
Vanadium	110	Rubidium	4,6
Nickel	80	Strontium	4,6
Zinc	65	Brome	2,9
Azote	46	Cuivre	1
Cuivre	45	Vanadium	0,3
Cobalt	23	Sélénium	0,2
Plomb	15	Manganèse	0,2
Bore	3	Iode	0,2
Molybdène	1	Molybdène	0,1
Iode	0,3	Nickel	0,1
Cadmium	0,2	Chrome	0,02
Sélénium	0,09	Cobalt	0,02
		Uranium	0,001
		Beryllium	0,0003

(a)

(b)

**Tableau 6** : Eléments trace dans le sol (a) et dans le corps humain en mg/kg (b). Source « Centre de documentation sur les Eléments Trace », institut pour l'UNESCO.

### II.3.1 Description du plomb

Le plomb est un métal exploité depuis 5000 ans, son utilisation est directement liée à la métallurgie. Avec deux pics notables: sous l'empire

romain pour la production de la monnaie, les canalisations et la vaisselle ; et pendant la révolution industrielle pour l'industrie, l'imprimerie, les peintures et les carburants automobiles qui sont aujourd'hui à l'origine de sa large diffusion dans l'environnement.

### II.3.1.1 Isotope

Le Plomb possède de nombreux isotopes ( $Z = 82$  et  $180 < A < 214$  ;  $M = 207,2$ ). Seuls 3 sont stables dans la nature ( $^{206}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}$  et  $^{208}\text{Pb}$ ) et 1 possède une demi-vie très longue ( $^{204}\text{Pb}$ ), les autres isotopes ont des demi-vies très courtes et ont donc des abondances dans la nature négligeables. Le  $^{205}\text{Pb}$ , bien que présentant une demi-vie non négligeable possède également une abondance nulle dans la nature. Le  $^{206}\text{Pb}$  provient pour partie de la désintégration complexe du  $^{238}\text{U}$ , Le  $^{207}\text{Pb}$  provient pour partie de la désintégration complexe du  $^{235}\text{U}$  et le  $^{208}\text{Pb}$  provient pour partie de la désintégration complexe du  $^{232}\text{Th}$  [53].

Tableau 7 : les isotopes du plomb

Isotope	Demi-vie	Abondance en %
<i>Pb-202</i>	$52,5 \times 10^{-3}$ heures	
<i>Pb-203</i>	51,873 heures	
<i>Pb-204</i>	$1,4 \times 10^{17}$ ans	1,4
<i>Pb-205</i>	$1,53 \times 10^{-7}$ ans	
<i>Pb-206</i>	Stable	24,1
<i>Pb-207</i>	Stable	22,1
<i>Pb-208</i>	Stable	52,4
<i>Pb-209</i>	3,253 heures	
<i>Pb-210</i>	22,3 ans	

### II.3.1.2 Propriétés physico-chimiques

Le plomb est connu depuis la haute antiquité. Il vient du latin plumbum signifiant liquide argenté. C'est un métal bleuté brillant, très mou, très malléable et ductile. Il ternit au contact de l'air humide, ne réagit ni avec l'oxygène, ni avec l'eau et il est attaqué par l'acide nitrique. Ses composés sont toxiques par inhalation ou ingestion. Les effets sont cumulatifs. On le trouve principalement dans des minerais comme la galène et le sulfure de plomb ( $\text{PbS}$ ) [54].

Tableau 8 : Caractéristiques physico-chimiques du Pb

	<b>Plomb</b>
<b>Masse atomique</b>	<b>270</b>
<b>Masse volumique</b>	<b>11,35 g/cm<sup>3</sup></b>
<b>Température de fusion</b>	<b>327°</b>
<b>Température d'ébullition</b>	<b>1.740°</b>
<b>Symbole chimique</b>	<b>Pb</b>
<b>Minerai d'origine</b>	<b>Galène</b>

### II.3.1.3 Oxydation du plomb

Le plomb existe sous les états d'oxydation 0, +II et +IV, Cependant l'état d'oxydation le plus courant Pb(II) et Pb(IV) ) bien que la première soit majoritaire.

Lorsqu'il est lié à un ligand organique, les électrons 6s de Pb(II) le rendent soit hémidirectionnel (la forme de l'orbitale moléculaire 6s bloque la moitié de l'espace) ou holodirectionnel (il n'y a pas de préférence spatiale).

La plupart des composés inorganiques du plomb sont peu solubles dans l'eau (PbS, PbCO<sub>3</sub>, PbSO<sub>4</sub>) [55].

### II.3.1.4 Sources naturelles et anthropiques

Le plomb (pb) est un polluant environnemental que l'on retrouve dans les sols et l'atmosphère, en particulier au voisinage des sites industriels.

Le plomb est principalement utilisé dans les batteries électriques, son utilisation comme additif antidétonant dans les essences, de la sidérurgie, des industries de décapage et de traitement des métaux, de l'incinération des déchets, de la combustion du bois, des cimenteries et des industries de fabrication des accumulateurs.

En milieu marin, il arrive majoritairement par les apports atmosphériques et le lessivage des zones urbanisées [56].

### II.3.1.5 Comportement dans l'eau

Le plomb existe sous trois formes essentielles : le plomb dissous, colloïdale et le plomb particulaire.

Sous forme dissoute, les espèces dominantes dans l'eau de mer sont les carbonates  $\text{PbCO}_3$  ou les chlorures  $\text{PbCl}_2$  et  $\text{PbCl}^+$ . Il présente une forte affinité pour la matière particulaire. La fraction adsorbée sur les particules en suspension augmente avec le pH et diminue lorsque la chlorinité augmente [57]. De même que pour le mercure, le plomb peut être méthylé par les bactéries dans les sédiments.

### **II.3.1.6 Toxicité**

#### **II.3.1.6.1 Devenir dans l'organisme**

Le plomb existe principalement sous forme inorganique. L'ingestion est la voie d'exposition principale du plomb. Le taux d'absorption est compris entre 5 et 10% chez l'adulte, il est de 20% chez l'enfant et de 50% chez l'enfant de moins de 2 ans.

Après absorption, le plomb passe facilement dans l'organisme, après quelque semaines 90% du plomb conservé dans l'organisme est stocké dans les os [12] ou dans les dents ou il peut rester des dizaines d'années s'il n'est pas remobilisé (grossesse, lactation, vieillesse) de même certaines pathologies (ostéoporose, fracture) pourraient entraîner une mobilisation intense du plomb osseux.

Le plomb sanguin représente 2% de la quantité présente dans l'organisme. Sa demi-vie biologique chez l'adulte est de 20 à 30 jours. Le plomb qui n'est pas stocké est éliminé par les urines ou les fèces.

La consommation des produits de la mer (poissons frais, crustacés et mollusques représente 3 à 11% de l'apport en plomb via l'alimentation.

#### **II.3.1.6.2 Toxicité aiguë**

Elle se produit par inhalation ou par absorption du Pb dans des situations accidentelles et provoque : troubles digestifs, lésions tubulaires, atteintes hépatiques, atteintes cardio-vasculaires et lésions au niveau du système nerveux central se manifestant cliniquement par une encéphalopathie convulsive et un coma pouvant conduire à la mort. [58]

### **II.3.1.6.3 Toxicité chronique**

#### **II.3.1.6.3.1 Effets systémiques**

Le plomb est un toxique cumulatif dont l'intoxication à long terme est le saturnisme, dont une manifestation aiguë est la colique du plomb.

Il modifie le fonctionnement cellulaire en perturbant différents processus physiologiques. Il peut ainsi provoquer l'anémie sanguine, des effets rénaux (insuffisance rénale). Il possède des effets sur le système nerveux central (retard de développement, irritabilité, troubles du sommeil, perte de mémoire,...) et à long terme sur la fertilité [59].

Les effets du plomb sont généralement amplifiés chez le fœtus et l'enfant (anomalies congénitales, déficits neurocomportementaux durables) [60].

#### **II.3.1.6.3.2 Effets cancérigènes**

Le Centre International de Recherche sur le Cancer (CIRC) a classé le plomb et ses dérivés inorganiques dans la catégorie 2B (potentiellement cancérigènes pour l'homme). Des études montrent des cas de cancer chez les professionnels.

Chez les organismes aquatiques, le plomb se fixe au niveau des os et au niveau des coquilles chez les mollusques, ses formes inorganiques sont moins toxiques que les formes organiques qui provoquent des anomalies dans le développement embryonnaire des bivalves [61].

#### **II.3.1.7 Utilisation**

Pour ses caractéristiques particulières : masse spécifique élevée, bas point de fusion, pouvoir d'arrêter les rayonnements, résistance à la corrosion, capacité de former des alliages et des composés chimiques, facilité de recyclage, le plomb est utilisé dans une vaste gamme d'application, notamment dans la fabrication des batteries électriques, des radiateurs d'automobiles, des alliages, enrobage de câbles, dans la soudure, dans la céramique, tuyaux, réservoirs...

De même, il est utilisé dans le développement des technologies modernes telles



que la protection contre l'exposition aux rayonnements dans le domaine de l'imagerie médicale, les techniques de radiothérapie, la technologie nucléaire utilisée à des fins médicales et militaires, ...etc [62] .

### **II.3.2Le cadmium**

Le cadmium fut découvert en 1808 par Magnus Martin af Pontin, mais c'est en 1817 que l'Allemand Friedrich Stromeyer le prépara pour la première fois.

Le nom de Cadmium vient du latin *cadmia* (calamine), ancien nom donné au carbonate de zinc.

#### **II.3.2.1Isotope**

Le cadmium compte 14 isotopes radioactifs. Les isotopes  $^{109}$ ,  $^{113m}$  et  $^{155m}$  présentent les périodes les plus longues : 1,3 ans (462,6 jours), 14 ans et 44 jours respectivement. L'isotope radioactif  $^{109}\text{Cd}$  est utilisé comme traceur isotopique et comme source d'irradiation pour l'analyse du plomb.

La désintégration du  $^{109}\text{Cd}$  (capture électronique) conduit à la formation de l'argent- $^{109m}$  (métastable) puis de l'argent-109 [63].

#### **II.3.2.2Propriétés**

##### **II.3.2.2.1Propriétés physiques**

C'est un métal blanc argenté ayant des propriétés physiques proches de celle du zinc, Il fond à  $320.9^{\circ}\text{C}$  et bout à  $767^{\circ}\text{C}$ . Lors de l'ébullition du cadmium, il se dégage des vapeurs jaunes toxiques, sa masse spécifique (densité) est de  $8\,650\text{ kg/m}^3$ .

Il est ductile (résistance à l'étirement), malléable (résistance à l'aplatissement) et résiste à la corrosion atmosphérique, ce qui en fait un revêtement de protection pour les métaux ferreux [64].

##### **II.3.2.2.2Propriétés chimiques**

Les propriétés chimiques du cadmium sont semblables à celles du zinc. L'ion cadmium est déplacé par le zinc métallique en solution : il est donc plus noble que le zinc. Il s'oxyde très peu à la température ambiante et brûle dans l'air en donnant de l'oxyde anhydre  $\text{CdO}$ , insoluble dans un excès d'hydroxyde de sodium. [64].

Il réagit avec les acides et les bases. Le cadmium est soluble dans l'acide nitrique dilué et dans les acides chlorhydrique et sulfurique concentrés et chauds. La masse molaire atomique du cadmium est de 112.4 g/mol.

#### **II.3.2.2.1 Oxydation du cadmium**

La spéciation du cadmium (Cd) est plus simple que celle du mercure ou du plomb car il ne possède qu'une seule forme ionique : le cation divalent :  $\text{Cd}^{2+}$ , formé par la perte de deux électrons au niveau de la couche périphérique de l'atome neutre ( $\text{Cd}^0$ ) [65].

L'ion  $\text{Cd}^{2+}$  est susceptible de former des sels dont les plus courants sont le chlorure de cadmium, le sulfate de cadmium, le sulfure de cadmium.

Les principales formes du cadmium présentes en solution sont :  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{CdSO}_4^0$ ,  $\text{CdCl}^+$  et  $\text{CdHCO}_3^+$  en l'absence de ligands organiques [66].

Le cadmium forme des complexes avec les principaux acides organiques carboxyliques (acide citrique, oxalique, malique, etc.).

#### **II.3.2.2.3 Propriétés biologiques**

Le cadmium n'est pas essentiel au développement des organismes, animaux ou végétaux et ne semble pas biologiquement bénéfique au métabolisme cellulaire [67].

En revanche, ses propriétés physiques et chimiques, proches de celles du calcium, lui permettent de traverser les barrières biologiques et de s'accumuler dans les tissus.

#### **II.3.2.3 Principales sources d'expositions**

Le cadmium (Cd) est un contaminant retrouvé dans l'environnement en raison de sa présence naturelle sur l'écorce terrestre (dans les minerais de zinc, de plomb, et dans le sol, du fait de l'érosion) aux concentrations moyennes comprises entre 0,1 et 1 mg.kg-1 [68]. Surtout en raison des activités humaines telles l'utilisation d'engrais phosphatés dans l'agriculture, les industries d'extraction et de raffinage du cadmium, les fonderies, etc.

Le cadmium facilement dispersé dans le sol et les milieux aquatiques, est adsorbé sur les sédiments ou les particules en suspension, conduisant à sa bioaccumulation dans les poissons et les coquillages.

#### **II.3.2.4 Comportement dans l'eau**

Le cadmium est un élément rencontré en milieu aquatique sous diverses formes physiques (dissoute, colloïdale, particulaire) et chimique (minérale ou organique).

Un ensemble de variables physicochimiques du milieu (salinité, pH, caractéristique Sédimentologique, concentration en chlorure...) gouvernent les transformations du cadmium dans l'environnement [69-70]

Dans l'eau de mer, le cadmium s'associe aux ions chlorures  $Cl_2^-$ , de façon variable selon la salinité. Les acides fluviques et la matière humique sont de bons chélateurs du cadmium ; cette fixation du cadmium est surtout importante en eau douce [71].

#### **II.3.2.5 Toxicité**

##### **II.3.2.5.1 Devenir dans l'organisme**

L'absorption digestive du cadmium est faible (environ 5 à 10%). Après passage de la barrière intestinale, le cadmium se trouve dans le sang ou il est rapidement distribué dans le foie et les reins et dans une moindre mesure dans le pancréas et la rate.

Le cadmium est un toxique cumulatif dont la demi-vie biologique est très longue puisqu'elle a été estimée de 20 à 30 ans chez l'homme. Son excrétion est très lente presque exclusivement par voie urinaire.

Les métaux lourds ne sont pas détruits par la chaleur : ainsi, que les coquillages soient cuits ou crus, la quantité de métaux lourds ingérée par les consommateurs est la même [72].

### **II.3.2.5.2 Toxicité aigue**

Les effets aigus n'apparaissent qu'après ingestion d'au moins 10mg de cadmium. Les symptômes observés sont des gastro-entérites avec des vomissements, des diarrhées, des myalgies et des crampes épigastriques.

### **II.3.2.5.3 Toxicité chronique**

#### **II.3.2.5.3.1 Effets systémiques**

Les effets toxiques du cadmium sont nombreux, mais les principales atteintes de l'organisme suite à une exposition prolongée au cadmium sont, chez l'animal comme chez l'homme des atteintes de la fonction rénale. Après 60 à 75 jours d'exposition à 50 mg/kg, il se produit une dégénérescence des cellules des tubules proximaux se traduisant par une perte anormale de protéines de faible poids moléculaire dans les urines (protéinurie).

L'endémie **Itai-Itai** illustre bien la contamination de l'homme par ce métal, en effet cette maladie est apparue en 1950 au Japon et se traduisait par une atteinte rénale très importante associée avec une ostéoporose (déméralisation et fragilisation des os) et des symptômes d'ostéomalacie (déméralisation et déformation des os). Son nom provient des cris poussés par les malades riziculteurs (âgés de 40 à 60 ans), du bassin de la rivière Jintsu au Japon, intoxiqués par l'eau de boisson et la consommation de riz contaminés par les rejets d'une usine de métaux non ferreux.

Le JECFA (Joint Expert Committee for Food Additives) comité mixte FAO/OMS, a recommandé chez l'homme une dose hebdomadaire tolérable (DHT) de 7 µg de cadmium par kilogramme de poids corporel par semaine. Par définition la DHT est la quantité d'une substance donnée pouvant être consommée par semaine tout au long d'une vie humaine sans avoir d'effets observables sur la santé des consommateurs.

[73].

Il faut noter que, outre la boisson et la nourriture, le tabagisme est une source importante de cadmium notée dans toutes les études épidémiologiques.

De la même façon que pour le mercure, protéinurie. Le règlement de la communauté européenne (CE) n° 466/2001 fixe les quantités maximales de cadmium dans les denrées alimentaires à 1mg.kg<sup>-1</sup> poids humide.

### **II.3.2.5.3.2 Effets cancérigènes**

Le cadmium est aussi considéré comme un agent tératogène et carcinogène [29] a été classé dans la catégorie 1 « cancérigène pour l'homme » par le Centre International de Recherche sur le Cancer (CIRC), mais cette classification a été basée sur l'exposition par inhalation.

### **II.3.2.6 Utilisation**

Le cadmium est principalement utilisé pour la métallisation des surfaces, dans la fabrication des accumulateurs électriques, des pigments, des alliages.

Le chlorure de cadmium ( $\text{CdCl}_2$ ) est utilisé dans la production de stabilisants pour matières plastiques et de pigments, dans la préparation du sulfure de cadmium, en analyse chimique, en photographie et dans la teinture.

L'oxyde de cadmium ( $\text{CdO}$ ) est utilisé principalement pour la fabrication de batteries nickel-cadmium.

- Le sulfate de cadmium ( $\text{CdSO}_4$ ) est utilisé comme produit de base dans la fabrication de pigments et de stabilisateurs pour matières plastiques.
- Le sulfure de cadmium ( $\text{CdS}$ ) est utilisé principalement dans les pigments, notamment les pigments fluorescents et phosphorescents, comme colorant pour les textiles, le papier, le caoutchouc, les plastiques, les verres et les émaux [19]

### **Conclusion :**

Il est aujourd'hui clair que la pollution par les métaux lourds, dans les pays développés et en voie de développement, est un problème majeur pour le XXI<sup>ème</sup> siècle [74].

Ces métaux, utilisés encore dans de nombreuses applications, ont des impacts souvent très néfastes sur l'environnement et la santé des populations.

En absence de donnée exhaustive concernant les flux des métaux émis par les différentes activités, on ne dispose pas actuellement d'un plan détaillé pour la réduction des impacts de ces substances. Il est nécessaire d'établir un

inventaire des émissions et un registre des rejets et des transferts de polluants afin d'élaborer une stratégie et un plan d'action intégrés visant à prévenir et à réduire les rejets de métaux lourds [75].

## Chapitre III Extraction Liquide –Liquide

### III.1 Généralité

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

Les méthodes d'extraction se basent essentiellement sur le suivi d'équilibre, et donc le transfert de masse ne peut être ignoré [78].

Dans l'industrie, l'extraction liquide-liquide concurrence les autres procédés, tels que la distillation, la cristallisation, l'adsorption...etc. Dans certains cas elle s'impose de manière indiscutable, notamment lorsque les conditions technologiques ou physico-chimiques lui sont favorables, comme c'est le cas pour [79]:

- La séparation de constituants à points d'ébullition voisins (séparation de certains hydrocarbures aromatiques et aliphatiques) ;
- La séparation azéotropique ;
- La séparation de composés thermosensibles ou instables (antibiotiques) ;
- La concentration et la purification de solutions diluées, opération souvent plus économique que la distillation.

En pratique, l'utilisation d'un procédé d'extraction liquide-liquide requiert deux opérations successives :

- La mise en contact intime des deux phases liquides durant un temps suffisant à l'obtention de l'équilibre ou d'un état proche de l'équilibre et pendant lequel le ou les solutés sont transférés de la phase d'alimentation vers le solvant ;
- Après leur contact, une séparation ultérieure des deux liquides (extrait et raffinat) sous l'effet de la gravité naturelle à laquelle peut s'ajouter, dans certains cas, la mise en œuvre d'autres forces : force centrifuge, champs électrique...etc.

### III.2 Principe de l'extraction liquide-liquide

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 [79].

Le passage de l'espèce à extraire de la phase aqueuse vers la phase organique se fait par mélange intime entre les deux phases (figure 7, figure 8).

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.

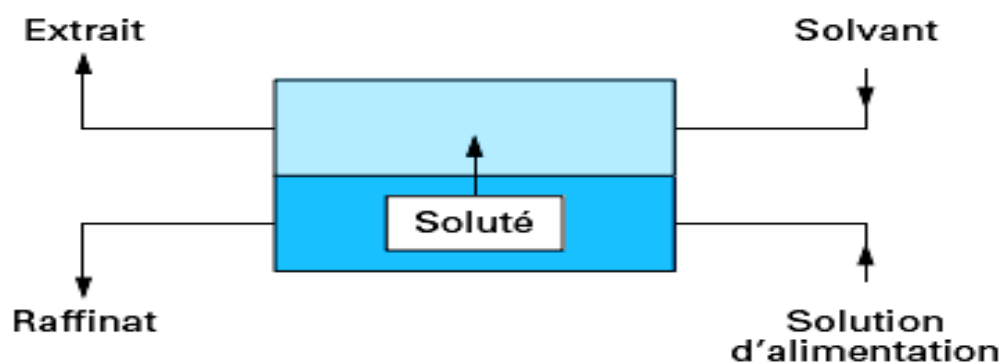


Figure 6 : Schéma de Principe de l'Extraction Liquide-Liquide

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 [80].



