

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'enseignement et de la recherche scientifique

Université Dr Moulay Tahar de Saida

Faculté des sciences et de la technologies

Département de chimie



Mémoire de fin d'études en vue de l'obtention du Diplôme licence d'état en Génie de procédé

Option : Gestion Et Valorisation Des Déchets

Thème

**Séparation par extraction liquide – liquide du Néodyme
(III) par l'acide phosphonique suivi par
spectrophotometrie Uv/vis utilisant l'arzenazo III**

Présenté par : M^{elle}. Mehtez Melouka

M^{elle}.Zouar Zoulikha

Soutenu le : 01/07/2013

Devant le jury composé de :

M^r.EL-AZIOUTI, Abdelkader. Maitre Assistant « A ». UN. Saida

Président

M^{ed}.KOURAT. Omria. Maitre Assistante « A ». UN. Saida

Examineur

M^r.OUICI. Houari. Maitre Assistant « A ». UN. Saida

Examineur

M^r. OUAZENE . Mokhtar. Maitre Assistant « A ». UN. Saida

Encadreur

Résumé

Ce travail porte sur l'étude de l'extraction liquide-liquide comme méthode de récupération de Néodyme III et d'utilisation l'acide phosphonique comme un extractant .La faisabilité d'un tel procédé passe par l'étude des équilibres mis en jeu lors du processus d'extraction.

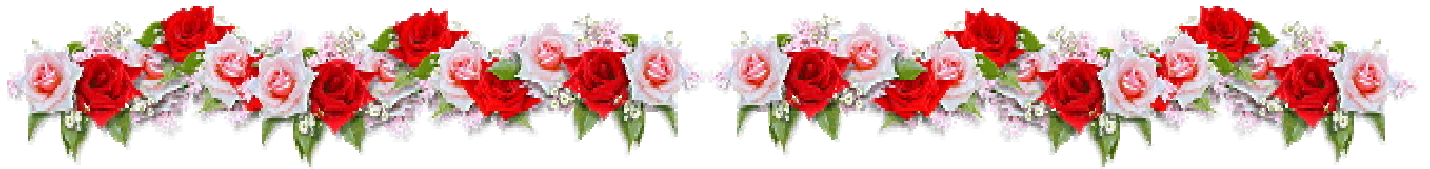
Dans ce travail, on a effectué l'étude de certains paramètres opératoires optimaux qui gouvernent un tel procédé; les différents rendements ont été calculés en employant l'arsenazo III ; qui présente un grand intérêt dans la détermination spectrophotométrique des cations Nd^{3+} par UV/Visible après extraction.

Le rendement est **81.57 %** à $T=25^{\circ}\text{C}$, $V_{\text{aq}}/V_{\text{org}} = 1$, la concentration de la phase aqueuse $[\text{Nd}^{3+}] = 10^{-4} \text{ M}$ et de rapport molaire $Q=5$, le temps d'agitation est de 10 minutes. Le rendement atteint **95,38%** après le deuxième cycle.

Après l'ajout de nitrate de potassium le rendement d'extraction diminue. Toute augmentation de la quantité en acétate de sodium ajoutée, diminue le rendement d'extraction, cet ajout n'améliore pas le rendement d'extraction, le rendement avoisine **36.99 %**, alors que l'acide nitrique a un effet négatif sur l'extraction de Nd^{3+} .

L'influence de la température sur l'extraction du néodyme s'avère négative, le rendement passe de 81,57 jusqu'à 53.51% avec 25 et 50°C respectivement.

Mots clés : Acide phosphonique, Extraction Liquide-Liquide, UV/Visible, Arsenazo III, néodyme (III).



Dédicace



Je dédie ce modeste travail :

A mes très chère parents :

mon père et ma très chère mère pour leur confiances, encouragements, compréhensions et leur conseils «que Dieu nous garde pour moi».

A mes soeurs

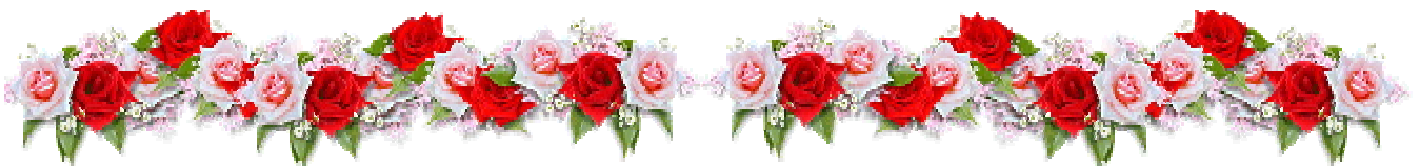
A mes frères

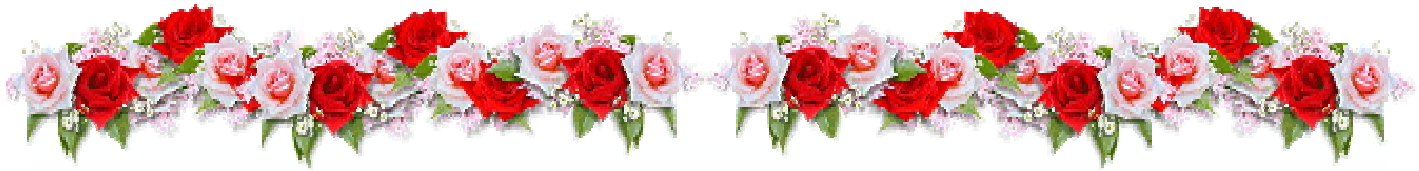
A tous mes amies

A nieces :Alaa,Chahra,Moufida.

A mes neveux :Ahmed,Mouhamed.

Zoulikha





Dédicace



Dieu me suffit, quel excellent protecteur

Je dédie ce modeste travail à :

Ma très chère mère, et mon très cher père, à leur grand sacrifice et

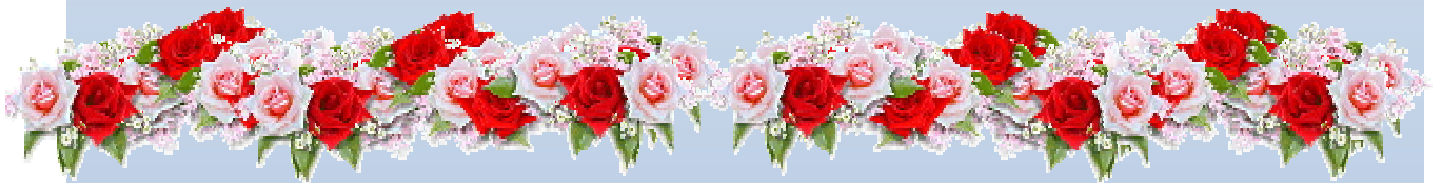
Le dévouement pour mon bonheur.

Mes sœurs et mes frères, et toute ma famille chacun son nom.

A mes très chères amis, Z.Marim, D.nadia, S.Hassnia.

Et toute ma promotion de 3^{ème} Année de chimie industrielle « GVD » et toute personne qui ma aidée
de loin ou de près.

Melouka



Remerciements

Le travail faisant l'objet de ce mémoire a été réalisé au laboratoire de l'université Dr. Moulay Tahar de Saida nous remercions le responsable du laboratoire .

A travers ce modeste travail, nous tenons à remercier vivement notre encadreur **OUAZENE,Mokhtar** pour ses conseils précieux et pour toutes les commodités et aisances qu'il nous a apporté durant nos études et réalisation de ce projet.

Nous remercions monsieur **EL-AZIOUTI abdelkader** maître assistant à l'université Dr. Moulay Tahar de Saida pour l'honneur qu'il nous a fait en acceptant de présider le jury de soutenance de ce mémoire.

Nous remercions très chaleureusement Messieurs **OUICI.Houari** , **COURAT.Omria.** charges de cours à l'université de Saida pour avoir accepté de faire partie de ce jury .