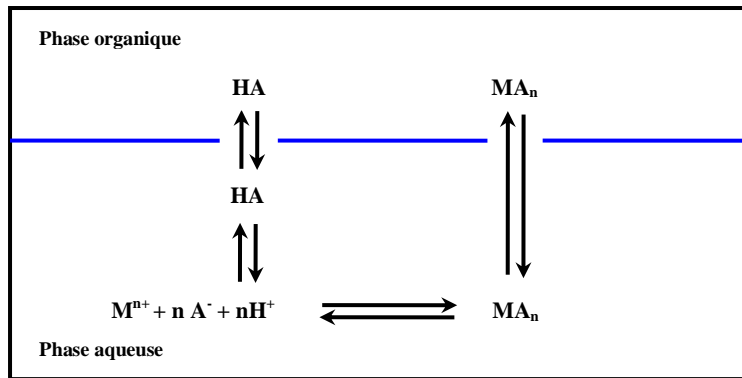


Figure 7 : Présentation d'une extraction liquide-liquide

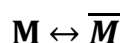
Tableau 9 : Solvants utilisés dans les extractions liquide-liquide [81]

Phase aqueuse	Phase organique
<ul style="list-style-type: none"> <li>- Eau pure</li> <li>- Solution acide (pH = 0-6)</li> <li>- Solution basique (pH = 8-14)</li> <li>- Forte force ionique (effet de relargage )</li> <li>- Agents complexants</li> <li>- Agents d'association en paires d'ions</li> <li>- Agents complexants chiraux</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Solvants chlorés</li> <li>- Dichlorométhane</li> <li>- Chloroforme</li> <li>- Hydrocarbures aliphatiques : en C<sub>5</sub> (pentane) et au-dessus</li> <li>- Aromatique : toluène et xylènes</li> <li>- Alcools : les alcools en C<sub>6</sub> et au-dessus sont non miscibles à l'eau</li> <li>- Esters</li> <li>Cétones : en C<sub>6</sub> et au-dessus</li> <li>Ethers : diéthyliques et homologues supérieurs</li> </ul>

### III.3 Expression du partage

Généralement, une solution peut contenir plusieurs solutés. La présence de chacun d'entre eux peut influencer sur l'extraction des autres. Par souci de clarté, nous n'envisagerons ici qu'une seule espèce extractible M.

Nous supposons dans un premier temps, un partage par simple différence de solubilité entre deux solvants (l'eau et un solvant organique par exemple) selon:



(4)

Le partage est régi par la loi d'action de masse et cet équilibre est caractérisé par la constante d'équilibre thermodynamique K :

$$K = \frac{a_{\overline{M}}}{a_M} \quad (5)$$

Avec

$a_M$  et  $a_{\overline{M}}$  respectivement les activités de M dans les phases aqueuses et organiques.

On définit les activités dans l'échelle des molarités. L'expression de l'activité de M devient alors :

$$a_M = \frac{[M]\gamma_M}{c_0}$$

(6)

$\gamma_M$  : Coefficient d'activité de M,

$[M]$ : Concentration molaire de M,

$c_0$  : Concentration de référence, qui par convention est égale à  $1 \text{ mol. L}^{-1}$

L'expression (6) devient alors :

$$K = \frac{[\overline{M}] \gamma_{\overline{M}}}{[M] \gamma_M}$$

(7)

Trois cas peuvent se présenter :

- 1) Les solutions sont très diluées -concentrations très inférieures à  $1 \text{ mol. L}^{-1}$ , on peut alors supposer que les activités sont égales aux concentrations. En effet, les coefficients d'activité tendent alors vers la valeur 1. La constante d'équilibre s'écrit :

$$K = \frac{\overline{[M]}}{[M]}$$

(8)

2) La force ionique de la solution ne varie pas ou peu, les coefficients d'activité sont alors considérés comme constants. L'expression de la constante d'équilibre devient :

$$K = \frac{\overline{[M]}}{[M]}$$

Cte

(9)

On définit dans ce cas une constante apparente K' (sans unité) qui s'écrit :

$$K' = \frac{\overline{[M]}}{[M]}$$

(10)

3) La force ionique ne peut être considérée comme constante, auquel cas, les coefficients d'activité doivent être déterminés, soit à l'aide de tables, soit expérimentalement. Dans ce cas, la constante d'équilibre s'exprime suivant l'équation (10).

Dans la pratique, pour caractériser un équilibre de partage et évaluer le degré d'extraction on utilise le coefficient de distribution D, qui ne tient compte que de la concentration globale de l'élément M dans chaque phase. Son expression est la suivante :

$$D = \frac{\text{Concentration totale de l'espece en phase organique}}{\text{Concentration totale de l'espece en phase aqueuse}} = \frac{\overline{[M]}}{[M]}$$

Une extraction dite faible, est un équilibre thermodynamique pour lequel le coefficient de distribution est inférieur à 1 ( $D < 1$ ). Une forte extraction correspond, quant à elle, à un fort coefficient de distribution ( $D \gg 1$ ). Lorsque l'extraction est réalisée grâce à un extractant E qui réagit chimiquement avec

$M$  selon  $M + \bar{E} \rightleftharpoons \overline{ME}$  on peut établir de la même façon l'expression de  $D$ , c'est ce que nous verrons ci-dessous.

### III.4 Classification des différents systèmes d'extraction

Plusieurs systèmes de classification existent dans la littérature. Cependant deux systèmes prédominent. Le premier est présent par Grémillon [81] et le second par Marcus et Kertes [82]. Nous nous sommes plus particulièrement intéressés à ce dernier.

La classification de Marcus et Kertes est fondée sur le type de mécanisme d'extraction mise en œuvre lors de l'extraction. Les auteurs différencient les Extractant selon leurs propriétés chimiques. Quatre systèmes d'extraction sont recensés :

- Distribution par simple partage,
- Distribution impliquant un extractant aux propriétés chélatantes et/ou acide,
- Distribution impliquant une solvation en phase organique,
- Distribution par formation de paires d'ions.

#### III.4.1 Distribution par simple partage

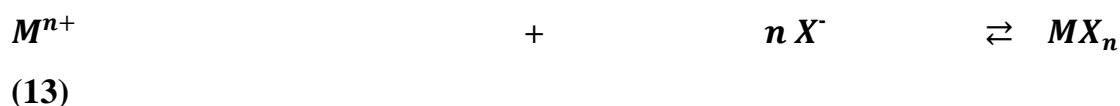
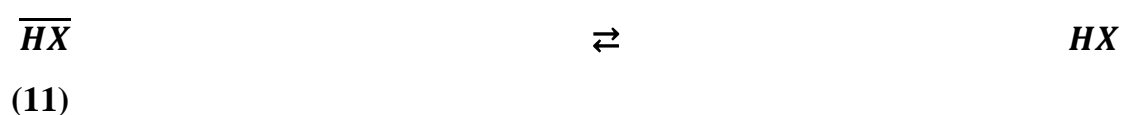
Dans le cas de distribution par simple partage, le partage d'une molécule est fondé uniquement sur la différence de solubilité du soluté entre les phases aqueuses et organiques. La seule réaction pouvant se produire est l'agrégation du soluté (dimère, trimère, etc.). Il est alors fréquent que les propriétés des agrégats, notamment en ce qui concerne la solubilité, soient différentes de celles du monomère.

L'expression complète du coefficient de partage nécessite donc de connaître la valeur des constantes de formation des agrégats.

Ce type d'extraction se retrouve très souvent en chimie organique, lors des étapes de lavage de la phase organique ou aqueuse.

### III.4.2 Distribution impliquant un extractant chélatant et /ou acide (échange cationique)

Le cas le plus courant correspond à l'extraction d'un cation métallique  $M^{n+}$  par un extractant chélatant  $HX$  situé dans la phase organique (le diluant est inerte chimiquement). Le complexe forme  $MX_n$  est neutre électriquement et "complètement" coordonné. L'extractant  $HX$  est généralement beaucoup plus soluble en phase organique qu'en phase aqueuse. L'extraction de  $M$  peut être formellement écrite suivant les différents équilibres ci-dessous



Il est aussi possible de schématiser ce processus à travers une seule équation-bilan si l'on considère que les espèces majoritaires sont  $M^{n+}$ ,  $H^+$  en phase aqueuse et  $\overline{HX}$ ,  $\overline{MX_n}$  en phase organique. On a alors :



La constante d'équilibre s'écrit comme suit

$$K = \frac{a_{H^+}^n a_{\overline{MX_n}}}{a_{M^{n+}} a_{\overline{HX}}^n} \quad (16)$$

L'extractant se comporte comme un acide faible vis-à-vis du métal à extraire. Ainsi, le pH a une très forte influence sur l'extraction.

Les agents chélatants mettent en jeu deux liaisons avec le soluté extrait : une, liée à un échange cationique et une autre, qui peut varier selon la catégorie d'extractant.

Ils forment donc un chélate avec le cation métallique par un échange cationique, mais aussi par l'intermédiaire d'un groupement donneur capable de former une liaison avec le centre métallique. C'est le cas, par exemple, des acides organophosphorés ou des hydroxoximes.

### III.4.3 Distribution impliquant une solvation en phase organique

La plupart des espèces solubles en phase aqueuse sont, dans une certaine mesure, des espèces solvatées par l'eau. Par contre, en phase organique, cela n'est pas toujours aussi évident. En effet, nous venons de voir que dans le cas d'un échange cationique dans un diluant inerte, il n'y avait pas que de la solvation. Cependant, un grand nombre d'espèces peuvent être stabilisées en phase organique par solvation.

L'extraction par solvation implique que l'espèce à extraire soit neutre. En effet, dans ce type d'extraction, il n'y a pas d'échange cationique ou anionique. La solvation nécessite que l'extractant puisse impliquer un doublet libre dans une liaison avec l'espèce à extraire, grâce à un atome donneur tel que O-, N-, S- ou P- etc.

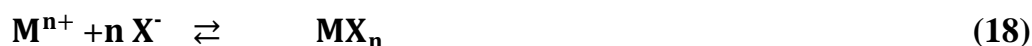
À titre d'exemple, on peut citer les cétones, les alcools, les amides, les sulfoxydes, les organophosphorés ou oxyde de phosphore.

Il est toutefois important de signaler qu'une fonction de type donneur d'électrons ne suffit pas pour que la molécule agisse comme un extractant solvant ; en effet, encore faut-il qu'elle soit beaucoup plus soluble en phase organique. La plupart des extractants ont une petite partie hydrophile (la partie donneuse d'électrons) et une partie hydrophobe beaucoup plus importante, permettant la solubilisation dans le diluant.

L'extraction par solvation pour une espèce I peut se résumer ainsi :



Si l'espèce à extraire n'est pas électriquement neutre, sa couche électronique externe doit alors être complétée par formation d'une liaison avec un autre élément de charge opposée. C'est ce qui se passe avec un ion métallique  $M^{n+}$ . Un contre-don, halogène  $H^-$  par exemple, joue le rôle de ligand afin de former un complexe neutre:  $MX_n$ . Ce dernier, si sa couche électronique externe le permet (couche insaturée), peut alors être solvaté en phase organique par un extractant approprié



Il est aussi possible que l'espèce neutre puisse passer en phase organique et être solvaté par la suite dans cette même phase. Dans ce cas, une étape supplémentaire doit être écrite :



La solvatation a alors lieu en phase organique :



Cependant, ces deux schémas correspondent au même équilibre thermodynamique.

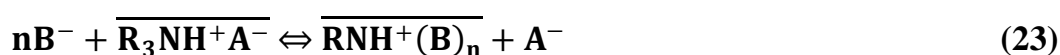
#### III.4.4 Distribution par formation de paires d'ions

L'extraction de complexes acides est fortement dépendante de la formation en phase organique de cations (issus d'un contact avec un acide minéral), solvatés par un solvant approprié. Le cation "hydronium" est alors neutralisé par le complexe anionique formé par le métal et le ligand approprié. Il s'agit d'une extraction d'ions associés.

La partie cationique de la paire d'ions est habituellement un cation alkylammonium, arsonium ou phosphonium. Dans le cas d'une extraction par les amines, cette dernière est préalablement salifiée par un acide minéral :



Le sel d'ammonium quaternaire est alors capable d'échanger son anion  $\text{A}^-$  avec un ou plusieurs complexes  $\text{B}^-$  de la phase aqueuse.



### III.5 Mécanismes d'extraction

La distribution de constituant entre deux phases liquides est affectée par plusieurs facteurs. Parmi ces facteurs, on peut citer le changement de l'activité des espèces chimiques qui est l'un des plus compliqués, il peut être traité statistiquement en introduisant des corrélations empiriques (équation de Pitzer [83], corrélation Othmer and Tobias[84]) si la concentration de l'électrolyte est faible ou bien en faisant appel à l'un des modèles donnant les coefficient d'activité dans le cas des équilibre liquide-liquide par exemple UNIFAC( UNIQuac Functional-group Activity Coefficient), UNIQUAC (UNIversal QUAsiChemical) ou le NRTL (NonRandom Two-Liquid) [85]

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 [86, 87].

Ce principe est la loi fondamentale en extraction liquide-liquide. Lorsqu'un soluté M est distribué entre deux phases (aqueuse et organique) et est à l'équilibre avec  $[\text{M}]$  et  $[\text{M}]_{\text{org}}$  les concentrations dans la phase aqueuse et la phase organique respectivement, la loi de distribution est exprimée de la façon suivante :

$$\text{M}_{\text{aq}} \rightleftharpoons \text{M}_{\text{org}} \quad K_d = \frac{[\text{M}]_{\text{org}}}{[\text{M}]}$$

Les travaux de Nernst ont montré expérimentalement que  $K$  est indépendant de la concentration en soluté M à une température donnée, la



validité de ce principe à été démontrée pour un large champ de composés organiques et inorganiques en équilibre entre un solvant organique et l'eau.

Le potentiel chimique de M dans les deux phases  $\mu_{aq}$  et  $\mu_{org}$  est le même quand le soluté M est en équilibre entre les deux phases et :

$$\mu_{aq}^0 + RT \ln C_{aq} + RT \ln \gamma_{aq} = \mu_{org}^0 + RT \ln C_{org} + RT \ln \gamma_{org} \quad (24)$$

Avec  $\mu^0$  le potentiel chimique de M pour une hypothétique solution idéale de 1 molaire, et  $\gamma$  est le coefficient d'activité molaire. A partir de cette équation, le rapport entre les concentrations du soluté dans les deux phases est donné par :

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

$$K_d = \frac{[M]_{org}}{[M]} = \frac{\gamma}{\gamma_{org}} \times e^{-(\mu_{org}^0 - \mu^0)/Rt} \quad (25)$$

Puisque le terme  $(\mu_{org}^0 - \mu^0)/Rt$  est une constante à une température donnée, le rapport de distribution stœchiométrique  $K_d$  est constant quand le rapport  $\frac{\gamma}{\gamma_{org}}$  est constant.

Donc la constante thermodynamique pour l'équilibre donné par l'équation [86] est exprimée en employant l'activité du soluté selon

$$K_d^T = \frac{[M]_{org}}{[M]} \quad (26)$$

Elle devrait être constante à une température donnée. Elle peut aussi être exprimée en utilisant les coefficients d'activité :

$$K_d^T = \frac{\gamma_{org}}{\gamma} \times \frac{[M]_{org}}{[M]} = \frac{\gamma_{org}}{\gamma} \times K_d \quad (27)$$

### III.6 Propriétés de l'extractant et du diluant

#### III.6.1 Propriétés de l'Extractant

Le choix de l'extractant pour un procédé d'extraction liquide-liquide constitue une étape cruciale pour réaliser une extraction efficace.

Généralement il est déterminé suite à un compromis entre des considérations technico-économiques et propriétés physico-chimiques, cependant il est impératif que l'extractant présente un certain nombre de caractéristiques, parmi lesquels on peut citer :

- Avoir un fort coefficient de distribution vis-à-vis du soluté à extraire,
- Une faible solubilité ou pratiquement une insolubilité avec l'eau (si celle-ci représente la solution d'alimentation), ceci dans le but de minimiser la perte en solvant dans la phase raffinat et éviter que l'opération se transforme en un simple transfert de pollution,
- Une différence de masses volumiques de l'ordre de 10% entre les phases en présence (organique et aqueuse) est requise. Ceci dans le but d'assurer une décantation aisée. Souvent, un 2<sup>ème</sup> élément est introduit dans la phase organique (diluant) afin d'en modifier la masse volumique de l'extractant (en l'augmentant ou en l'abaissant suivant son rapport à la masse volumique de l'eau).
- Une viscosité faible (moins que 3 m Pa.s), la valeur de cette dernière conditionne la quantité d'énergie qu'il faudra fournir au système (agitation, pompes...) pour assurer une dispersion des phases favorable au transfert de matière.
- La tension interraciale joue un rôle important puisque elle aussi détermine l'efficacité de la dispersion, une tension interraciale trop élevée est défavorable à la dispersion réciproque des phases et par conséquent à un contact efficace. Par contre une valeur trop basse de la tension interraciale conduit à la formation d'émulsion stable : la décantation devient alors quasiment impossible.
- Une stabilité physico-chimique, l'extractant ne devra pas se dégrader sous l'effet d'une oxydation, d'une augmentation de la température ou du pH, il ne devra pas non plus participer à des réactions non réversibles avec les solutés.

- Pour la mise en œuvre du procédé, la toxicité, l'inflammabilité et la volatilité doivent être pris en considération. L'extractant utilisé doit être non toxique et non corrosif et pour éviter des pertes importantes, seuls les extractants peu volatils peuvent intervenir dans un appareillage ouvert.
- Un extractant de point de congélation assez bas, afin qu'il ne cristallise ni ne précipite au cours de l'extraction, est aussi préférable.

Théoriquement, un extractant efficace devrait posséder pratiquement toutes les propriétés énoncées ci-dessus. Cependant il est rare qu'un seul composé recouvre à la fois toutes ces propriétés, raison pour laquelle il est souvent préférable de cibler juste une ou deux propriétés les plus importantes au regard du rendement de l'extraction (extractant présentant de fort coefficient de distribution par rapport à un soluté donné par exemple). Il est alors possible de remédier à la déficience des autres paramètres par ajout dans le système d'un second extractant ou de diluant [85].

Enfin un compromis entre ces différents facteurs permettra la conception d'un procédé d'extraction plus compétitif sur le plan économique [88,89,90]

### III.6.2 Propriétés du Diluant

Souvent les extractants purs ne peuvent être utilisés seuls dans un procédé d'extraction liquide-liquide car leurs propriétés ne correspondent pas totalement ou en partie aux critères mentionnés précédemment. Dans ce cas l'ajout de diluant dans le système s'avère primordial.

Deux types de diluants peuvent être utilisés :

- **les diluants inertes** qui sont utilisés essentiellement pour modifier les propriétés physiques de la phase organique. Ils n'interviennent pas au niveau chimique pour influencer l'équilibre liquide-liquide [91, 92].

- **Les diluants actifs** qui jouent un rôle au niveau du transfert du soluté entre les phases en modifiant la capacité de l'extractant et en empêchant la formation d'une 2ème phase organique en solubilisant le produit de l'interaction extractant-soluté [, **93,94 95**].

Les caractéristiques suivantes sont nécessaires pour le choix du diluant :

- insolubilité avec l'eau.
- Faible viscosité.
- Une masse volumique différente de celle de la phase aqueuse d'au moins  $120 \text{ Kg m}^{-3}$ .
- Une tension inter faciale avec l'eau inférieure à  $10 \text{ N m}^{-1}$ .
- Une stabilité chimique et une absence de toxicité.
- Une température d'ébullition supérieure à  $170^\circ\text{C}$  dans le cas d'une élimination de l'eau par distillation. Le mélange extractant + diluant constitue le solvant.

### **III.7 Les applications industrielles 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 [**96**].

Actuellement, l'extraction liquide-liquide joue un rôle très important dans divers secteurs industriels et ses applications couvrent les champs des industries de chimie organique, minérale, pétrochimique, nucléaire...etc.

Le Tableau 10 donne une vue schématique des différentes applications dans les industries mentionnées ainsi que l'état d'avancement en matière d'incorporation de cette technique [**96**]. .

*Tableau 10 : Application de l'Extraction Liquide-Liquide [97]*

<b>Industries</b>	<b>Applications</b>	<b>Activities</b>
<b>Pétrochimique</b>	- Production d'aromatiques - Purification du Pétrole - Alkylation	Optimisation de Procédés
<b>Chimique</b>	- Synthèse de polymères Fibres, Pesticides, Herbicides...	Optimisation et développement du procédé
<b>Alimentaire et Pharmaceutique</b>	- Récupération des antibiotiques et Vitamines -Purification des produits génétiques	Optimisation et développement du procédé
<b>Métallurgique</b>	-Récupération et purification des métaux	Recherche de solvants plus efficaces
<b>Nucléaire</b>	-Traitement des déchets	Développement de procédés
<b>Environnementale</b>	-Traitement des eaux polluées -Récupération et recyclage de sous-produits.	Optimisation et développement du procédé

### III.8 Etude systématique d'un système d'extraction liquide-liquide

Le système d'extraction est défini par :

- pour la phase organique : l'extractant, le diluant, et si il y a lieu un modificateur (espèce susceptible d'augmenter la solubilité du complexe extrait en phase organique)
- pour la phase aqueuse : pH, électrolyte et composé à extraire

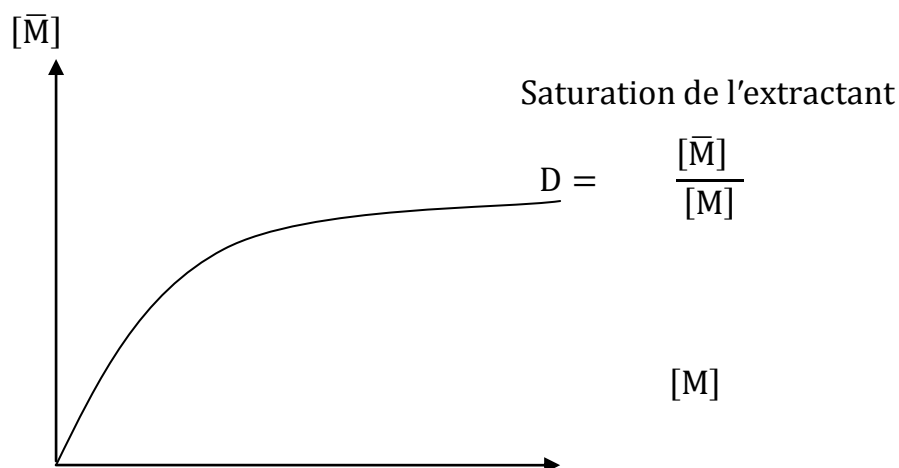
Une fois ce système fixe, il faut établir le mécanisme thermodynamique de l'extraction ainsi que le mécanisme cinétique.