Liste Des Abréviation

Nd	: Néodyme.
AzIII	: Arsenazo III. Acide 1,8-dihydroxynaphthalene-3,6-disulphonique acide- 2,7-bis(azo-2)-phenylarsonique
R	: Rendement d'extraction.
Q	: Rapport molaire.
E	: Coefficient de distribution.
Mi	: Masse initiale du métal dans la phase aqueuse.
m_f	: Masse finale du métal dans la phase aqueuse après extraction.
V_{aq}	: Volume de la phase aqueuse.
V_{org}	: Volume de la phase organique.
Abs_f	: Absorbance finale de la phase aqueuse.
Abs_i	: Absorbance initiale de la phase aqueuse.
UV/VIS	: Spectroscopie ultraviolette et visible.
ADADTMTP	: Acide diaminododecyltétraméthylènetétraphosphonique.
m_f	: Masse finale du métal dans la phase aqueuse après extraction.

Liste des tableaux

Tableau -1- : Présentation des terres rares.....	04
Tableau -2- : Couleur des complexes d'arsenazo III avec les éléments.....	10
Tableau -3- : Sensibilité de détermination des complexes d'ArsenazoIII.....	11
Tableau -4- : Gammes optimales de pH pour la complexation des éléments lanthanide.....	12
Tableau -5- : Les différents états d'oxydation de phosphore.....	17
Tableau -6- : Solvants utilisés dans les extractions liquide-liquide.....	24
Tableau- 7- : Application de l'extraction liquide –liquide.....	32
Tableau -8- : L'acide diaminododecyltétraméthylènetétraphosphonique	39
Tableau 9: Tableau récapitulatif des meilleurs rendements d'extraction en fonction des différents ajouts, effet de la température, effet du cycle.....	48

Liste des figures

Figure 1: Molécule d'arsenazo III	08
Figure 2 : Absorptivités molaires des complexes d'Arsenazo III (a) de Nd, de Sm, Ho, et Yb et (b) de La, Gd, Tb, Dy, et Er en fonctions de pH	13
Figure 3 : Groupements fonctionnels responsables de la complexation.....	14
Figure 4 : Structure des complexes d'arsenazo III avec les éléments.	14
Figure 5 : Spectre d'absorption de Arsenazo III et ses complexes.....	15
Figure 6 : La structure de molécule tétra-atomique du phosphore	16
Figure 7 : Structure de la molécule du phosphore rouge.....	16
Figure 8 : Réaction de Mannich.	19
Figure 9 : Exemples d'acides phosphoniques.....	20
Figure 10: Schéma de Principe de l'Extraction Liquide-Liquide	23
Figure 11: Trois aspects différents des spectres rencontrés dans l'UV/Visible. Spectres du benzène.....	35
Figure 12 : Schéma du principe de la spectrophotométrie UV/Visible.....	36
Figure 13 : ADADTMTP.....	38
Figure 14 : Droite d'étalonnage.....	40
Figure 15 : Effet des rapports volumiques sur l'extraction de néodyme T=25°C, [Nd ³⁺]=10 ⁻⁴ M, [ADADTMTP]=10 ⁻³ M.....	41
Figure 16 : Etude cinétique sur l'extraction de néodyme T=25°C, [Nd ³⁺]=10 ⁻⁴ M, [ADADTMTP]=10 ⁻³ M, V _{aq} / V _{org} = 1.....	41
Figure 17 : effet de concentration sur l'extraction de néodyme par ADADTMTP T=25°C, [Nd ³⁺]=10 ⁻⁴ M, V _{aq} / V _{org} = 1, t = 10 min.....	42
Figure 18: Effet des rapports molaires sur l'extraction de néodyme par ADADTMTP T=25°C, [Nd ³⁺]= 10 ⁻⁴ M, [ADADTMTP]=10 ⁻³ M, V _{aq} / V _{org} = 1, t = 10 min	43
Figure 19 : Évolution du coefficient d'extraction en fonction de la concentration en extractant.T=25°C, V _{aq} / V _{org} = 1	44
Figure 20: Évolution du coefficient d'extraction en fonction du pH _{éq}	44
Figure 21 : Effet de l'ajout KNO ₃ sur l'extraction de néodyme.....	45
Figure 22 : Effet de l'ajout CH ₃ COONa sur l'extraction de néodyme par ADADTMTP T=25°C, [Nd ³⁺]=10 ⁻⁴ M, V _{aq} / V _{org} = 1, t = 10 min	46
Figure 23 : Effet du pH sur l'extraction de néodyme par l' ADADTMTP, T=25°C, [Nd ³⁺]=10 ⁻⁴ M, V _{aq} / V _{org} = 1, t = 10 min.....	47
Figure 24 : Effet de la température sur l'extraction de néodyme par l' ADADTMTP, T=25°C, [Nd ³⁺]=10 ⁻⁴ M, V _{aq} / V _{org} = 1, t = 10 min.....	47
Figure 25 : Évolution des rendements d'extraction en fonction de Q, [Nd ³⁺] = 10 ⁻⁴ M, V _{aq} / V _{org} = 1, t = 10 min, T=25°C.....	48

SOMMAIRE

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

PARTIE A : GENERALITE ET RAPPEL BIBLIOGRAPHIQUE

Chapitre I

I. Aspects théoriques sur le Néodyme.....	3
I.1 Introduction	3
I.2.Généralités sur le Néodym	5
I.2.1.Historique	5
I.2.2.Définition	5
I.2.3.Propriétés physiques et chimiques	5
I.2.4.Propriétés nucléaires	5
I .2.5.Utilisations	6
I .2.6.Effets sur la santé	6
I .2.7.Impact sur l'environnement	6
II.Aspects théoriques sur l'arsenazo(III).....	7
II.1.Introduction	7
II.2.Propriétés de l' Arsenazo III	8
II.3.Réactions et sélectivité de l' ArsenazIII.....	9
II.4.Sensibilité	11

II.5.Effet du pH	12
II.6.Groupements fonctionnels responsables de la complexation des élément.....	14
II.7.Spectre d'absorption des complexes	15
Chapitre II : Aspect théorique sur le phosphore	
II. Aspect théorique sur le phosphore	16
II.1. Chimie du phosphore.....	16
II.1.1. Énergies de liaison	17
II.1.2. Etat d'oxydation de phosphore	17
II.1.3. RMN du phosphore	17
II.2. Les composés organophosphorés	18
II.2.1. Les acides phosphoniques et aminophosphoniques.....	18
II.2.1.1. Acides phosphoniques	18
II.2.1.2. Acides aminophosphoniques	19
Conclusion	21

Chapitre III : Généralités sur l'extraction liquide-liquide

III. EXTRACTION LIQUIDE -LIQUIDE	
Généralités	22
III.1. Principe de l'extraction liquide-liquide	22
III.2. Définitions et nomenclature	25
III.3. Loi de distribution	26
III.3.1. Coefficient de distribution.	26
III.3.2. Facteur de séparation	28

III.3.3. Rendement d'extraction« R ».....	28
III.4. Paramètres influençant l'extraction	29
III.5. Différents types d'extraction liquide-liquide	29
III.6. Classification des extractant	29
III.6.1. Extraction par solvation	30
III.6.2 .Extraction par échange d'ions.....	30
III.6.3. Extractions par échange de cations	30
III.6.4. Extractions par échange d'anion	31
III.6.5. Extraction par chélation.....	31
III.7. Applications du procédé d'extraction liquide-liquide.....	32
Conclusion.....	32

Chapitre IV : Spectroscopie d'absorption UV/Visible

Introduction.....	33
IV.1. Excitation électronique et groupements fonctionnels.....	34
IV.2.Le domaine spectral Uv-vis et l'origine des absorptions.....	34
IV.3.Le spectre Uv-vis.....	34
IV.4. Lois fondamentales en spectroscopie UV/Visible	35
IV.4.1. Transmittance d'une solution.....	35
IV.4.2. Absorbance d'une solution.....	36
IV.4.3. Loi de Beer-Lambert	36
IV.5. Validité de loi de Beer-Lambert	37

PARTIE B : RESULTAS ET DISCUSSIONS

Introduction.....	38
I. Réactifs et préparations.....	38
I.1. Réactifs utilisés.....	38
I.2. Préparation des solutions mères	38
I.3. Propriétés de L 'acide diaminododecyltétraméthylènetétraphosphonique.....	38
a-Propriétés physiques.....	39
b-Caractérisation.....	39
 Spectroscopie infrarouge.....	39
 Spectroscopie RMN de proton.....	39
 La spectroscopie RMN du phosphore.....	39
II. La séparation du néodyme (III) par ADADTMTP.....	39
Introduction.....	39
II.1. Méthode d'expérimentation.....	40
a-Courbe d'étalonnage.....	40
II.2. Extraction de Nd (III) par ADADTMTP.....	41
II.2.1. Effets des rapports volumiques.....	41
II.2.2. Étude cinétique.....	41
II.2.3.Effet de la concentration	42
II.2.4. Rapport molaire.....	42
II.2.5. Effet des ajouts.....	45
a) Effet de la variation de la force ionique.....	45
 Effet de l'ajout KNO ₃	45

✚ Effet de l'ajout CH_3COONa	46
✚ Effet du pH	46
II.2.6.Effet de la température	47
II.2.7.Deuxième cycle	48

INTRODUCTION GENERAL

Introduction générale

INTRODUCTION GENERALE

La pollution et les déchets industriels comprennent toute la gamme de substances indésirables et de pertes que génèrent les activités industrielles : émissions dans l'air ou rejet dans les eaux de surface, et substances envoyées aux usines de traitement des eaux usées, déposées dans des sites d'enfouissement, rejetées ou épandues sur les sols, incinérées, injectées sous terre, recyclées ou brûlées aux fins de récupération de l'énergie.

On peut classer cette pollution et ces déchets en six catégories : substances chimiques toxiques, polluants atmosphériques courants, gaz à effet de serre, déchets dangereux, déchets non dangereux et déchets radioactifs. Ces déchets industriels pouvant constituer un risque pour l'homme et l'environnement.

La nécessité d'adopter une technique de protection de l'environnement est devenue l'une des préoccupations majeures et un enjeu capital.

Des nombreuses industries de transformation physico-chimique de la matière, et plus spécialement, les industries, minières et pétrolières sont génératrices de quantités importantes d'effluents aqueux contenant diverses espèces chimiques qui renferment des cations néodyme (III) (lasers, catalyseurs pour l'automobile, raffinage du pétrole, moteurs hybrides..etc.) qu'il est nécessaire de traiter avant rejet afin de limiter leurs effets polluants.

Comme remède on a considéré l'extraction liquide-liquide comme méthode préventive qui consiste à traiter les déchets industriels aqueux avant leur rejet dans l'environnement

L'extraction liquide-liquide est, après la distillation, le procédé de séparation le plus utilisé dans l'industrie chimique, parachimique (pharmacie, biotechnologie) et alimentaire.

Le procédé d'extraction liquide-liquide en vue de la protection de l'environnement, constitue une voie très efficace pour valoriser ou rendre inerte des déchets industriels.

C'est pourquoi nous nous sommes intéressés à ce procédé comme une technique alternative qui s'avère intéressante par rapport aux autres procédés en termes de productivité et de pureté.

Les extractants organophosphorés de leurs multiples applications occupent une place prépondérante dans les procédés de traitement des minerais et de recyclage du combustible nucléaire.

L'extraction liquide-liquide des cations Nd^{3+} par des acides diaminoalkyldiphosphoniques est un sujet quasiment vierge.

Introduction générale

L'objectif principal de ce travail consiste à étudier l'extraction des ions néodyme par l'acide diaminododecyltétraméthylène-tétraphosphonique dans les différents milieux : milieu neutre (sans ajout), basique faible (KNO_3), milieu acide (acide nitrique) , milieu basique (acétate de sodium), effet de la température et deuxième cycle.

Enfin, la conclusion générale permet de faire le bilan sur l'ensemble des résultats obtenus dans ce travail.

Partie A :

Généralités et rappels bibliographiques

I .Aspect théorique sur le néodyme**I.1.Introduction**

L'intérêt pour les terres rares croît de manière importante au niveau mondial. Elles sont un élément essentiel pour un large éventail de produits et sont utilisées par un grand nombre d'industries, comme la haute technologie, l'énergie propre, ainsi que l'aérospatiale et la défense. Les terres rares regroupent un ensemble de 17 métaux : les 15 lanthanides, en plus du scandium et de l'yttrium. Le scandium et l'yttrium sont inclus avec les lanthanides dans les terres rares, car leurs propriétés sont similaires et ils se retrouvent souvent dans les mêmes minerais . Les lanthanides sont divisés selon leur poids en lanthanides « légers » et « lourds ». Les terres rares lourdes ont des numéros atomiques plus élevés et sont donc légèrement plus denses que les terres rares légères [1].

Les lanthanides, souvent représentés par le symbole générique Ln, sont les métaux possédant une structure électronique du type Xe, $4f^{0 \text{ à } 14}$, $5d^1$, $6s^2$ c'est-à-dire correspondant au remplissage progressif de la couche électronique interne 4f . On a donc 15 éléments de transition allant du lanthane au lutétium. On considère souvent simultanément le scandium et l'yttrium appartenant comme le lanthane au groupe 3 de la classification périodique. L'ensemble de ces 17 éléments constitue les terres rares. D'autre part le thorium qui fait partie du groupe des actinides est aussi présent dans certains minerais de terres rares notamment dans la monazite. Ce sont les oxydes ou les sels de lanthanides qui sont les produits les plus importants commercialement (plusieurs dizaines de KT / an) ce qui justifie la place de cet exposé alors que les lanthanides sont des métaux [2].

Tableau 1 : présentation des terres rares [1].

	Eléments	PRINCIPALES UTILISATIONS
Lanthanides légers	Lanthane (La)	Catalyseurs pour automobiles et avions, moteurs hybrides, alliages métalliques, verres optiques, luminophores
	Cérium (Ce)	Catalyseur automobile, raffinage du pétrole, alliages métalliques, polissage du verre
	Praséodyme (Pr)	Aimants, alliages métalliques pour les moteurs d'avion.
	Néodyme (Ndr)	Aimants, lasers, catalyseurs pour l'automobile, raffinage du pétrole, disques durs pour les ordinateurs portables, écouteurs, moteurs hybrides
	Prométhéum(Pm)	Batteries nucléaires, sources de rayons X portables, lasers
	Samarium (Sm)	Aimants
	Europium (Eu)	Luminophores, Couleurs rouges et bleues pour la télévision et les écrans d'ordinateur
Lanthanides lourds	Gadolinium (Gd)	Imagerie par résonance magnétique (IRM), alliages métalliques
	Terbium (Tb)	Luminophores, aimants permanents, alliages métalliques
	Dysprosium(Dy)	Aimants permanents, moteurs hybrides, lasers
	Holmium (Ho)	Coloration du verre, lasers
	Erbium (Er)	Luminophores, fibres optiques, lasers
	Thulium (Tm)	Appareils médicaux émettant des rayons X
	Ytterbium (Yb)	Lasers, alliages à base d'acier
	Lutécium (Lu)	Catalyseurs pour l'industrie pétrolière
Non-lanthanides	Scandium (SC)	Alliages métalliques, éclairage, lasers
	Yttrium (Y)	Efficacité du carburant, lasers, appareils de communications à micro-ondes, grenats synthétiques, alliages métalliques

I .2.Généralités sur le Néodyme**I.2.1.Historique :**

Le néodyme découvert en 1885 par le chimiste autrichien Carl Auer von Welsbach [3]. Il mène des études sur un matériau appelé didymium qui avait été découvert par Carl Mosander en 1841, et finalement utilisé une technique de distillation fractionnée pour extraire le néodyme de ce composé. Mosander estime que sa découverte est un nouvel élément, et qu'il baptise après la didymos grecque, pour « jumeau, » une référence à sa ressemblance de lanthane. Welsbach nommé sa découverte du « nouveau jumeau »[3].