Le mécanisme thermodynamique permet avant tout d'écrire la réaction globale et ainsi d'en déduire la composition du complexe extrait.

Pour sa part, le mécanisme cinétique permet de décomposer les différentes étapes de l'extraction et ainsi de mettre au jour les étapes pouvant limiter la réaction d'extraction.

#### III.8.1 Etude thermodynamique

Afin de suivre l'extraction d'un soluté **M**, on trace une courbe représentant l'évolution de la concentration du complexe extrait **[M]** en fonction de sa concentration en phase aqueuse à l'équilibre **[M]**, cela pour une concentration initiale en extractant constante. Cette représentation se nomme courbe de distribution ou encore courbe ou isotherme de partage (figure 8).



**Figure 8:** Exemple de courbe de partage.

Cette courbe présente deux parties distinctes. Tout d'abord une partie linéaire, puis pour de fortes concentrations de soluté, apparition d'un palier (figure 8).

Le palier correspond à la saturation de l'extractant par le soluté. Il est alors possible de déterminer la stœchiométrie du complexe extrait, grâce au rapport des concentrations en phase organique à la saturation :

$$\frac{[\text{Extractant}]_{\text{organique}}}{\text{Ion métallique extrait en phase organique}}$$

La partie linéaire de cette courbe permet précisément d'accéder à la valeur du coefficient de distribution, ce dernier correspondant à la pente de la droite.

En choisissant une concentration d'extractant largement supérieure à celle du soluté, la concentration du métal extrait est négligeable devant la concentration de l'extractant.

En phase organique, il est ainsi possible d'utiliser la méthode dite "des pentes" consistant à exprimer le logarithme du coefficient de distribution en fonction des logarithmes des divers paramètres chimiques. En faisant varier un paramètre à la fois, on peut déterminer les coefficients stœchiométriques de la réaction globale d'extraction. Toutefois, cette méthode nécessite de bien définir les propriétés physico-chimiques de l'extractant : sa solubilité en phase

aqueuse, son agrégation en phase organique, et son éventuelle protonation en phase organique ou aqueuse.

Une méthode complémentaire consiste à réaliser une étude physico-chimique (infrarouge, UV -visible, RMN, EPR, diffraction X, dosage de l'eau etc.) du complexe extrait afin de déterminer sa géométrie et confirmer les types de ligands et de liaisons qui sont mis en jeu dans la formation de ce complexe.

## **Conclusion**

L'extraction par solvant est un moyen efficace et économiquement intéressant pour récupérer et réutiliser des composés chimiques dissous dans des effluents très concentrés pour ce faire nous avons besoin d'un colorant, en l'occurrence l'arsénazo III nous permettant de déterminer la quantité du soluté restante.



## Chapitre IV : Revue bibliographique sur l'arsénazo III

### Introduction

Les réactifs organiques de différentes classes ont récemment trouvé une utilisation plus large en chimie analytique particulièrement dans la détermination photométrique de beaucoup d'éléments. Une des classes principales est fournie par les composés azoïques qui ont été étudiés sans interruption par un grand nombre de chercheurs analytiques. La raison de ce grand intérêt peut être la grande variété en teintures azotées standard qui sont disponibles et la possibilité d'obtenir de nouveaux composés en appliquant les principes bien étudiés de la synthèse des teintures azotées. Mais le facteur primordial aidant l'application large des composés d'azo se trouve sans aucun doute dans leurs propriétés analytiques intéressantes : la grande sensibilité des colorations, bonne solubilité des réactifs et des complexes, les conditions favorables pour la détermination des éléments, c.-à-d. sélectivité de pH faible et élevée.

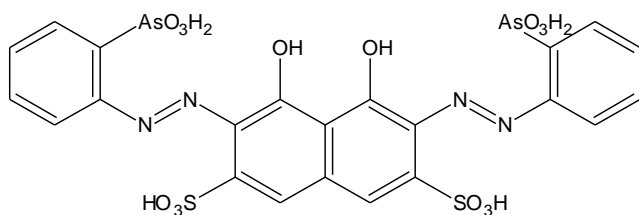
Certains des nouveaux composés azoïques synthétisés ces dernières années se sont avérés très utiles dans la détermination d'un grand nombre d'éléments et d'actinides rares. Ces mentions peuvent être faites de tels réactifs comme le lumogallion [98], le quinolineazo [99], chlorphosphenazo [100], et d'autres. Les revues spéciales sur l'application analytique des composés azoïques ont récemment été publiées [101].

Les réactifs tels que l'acide chromotrope est le composant azoïque ont une grande sensibilité et d'autres propriétés intéressantes. Deux types connus de réactifs produits à partir de l'acide chromotrope sont les composés monoazoïques et 2-7 composés diazoïques du premier groupe. Le réactif bien connu arsenazo 7, et du berillon peuvent être cités comme exemples. Le groupe de réactifs contenant 2-7 diazo dérivés de l'acide chromotrope est plus grand. Les plus répandus parmi eux sont l'arsénazo III [101], le sulphochlorophénol, le chlorphosphonazo III, etc...

#### IV.1 Propriétés d'arsénazo III

L'arsénazo III (*1,8-dihydroxynaphtalène-3,6-disulfonique acide-2,7-bis[azo-2-phénylarsonique acide]*) est un colorant Bis-azo très utile basé sur l'acide chromotropique et l'acide o-aminophénylarsonic. Il est modérément soluble dans les solutions neutres et acides, et aisément soluble dans les solutions légèrement alcalines

L'oxydation forte ( $H_2O_2$ ,  $Cl_2$ ,  $Br_2$ ) et les agents réducteurs forts (*par exemple*,  $TiCl_3$ ) causent la décomposition. Dans les solutions acides (de l'acide chlorhydrique au pH 4), l'arsénazo III a une couleur rouge/violacé, alors qu'à des valeurs du pH plus élevées c'est bleu violet.



ARSENAZO III

#### IV.2 Réactions de l'arsénazo III

Dans les solutions fortement acides (1-10 M HCl), l'arsénazo III réagit seulement avec du Th, Hf Zr, à haute fréquence. Les absorptivités molaires,  $\epsilon$ , des complexes avec ces métaux sont environ  $10^5$ . À pH 1-4 l'arsénazo III réagit avec U (VI), Sc, Fe (III), Bi, et les terres rares. La sensibilité des colorations est inférieure dans ce cas-ci ( $\epsilon \approx 5 \cdot 10^4$ ). L'utilisation d'arsénazo III dans le milieu fortement acide surmonte des difficultés liées à l'hydrolyse de quelques métaux polyvalents (*par exemple*, Zr, Th, U). Dans la détermination de ces métaux, l'acidité élevée augmente sélectivité du réactif.

**Tableau 11 : Colorations de divers complexes formés avec Arsénazo III [102 ,103].**

L'élément	Conditions de détermination	Couleur du complexe	Eléments qui inhibent la détermination
Arsénazo III libre	4-10 N HCl	Rosâtre-cramoisis	*
Th	0.01-10 N HCl	Verte	Th *
U <sup>IV</sup>	0.05-10 N HCl	Verte	Th
Zr	0.2-10 N HCl	Verte	Zr, terres rares, Ca <sup>†</sup>
UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	pH=4-1	Verte	Th, Zr, U, Ca, Cu
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)	
Bi	pH=4.5-1.5	Bleue-violette	Plusieurs éléments <sup>‡</sup>
<b>Pb</b>	<b>pH=5-4</b>	<b>Bleue</b>	<b>Plusieurs éléments<sup>‡</sup></b>
<b>Cd</b>	<b>pH=9-10</b>	<b>Bleue</b>	<b>Plusieurs éléments<sup>‡</sup></b>
Fe <sup>III</sup>	pH=3-1.5	Lilac-violette	Plusieurs éléments <sup>‡</sup>
Cu	pH=5-4	Bleue	Plusieurs éléments <sup>‡</sup>
Ba	pH=5-4.5	Bleue-violette	Plusieurs éléments <sup>‡</sup>
Ca	pH=5-4	Bleue	Plusieurs éléments <sup>‡</sup>

L'absorbance d'arsénazo libre III ( $\lambda_{\max}$  520-530 nm) aux maximum d'absorption des complexes en métal ( $\lambda_{\max}$  655-665 nanomètres) est très légère.

La grande différence ( $\Delta\lambda$ ) entre les longueurs d'onde des maximums d'absorptions des complexes et le réactif libre est importante.

Dans le cas du Th et U, la méthode spectrophotométrique avec l'arsénazo III est spécifique due à l'utilisation des agents masquants (acide oxalique, à haute fréquence) et une acidité appropriée du milieu.

Seulement, un côté de la molécule symétrique de l'arsénazo III participe à la formation des complexes avec des ions métalliques. L'ion métallique colle sur l'atome d'azote du groupe azoïque, l'atome d'oxygène du groupe acide arsonique, et l'atome d'oxygène du groupe d'hydroxyle. La déformation de la symétrie de la molécule de réactif provoque l'absorption des deux voisines maximum dans les éventails évidents des complexes métalliques d'arsénazo III. Il est possible de déterminer l'arsénazo III en mesurant son absorbance dans un milieu concentré d'acide sulfurique à 675 nm. L'arsénazo I n'absorbe pas dans ces conditions.

Des états de synthèse et les propriétés d'Arsénazo III de grande pureté ont été discutés [104,105]. Un grand nombre d'autres réactifs spectrophotométriques contenant les groupes acides arsoniques ont été suggérés. Les réactifs et leurs applications sont passés en revue [106.107.108].

La solubilité et le mécanisme des réactions de ces réactifs ont été discutés [109]. Un groupe relatif de réactifs comporte des teintures azotées contenant les groupes acides phosphoniques, comme exemple, le Chlorophosphonazo III. Ce réactif est recommandé pour déterminations de Zr, de Ti, d'U, de Sc, de Ca, et de Sr, notamment [109].

**Tableau 12:** Sensibilité de détermination des complexes d'Arsénazo III [102]

Elément	Condition de sensibilité maximale		Sensibilité µg/ml	
			Spectrophotomètre	Colorimètre
<i>Th</i>	HCl à 9N	λ = 665nm	0,01-0,02	0,5-1
<i>Zr</i>	HCl à 9N	λ = 665nm	0,01-0,02	0,5-1
<i>Hf</i>	HCl à 9N	λ = 665nm	0,02	1-2
<i>U(IV)</i>	HCl à 4N	λ = 670nm	0,02	1-2
<i>UO<sub>2</sub><sup>2+</sup></i>	pH =2,0	λ = 665nm	0,02	1-2
<i>Sc</i>	pH =1,7	λ = 675nm	0,02	3-4
<i>Y</i>	pH =3,0	λ = 655nm	0,02	1-2
<i>La</i>	pH =3,0	λ = 655nm	0,02	1-2
<i>Ce</i>	pH =3,0	λ = 655nm	0,02	1-2
<i>Gd</i>	pH =3,0	λ = 655nm	0,02	1-2
<i>Tb</i>	pH =3,0	λ = 655nm	0,02	1-2
<i>Yb</i>	pH =3,0	λ = 655nm	0,02	1-2
<i>Zn</i>	pH =3,0	λ = 655nm	0,02	1-2
<i>Ca</i>	pH =5,0	λ = 655nm	0,05-0,1	3-5
<b><i>Pb</i></b>	<b>pH =5,0</b>	<b>λ = 655nm</b>	<b>0,05-0,1</b>	<b>3-5</b>
<b><i>Cd</i></b>	<b>pH=9-10</b>	<b>λ = 580 nm</b>	<b>0,05-0,1</b>	

### IV.3 Les applications de l'arsénazo III

- La détermination de la concentration des ions métalliques dans le système biologique est une tâche très importante en biochimie car presque le 1/3 des enzymes et autres protéines dépendent, d'une façon ou d'une autre, des ions métalliques [110]. Il est souvent utilisé pour complexer les ions Ca<sup>2+</sup> dans les milieux biologiques et son complexe avec ce dernier a été extensivement caractérisé. Ainsi il est utilisé dans

la détermination des ions  $\text{Co}^{2+}$  ,  $\text{Zn}^{2+}$  et  $\text{Mn}^{2+}$  dans les systèmes biologiques[111].

- L'emploi des indicateurs spectrophotométriques ayant la caractéristique de donner des spectres de l'indicateur libre et ses complexes différents des uns et des autres, pour la détection de ces éléments est l'une des méthodes les plus populaires
- Il présente un grand intérêt pour cette étude car il possède des particularités importantes telles que le coefficient d'extinction molaire élevé, la grande stabilité des complexes formés avec les ions métalliques considérés [112,113] et la détection des éléments même en très petites concentrations.
- Ces dernières décennies de nouvelles études en chimie-physique ont été effectuées avec l'arsénazo III qui a présenté un grand intérêt dans une large gamme telle que :
  - La détermination de la structure cristalline des composés ;
  - La caractérisation optique et colorimétrique ;
  - Evaluation des constantes de dissociation ;
- Et ainsi, l'une des principales applications est la détection par des méthodes spectrophotométriques [114, 115, 116, 117,118].

## **Conclusion**

Cette discussions concernant l'arsénazo III et ces composés azoïques nous laisse affirmer que ces réactifs sont de plus en plus employés pour l'analyse photométrique particulièrement. On espère que dans les prochaines années les réactifs plus valables de la sélectivité et de la sensibilité élevée seront trouvés.

Il serait utile de prêter une attention particulière à une recherche théorique plus vaste et détaillée sur les effets analytiques de ce groupe de réactifs de tous points, y compris le mécanisme de la formation du complexe, la nature des colorations, les problèmes de la sélectivité, la sensibilité, etc..

## Chapitre V Spectrophotométrie d'absorption moléculaire UV visible

### Introduction

La spectroscopie d'absorption moléculaire dans ultraviolet, UV- visible et l'infrarouge est largement utilisée pour l'identification et le dosage d'innombrables espèces inorganiques et organiques. La spectroscopie d'absorption ultraviolet-visible est surtout employée en analyse quantitative et est probablement plus utilisée que toutes les autres méthodes dans les laboratoires d'analyses chimiques ou médicales du monde entier [119].

### V. Spectrophotométrie d'absorption moléculaire UV visible

#### V.1 Définition

La spectrophotométrie correspond à l'étude des variations de grandeurs photométriques spectrales ou de leur équivalent énergétique résultant de l'interaction du rayonnement avec une substance placée sur le faisceau [120].

Le domaine de longueur d'onde de l'UV se situe entre 10 nm à 400 nm, celui du visible se situe entre 400 nm à 800 nm (Figure 9).

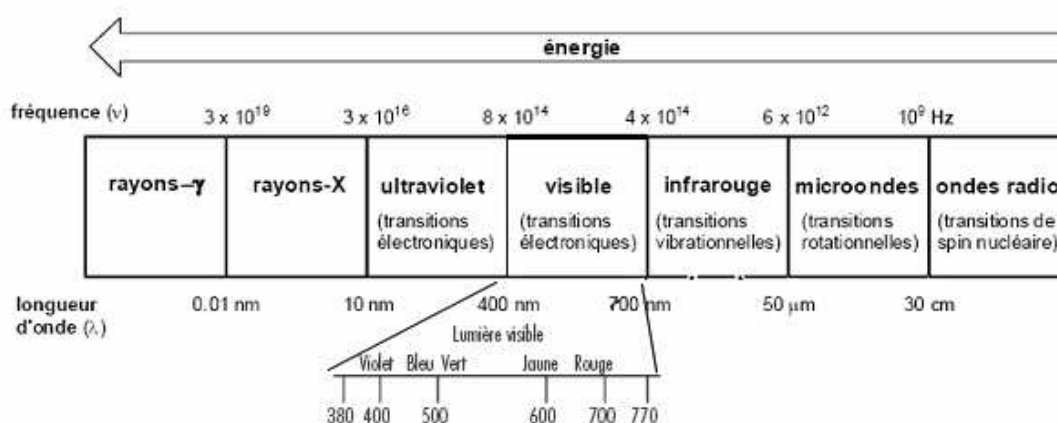
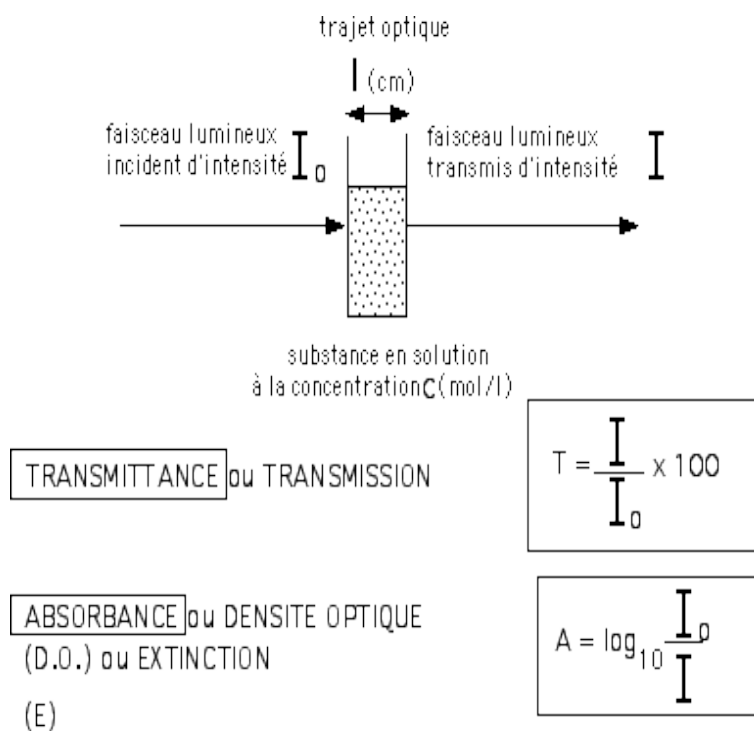


Figure 9: Spectre électromagnétique de la lumière et domaine UV-visible (d'après [121])

Le terme photométrie signifie que l'on mesure une densité de photons. En spectrophotométrie d'absorption moléculaire, on sélectionne des photons de fréquence  $\nu_0$  absorbables par la molécule à étudier. Ainsi, lorsqu'un faisceau d'intensité  $I_0$  traverse une solution de molécule absorbante, le faisceau transmis présente une intensité  $I$  inférieure à  $I_0$ .



**Figure 10:** Principe de la spectrophotométrie d'absorption moléculaire (d'après [122])

L'application analytiques de la spectrophotométrie d'absorption moléculaire UV-visible concernent les molécules en solution; elles peuvent être qualitatives ou (et) quantitatives. Dans les deux cas, elles font appel à la loi de Beer-Lambert qui établit la relation existante entre intensité transmise  $I$  et intensité incidente  $I_0$ .

Il a été démontré que :

$$I = I_0 e^{-KCL}$$

(28)

$I$  = intensité transmise

$I_0$  = intensité incidente

$K$  = constante de proportionnalité

$C$  = constante de la solution en soluté absorbable

$L$  = épaisseur de la solution traversée par le flux lumineux

Le phénomène d'absorption ne peut être évalué que par le rapport entre intensité incidente  $I_0$  et intensité transmise  $I$  du faisceau transmis dans la même direction.

L'absorbance ( $A$ ) ou densité optique se définit par :

$$A = \log_{10} (I_0/I) = \varepsilon Cl$$

(29)

$$\text{ou } \varepsilon = K/2,303$$

(30)

Et où  $\varepsilon$  est le coefficient d'extinction de la molécule, qui s'exprime de façon différente selon les unités choisies pour exprimer la concentration.

## **V.2 Aspect qualitatif**

Les modifications, au niveau moléculaire, mises en jeu dans le domaine UV-visible correspondent à des transitions électroniques des électrons de liaison, permettant ainsi la caractérisation de la molécule elle-même et non des atomes qui la constituent.

Il s'agit de transition d'électrons entre orbitales moléculaires [123].

Les groupements responsables de l'absorption UV-visible (chromophores) sont des groupements fonctionnels dans lesquels les électrons sont délocalisés (doubles liaisons conjuguées, noyaux aromatiques...).