I.2.2.Propriétés physiques et chimiques [4] :

Le métal pur a été préparé en 1925. Il a une apparence argentée brillante, mais il se ternit rapidement à l'air et devient jaunâtre. Il cristallise dans le système hexagonal compact à la température ordinaire, avec une densité de 7,003, et au-delà de 860°C, il passe dans le système cubique centré avec une densité de 6,80. Il fond à 1021°C et bout à 3068°C.

Le néodyme est très réactif et son potentiel normal d'oxydation de -2,44 volts pour l'ion Nd^{3+} est égal à celui du cérium et du praséodyme. L'oxyde Nd_2O_3 est de couleur pourpre et s'hydrate en hydroxyde rose violet, ce qui a permis de le distinguer du praséodyme. Le chlorure donne de beaux cristaux de couleur pourpre. Le sulfate assez soluble, donne des aiguilles roses.

I.2.3.Propriétés nucléaires:

Il y a 7 isotopes stables, ce qui est dû à l'énergie de liaison particulièrement importante apportée au noyau par l'organisation en couche de 82 neutrons, s'ajoutant aux 60 protons. L'abondance est de 27,13% pour le 142, de 12,18 pour le 143, de 23,80% pour le 144, de 8,30% pour le 145, de 17,19% pour le 146, de 5,76 pour le 148, et de 5,64 pour le 150. Les isotopes radioactifs s'échelonnent de $A=127$ à 157. Le 147 a une période de 10,98 jours. En réalité l'isotope 144, rencontré dans la nature, n'est pas totalement stable, mais sa période est de $2,3 \cdot 10^{15}$ ans [4].

I .2.4.Utilisations [4]:

La principale utilisation de cet élément est sous forme d'oxyde dans les tubes de télévision en couleur. Il accroît la brillance.

Les verres dopés au néodyme présentent des bandes étroites d'absorption qui servent de repères calibrés pour la recherche de caractéristiques spectrales en astronomie. On l'incorpore aussi dans certains émetteurs lasers. Un produit anticoagulant connu est le sulfoisonicotinate de néodyme.

Enfin on construit des aimants permanent exceptionnellement puissants constitués de bore, fer et néodyme: NdBF_e, capables de fournir un champ magnétique deux fois plus intense que les meilleures aimants au fer-cobalt [4].

Dans les disques durs pour les ordinateurs portables, écouteurs, moteurs hybride

Dans les moteurs électriques et les générateurs de certaines voitures hybrides, dans les Outils électriques sans fil et dans les appareils portatifs Sans fil [5].

I .2.5.Effets sur la santé [6]:

On trouve peu de néodyme dans la nature, car il est présent en petites quantités. Le néodyme est principalement dangereux sur le lieu de travail, où on peut en respirer les vapeurs. Ceci peut provoquer des embolies pulmonaires, surtout lors de longues expositions. Lorsqu'ils sont absorbés, les éléments de la famille des terres rares ont en général tendance à s'accumuler dans le foie.

I .2.6.Impact sur l'environnement :

Généralement, les terres rares sont rejetées dans l'environnement, notamment par les industries pétrolières (catalyseur pour craquage, additifs). On rejette aussi des terres rares dans l'environnement lorsque l'on jette certains équipements ménagers (télévision par exemple).

Le néodyme s'accumule graduellement dans le sol et dans ses eaux, et finalement les concentrations en néodyme et en composés de la famille des terres rares vont augmenter dans le corps humain, chez les animaux et dans le sol. Chez les animaux vivant dans l'eau, le néodyme provoque des dommages au niveau des membranes cellulaires, ce qui a des influences négatives sur la reproduction et sur le fonctionnement du système nerveux [6]

II. Aspects théorique sur le ARSENAZO (III) :

Afin de déterminer la concentration Nd (III) avant et après extraction par spectroscopie UV/V, l'Arsenazo III a été choisi comme colorant.

Une grande variété des composés organiques bis-azo synthétisés ont servi de ligands pour la détection des ions métalliques. Ces composés ont trouvé un large champ d'application en chimie analytique généralement ils possèdent des groupements fonctionnels capables de fixer les cations métalliques donnant des couleurs caractéristiques et spécifiques des complexes avec plusieurs éléments.

Les composés bis-azo renfermant deux groupements azo $N=N$ sont très utilisés dans la détermination spectrophotométrique d'une grande variété d'éléments.

Plus commodes et universellement applicables sont ceux qui contiennent le groupement AsO_3H_2 [7].

II. 1. Introduction :

Les complexes azotés basés sur l'acide chromotrope sont largement répandus comme réactifs pour la détermination photométrique de divers éléments. Particulièrement utiles et universellement applicables sont les réactifs contenant le groupe arséneux- AsO_3H_2 . Parmi ces réactifs, en 1941, pour la première fois, a été synthétisé l'arsenazo. Plusieurs analogues de l'arsenazo ont été synthétisés; tels l'arsenazo II qui est une double molécule d'arsenazo et l'arsenazo III qui est un complexe bis-diazo basé sur l'acide chromotrope et l'acide 3-o-aminophénylarsonique et de formule chimique :

Acide 1,8-dihydroxynaphthalène-3,6-disulphonique acide-2,7-bis[(azo-2)-phénylarsonique] l'acide. Ce dernier est particulièrement approprié à la détermination de l'uranium, thorium, zirconium, et de quelques autres éléments par UV-Visible.

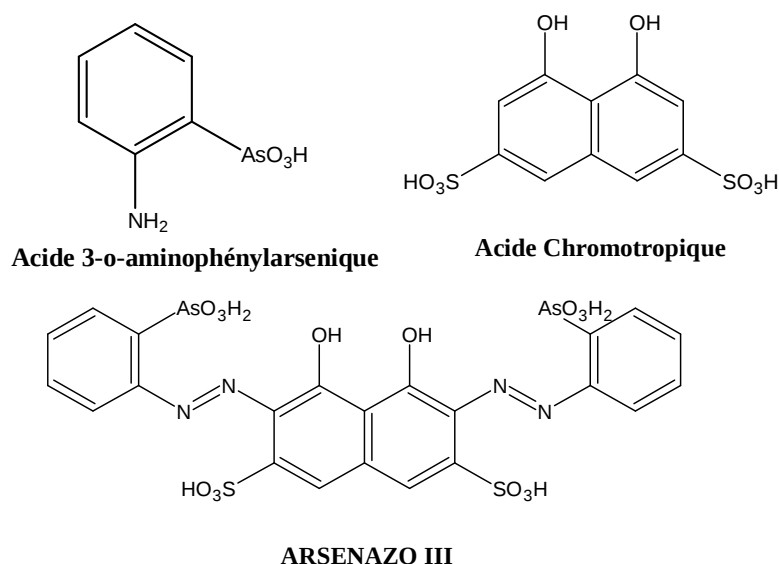


Figure 1: Molécule d'arsenazo III

L'avantage de l'utilisation de l'Arsenazo III réside dans la grande stabilité de ses complexes et sa possibilité de détecter plusieurs éléments. L'utilité analytique particulière d'arsenazo III est sa capacité de former des complexes particulièrement stables avec certains éléments [8].

II.2. Propriétés de l' Arsenazo III :

L'Arsenazo III est généralement obtenu sous la forme d'un sel cristallin disodique. Il a une coloration rouge foncée, soluble dans l'eau et les acides faibles; et insoluble dans les acides concentrés, les solutions saturées de chlorure de sodium, l'acétone et l'éther diéthylique. Le réactif est stable à sec, aussi bien que sous sa forme dissoute.