## **V.3 Spectre UV-visible d'une molécule**

Le spectre UV-visible d'une molécule en solution se définit comme la variation de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde ( $\lambda$ ) de la lumière incidente. Un spectre est enregistré à partir d'une solution de concentration connue dans un solvant déterminé, disposé dans une cuve d'épaisseur calibrée. Une molécule pourra être caractérisée en spectrophotométrie d'absorption moléculaire UV-visible par la description de son spectre =  $f(\lambda)$ , en précisant les maxima et minima d'absorption, et le coefficient d'extinction moléculaire aux longueurs d'ondes correspondantes, ainsi que le solvant [120].



En effet, par sa polarité, le solvant influence la valeur de l'énergie nécessaire à la transition électronique ; ce qui a pour conséquence d'induire un déplacement des  $\lambda_{max}$  et une modification des valeurs d' $\epsilon$  (exemple : glucose 5%).

Les principaux groupes chimiques actifs dans l'UV proche correspondent aux

Chromophores fondamentaux :

- ethylenique, acetylenique
- carbonyle, carboxylique et derives de ces acides (chlorure d'acide, anhydride, amide, ester)
- derives nitres et azoderives.

La présence de plusieurs chromophores isoles absorbants a la même longueur d'onde, augmente proportionnellement l'intensité d'absorption par simple effet d'additivite. Par contre les modifications importantes des caractéristiques spectrales ( $\epsilon$  et  $\lambda$ ) résultent des effets de conjugaison, d'addition de solvant.

#### **V.4 Intérêt analytique des spectres d'absorption UV-visible**

Le spectre d'absorption UV-visible permet de caractériser une molécule. Il est, par conséquent, un des critères d'identification de la molécule. Toutefois, l'absorption dans l'UV-visible permet plutôt de caractériser des groupements fonctionnels, et non une molécule dans son ensemble. Ainsi, la spectrophotométrie d'absorption moléculaire UV visible ne permet pas d'identifier de façon absolue une molécule, et les spectres des molécules d'une même famille chimique sont très proches donc difficiles à différencier (exemple : les anthracyclines).

#### **V.5 Aspect quantitatif**

La loi de Beer Lambert décrite précédemment se prête a l'analyse quantitative dans la mesure où le signal mesure A (Absorbance) est proportionnel a la concentration en soluté absorbant de la solution.

Validité de la loi de Beer Lambert :

Cette relation de proportionnalité n'est vraie que dans certaines conditions :

- lumière monochromatique
- concentration pas trop élevée
- absence de fluorescence et diffusion négligeables (hétérogénéité)
- la substance ne doit pas donner lieu à des réactions chimiques sous l'effet du rayonnement incident ;
- la substance ne doit pas donner lieu à des associations variables avec le solvant [121] Par ailleurs, lorsque plusieurs substances absorbantes sont présentes en solution, on observe une additivité des phénomènes.

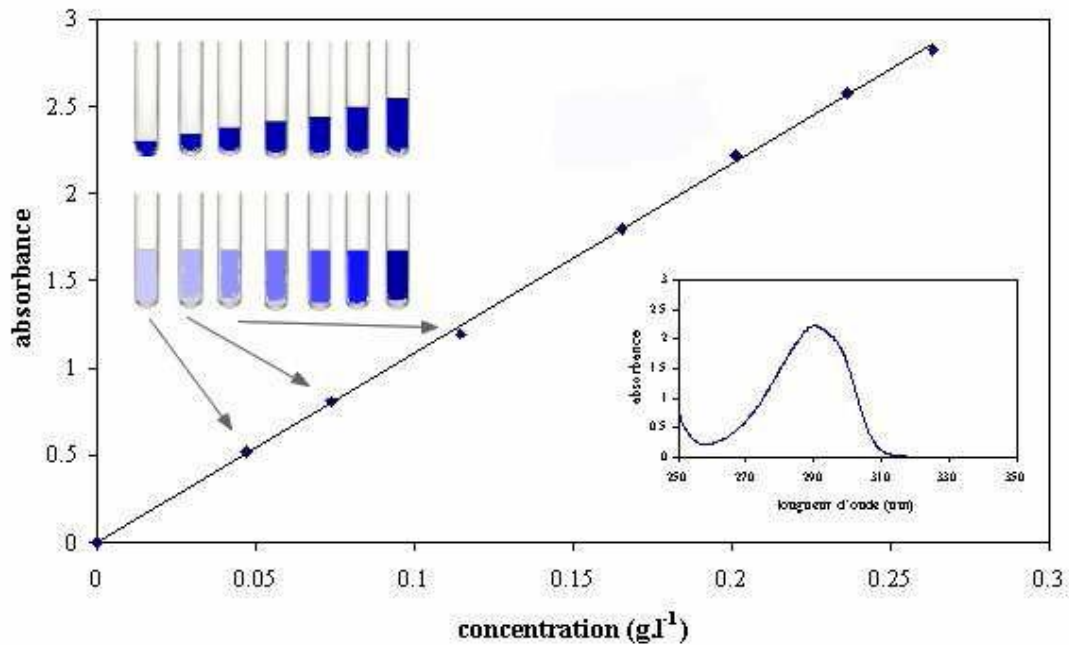
## V.6 Méthodes de quantification

Pour tout dosage, le procédé d'étalonnage choisi doit essentiellement tenir compte d'un effet de matrice potentiel du milieu à doser. En effet, le milieu peut modifier le signal mesure, ou contenir des substances absorbantes parasites, qui compte tenu de l'additivité de la loi de Beer Lambert, sont mesurés simultanément.

Si le milieu à doser ne modifie pas le signal mesure, un étalonnage simple peut être réalisé :

La gamme d'étalonnage :

- elle consiste à préparer une série de dilutions d'une solution étalon "mère", à mesurer l'absorbance de chacune de ces solutions étalons "filles", puis à tracer la courbe d'étalonnage  $A = f(c)$ . L'absorbance de la solution à doser est mesurée dans les mêmes conditions, puis reportée sur la courbe d'étalonnage; on fait ainsi une détermination graphique de la concentration de la solution à doser (la gamme doit encadrer la valeur probable de la solution à doser) (Figure 11).
- elle permet de vérifier la linéarité, et tient compte des éventuelles erreurs de manipulation (trace d'une droite statistique).



*Figure 11 : Principe d'une gamme d'étalonnage*

Si le milieu à doser modifie le signal mesure, deux cas différents peuvent se présenter, auxquels correspondront deux procédés d'étalonnage différents. Les éléments du milieu modifiant le signal sont connus, leur concentration est connue et suffisamment constante. On prépare alors des solutions étalons artificielles comportant les dits éléments aux concentrations attendues.

Les éléments du milieu modifiant le signal sont inconnus, on a recours à la méthode des ajouts doses. Dans ce cas, on introduit un volume constant de la solution à doser dans tous les tubes, puis des quantités croissantes d'un étalon connu de l'élément à doser, de façon telle que le milieu soit homogène, et que le volume final soit constant dans tous les tubes.

L'absorbance mesurée varie alors avec la surcharge ajoutée (Figure 12).

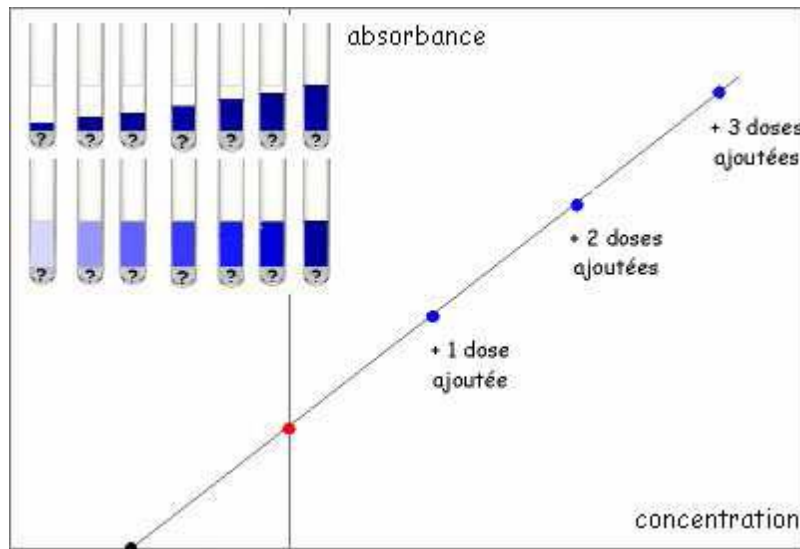


Figure 12 : Principe d'un étalonnage par ajouts dosés

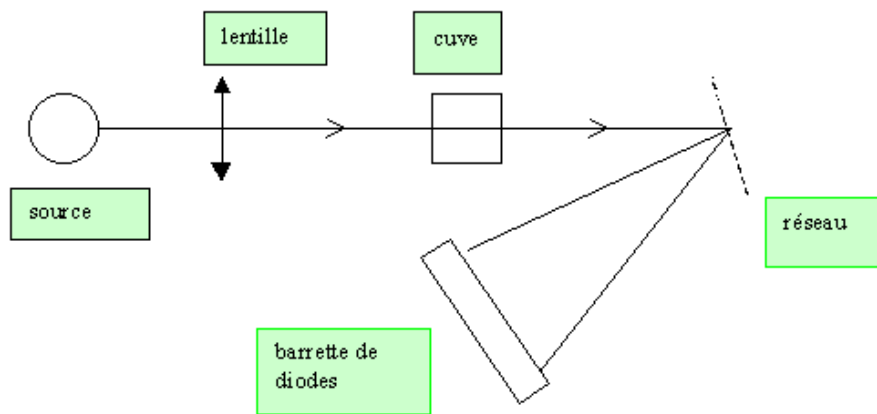
### V.7 Choix de la longueur d'onde

La longueur d'onde choisie pour les mesures quantitatives est théoriquement celle pour laquelle l'absorbance ( $A$ ) est maximum c'est-à-dire aussi  $\epsilon$  est maximum, ce qui correspond au maximum de sensibilité (à cette longueur d'onde,  $A$  varie beaucoup plus en fonction de la concentration). D'autre part, autour de cette longueur d'onde,  $\epsilon$  varie peu ; ainsi, bien qu'on n'ait pas un faisceau rigoureusement monochromatique en pratique, la loi de Beer – Lambert s'applique quand même.

### V.8 Appareillage

Un appareillage classique comporte 5 éléments principaux :

- une source de rayonnement continu ,
- un système de sélection en longueur d'onde ou en fréquence (filtres absorbants, prismes en verre ou en quartz, réseaux plans ou concaves comportant une série de traits rectilignes parallèles équidistants gravés à la surface) ,
- un compartiment pour l'échantillon (cuve en verre ou en quartz),
- un récepteur (transforme la radiation en courant électrique) ,
- un appareil de mesure éventuellement précédé d'un amplificateur,



**Figure 13** : Spectrophotomètre mono faisceau-multi canal ou à barrette de diodes (d'après [122])

Ce type d'appareil ne comporte pas de monochromateur. La lumière polychromatique (blanche) de la source est envoyée sur la cuve qui en transmet une partie vers un réseau. Le réseau disperse cette lumière en différentes longueurs d'onde. Chaque photo site ou photodiode du capteur ne reçoit qu'un très petit intervalle de longueur d'onde sur lequel il mesure la puissance des photons et convertit l'énergie en courant électrique.

L'intérêt d'un tel dispositif est que la mesure de la puissance transmise se fait instantanément sur l'ensemble du spectre de longueurs d'onde.

## **A. Objectifs du ce travail**

Cette expérience d'extraction liquide- liquide des ions métalliques du plomb et cadmium, a été effectuée à partir d'une phase aqueuse de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  et  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  dans une phase organique, de chloroforme contenant un extractant qui est utilisé dans cette étude et suivie par spectromètre UV.

Comme indicateur coloré, nous avons choisi l'arsénazo III pour sa formation des complexes stables avec certains métaux. Et comme extractant, nous avons choisi parmi une panoplie d'acides: l'acide aminoctyldiphosphonique noté AAODMDP.

La procédure de manipulation sera subdivisée en trois parties, dans la première nous présentons l'acide aminoctyldiphosphonique et sa caractérisation.

Quand à la deuxième partie, elle sera consacrée aux différents réactifs utilisés et leurs propriétés physiques et chimiques. Enfin, La troisième partie, concerne les différentes extractions du plomb II et cadmium II effectuées utilisant le dit acide.

### **A.1 Synthèse de l'acides aminoctyldiphosphonique**

#### **A.2 Synthèse classique**

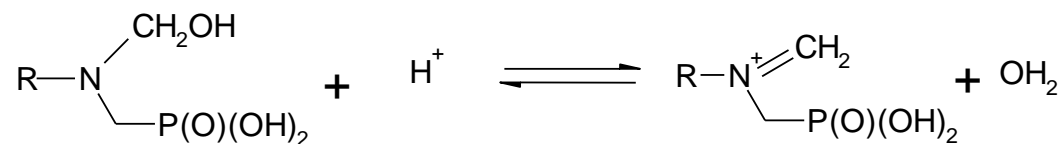
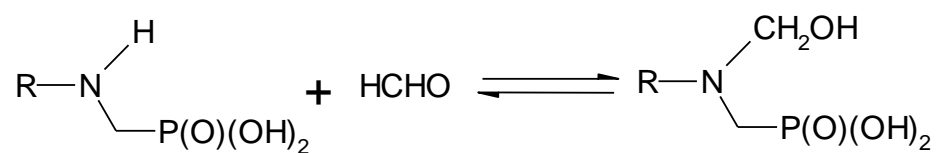
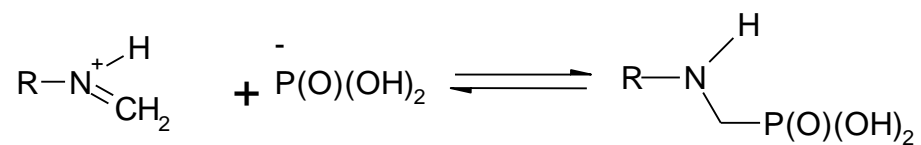
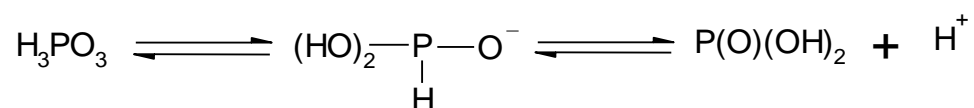
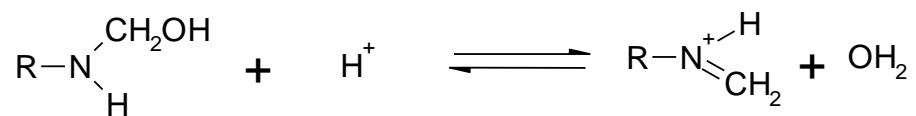
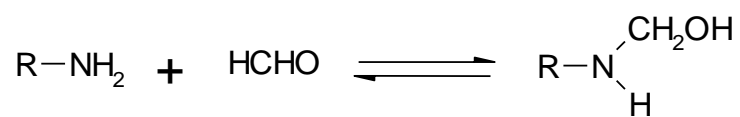
##### **A.2.1 Réactifs utilisés**

Formaldéhyde, HCl (37%), octylamine, l'acide phosphoreux. Acétone fournis par Aldrich

##### **A.2.2 Mécanisme réactionnelle**

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

Le mécanisme réactionnel peut être résumé comme suit:



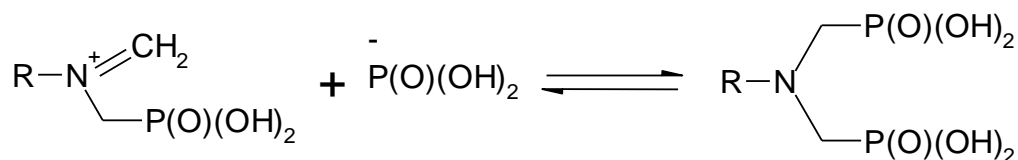


Schéma 2 : Mécanisme réactionnel de la synthèse des acides aminoalkylphosphonique

### A.2.3 Mode opératoire

Dans un ballon mono col de 250ml et sous hotte, un mélange de 1,67 mL de l'octylamine (10mmol), 3,24 g d'acide phosphoreux (20mmol), et HCl : H<sub>2</sub>O ,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.

### A.2.4 Purification

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

## A.3 Synthèse par micro-ondes

### A.3.1 Synthèse de l'acide aminooctyldiphosphonique

5,02 g d'acide phosphoreux (20mmol), 3 ml d'eau et 3ml d'acide chlorhydrique concentré sont ajoutés à 30 mmol (5,06 mL) de l'octylamine placé dans un tube en quartz.

L'ensemble est irradié pendant 2 mn à 240W. 4,8 ml de formaldéhyde est ajouté rapidement au mélange initial et le tout est irradié pendant 12 mn à 240W. Le produit précipite directement dans le tube. Il est alors filtré et rincée à l'acétone et l'eau.

### A.3.2 Montage expérimentale

L'expérience a été conduite à l'aide d'un appareil micro-ondes focalisés MES (micro énergie système 2) muni d'une cavité TE.01 à 2450 MHz et équipé d'un générateur universel MES 73-800 (Synthwave 402 PROLABO).

## A.4 Caractérisation des acides

### A.4.1 Dosage pH-métrique

Une masse connue de l'échantillon dans l'eau distillée, la concentration initiale de l'acide est de  $5 \times 10^{-3} M$  a été dosé 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.

#### **A.4.2 Analyses spectrales**

##### **A.4.2.1 Spectroscopie de résonance magnétique du proton**

Les spectres RMN du  $^1\text{H}$  des trois acides ont été effectués 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 ( $\text{CDCl}_3$ ). Les déplacements chimiques sont exprimés en ppm, de 0 à 10 ppm.

##### **A.4.2.2 Spectroscopie de résonance magnétique du carbone 13**

Les spectres  $^{13}\text{C}$  RMN de trois acides ont été effectués dans le  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 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.

##### **A.4.2.3 Spectroscopie de résonance magnétique du phosphore 31**

Les spectres  $^{31}\text{P}$  RMN ont été effectués dans le  $\text{CDCl}_3$  comme solvant et d'un mélange [ $\text{H}_3\text{PO}_4$  (85%) +  $\text{D}_2\text{O}$ ] 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).

##### **A.4.2.4 Spectroscopie Infrarouge**

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

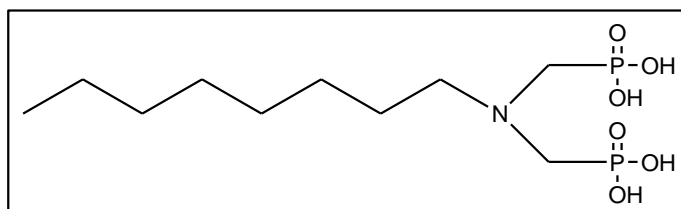
**A.4.2.5 Spectroscopie UV-Visible** Sont enregistrés à la température ambiante laide d'une spectroscopie UV-Visde type Shimatzu UV-Vis 2401PC dans le domaine visible  $\lambda=590\text{ nm}$  à  $650\text{ nm}$ , en utilisant une cuvette en quartz de

longueur  $l = 1\text{cm}$ . Et l'équipement est une propriété du laboratoire de la recherche physico-chimique à l'université Saïda

## B. Produits

### B.1 Extractant

La formule développée de l'acide aminooctyldiphosphonique est présentée sur la figure suivante :



*Figure14: Configuration de l'acide aminooctyldiphosphonique*

Comme cela a été mentionné ci-dessus, l'extractant choisi pour ce travail est l'acide aminooctyldiphosphonique, le tableau suivant résume ses propriétés physiques.

*Tableau 13 Propriétés de L'acide aminooctyldiphosphonique*

Aspect	Poudre blanche
Formule brute	$C_{10}H_{25}O_6P_2N$
Masse molaire ( $\text{g.Mol}^{-1}$ )	317
Température de fusion ( $^{\circ}\text{C}$ )	224
Rendement (%)	45.15

### B.2 Solvant

Comme solvant pour la phase organique, le choix s'est porté sur le Chloroforme contenant trois atomes de chlore dont les propriétés physiques sont résumées sur le tableau ci-après :

**Tableau 14: Propriétés Physiques du Chloroforme**

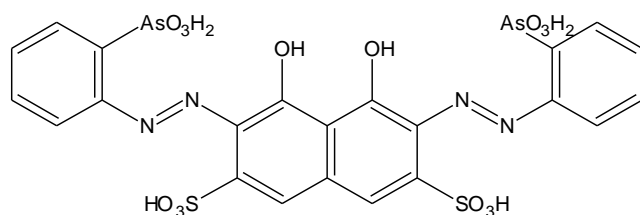
Numéro CAS <sup>ix</sup>	[67-66-3]
Formule	CHCl <sub>3</sub>
Etat Physique	Liquide incolore
Masse Molaire (g.mol <sup>-1</sup> )	119,38 g mol <sup>-1</sup>
Masse Volumique (kg.L <sup>-1</sup> )	1,483 g / cm <sup>3</sup>
Viscosité (mPa.s)	0.58
Point d'ébullition	61,2 ° C, 334 K, 142 ° F
Point de Fusion	-63,5 ° C, 210 K, -82 ° F
Solubilité dans l'eau (g.100mL <sup>-1</sup> )	0,8 g/100 ml (20 ° C)

### B.3 Arsenazo III

L'arsénazo III est un indicateur coloré a été choisi pour former des complexes stable avec certains métaux.