Ses propriétés ne s'altèrent pas même lorsqu'il est stocké durant de longues années. Les agents d'oxydation (H_2O_2 , Cl_2 , Br_2) et de réduction forts (Na , S , O , Ti (III)) attaquent le réactif ; c'est pourquoi les solutions dans lesquelles des éléments doivent être dosés doivent être exempt d'agents d'oxydation et de réduction.

La couleur des solutions aqueuses d'Arsenazo III dépend du pH de milieu, elle est rosâtre ou rouge cramoisie selon la concentration, dans l'intervalle de pH de 4 à 10N d'acide chlorhydrique, et qui sont dans les conditions habituelles pour la détermination de la plupart des éléments. De pH = 5 et plus, la couleur devient bleue ou violette. La couleur est verte en milieu acide sulfurique concentré.

L'utilité analytique particulière d'arsenazo III est sa capacité de former des complexes particulièrement stables avec certains éléments [8].

II.3. Réactions et sélectivité de l'Arsenazo III [9] :

Le réactif arsenazo III donne des réactions colorées avec un certain nombre d'éléments. Les anions n'influent que très peu sur les réactions, et il est possible de travailler à de faibles valeurs de pH. La réaction est très sensible, le composé peut ensuite être utilisé pour le dosage photométrique de Th, Zr, Hf, U et d'autres éléments. La méthode est la plus sélective pour Th, Zr et U (IV).

Les éléments a rayon ionique plus petit que 0,7-0,8 Å, ne donnent pas de réaction colorée avec l'arsenazo-III .

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

Le tableau (2) présente les couleurs obtenues lors de complexation de quelques éléments et leurs conditions de détermination.

Tableau 2 : couleur des complexes d'arsenazo III avec les éléments

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

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

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

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

I.4. Sensibilité [10] :

L'arsenazoIII, constitue une cible privilégiée pour la détermination spectrophotométrique des ions La^{3+} , non seulement, compte tenu de ses exceptionnelles facultés de complexation des cations, mais aussi à sa grande sensibilité, i.e. la détection des ions même en très petites quantités comme présenter dans le tableau (3).

Tableau 3 : Sensibilité de détermination des complexes d'ArsenazoIII

Elément	Condition de sensibilité maximale		Sensibilité $\mu\text{g/ml}$	
			Spectrophotomètre	Visuel
<i>Th</i>	HCl à 9N	$\lambda = 665\text{nm}$	0,01-0,02	0,5-1
<i>Zr</i>	HCl à 9N	$\lambda = 665\text{nm}$	0,01-0,02	0,5-1
<i>Hf</i>	HCl à 9N	$\lambda = 665\text{nm}$	0,02	1-2
<i>U(IV)</i>	HCl à 4N	$\lambda = 670\text{nm}$	0,02	1-2
<i>UO_2^{2+}</i>	pH =2,0	$\lambda = 665\text{nm}$	0,02	1-2
<i>Sc</i>	pH =1,7	$\lambda = 675\text{nm}$	0,02	3-4
<i>Y</i>	pH =3,0	$\lambda = 655\text{nm}$	0,02	1-2
<i>La</i>	pH =3,0	$\lambda = 655\text{nm}$	0,02	1-2
<i>Ce</i>	pH =3,0	$\lambda = 655\text{nm}$	0,02	1-2
<i>Gd</i>	pH =3,0	$\lambda = 655\text{nm}$	0,02	1-2
<i>Tb</i>	pH =3,0	$\lambda = 655\text{nm}$	0,02	1-2
<i>Yb</i>	pH =3,0	$\lambda = 655\text{nm}$	0,02	1-2
<i>Zn</i>	pH =3,0	$\lambda = 655\text{nm}$	0,02	1-2
<i>Ca</i>	pH =5,0	$\lambda = 655\text{nm}$	0,05-0,1	3-5
<i>Pb</i>	pH =5,0	$\lambda = 655\text{nm}$	0,05-0,1	3-5

II.5. Effet du pH :

L'arsenazo III réagit faiblement avec une large variété d'ions du métal dans solution aqueuse d'acide à gamme alcaline, mais réagit avec seulement un genre limité de métaux dans l'acide minéral fort .

C'est un réactif qui montre une haute sensibilité aux lanthanides (III) sur la gamme pH(3-4) .

Le tableau suivant donne les gammes optimales de pH pour la complexation des élément lanthanides pour une longueur d'onde $\lambda_{\max} = 655 \text{ nm}$

Tableau 4 : Gammes optimales de pH pour la complexation des éléments lanthanide

($\lambda_{\max} = 655 \text{ nm}$)

Element	pH _{opt}	$\epsilon \times 10^{-4}$
La ,Ce	3.1–3.8	5.5 ± 0.1
Nd	3.0–4.2	5.8 ± 0.2
Sm	2.7–3.7	6.2 ± 0.2
Gd	3.0–4.4	6.9 ± 0.2
Tb	3.2–4.8	5.7 ± 0.1
Dy	3.0–4.1	6.6 ± 0.1
Ho	3.0–4.5	6.8 ± 0.1
Er	3.2–4.4	6.6 ± 0.1
Yb	3.4–4.6	5.6 ± 0.2

Si on étudie La dépendance des absorptivités molaires des complexes à l'égard de l'acidité des solutions présentée dans la Figure 2.

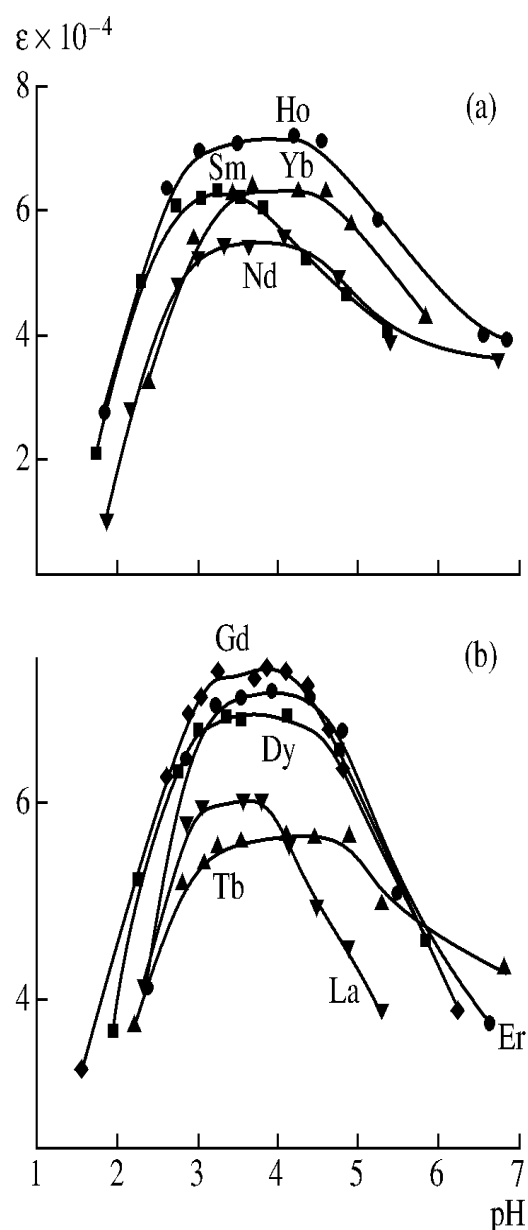


Figure 2 : Absorptivités molaires des complexes d'Arsenazo III (a) de Nd, de Sm, Ho, et Yb et (b) de La, Gd, Tb, Dy, et Er en fonctions de pH.

On voit que, malgré les propriétés semblables des éléments de terres rares, les gammes optimales de pH pour leur complexation sont quelque peu différentes.

Arsenazo III libre présente un spectre consisté dans une large bande faisant une crête autour 540 nm. Donc, ce pH ne peut pas être considéré optimal pour la formation des complexes d'Arsenazo III de tous les lanthanides comme c'est indiqué [11].