Les propriétés physiques sont résumées sur le tableau suivant

Numéro CAS	[1668-00-4]
Aspect	Poudre cristalline
Couleur	Rouge noire
Formule brute	C <sub>22</sub> H <sub>18</sub> As <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>14</sub> S <sub>2</sub>
Masse molaire (g.Mol <sup>-1</sup> )	776
Pureté (% massique)	99
Solubilité dans l'eau	soluble



**ARSENAZO III**

### B.4 Le nitrate du plomb

Numéro CAS	[ 10099-74-8]
Aspect	cristaux blancs
Couleur	Blancs
Formule brute	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
Masse molaire (g.Mol <sup>-1</sup> )	331,2
Pureté (% massique)	99
Solubilité dans l'eau	soluble

### B.5 Le nitrate du cadmium

Numéro CAS	[ 10022-68-1]
Aspect	cristaux blancs
Couleur	blancs
Formule brute	Cd (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 4H <sub>2</sub> O
Masse molaire (g.Mol <sup>-1</sup> )	308.482
Pureté (% massique)	99
Solubilité dans l'eau	soluble

D'autres produits utilisés dans notre travail sont décrits dans le tableau suivant

*Tableau 15 : Autres produits*

Produit	Densité	Pureté (%) massique
CH <sub>3</sub> COONa		50-60
CH <sub>3</sub> COOH	1,05	99-100
KNO <sub>3</sub>	2,109	99.9
HNO <sub>3</sub>	1,4	95.4-98.7
NH <sub>3</sub>	0.88	34
NH <sub>4</sub> Cl		99.9

### B.6

### Préparation des solutions

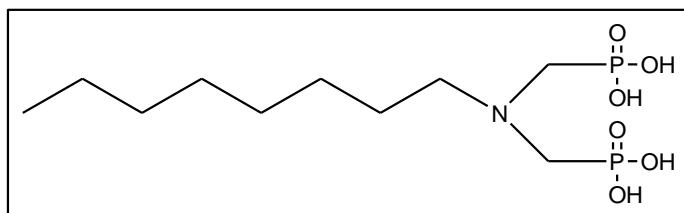
- **Solution aqueuse** de nitrate du plomb  $10^{-2}$  M, on pèse, 0.331gr/100ml.
- **Solution aqueuse** de nitrate de cadmium  $10^{-2}$  M, 0.3084gr/100ml.
- **Solution d'arsenazo III** ( $5 \times 10^{-4}$  M), 0.0388 g/100 ml d'arsenazo III, elle doit être filtrée afin d'éliminer tous précipités.
- **Solution tampon** (pH=4, pH=9.5).
- **Solution mère de l'extractant**  $10^{-2}$  M, est préparée puis diluée dans le chloroforme pour un extractant.



## **Résultats et discussions**

## C. Présentation de l'acide aminoocetylphosphonique

La formule développée de l'acide est présentée sur la figure suivante :



### C.1 Analyse pH-métrique

Le dosage pH-métrique permet de déterminer les pKa de l'acide aminoocetylphosphonique et de vérifier sa force d'acidité. Les résultats sont rassemblés ci-après

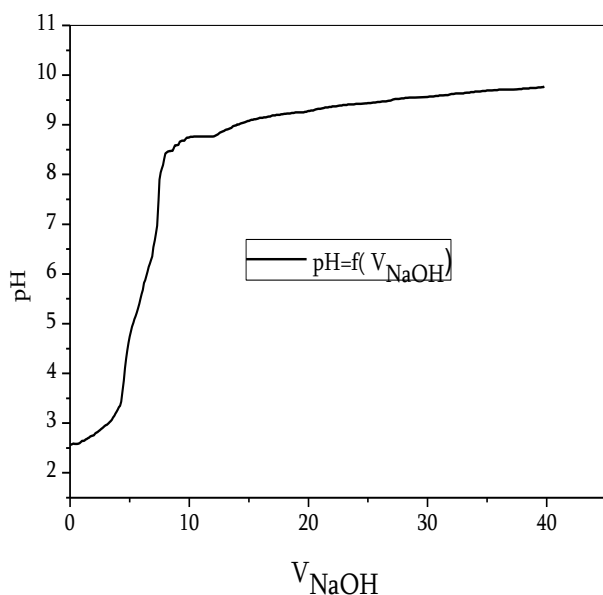


Figure 15 : Courbe pH-métrique de l'A.A.O.D.P, à T=25C°

### C.2 Spectroscopie infrarouge

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

2925(cm<sup>-1</sup>): Bande vibration d'élongation d'un groupement OH

1333 (cm<sup>-1</sup>) : Bande de vibration de déformation d'un groupement déformation (-CH<sub>2</sub>-)

1144 (cm<sup>-1</sup>) : Bande de vibration d'élongation d'intensité forte, d'un groupement (P=O)

1455(cm<sup>-1</sup>): Bande de vibration de déformation d'intensité moyenne d'un groupement CH<sub>3</sub>

938 (cm<sup>-1</sup>) (f) : Bande vibration d'élongation d'un groupement P-OH

### C.3 La spectroscopie RMN <sup>1</sup>H

Dans (D<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) dans l'intervalle des déplacements chimiques δ=0-10 ppm; la spectroscopie RMN <sup>1</sup>H donne les signaux suivants:

2.11 (s, 4H), 1.75 (m, 12H), 3.125(d, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub>=11.5 NCH<sub>2</sub>-P), 0.77 (t, 3H)

### C.4 La spectroscopie RMN <sup>31</sup>P

Dans (D<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) la spectroscopie RMN <sup>31</sup>P donne un signal : s, 8,808

### C.5 La spectroscopie RMN <sup>13</sup>C

Dans (D<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) la spectroscopie RMN <sup>13</sup>C donne les signaux suivants:

13,5 (s, C<sub>1</sub>), 17,14(s, C<sub>2</sub>), 30 (s, C<sub>3</sub>), 50 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub>=88.7 NCH<sub>2</sub>-P)

## D. Extraction

### 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 du rapport des concentrations initiales du métal et d'extractant :

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



## D.1 Extraction Du Plomb

### D.1.1 La courbe d'étalonnage

La courbe d'étalonnage qui permet de définir la concentration du plomb (II) dans la phase aqueuse a été déterminée par spectroscopie UV /Visible en milieu tampon de pH=4(0.1mol.L<sup>-1</sup>AcONa+0.1mol.L<sup>-1</sup>AcOH) on utilisant Arsenazo III comme indicateur coloré (concentration 10<sup>-3</sup> à 10<sup>-6</sup> mol.L<sup>-1</sup>)

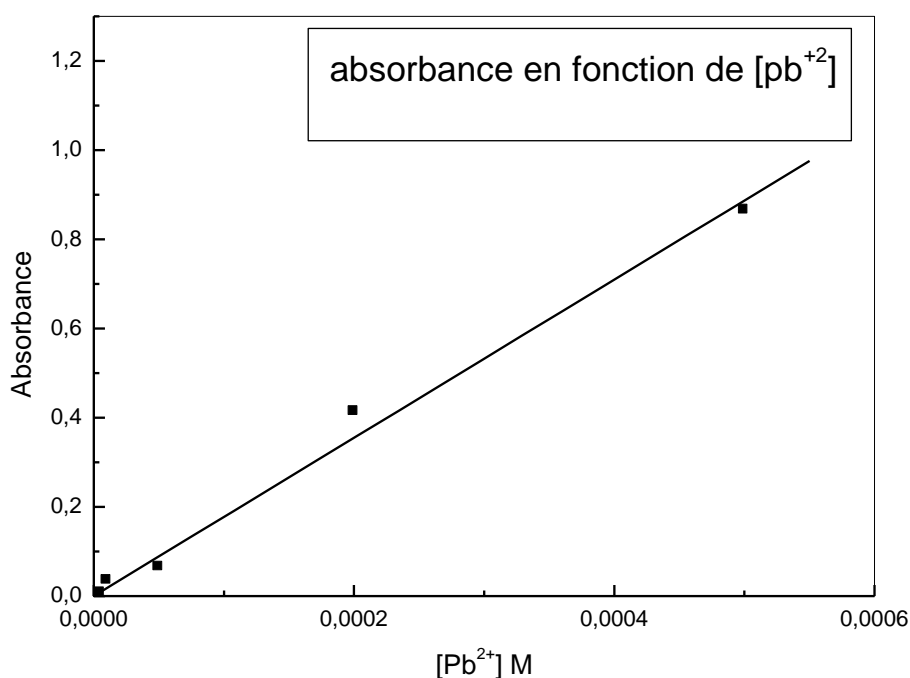
### D.1.2 Méthode de titrage du plomb

Le Pb II a été préparé à partir Pb (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> Cette solution aqueuse est préparée dans l'eau distillée.

Le volume de 1 ml de la solution aqueuse (concentrations 10<sup>-3</sup> à 10<sup>-6</sup> mol.L<sup>-1</sup>) auquel on ajoute 3 ml de solution tampon PH =4 et 1 ml d'arsenazo III de même concentration que celle du plomb.

Après usage de ce titrage, il apparait une couleur bleuâtre

La courbe d'étalonnage nous indique la concentration du métal



*Figure16 : Droite d'étalonnage du plomb(II)*

D'après la courbe on a choisi la concentration de [Pb<sup>+2</sup>]= 5.10<sup>-4</sup>M.

Cette concentration est utilisée tous le long de notre étude.

### D.1.3 Effet de solvant

Dans le cas des acides phosphonique, le solvant le plus souvent utilisé dans l'extraction liquide –liquide est le chloroforme, ces effets sur l'acidité de la phase aqueuse après l'extraction montrent une variation faible.

*Tableau 16: Effet de solvant, T=28°C, [Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]=5×10<sup>-4</sup>M.*

solvant	chloroforme
Moment dipolaire (D)	1.01
Δ pH	0.3

### D.1.4 Test de solubilité

On a effectué un test de solubilité de l'AAODP dans différents solvants, les résultats sont indiqués ci-après.

*Tableau 17: Solubilité des trois acides dans quelques solvants à T=28°C*

<b>Solvant</b>	<b>Solubilité d'acide(AAODP)</b>
H <sub>2</sub> O	Peu soluble
C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	Soluble
<b>CHCl<sub>3</sub></b>	<b>Soluble</b>
C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	insoluble
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O	insoluble

## D.2 Réalisation de l'extraction du plomb II par acide AAODP

On procède à l'extraction liquide- liquide dans un réacteur parfaitement agité durant le temps d'agitation nécessaire à l'équilibre entre une solution aqueuse qui contient l'ion métallique ( Pb II) et une solution organique immiscible dans l'eau contenant l'agent extractant. Le mélange est laissé au repos, afin d'effectuer la séparation des deux phases.

Etude du rapport volumique  $V_{aq}/V_{org}$  pour effectuer le rapport optimal d'extraction

La cinétique d'extraction a été effectuée afin de déterminer le temps optimal nécessaire à l'extraction. Les tests d'extraction ont été réalisés à des temps différents (3mn, 10mn, 15mn, 30mn, 45mn,) pour l'extractant AAODP.

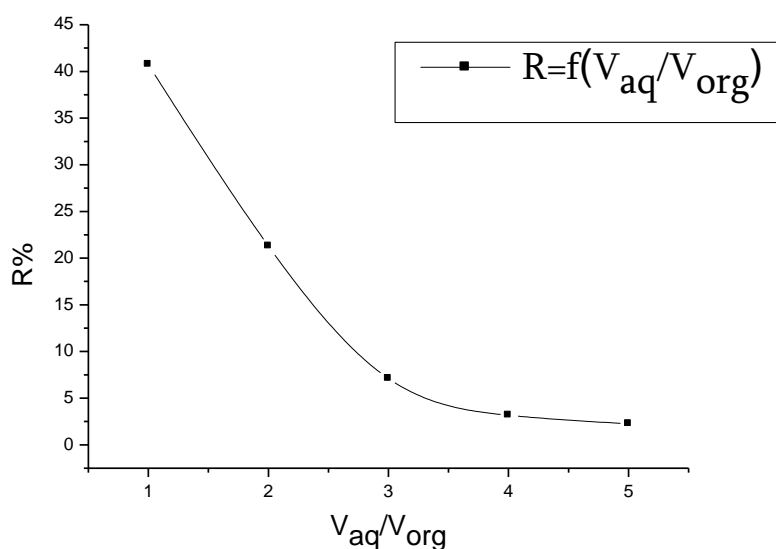
L'effet de différentes concentrations de L'extractant ( $10^{-3}M - 10^{-6}M$ ) sur l'extraction des ions métal est effectué pour un meilleur rendement et commodité.

L'évolution du rendement de l'extraction a été étudiée en fonction du rapport molaire défini comme étant le nombre de mole de l'extractant sur le nombre de mole du métal.

L'étude de l'effet de la force ionique et le pH du milieu aqueux a été faite pour étudier l'influence sur le rendement de l'extraction, ainsi que l'influence de l'ajout d'un acide fort contenant un ion commun à différent pH, et l'influence de l'ajout d'un sel à différent concentration.

### D.3 Effet du rapport volumique du plomb

Les rapports volumiques  $V_{aq}/V_{org}=1,2,3,4,5$  sont influencés sur le rendement de l'extraction. Les résultats sont indiqués sur le graphe suivant.



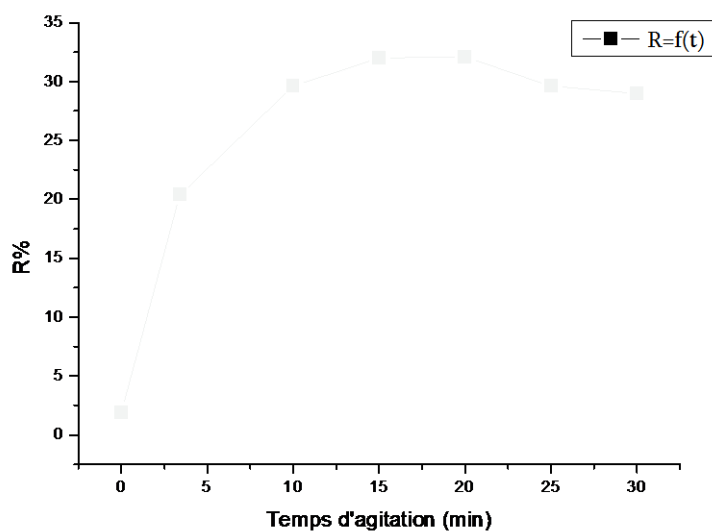
**Figure 17 :** Effet des rapports volumiques sur l'extraction du plomb par l'A.A.O.D.P,  $T=28^{\circ}C$ ,  $[Pb(NO_3)_2]=5 \times 10^{-4} M$ ,  $[A.A.O.D.P]=10^{-3} M$

Le meilleur rendement obtenu est de 40% pour un rapport volumique égale à 1 donc on utilisera ce rapport pour les expériences suivantes.

#### D.4 Etude de la cinétique d'extraction du plomb

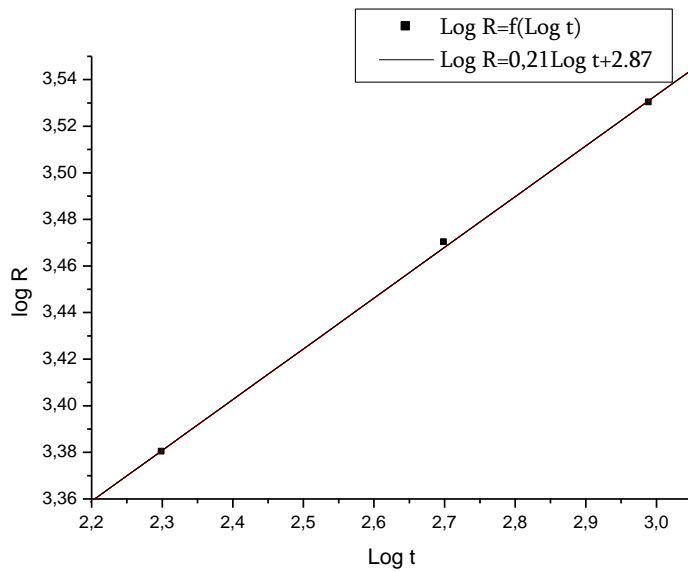
Pour un rapport volumique égale = 1 la variation du temps d'agitation entre 0 et 45 minutes montre clairement qu'au bout d'un quart d'heure la quantité du plomb restant dans l'acide devient invariable.

Les résultats obtenus sont donnés dans la figure 4. Le temps d'équilibre pour l'extraction de Pb(II) est de 15 minutes avec un rendement maximal égale 32.2%.



**Figure 18 :** Étude cinétique,  $[A.A.O.D.P] = 10^{-3} M$   $[Pb^{+2}] = 5 \times 10^{-4} M$ ,  $V_{aq} / V_{org} = 1$ ,  $T = 28^{\circ}C$ .

Le graphe 18 détermine la variation de concentration du Pb(II) en fonction de temps d'extraction.

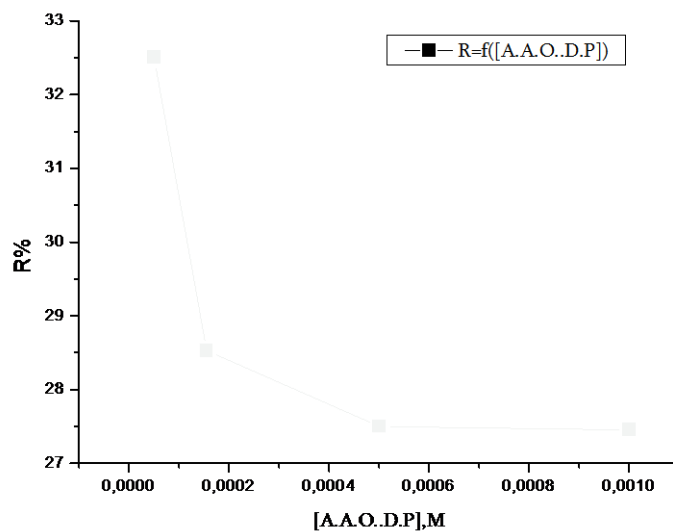


**Figure 19:** Évolution de  $\log R=f(\log t)$

L'équation cinétique est de la forme :  **$\text{Log } R=0,21\text{Log } t+2.87$**

L'obtention d'une droite l'extraction suit un processus continu sans phénomène d'inflexion.

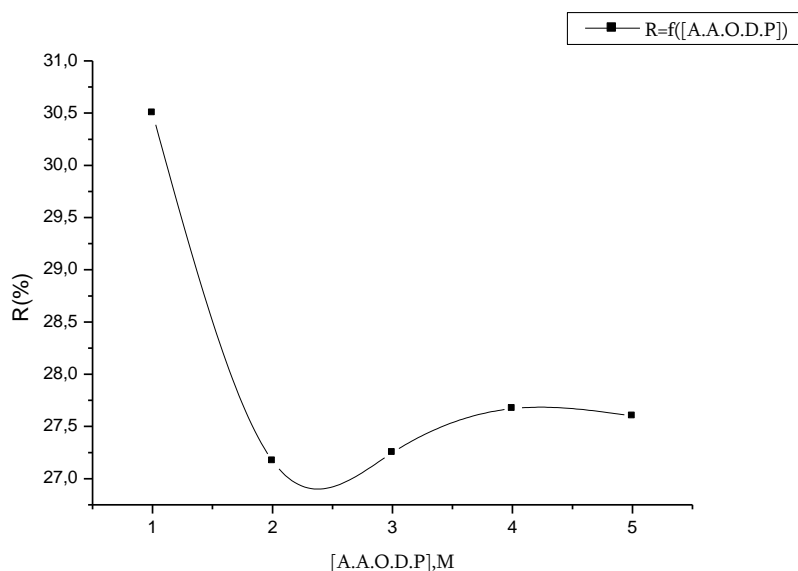
### D.5 Effet de la concentration du l'extractant



**Figure20 :** Rendement d'extraction en fonction de la concentration en A.A.O.D.P.  $[Pb^{+2}] = 5 \times 10^{-4} M$ ,  $V_{aq}/V_{org} = 1$ ,  $T=28^{\circ}C$ .

L' extraction a été étudié pour différentes concentrations ( $10^{-3}$ ,  $10^{-6}$ ) en acide [AAODP] avec une concentrations du Pb(II) égal a  $5.10^{-4}M$  et un rapport volumique égal à 1 avec temps d'agitation d'un quart d' heure.

Au vu de la figure 21, l'A.A.O.D.P extrait du plomb (II) avec un rendement (30.5%). Une diminution des rendements est observée lorsque la concentration en extractant est importante.



**Figure 21:** Évolution du rendement d'extraction en fonction des rapports molaires  $Q$

Le graphe 21 montre la diminution du rendement de l'extraction en fonction  $Q$  qui varie ( $Q=1$ ,  $Q=5$ ) (diminution de la quantité d'extractant dans la phase organique). Ce qui démontre que le maximum est atteint pour  $Q=1$ . A cet optimum, la concentration en plomb (II) dans la phase aqueuse est minimale.