II.6. Groupements fonctionnels responsables de la complexation des éléments [12] :

Le groupe utilitaire analytique responsable pour la formation de complexes entre arsenazo III et éléments est le suivant:

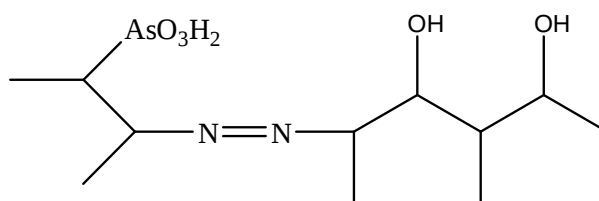


Figure 3 : Groupements fonctionnels responsables de la complexation

Certains éléments comme UO_2^{2+} , Th, Zr, Hf, U^{IV} forment une liaison covalente directe avec le groupement AsO_3H_2 et le groupement OH du naphthalène.

D'après la détermination des compositions du Me^{II} , Me^{III} , et Me^{IV} et les données de la littérature sur la structure de complexes des éléments avec réactifs du groupe de l'arsenazo, deux structures possibles des complexes d'arsenazo III avec les éléments peut être assumé. sont présentés ci-dessous :

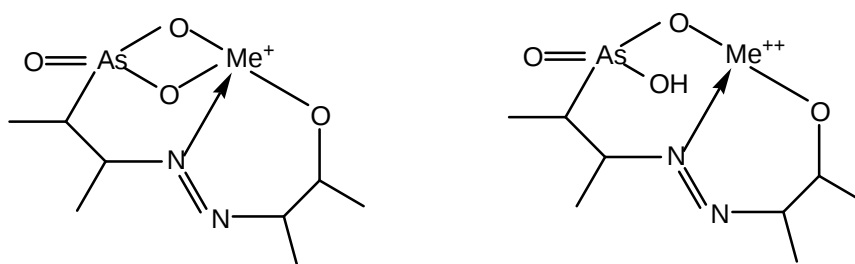


Figure 4 : Structure des complexes d'arsenazo III avec les éléments

II.7. Spectre d'absorption des complexes [13].

Dans les solutions acides, le maximum d'absorption de l'arsenazo III dans la région visible est situé à 540 nm. Les spectres d'absorption des complexes de l'arsenazo III avec les éléments ont deux maximums dans la région de visible $\lambda_2=655$ à 675 nm et $\lambda_1=605$ à 610nm (figure 5).

La présence de ces deux maximums est peut être reliés à la présence de deux systèmes chromophores dans une molécule simple du réactif. [13]

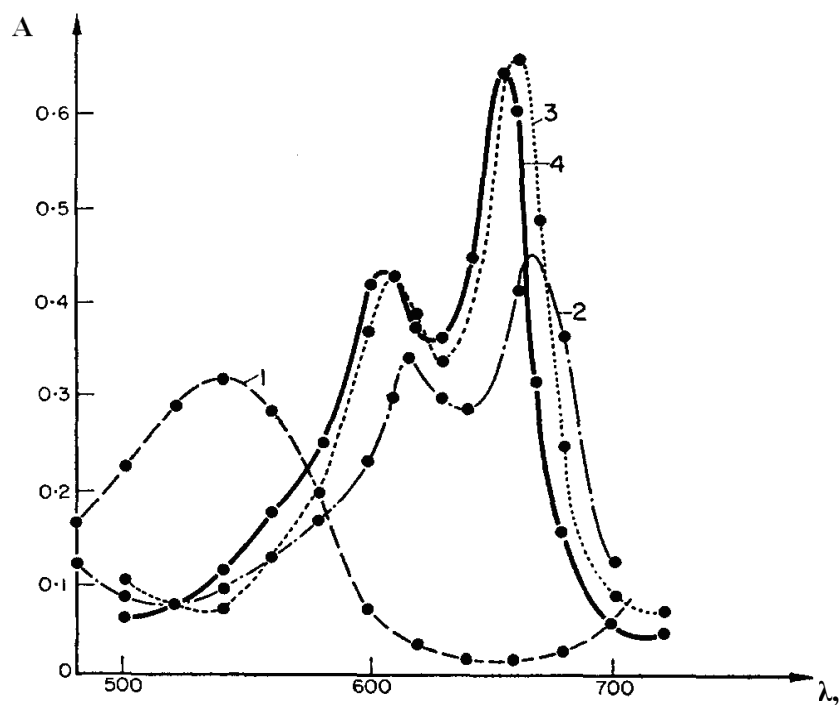


Figure 5 : Spectre d'absorption de l'arsenazo III et ses complexes

- (1) Arsenazo-III, 0.5×10^{-5} M
- (2) complexe du Zirconium-Arsenazo III dans 9M de HCl
- (3) complexe du Uranyl-arsenazo III, pH=1.5
- (4) complexe du Lanthane-arsenazo III, pH=3

CHAPITRE II

Des acides phosphoniques vont être utilisés comme extractants pour récupérer le Nd (III)

II. Aspect théorique sur le phosphore

II.1. Chimie du phosphore :

Pilier de la chimie en général depuis des décennies, la chimie du phosphore continue de connaître un essor remarquable, la situant au cœur de nombreuses avancées. Le phosphore est l'un des principaux éléments de l'écorce terrestre (environ 0.1 %). C'est un élément du groupe V_A et de la 3^{ème} période du tableau périodique son numéro atomique est 15, de structure électronique [Ne]3s²3p³ et de masse atomique 28.0855 [7].

Le phosphore existe sous plusieurs formes allotropiques [14] :

Le phosphore blanc : la forme la plus répandue et la commercialisée spontanément inflammable à l'air, très toxique, conserve sous liquide spécifier par la fabricant

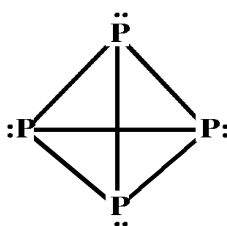


Figure 6: structure de la molécule tétra-atomique du phosphore [15].

Le phosphore rouge : obtenu par la transformation du phosphore blanc sous l'action de la chaleur (T= 280°C) facilement inflammable

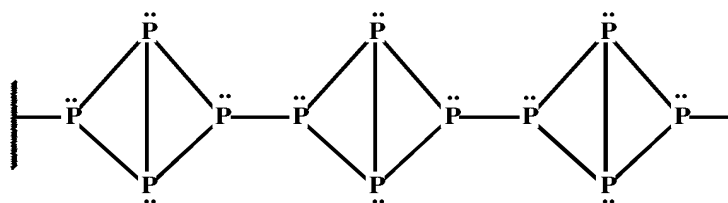


Figure 7: structure de la molécule du phosphore rouge

Le phosphore noir : obtenu par la transformation du phosphore blanc sous l'action de chaleur (T=200°C) et de forte pression ($p > 1200 \times 10^6$ Pa) [14].

II.1.1. Énergies de liaison :

Le phosphore possède un fort caractère oxophile (c'est -à- dire une forte affinité avec l'oxygène) ; ce qui, dans la pratique, se traduit par la création d'une liaison forte avec l'oxygène, et bien souvent conduit à la formation d'un oxyde de phosphine qui précipite dans le milieu. La formation de cet oxyde de phosphine est la force motrice des diverses réactions.

II.1.2. Etat d'oxydation de phosphore :

Le phosphore peut présenter six différents états d'oxydation qui sont illustrés dans le tableau ci-après.