#### D.6 Effet la variation de la force ionique

La force ionique, notée  $I$ , est un des principaux facteurs influençant l'activité des ions en solution aqueuse. Elle s'exprime en  $mol \cdot L^{-1}$  et est calculée de la manière suivante :

$$I = \frac{1}{2} \sum_i C_i z_i^2$$

Avec

I : La force ionique de la phase aqueuse

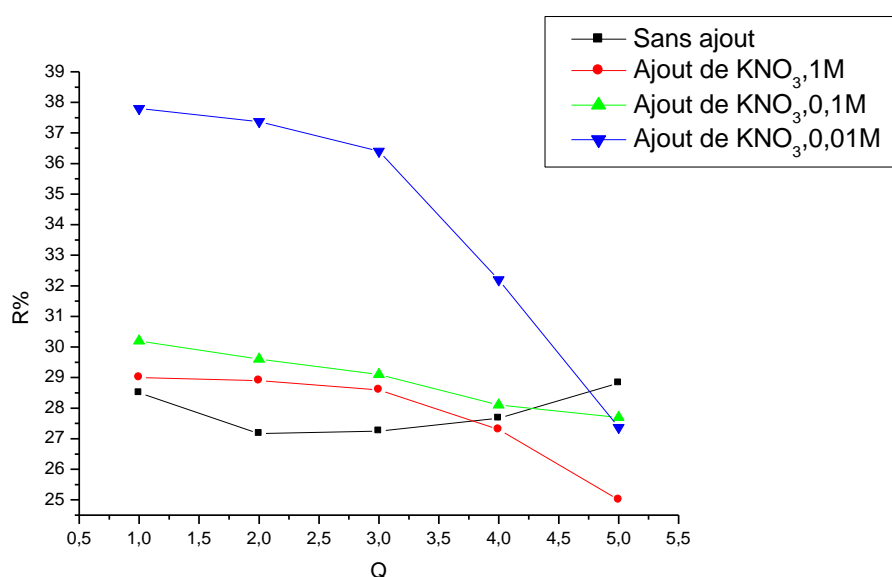
$C_i$  : la concentration de l'ion i

$z_i$  : son nombre de charge

On étudie l'influence de deux sels le  $KNO_3$  et acétate de sodium ( $CH_3COONa$ ).

### D.6.1 Ajout de $KNO_3$

Les concentrations de  $KNO_3$  sont :  $10^{-2}M$ ,  $10^{-1}M$ ,  $1M$  ajoutées dans la phase aqueuse, Q varie de 1 à 5,  $[Pb^{+2}] = 5 \cdot 10^{-4}$  avec un rapport molaire égal 1



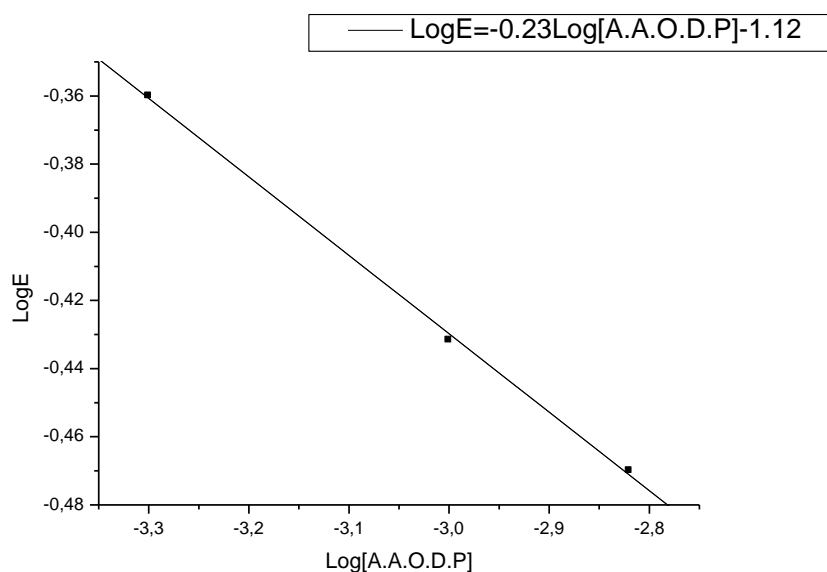
**Figure 22 :** Évolution du rendement d'extraction en fonction de l'ajout de  $KNO_3$ ,  $[Pb^{+2}] = 5 \times 10^{-4} M$ ,  $V_{aq} / V_{org} = 1$ ,  $T = 28^\circ C$ .

D'après ces résultats, les trois ajouts de  $KNO_3$ , auront l'effet d'augmenter le rendement d'extraction.

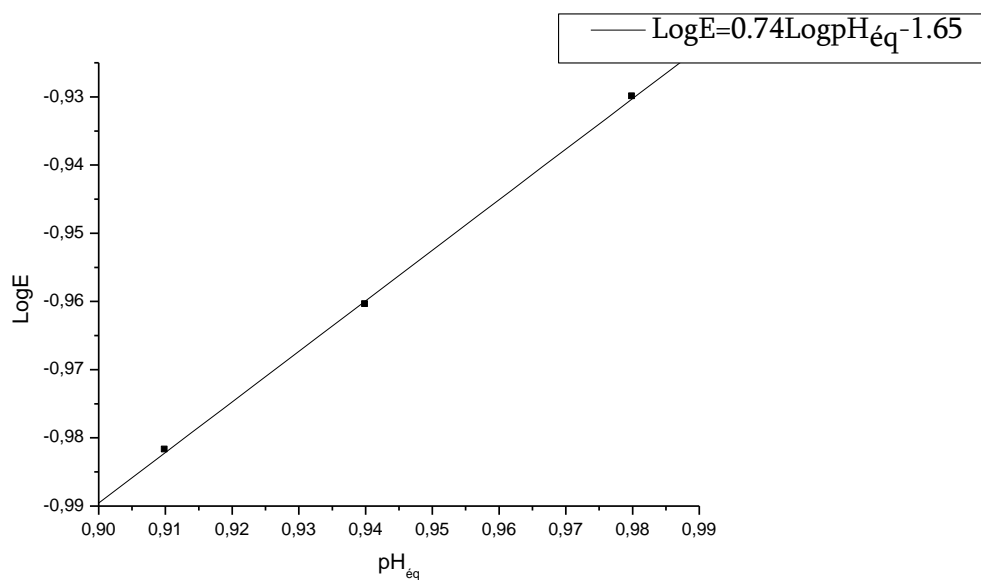
On trace les deux graphes indiqués ci-après  $\ln E = f(\ln(\text{extractant}))$  et  $\ln E = f(\text{pH})$  pour déterminer les coefficients stœchiométriques et savoir le complexe formé lors de cette extraction.

La figure 24 représente l'évolution de coefficient extraction en fonction de pH équilibre qui est le produit de la différence entre le pH final et initial.

Les pentes de (figure23) 0.23 et la pente de (figure 24) 0.7proche à 1 sont respectivement les coefficients stœchiométrique de l'extraction et de  $H^+$



**Figure23 :** Évolution du coefficient de distribution en fonction de la concentration en [A.A.O.D.P]

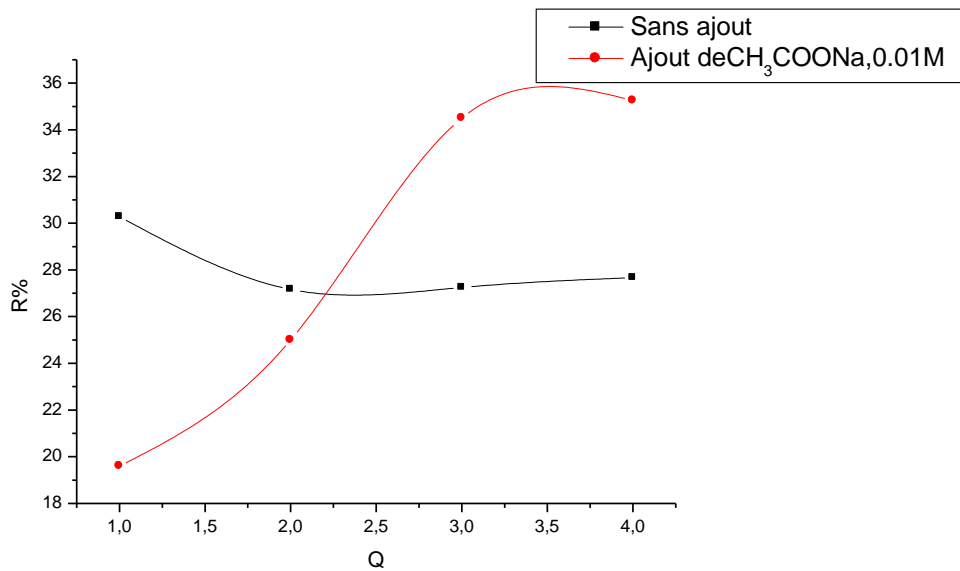


**Figure 24 :** Évolution du coefficient d'extraction en fonction du  $pH_{éq}$ .

### D.6.2 Effet d'ajout de $CH_3COONa$

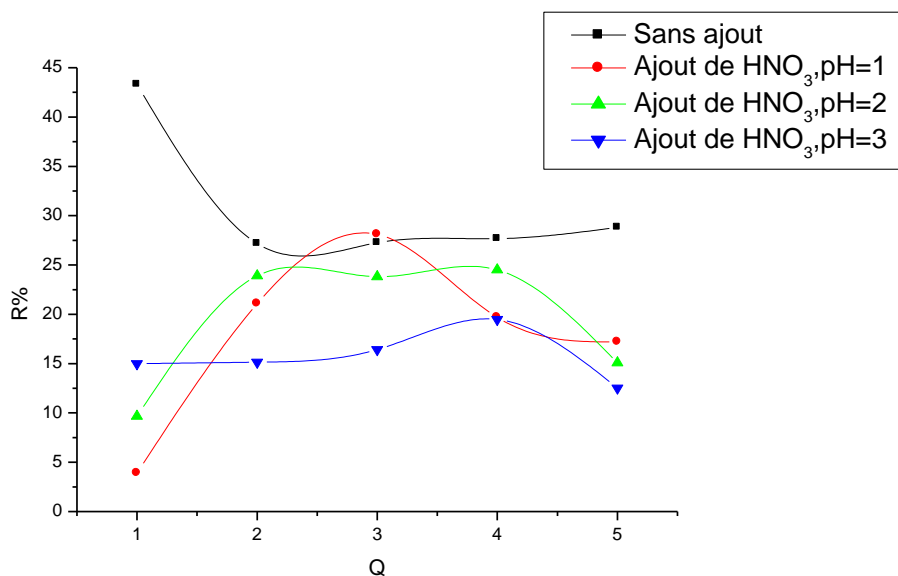
D'après ce résultat, l'ajout de  $CH_3COONa$ , auront l'effet de diminuer le rendement d'extraction.





**Figure 25 :** Évolution du rendement d'extraction en fonction de l'ajout  $\text{CH}_3\text{COONa}$ ,  $[\text{pb}^{2+}] = 5 \times 10^{-4} \text{ M}$ ,  $V_{\text{aq}} / V_{\text{org}} = 1$ ,  $T = 28^\circ\text{C}$ .

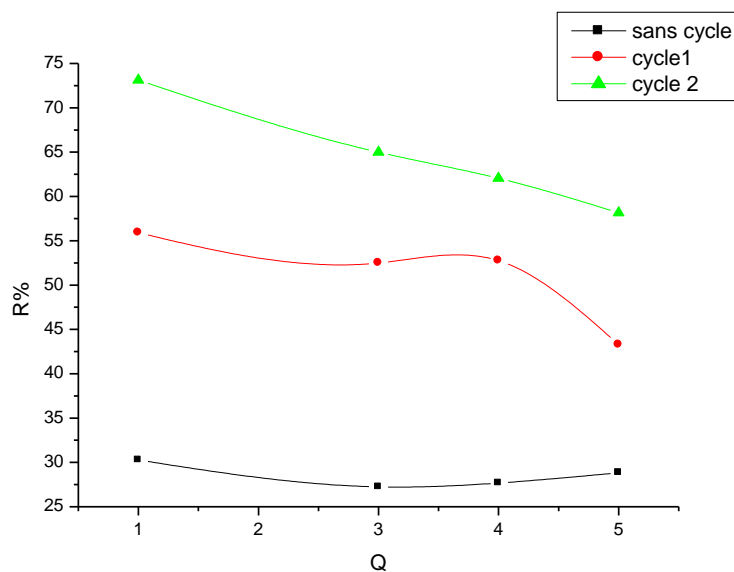
### D.7 Effet de l'ajout l'acide nitrique



**Figure 26:** Évolution du rendement d'extraction en fonction de l'ajout de l'acide  $\text{HNO}_3$ ,  $[\text{pb}^{2+}] = 5 \times 10^{-4} \text{ M}$ ,  $V_{\text{aq}} / V_{\text{org}} = 1$ ,  $T = 28^\circ\text{C}$ .

Ajout de l'acide nitrique diminue le rendement de l'extraction ce qui explique la compétition entre le cation  $\text{Pb}^{2+}$  et  $\text{H}^+$  et c'est le proton qui l'emporte à cause de sa petite taille.

## D.8 Effet de cycle



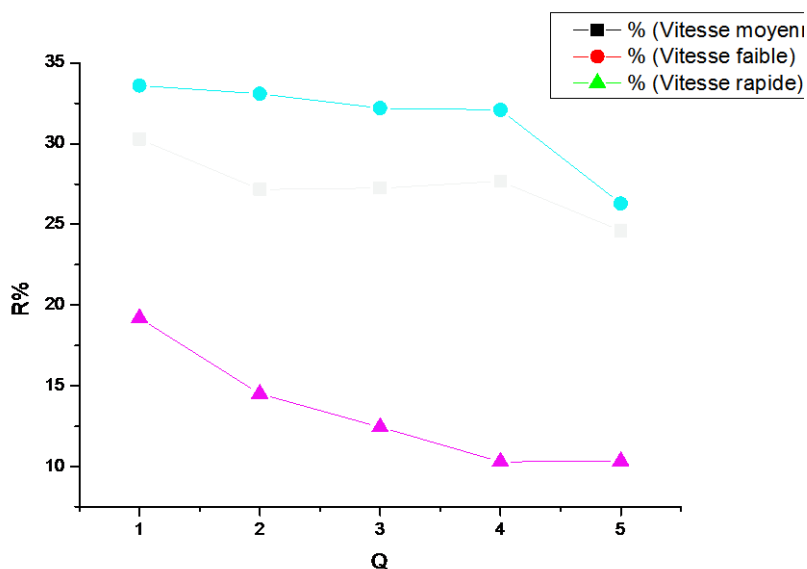
**Figure 27 :** Évolution du rendement d'extraction en fonction de cycle  $[pb^{2+}] = 5 \times 10^{-4} M$ ,  $V_{aq} / V_{org} = 1$ ,  $T = 28^\circ C$ .

Nous avons opéré à deux cycles :

- le premier cycle qui correspond à une première extraction du Pb(II) donnant un rendement de 50%
- le deuxième cycle atteint 71 %. donc si on procède à trois autres cycles qui suivent les deux premiers nous obtenons probablement (100%).

## D.9 Effet de vitesse

Un autre paramètre qui nous a paru essentiel est l'effet de la vitesse d'agitation.



**Figure 28 :** Évolution du rendement d'extraction en fonction de la vitesse  $[Pb^{2+}] = 5 \times 10^{-4} M$ ,  $V_{aq} / V_{org} = 1$ ,  $T = 28^\circ C$ .

Une vitesse d'agitation faible, nous donne un meilleur rendement qui est de l'ordre de 33%.

## E. Extraction du cadmium

Les mêmes étapes effectuées pour le plomb ont été reconduites pour le cas du cadmium II.

### E.1 La courbe d'étalonnage du cadmium

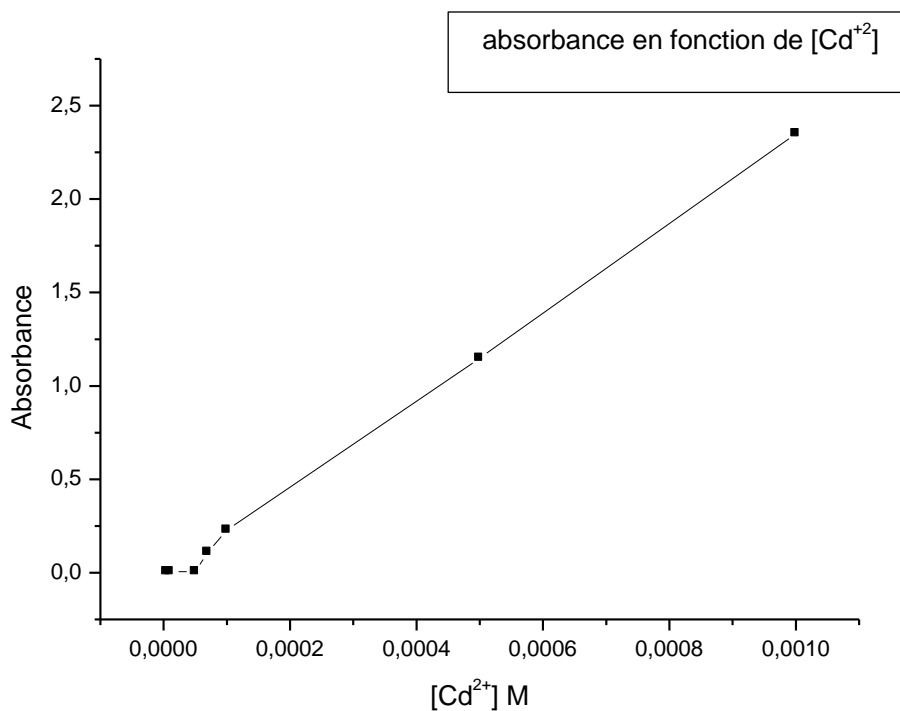
Dans une cuvette on ajoute :

**1 ml** de la phase aqueuse, (préparée dans l'eau distillée à partir  $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$  et les concentrations ont eu lieu dans le domaine d'intervalle de  $10^{-6}$  à  $10^{-3} mol/L$ );

**1 ml** d'arséno III (concentration Variée de  $10^{-6}$  à  $10^{-3} mol/L$ );

**3ml** de solution tampon ammoniacal **pH= 9.5**;

La solution obtenue a une couleur bleuâtre.



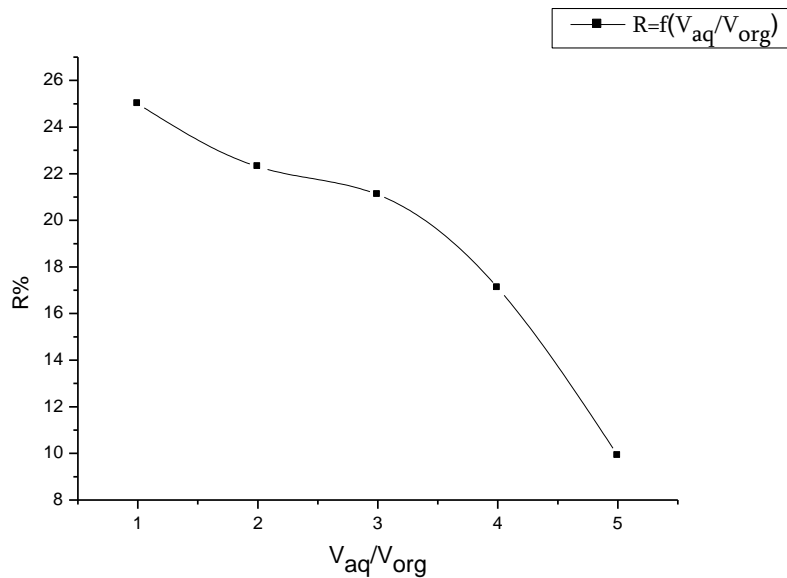
*Figure29 : Droite d'étalonnage du cadmium(II)*

D'après la courbe on a choisi la concentration de  $[Cd^{+2}] = 5.10^{-4}M$ .  
 Cette concentration qui sera utilisée tous au long de notre étude

### **E.2 Effet du rapport volumique du cadmium**

Les rapports volumiques  $V_{aq}/V_{org} = \frac{1}{4}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2}$  donnent des émulsions fortes.

Les résultats sont indiqués sur le graphe suivant :

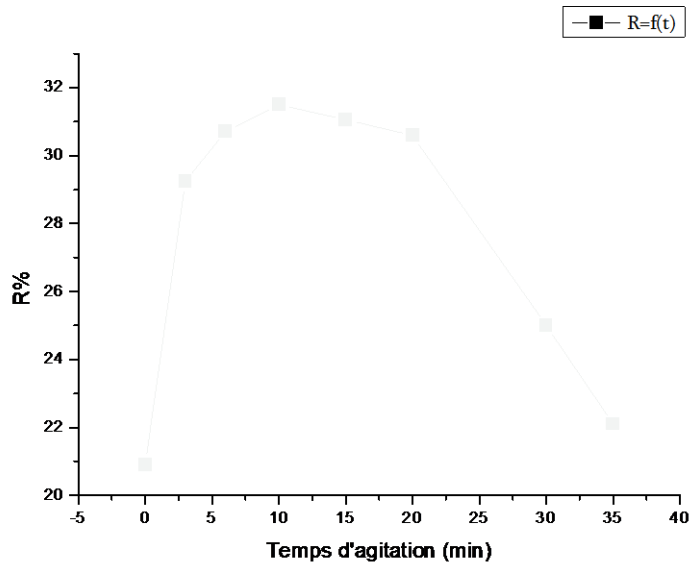


**Figure 30 :** Effet des rapports volumiques sur l'extraction du cadmium par l'A.A.O.D.P,  $T=28^{\circ}C$ ,  $[Cd(NO_3)_2]=5 \times 10^{-4} M$ ,  $[A.A.O.D.P]=10^{-3} M$

Le meilleur rendement obtenu est de 25% pour un rapport volumique égale à 1 donc on utilisera ce rapport pour les expériences suivantes.

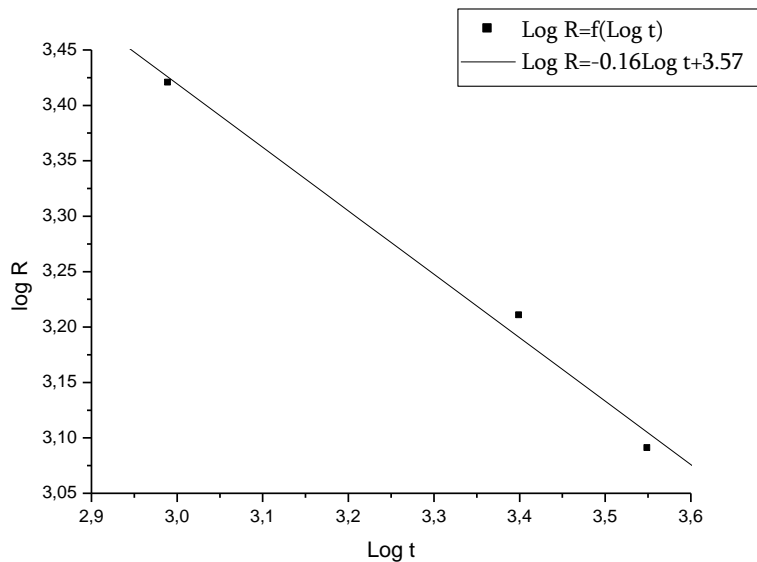
#### E.4 Étude de la cinétique d'extraction du cadmium

La cinétique d'extraction a été effectuée afin de déterminer le temps optimal nécessaire à l'extraction. Les tests d'extraction ont été réalisés à des temps différents (0mn, 3mn, 10mn, 15mn, 20mn, 25mn, 30mn, 35mn, 40mn), le volume de la phase organique est de 4ml pour l'extractant AAODP à concentration  $5 \cdot 10^{-4} M$ ,  $V_{aq} = 4ml$  et  $[Cd^{+2}] = 5 \cdot 10^{-4} M$ .



**Figure 31 :** Étude cinétique,  $[A.A.O.D.P]=10^{-3} M$   $[Cd^{+2}] = 5 \times 10^{-4} M$ ,  $V_{aq} / V_{org} = 1$ ,  $T=28^{\circ}C$ .

Les résultats obtenus  $R\% = f(\text{temps})$  sont donnés dans la figure 31. Le temps d'équilibre pour l'extraction de Cd(II) est de 10 minutes.



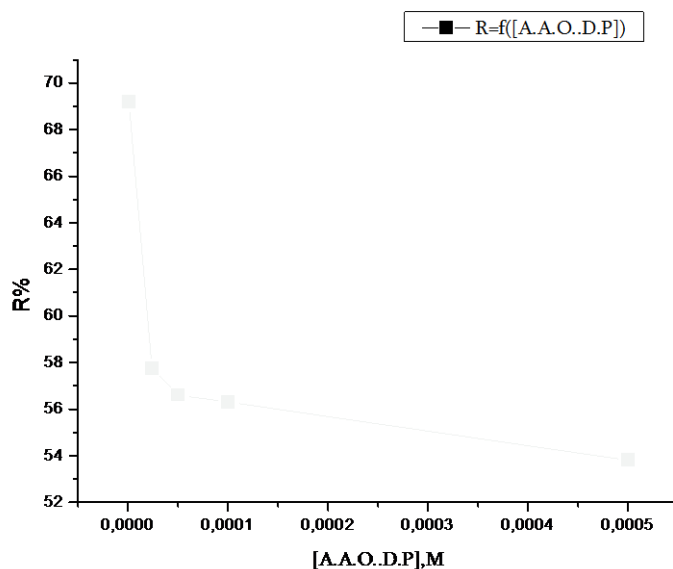
**Figure 32:** Évolution de  $\log R=f(\log t)$

Le graphe 32 détermine la variation de concentration du Cd(II) en fonction du temps d'extraction

L'équation cinétique est de la forme : **Log R=-0.16Log t+3.57**

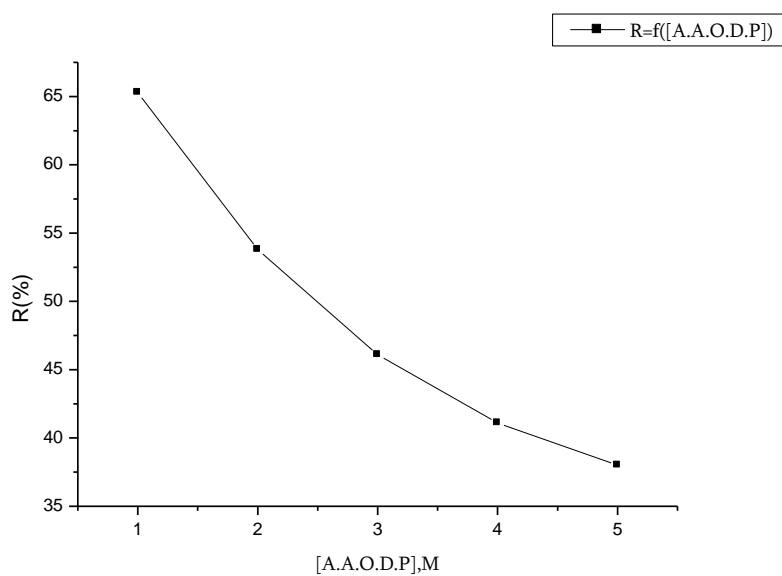
L'obtention d'une droite d'extraction suit un processus continu sans phénomène d'inflexion.

### E.5 Effet de la concentration de l'extractant



**Figure 33 :** Rendement d'extraction en fonction de la concentration en A.A.O.D.P.  
 $[Cd^{+2}] = 5 \times 10^{-4} M$ ,  $V_{aq} / V_{org} = 1$ ,  $T = 28^\circ C$

Au vu de la figure 33, l'A.A.O.D.P extrait du cadmium (II) avec un bon rendement (69 %). Une diminution des rendements est observée lorsque la concentration en extractant est importante.



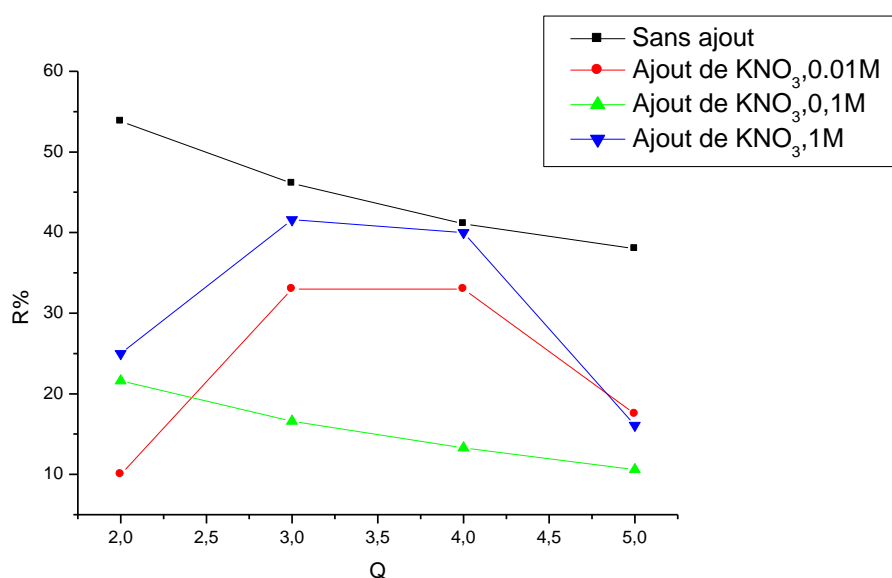
**Figure34:** Évolution du rendement d'extraction en fonction des rapports molaires  $Q$

Le graphe 34 montre la diminution du rendement de l'extraction en fonction  $Q$  varie ( $Q=1$ ,  $Q=5$ ) (*diminution de la quantité d'extractant dans la phase organique*). Ce qui démontre que le maximum est atteint pour  $Q=1$ . A cet optimum, la concentration en cadmium(II) dans la phase aqueuse est minimale.

## E.6 Effet la variation de la force ionique

### E.6.1 Ajout de $KNO_3$

Les concentrations de  $KNO_3$  sont :  $10^{-2}M$ ,  $10^{-1}M$ ,  $1M$  ajoutées dans la phase aqueuse  $Q$  varie de 1 à 5,  $[Pb^{+2}] = 5 \cdot 10^{-4}$  avec un rapport molaire égal 1.



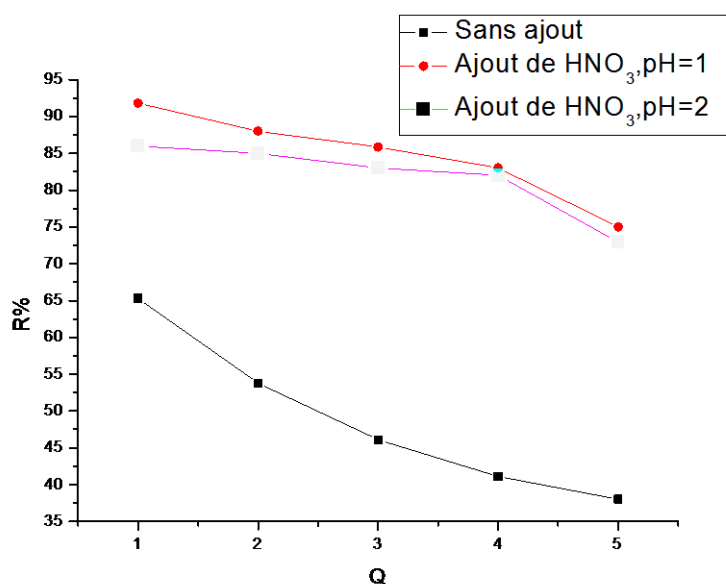
**Figure35 :** Évolution du rendement d'extraction en fonction de l'ajout de  $KNO_3$ ,  $[Cd^{+2}] = 5 \times 10^{-4} M$ ,  $V_{aq} / V_{org} = 1$ ,  $T = 28^\circ C$ .

D'après ce résultat, nous constatons que les trois ajouts de  $KNO_3$ , ont réduit le rendement d'extraction.



### E.6.2 Effet de l'ajout l'acide nitrique

Afin d'étudier l'effet de l'ajout d'un acide et en d'autre terme l'effet du pH de la solution aqueuse sur l'extrabilité de ce cation, l'acide nitrique a été ajouté à deux pH différent.



**Figure36:** Évolution du rendement d'extraction en fonction de l'ajout de l'acide  $HNO_3$ ,  $[Cd^{2+}] = 5 \times 10^{-4} M$ ,  $V_{aq} / V_{org} = 1$ ,  $T=28^\circ C$ .

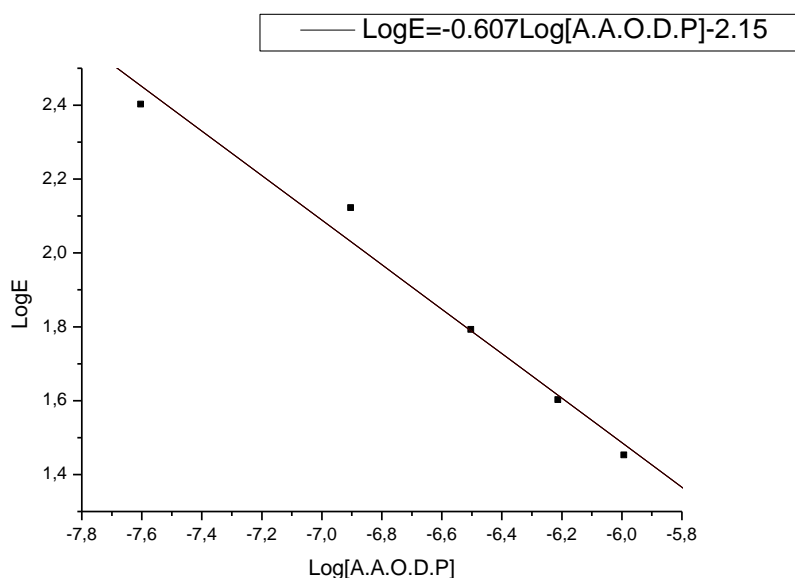
Ajout de l'acide nitrique augmente le rendement de l'extraction ce qui explique que l'acidité améliore l'extraction du  $Cd^{2+}$  quelque soit la concentration de la phase organique.

On trace les deux graphes indiqués ci-après  $\ln E = f(\ln(\text{extractant}))$  et  $\ln E = f(\text{pH})$  afin de déterminer les coefficients stœchiométrique et connaître le complexe formé lors de cette extraction .

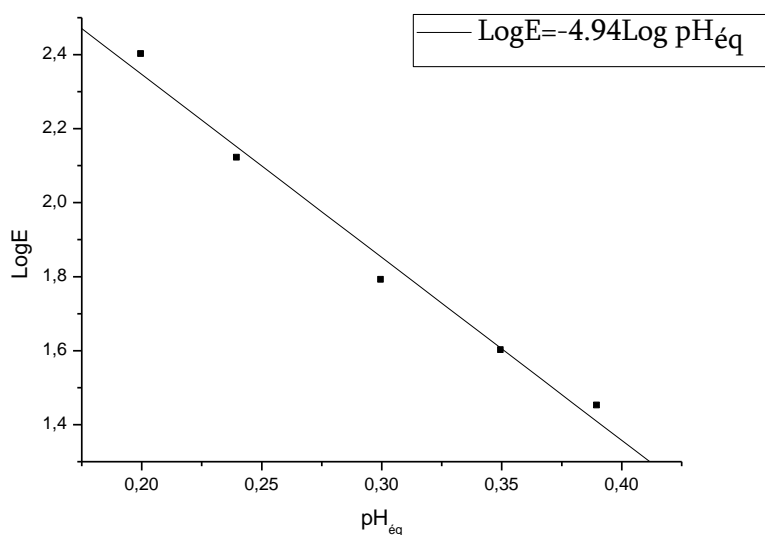
La figure ,38 représente l'évolution de coefficient extraction en fonction de pH équilibre qui est le produit de la différence entre le pH final et initial.

Les pentes de (figure37)0.607 proche de 1 et la pente de (figure 38) 4.94 proche de 5 sont respectivement les coefficients stœchiométrique de l'extraction.

Nous proposons la formule de complexe suivante :

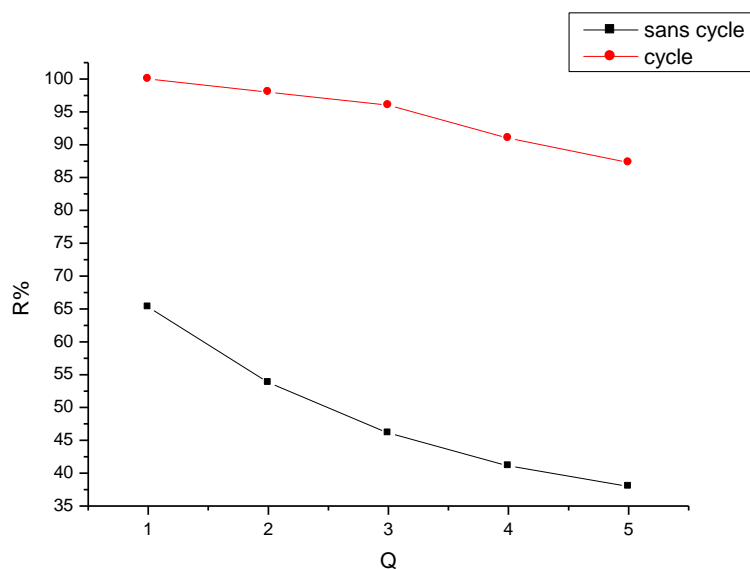


**Figure37 :** Évolution du coefficient de distribution en fonction de la concentration en [A.A.O.D.P]



**Figure 38 :** Évolution du coefficient d'extraction en fonction du pH<sub>éq</sub>.

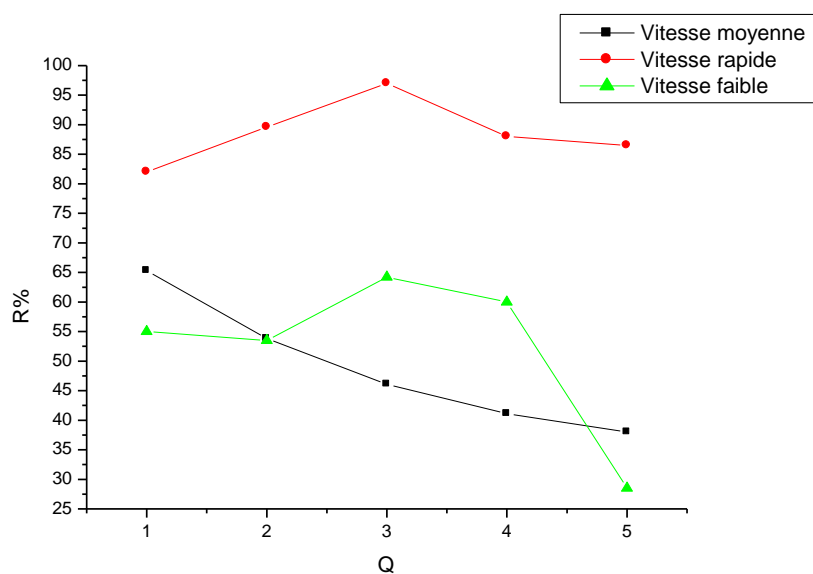
## E.7 Effet de cycle



**Figure39:** Évolution du rendement d'extraction en fonction de cycle  $[Cd^{2+}] = 5 \times 10^{-4} M$ ,  $V_{aq} / V_{org} = 1$ ,  $T=28^{\circ}C$ .

Nous avons constaté que c'est le seul cycle qui donne un rendement presque total.

## E.8 Effet de vitesse



**Figure40 :** Évolution du rendement d'extraction en fonction de la vitesse  $[Cd^{2+}] = 5 \times 10^{-4} M$ ,  $V_{aq} / V_{org} = 1$ ,  $T=28^{\circ}C$ .

Nous constatons que l'amélioration du rendement d'extraction du cadmium dépend de la rapidité de vitesse d'agitation

*Tableau 18: Récapitulation des résultats d'extraction de deux métaux lourds (Cd Pb) par AAODP.*

<b>Paramètres</b>	<b>Plomb II</b>	<b>Cadmium II</b>
Temps d'agitation	15min	10min
Rapport volumique	Q=1	Q=1
Sans ajout	33.7%	69%
Ajout deKNO <sub>3</sub>	le rendement augmente	le rendement diminue
Ajout deHNO <sub>3</sub>	le rendement diminue	le rendement augmente
La vitesse d'agitation	Faible	Rapide
L'effet de cycle	Opération de deux cycles donne un rendement 70%	Opération d'un cycle donne un rendement total (100%)

### **Conclusion**

L'étude de l'extraction de deux métaux lourds par un seul acide(AAODP) présente deux rendements différents. Selon les propriétés atomiques du plomb, nous constatons que son rayon ionique (1.2A°) est supérieur à celui du cadmium (0.97 A°), alors que ce dernier s'extrait mieux compte tenu de la réduction de son volume par rapport au plomb.

## **Conclusion générale**

Ce travail qui porte sur l'extraction du plomb et cadmium par acide amino octyl diphosphonique, s'inscrit dans le cadre d'une recherche d'extractant performant à synthétiser. Le plomb et le cadmium ont été choisis en tant que métaux lourds toxique. La performance d'un extractant correspond à sa capacité d'extraire sélectivement, vite et bien.

Une recherche bibliographique exhaustive a montré que peu d'extractants répondent simultanément aux exigences de performance requises.

Néanmoins des recherches plus poussées sont d'ores et déjà en cours de réalisation et l'avenir nous montrera sans doute quelle serait leur degré de performance.

### **Les paramètres d'extractions optimaux du plomb sont:**

- La concentration de la phase aqueuse  $[Pb^{+2}] = 5.10^{-4} M$ .
- Le rapport volumique  $V_{aq}/V_{org} = 1$
- une durée d'agitation d'un quart d'heure

### **Les résultats obtenus de cette étude peuvent être résumés comme suit**

- Le rendement extraction du plomb(II) par acide amino octyl diphosphonique égale 36% pour  $V_{aq}/V_{org} = 1$ .
- L'ajoute de nitrate de potassium à pour effet d'augmenter le rendement d'extraction.
- L'effet de pH ( $pH < 4$  milieu acide) réduit le rendement de l'extraction.
- Effet de deux cycles donne un rendement =71%.
- La vitesse faible améliore le rendement extraction.

**Les paramètres d'extractions optimaux du cadmium sont :**

- La concentration de la phase aqueuse  $[Cd^{+2}] = 5.10^{-4} M$ ,
- Le rapport volumique  $V_{aq}/V_{org} = 1$ ,
- La durée d'agitation de dix minutes.

**Les résultats obtenus de cette étude se résument comme suit**

- Le rendement extraction du cadmium(II) par acide amino octyl diphosphonique égale 69% pour  $V_{aq}/V_{org} = 1$  ;
- L'ajoute de nitrate de potassium a pour effet d'augmenter le rendement ;
- L'effet de pH ( $pH < 2$  milieu acide) augmente le rendement d'extraction ;
- Effets d'un cycle donne un rendement totale (100%) ;
- Rapidité de vitesse augmente le rendement d'extraction. ;

Cette opération d'extraction nous montre que son rendement dépend du rayon ionique de l'atome

A notre avis, il est nécessaire de chercher à améliorer les performances d'un extractant prometteur existant après examen et analyse approfondis de ses limitations et une compréhension fine de ses mécanismes d'extraction.