Tableau 5 : Les différents états d'oxydation de phosphore

-III	-I	0	+I	+III	+V
PH_3 R_3P <i>phosphine</i> R_4P^+	$\text{R}-\text{P}(\text{R})=\text{O}$ <i>oxyde de phosphine</i>	P <i>Phosphore</i>	$\text{R}-\text{P}(\text{OH})=\text{O}$ <i>acide phosphinique</i>	$\text{R}-\text{P}(\text{OH})_2$ <i>acide phosphonique</i> $\text{RO}-\text{P}(\text{OR})_2$ <i>trialkylphosphite</i>	$\text{RO}-\text{P}(\text{O})(\text{OR})_2$ <i>phosphate</i>

II.1.3. RMN du phosphore :

Le phosphore possède un spin $\frac{1}{2}$. Il est donc possible de faire une étude de ce noyau par RMN pour obtenir des spectres RMN du phosphore ^{31}P , noté RMN ^{31}P . Néanmoins, un gros problème se pose dans le cas de la RMN ^1H et ^{13}C des molécules organophosphorées. En effet, dans le cas où la molécule comporte un atome de phosphore, celui-ci induit des couplages avec les autres noyaux de spin $\frac{1}{2}$ donc le proton et le carbone 13. Les signaux RMN sont donc dédoublés. Ainsi, on observera des constantes de couplage de type 3J et 4J en proton mais aussi en carbone [16].

II.2. Les composés organophosphorés :

Les composés organophosphorés sont très utiles en synthèse organique. La réaction la plus connue est certainement l'oléfination de Wittig avec toutes les variantes qu'elle comprend [16].

Ces substances ont été mises au point en tant que gaz neurotropes au cours de la seconde guerre mondiale, mais n'ont heureusement jamais été vraiment employées. En temps de paix, ces organophosphorés ont servi d'insecticides et de médicaments [17].

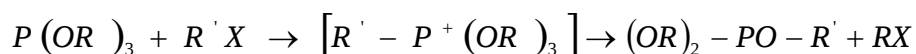
Ces composés, sont actuellement utilisés dans de nombreux domaines comme: huiles additives, insecticides, agents plastifiants, agents de flottation, additifs dans les carburants, stabilisateurs, antioxydants, agents ignifuges, surfactants, antiviraux, agents complexant ou extractant [18], etc.....

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 [19].

II.2.1. Les acides phosphoniques et aminophosphoniques

II. 2.1.1. Acides phosphoniques :

Les acides phosphoniques occupent une place importante parmi les dérivés organiques de phosphore [20]. La réaction bien connue de Michaelis-Arbuzov est historiquement l'approche fondamentale pour produire les acides phosphoniques en utilisant un réactif phosphoreux trivalent neutre qui remplace un certain groupe sur le carbone [21].



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 [22].

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 [23].

II.2.1.2. Acides aminophosphoniques :

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

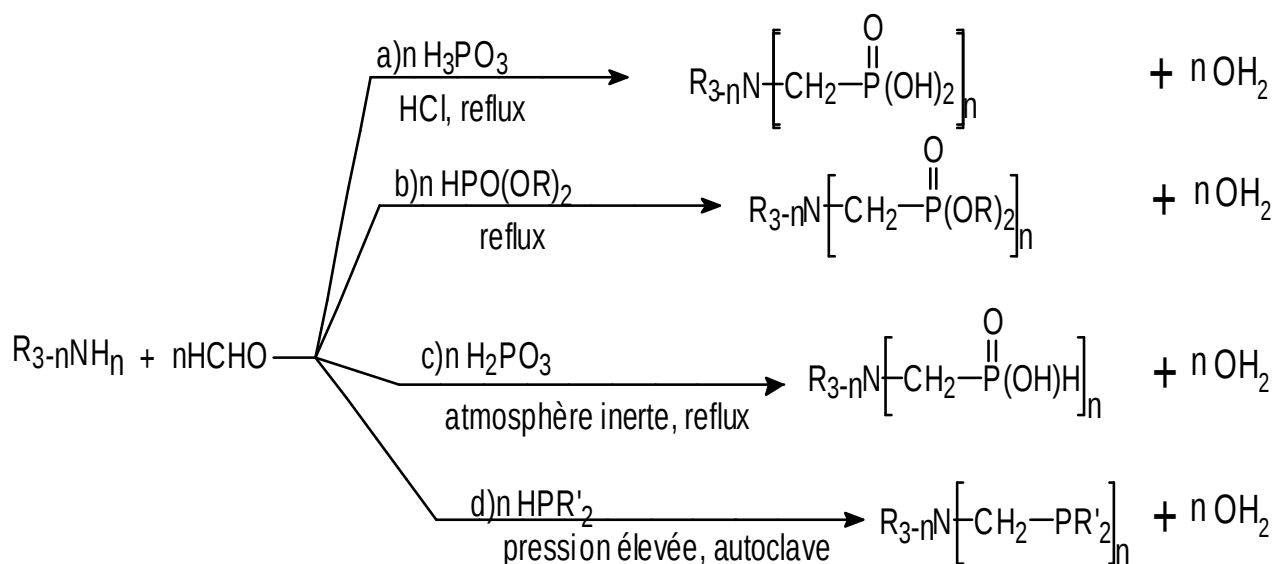


Figure 8 : Réaction de Mannich

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 [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 [12].

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.

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

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 .

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. Par conséquent, beaucoup d'études sur la chélation des cations métalliques ont été menées pour déterminer des propriétés des acides aminophosphoniques et leurs dérivés. De plus des composés tel que : IDPH, MIDPH et NTPH (Figure 9) sont doués de propriétés complexantes des cations métalliques [12].

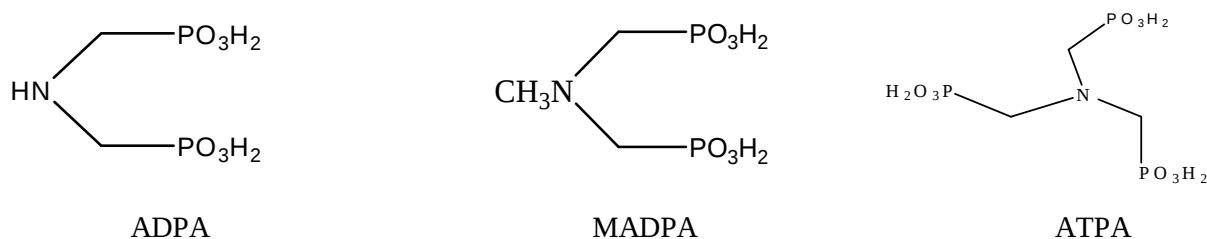


Figure 9 : Exemples d'acides phosphoniques

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. Ainsi, les acides et les esters phosphoniques ont été utilisés comme agents complexants dans le champ d'extraction liquide-liquide [12].

Les acides polyphosphoniques sont devenus considérablement intéressants à cause de leur capacité chélatante pour des ions métalliques polyvalents, particulièrement pour les chélation 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 [25] et de Freedman et Doak [26]. 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 [27, 21], 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.

Conclusion

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.

CHAPITRE III

On fera dans ce présent chapitre un tour d'horizon du procédé d'extraction liquide-liquide. Après avoir rappelé les propriétés fondamentales du néodyme, dans le chapitre précédant ; on abordera dans ce chapitre le procédé d'extraction liquide-liquide pour la récupération de ces derniers dans différentes matrices

III. EXTRACTION LIQUIDE -LIQUIDE

Généralité

Parmi les procédés physico-chimiques de séparation des divers constituants d'un mélange, l'un d'entre eux, l'extraction Liquide-Liquide, s'est considérablement développé dans l'industrie depuis quelques années. Basée sur la différence de solubilité des substances entre plusieurs liquides (non totalement miscibles), cette méthode est, en général, plus économique que les procédés purement chimiques, qui nécessitent souvent des produits coûteux.

Ce sont les industries nucléaire et pharmaceutique qui permirent ses premiers développements industriels au cours des années 1940-1950. Au cours des années 1955-1965, le développement industriel a concerné les industries pétrolière et pétrochimique. C'est à partir de 1960 que l'extraction Liquide-Liquide a connu un réel essor dans le domaine de l'hydrométallurgie en permettant la récupération de métaux contenus dans des solutions aqueuses variées (cuivre, uranium, gallium, terres rares, etc.) [28]. Parmi les différentes méthodes de récupération, nous nous sommes intéressées à l'extraction liquide-liquide.