### ***Référence bibliographique***

- [1] Les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé, rapport n° 2979,Assemblée nationale, rapport n° 261 du Sénat
- [2] Fardeau J.C., Morel C. Ecole Franco-Maghrebine sur les phosphates et les composés du phosphore, Monastir (Tunisie), 9-11 mars **2002**
- [3] Greenwood NN. Et Earnshaw A., Chemistry of the elements. Butterworth Heinemann Ltd, London. p 1543 . **1984**
- [4] Vanden Bossche H., Devenir du phosphore apporté sur les sols et risques de contamination des eaux de surface .Cas des boues de stations d'épuration.thèse doctorat université Rennes I, p 294 ,**1999**
- [5] Vidal P., le problème de fixation des phosphates par les minéraux et les colloïdes des sols Phosphore et agro culture, Géochimie. Dunod, Paris, 1994
- [6]Anderson DL., Theory of the earth. Blackwell, Oxford, 1989.
- [7] Cox PA., **The elements: their origin, abundance and distribution. Oxford University Press, Oxford. p 297,1989**
- [8] Bernard M., Cours de chimie minérale. Dunod, Paris, 2<sup>ème</sup> éd. p 406, 1994
- [9] Liebau F. et Koritning S., Phosphorus. Dans : The handbook of geochemistry, Elite par K. H. Wedepohl, C. W. Correns, D. M. Shaw, K. K. Turekian et J. Zemann, pages 15-A 155. 1970
- [10] T. Largman et S. Sifniades, Extraction of uranium from phosphoric acid using supported extractants. U.S Patent, 4402917. **1983**
- [11] J.C.Judd et D.D.Harbeck, Gallium solvent extraction from sulfuric acid solutions using OPAP. Separation Science and Technology. 1641-1653, **1991**

- [12] W.D. Arnold, D.R.McKamey and C.F.Base, Effects of organic and aqueous phase composition on uranium extraction from phosphoric acid .Ind.Ing. Chem. Process, 21, 301-308, **1982**
- [13] D.A.Luke, A.Magdics, S.L.Paris, R.E. Worthington, Deprotonation of an alkylphenyl acid phosphate extractant.U.S. Patent, 4325918, **1982**.
- [14] J.-M. Lehn, « La chimie supramoléculaire, concepts et perspectives », De Boeck Université, Ed. **1997**.
- [15] Hurst, Peter; Hay, Alastair; Dudley, Nigel. Pesticide Handbook. Ed. **1991**
- [16] R. Engel ; Synthesis of Carbon-Phosphorus Bonds, CRC Press, Fla. **1987**.
- [17] J. Balzarini, Z. Hao, P. Herdewijin, D. G. Johns et E. De Clerq ; Intracellular metabolism and mechanism. Proc. Nat. Acad. Sci. USA. 88, 1499, **1991**,
- [18] a) L. Rodehuser, P.R. Rubini, K. Bokolo, N. Laakel et J.J. Delpuech, Solvent Extraction and Ion Exchange. **1992**, 10, 559-577. b) T. H. Siddall, Bidentate Organophosphorus Compounds As Extractants -I- Extraction Of Cerium, Promethium, And Americium Nitrates.J. Inorg. Nucl. Chem. **1963**, 25, 883-892
- [19] A. Azzouz, M.A. DIDI et col. ; ” Physico-chimie des extractants organophosphorés”, Editions Gamma (Iasy-Roumanie), ISBN. 973-979 , **1998**.
- [20] Claro I.Saint-Diaz. Synthesis and Molecular Structure of Carboxyalkenylphosphonic, and Alkenylbisphosphonic Derivatives; New J. Chem, 20, 1195-1211**1996**.
- [21] L.D.Quin, *The natural occurrence of compounds with the carbon-phosphorus bond. Topics in Phosphorus Chem, 4, 23-48 1967.*
- [22] M. Horigushi, and Makoto Kandatsu. Isolation of 2-Aminoethane Phosphonic Acid from Rumen Protozoa, Nature. ,184,901 **1959**.
- [23] J.D.Smith; MA O'Malley, Control of phosphonic acid and phosphonolipid synthesis in Tetrahymena. Biochem, Biophys.Acta., 528,394-398 **1978**.
- [24] A.M.Cook, C.G.Daughton and M. Alexander Phosphonate utilization by bacteria. J Bacteriol.,133,85-90 **1978**.
- [25] S.Budavari (Ed),Merck Index, 11<sup>th</sup> Ed.,Merk, Rahway , 1514 ,**1989**
- [26] A.G.McKay,R.M.Floyd and CJ Boyd, Phosphonic acid controls downy mildew Aust.J.Exp.Agric., 32,127-129 , **1992**.



- [27] B.Oeberg, Antiviral effects of phosphonoformate. *pharmacol. Ther.* 40,213-285 **1989**.
- [28] K.Shiraki, T.Okuna ; K. Yamanishi; M. Takahashi ; Phosphonoacetic acid inhibits replication of human herpesvirus-6. *Antiviral Research.* 12,311-318 **1989**,
- [29] K.S.Ehrlich, M.A.Jackson et col, *Ann.Int.Med.* , 110,710-713 **1989**
- [30] M.A.Jackson, J.J.O'Donnell, **J Mills**. Foscarnet treatment of cytomegalovirus retinitis in patients with the acquired immunodeficiency syndrome. *Antimicrob.Agents chemotherapy* , 33,736-741**1989**
- [31] N.V.Thakur. Uranium and rare earths extraction Division. Bhabha atomique research centre. India. **1992**
- [32] Ignacio Sainz.Diaz. A. Hernández-Laguna and Yves G. Smeyers. Electronic structure and conformational properties of (carboxy-alkenyl)-phosphonic acids., 390,127-138 **1997**.
- [33] S.Tognella (IT).Livi, Valeria; Menta, Ernesto .SPINELLI, Silvano;. Aminoacyl derivatives of gem-diphosphonic acids, a process for the preparation thereof and pharmaceutical compositions containing them, US Patent., 09218512, **1992**.
- [34] S.Budavari(Ed), *Merk Index*, 11<sup>th</sup> ed., Merk, Rahway , , 8128 **1989**.
- [35] S. Caddick. Microwave Heating of Organic Solvents. *Tetrahedron.* ,51, 10432-10432. **1995**
- [36] Rapport d'activité. Laboratoire des réactions sélectives de l'institut de chimie moléculaire d'orsay. **1999**
- [37] D. Abenhaim, A. Sanchez, Remarkable Fast *N*-Alkylation of Azaheterocycles Under Microwave Irradiation in Dry Media. *Heterocycles.* , 38. 793. **1994**
- [38] Gasgnir, Jacquault P. J. Chemical synthesis by means of microwave digestion as a focused open-vessel system: structural properties of oxides and hydroxides as powders. *Journal of Alloys and Compounds.* , 198, 73-83. **1993**
- [39] Gedyer, Smith.F. Fast synthesis of aromatic aldehydes from benzylic bromides without solvent under microwave irradiation *Tetrahedron let.* 27, 279-282**1986**.

- [40] Andry Loupy. *Microwaves in Organic Synthesis*. 1<sup>st</sup> Ed. 62-66. **2002**,
- [41] G. Bram, D. Villemin . *Solid Supports and Catalysts in Organic Chemistry*. *J. Chem. Comm* ;; Chap 12; 320-326, **1992**
- [42] G.M.Kosolapoff, "Organophosphorus Compound" John Willey et Sons, Inc., NY., chap1 ,**1950**
- [43] L.D.Freedman and G.O.Doak, Conjugation in non-coplanar systems involving a tetrahedral phosphorus atom *Chem. Rev.* 57, 479 , **1957**,
- [44] G. Bram, A. Loupy and D. Villemin. Microwave activation of reactions on inorganic solid supports. K. Smith editor.. chap 12: 303-326, **1992**
- [45] M.A.Didi, M.Kaid, D.Villemin. Dodecylhydroxydiphosphonic acid for Solvent Extraction.; *Solvent Extract and Ion Exchange.*, 26,113-127, **2008**
- [46] Didier Villemin; Bernard Moreau; M'hamed Kaid; Mohamed Amine Didi. Rapid One-pot Synthesis of Alkane-alpha,omega-diylbisphosphonic Acids from Dihalogenoalkanes under Microwave Irradiation. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements.*,185:8,1583-1586, **2010**
- [47] D. Villemin; B. Moreau;A. Elbilali ; M .A. Didi ; M' Kaid ; , Paul-Alain Jaffrès. Green synthesis of poly (aminomethylene)phosphonic acids. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements.*,185:8,2511-2519, **2010**
- [48]M'hamed Kaid, Mohamed Amine Didi, Didier Villemin.Poly(aminomethylenephosphonic) acid for solvent extraction of metal ions. *Chemistry & Chemical Engineering, Biotechnology, Food Industry*. 2011, 12,269 – 280
- [49] Adriano, D.C. *Trace elements in terrestrial environments: Biochemistry, bioavailability and risks of metals*. Springer-Verlag, New York, **2001**.
- [50] Baker, A.J.M. and Walker, P.L. *Ecophysiology of metal uptake by tolerant plants*. In: *Heavy metal tolerance in plants - Evolutionary aspects*. Shaw, A. (Eds). CRC Press,155-177 , **1989**.
- [51]Sposito, G. *The chemistry of soils* (Oxford University Press, Inc.) **1989**.
- [52]. Afridi, H. I., Kazi, T. G., Jamali, M. K., Kazi, G. H., Arain, M. B., Jalbani, N., Shar, G. Q., & Sarfaraz, R. A. *Toxicology and Industrial Health* 22, 381-393.**2006**
- [53]Vernay, P., Gauthier-Moussard, C., & Hitmi, A. *Chemosphere* 68, 1563-1575., **2007**
- [54]Géochimie isotopique Chapitre 2: Géochimie des isotopes radiogéniques... université Europe (ULB)

- [55] Rapport National MEDPOL, Evaluation de la pollution tellurique véhiculée vers la mer Méditerranée marocaine, Ministère de l'Aménagement du Territoire, de l'Eau et de l'Environnement, avril **2005**
- [56] Adriano, D. C. Trace Elements in the Terrestrial Environment, **1963**.
- [57] Pichard A., Bison M., Diderich R., Doomaert B., Lacroix G., Lefevre J. P., Leveque S., Magaud H., Morin A., Oberon D., Pepin G., Tissot S., . Plomb et ses dérivés. Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques INERIS, 90p, **2003**
- [58] Cossa D., Elbaz-Poulichet F., Gnassia-Barelli M., Roméo M., Le plomb en milieu marin. Biogéochimie et écotoxicologie, Edition Ifremer, Plouzané, France. 77p, **1993**
- [59] Links J.M., Schwartz B.S., Simon D., Bandeen-Roche K., Stewart W.F., Characterization of toxicokinetics and toxicodynamics with linear systems theory: application to lead-associated cognitive decline. Environ. Health Perspect. 109, 361–368, **2001**.
- [60] Mémoire sur l'Impact de la pollution du Plomb sur l'environnement de Rabat-Salé, El Abidi. A, **1997**.
- [61] Bisson M., Hulot C., Lacroix G., Lefèvre J.P., Magaud H., Oberson-Geneste D., Morin A., Pépin G., Plomb et ses dérivés, 90 p, **2003** .
- [62] Payen P.,. Evaluation des risques liés à la consommation des produits de la pêche à pied récréative en Basse-Normandie. Mémoire d'ingénieurs du génie sanitaire de l'école nationale de la santé publique, 57p, **2007**.
- [63] Lachambre M., Fisson C.,. La contamination chimique « Quel risque en estuaire de Seine ». Fiche substance: Plomb, ,11p, **2007**.
- [64] Rapport de l'OMM, OMS/PNUE, **1995**.
- [65] Pannetier R 9DGH\_0HFXP\_GX\_WHFKQLFLHQ\_QXFOPDLUH Tome II, 2nd Ed. SCF du Bastet, Massy, France, **1980**.
- [66] Pichard A., Bison M., Diderich R., Doomaert B., Lacroix G., Lefevre J. P., Leveque S., Magaud H., Morin A., Oberon D., Pepin G., Tissot S., Cadmium et ses dérivés. Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques INERIS, 60p, **2005**.
- [67] « Plomb, cadmium et mercure dans l'alimentation : évaluation et gestion du risque », Conseil supérieur d'hygiène publique en France, ministère du Travail et des Affaires sociales, Direction générale de la santé, Tec Doc, Lavoisier, **1996**
- [68] Sposito G 7KH\_FKHPLVWU\_VRLOV. Oxford Univ. Press, 277 p, **1989**.

[69] Chiffolleau J.F., Gonzalez J.L., Miramand P., Thouvenin B., 1 Le cadmium: Comportement d'un contaminant métallique en estuaire. Programme scientifique Seine- Aval 10 : 31 p **1999** .

[70] Das P., Samantaray S., Rout R., Studies on cadmium toxicity in plants: a review. Environ Pollut, 98: 29-36 **1997**.

[71]Gonzalez J. L., Chiffolleau J. F., Miramand P., Thouvenin B.,. Le cadmium: comportement d'un contaminant métallique en estuaire, Programme scientifique Seine Aval, Editions Ifremer, Plouzané, France: 31 ,**1999**.

[72]Chiffolleau J.F., Claisse D., Cossa D., Ficht A., Ganzalez J.L., Guyot T., Michel P., Miramand P., Oger C., Petit F., La contamination métallique, Ifremer, 39p ,**2001**.

[73]Cossa D., Lassus P., Le cadmium en milieu marin. Biogéochimie et écotoxicologie, Editions Ifremer, Plouzané, France, **1989**

[74]Ricoux C., Gasztowtt B.,. Evaluation des risques sanitaires liés à l'exposition de forts consommateurs de produits de la pêche de rivières contaminées par des toxiques de l'environnement. In VS, 124p, **2005**.

[75]Jumarie C., Fortin C., Houde M., Campbell P.G.C., Denizeau F.,. Cadmium uptake by Caco-2 cells: effects of complexation by chloride, glutathione and phytochelatins. Toxicol Appl Pharmacol, 170: 29-38 , **2001**.

[76]Waalkes M.P., Cadmium carcinogenesis in review. J. Inorg.Biochem. 79, 241–244,**2000**.

[77] « Toxiques : de l'affaire de la dioxine à la vache folle », p. 177-180 : les métaux lourds, N. Mamère et J.-F. Narbonne, Ed. Rams

[78]COTE Extraction liquide-liquide Techniques de l'Ingénieur, fascicules J 2760

[79] COULSON J.M. and RICHARDSON J.F. Chemical EngineeringVol.2, 3rd Edition, 585-602 Pergamon PressTREYBAL RE . Liquide Extraction. 2nd Ed. Mc Graw-Hill pub ,New York.U.S.A **1963**..

[80] YIZHAK MARCUS.. Principles of Solubility and Solutions. pp.1-7. **2004**

[81] TREYBAL RE. Liquide Extraction. 2nd Ed. New York: Mc Graw-Hill, **1963**

[82] *John Mendham ,Analyse chimique quantitative de Vogel – pp232, -2005*

[83] Tremillon B., Electrochimie analytique et reactions en solution. Reactions de transfert

- de phase et separations par extraction. Ed. Masson, Tome 1, p.139-195, **1993**.
- [84] Marcus Y., Kertes A.S., Ion Exchange and Solvent Extraction of Metal Complexes, Wiley-Interscience, **1969**
- [85] MAURER G. Modeling the Liquid-Liquid Equilibrium for the Recovery of Carboxylic Acids from Aqueous Solutions. Fluid Phase Equilibria; 241: 86-95, **2006**.
- [86] Ghanadzadeh H, ghanadzadeh A, sariri r. (liquid + liquid) equilibria for (water + acetic acid + 2-ethyl-1-hexanol): experimental data and prediction.j chem thermodynamics ,36: 1001-1006 **2004**.
- [87] LINNINGER A, JAIN A.Liquid-Liquid Extraction.CHE 396 Senior Design
- [88] SEKINE T, HASEGAWA Y.Solvent Extraction Chemistry: Fundamentals and Application.Marcel Dekker, INC. New York and Basel,**1977** .
- [89] RYDBERG J, MUSIKAS C, CHOPPIN GR.Principles and Practices of Solvent Extraction.Marcel Dekker, INC. New York, Basel and Hong Kong**1992**.
- [90] CUSACK RW.Solve Waste Water Problems with Liquid/Liquid Extraction.Chem Eng Prog April: 56-63**1996**.
- [91]CUSACK RW, GLATZ DJ.Apply liquid-liquid Extraction to today's Problems.Chem Eng; July: 94-103 **1996**.
- [92]AIRES BARROS MR, CARBAL JMS.Liquid-Liquid Extraction. Recovery Process for Biological Materials.Ed John Wiley & Sons,; 223-246**1993**.
- [93]KIRSCH T and MAURER G.Distribution of Citric, Acetic and Oxalic Acid between Water andOrganic Solutions of Tri-n-Octylamine. Fluid Phase Equilibria 142: 235-266,**1998**
- [94]SABOLOVA E, SCHLOSSER S, MARTAK J.Liquid-Liquid Equilibria of Butyric Acid in Water + Solvent Systems with Trioctylamine as Extractant.J Chem Eng Data 46: 735-745. **2001**;
- [95]DONG HH, YEON KH, WON HH.Separation Characteristics of Lactic Acid in Reactive Extraction andStripping.Korean journal of chemical engineering (17)5: 528-533. **1998**;
- [96]SENL A.Extraction Equilibria of Nicotinic Acid Using Alamine 336 and Conventional Solvents: Effect of Diluent.Chem Eng Journal 83: 155-163.**2001**.
- [97]TREYBAL RE.Liquide Extraction. 2nd Ed. New York: Mc Graw-Hill, **1963**.
- [98] Betteridge D., Todd P.K., Fernando Q., Freiser H., Anal. Chem., 35, 729 **1963**
- [99] Betteridge D., Fernando Q., Freiser H., Anal. Chem., 35, 294 **1963**.

- [100] Corsini A., Fernando Q., Freiser H., *Anal. Chem.*, 35, 1424, **1963**.
- [101] L. Sommer and M. Hnilickova. *Folia, prirodové –decké fakulty univerJ.E Purkyně V brue, svarck V chemie, .spis I*, 113 **1964**
- [102] Marczenko Z., *Bull. Soc. Chim. France*, 1964, 939; *Anal. Chim. Acta*, 31, 226 **1964**
- [103] S. B. Sawin, *Analytical .Use Of Arsenazo III Determination of Thorium, Zirconium, Uranium And Rare Earth Elements Talanta.*, Vol. 8, pp. 673, **1961**
- [104] Dedkova V.P., Akimova T.G., Savvin S.B., *Zh. Anal. Khim.*, 38, 1383 **1983**.
- [105] Dedkova V.P., Savvin S.B. et al., *Zh. Anal. Khim.*, 51, 730 **1996**.
- [106] Savvin S.B., *Organic Reagents of Arsenazo III Group*, Atomizdat, Moscow, **1971**.
- [107] Savvin S.B. et al., *Zh. Anal. Khim.*, 44, 1809 **1989**.
- [108] Ivanov V.M., *Zh. Anal. Khim.*, 46, 645 **1991**.
- [109] Savvin S.B., Petrova T.V., Dzherayan T.G., *Zh. Anal. Khim.*, 35, 1485 **1980**.
- [110] Eihhorn, G. B. (ed.) *Inorganic Biochemistry*, Elsevier, Amsterdam, **1973**.
- [111] A. B. Zyryanov and A. A. Baykov *Determination of Mn(II) and Co(II) with Arsenazo III Biochemistry (Moscow)*, Vol. 67, 6, pp. 635-639 **2002**,.
- [112] Savvin, S. B. *Organic Reagents of Arsenazo III Group [in Russian]*, Atomizdat, Moscow, **1971**, .
- [113] V. M. Ivanov and N. V. Ermakova., *Optical and Chromaticity Characteristics of Arsenazo III Complexes of Rare-Earth Elements Journal of Analytical Chemistry*,., Vol. 56,6, pp. 519–523 **2001**.
- [114] 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*, Vol. 60,4, pp. 330–335, **2005**. .
- [115] Giovanni Vallebona and Giorgio Raspi.; *Recovery Of Thorium-Arsenazo III Complex From Very Dilute Solutions By A Bubble Extraction Apparatus; Fresenius' Journal of analytical chemistry*, 341, pp . 542-544. **1991**,.
- [116] C. R. Preetha, T. Prasada Rao.; *Preconcentration of uranium(VI) by solid phase extraction onto dicyclohexano-18-crown-6 embedded benzophenone.*, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, Vol. 267, 2, pp. 265-270 **2006**.
- [117] M. G. Grigor'eva et al. *A Precision Spectrophotometric Method with Internal Referencing for Determining Fission Platinum and Other Metals: I. Palladium.*, *Radiochemistry*, Vol. 48,4, pp. 398- 402, **2006**,.

- [118] V. P. Dedkova, O. P. Shvoeva, and S. B. Savvin. Sorption–Spectrometric Determination of Lanthanum in the Presence of Uranium and Thorium with the Reagent Arsenazo M on the Solid Phase of Fibrous Filled Sorbents, *Journal of Analytical Chemistry*, Vol. 62,8,pp. 733–737**2007**. .
- [119] Douglas A. Skoog, Donald M. West, F. James Holler *Science* , pages 996, **1997** .
- [120] M. Le moniteur de l'internat. Tome 1. Toxicologie Sciences Mathématiques, Physiques et chimiques. Ed : Wolters Kluwer. **2005**
- [121] Richard Giasson. Cours de chimie de l'université de Montreal. Spectroscopie infrarouge. <http://www.chimie.umontreal>.
- [122] Lafont R. Université Pierre et Marie Curie - UFR de Biologie. Methodes physiques de séparation et d'analyse et méthodes de dosage des biomolécules C-Techniques spectroscopiques. <http://www.snv.jussieu.fr/bmedia/lafont/spectro/C1.html>  
Consulte le 05.10.09