Les recherches bibliographiques récentes montrent que l'extraction liquide-liquide est de plus en plus employée dans le domaine industriel pour la récupération des acides organiques à partir d'effluents aqueux résiduels pour éviter la contamination des eaux et de l'environnement. Cette méthode remplace des techniques de précipitation et de filtration, complétées par la technique d'échange d'anions, ou bien par adsorption sur charbon actif [29].

III.1 Principe de l'extraction liquide-liquide

L'extraction liquide-liquide est un procédé qui permet la séparation de deux ou plusieurs constituants d'un mélange en mettant à profit leur distribution inégale entre deux liquides non totalement miscibles. Ce procédé de séparation consiste à ajouter à un mélange homogène liquide, dont on veut extraire un ou plusieurs constituants (solutés), un autre liquide non totalement miscible (solvant) dans lequel ces constituants sont solubles [28].

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

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 10) [30].

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.

La distribution (ou le partage) d'un soluté entre les deux phases à l'équilibre est donnée par le coefficient de partage

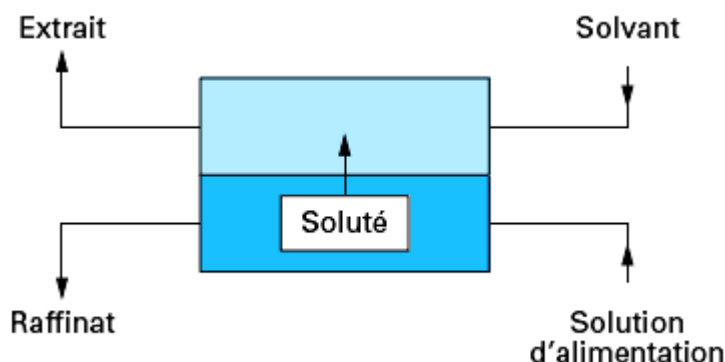


Figure 10 : Schéma de Principe de l'Extraction Liquide-Liquide

La sélectivité de la séparation et son efficacité dépendent du choix des deux phases et de certains des facteurs examinés ci-dessous [31].

***Phase aqueuse**

Si la phase aqueuse est le solvant d'extraction, c'est-à-dire qu'elle ne contient pas initialement l'analyte, il est généralement possible qu'elle soit assez pure pour éviter toute contamination ; si l'on ajoute des additifs, tels que des acides, des bases, des tampons ou des agents complexants, ceux-ci doivent être aussi très purs.

***Phase organique**

Le choix du second solvant doit répondre à un critère simple : il doit être non miscible dans l'eau pour que se forment deux phases distinctes. Au sens strict, deux liquides en contact ne peuvent pas être totalement non miscibles, car de faibles quantités de l'un se dissolvent toujours dans l'autre ; mais, en pratique, on ne tolère que des solubilités réciproques inférieures à 10 %. Cela exclut d'emblée certains des solvants les plus usuels tels que l'acétone et les alcools les plus bas, mais de nombreux autres solvants peuvent être utilisés.

La densité du solvant doit être suffisamment différente de celle de la phase aqueuse pour que la localisation de celle-ci claire, soit en bas de l'ampoule à décanter, si le solvant est plus léger que la phase aqueuse, soit en haut, s'il est plus lourd.

Les problèmes de formation d'émulsions sont souvent amplifiés quand les densités sont voisines, surtout si les liquides contiennent un tensio-actif ou un corps gras. Il ne faut pas oublier de tenir compte de sa toxicité et de ses conséquences sur l'environnement lors de sa destruction en fin d'expérience. Entre CHCl_3 et CCl_4 , il faut choisir CHCl_3 , le moins toxique.

Tableau 6: Solvants utilisés dans les extractions liquide-liquide [31]

Phase aqueuse	Phase organique
- Eau pure - Solution acide (pH = 0-6) - Solution basique (pH = 8-14) - Forte force ionique (effet de relargage) - Agents complexants - Agents d'association en paires d'ions - Agents complexants chiraux	- Solvants chlorés - Dichlorométhane - Chloroforme - Hydrocarbures aliphatiques : en C_5 (pentane) et au-dessus - Aromatique : toluène et xylènes - Alcools : les alcools en C_6 et au-dessus sont non miscibles à l'eau - Esters - Cétones : en C_6 et au-dessus - Ethers : diéthyliques et homologues supérieurs

III.2. Définitions et nomenclature [7] :

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

a) Coordinat [Ligand]

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

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

b) Solvant

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

c) Diluant

Liquide ou mélange de liquides dans lequel l'extractant est dissous, Il s'agit d'un composé qui ne possède aucune affinité pour le soluté à extraire et qui a le grand avantage de former une phase organique non miscible avec la phase aqueuse.

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

d) Extractant

La phase organique est constituée d'un mélange de divers produits : extractant et diluant. L'agent extractant est une substance active et principale responsable du transfert d'un ou plusieurs solutés d'une phase à l'autre.

C'est en général un produit très visqueux ou même solide que l'on dissout alors dans un diluant pour assurer un bon contact entre les deux phases.

e) Raffinat

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

f) Extrait

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

g) Désextraction

Opération consistant à faire ressortir le ou les solutés de l'extrait. Le plus souvent, il s'agit d'un transfert vers une troisième phase de même nature que la phase d'alimentation, sans pour autant lui être identique.

Dans ce dernier cas, les termes réextraction et extraction en retour sont aussi parfois utilisés.

III.3 . Loi de distribution**III.3.1. Coefficient de distribution [9] :**

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

Par définition :

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

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

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

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

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

D'où

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

Cela permet d'écrire :

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

K_s est une constante thermodynamique qui définit l'équilibre.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

III.3.2 . Facteur de séparation [9] :

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

$$\alpha_{S_1/S_2} = \frac{P_{S_1}}{P_{S_2}} \quad (11)$$

P_{S2}

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

III.3.3. Rendement d'extraction « R » :

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

Ce paramètre est défini comme suit :

$$R = \frac{m_i - m_f}{m_i} \times 100 \quad (12)$$

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

$$R = \frac{\text{abs}_f - \text{abs}_i}{\text{abs}_f} \times 100 \quad (13)$$

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

III.4. Paramètres influençant l'extraction [9] :

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

- ✓ Température du milieu,
- ✓ Concentration des différents composants mis en jeu dans la réaction.

Plus spécifiquement, de nombreux autres paramètres influent sur l'extraction :

- ✓ Nature du diluant (polaire ou non, dissociant ou non . . .),
- ✓ Nature des ions non participant en phase aqueuse,
- ✓ Temps de contact entre les phases.

III.5. Différents types d'extraction liquide-liquide[32] :

Il existe plusieurs manières de réaliser un système d'extraction liquide-liquide :

1- Simple équilibre

On réalise l'équilibre entre deux phases miscible par agitation, puis séparation des deux

liquides mécaniquement. Cet équilibre peut être une simple extraction, une dés extraction ou un lavage.

2- Extraction multiple

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

a- Extraction discontinue: on fait subir à la phase aqueuse des extractions successives, on

utilise à chaque fois une phase organique neuve.

b- Extraction continue: elle peut être réalisée par le passage continu du solvant organique

à travers la solution aqueuse immobile.

c- Extraction chromatographique: la phase liquide mobile est une phase aqueuse. Elle est

plus polaire que la phase stationnaire qui est une phase organique adsorbée par un support hydrophobe et poreux.

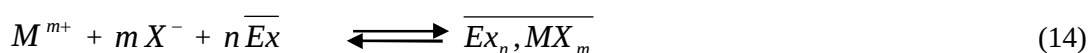
III.6. Classification des extractants:

Les interactions rencontrées lors de l'extraction liquide-liquide sont diverses. Cette diversité est le fruit de types de réactions gouvernant le transfert du soluté. Lo, Baird et Hanson classifient les phénomènes d'extraction en quatre catégories principales [9]:

III.6.1. Extraction par solvation :

Un composé organique est dit solvant s'il possède un atome d'oxygène, de soufre, d'azote ou de phosphore, susceptible d'engager un doublet électronique dans la liaison de coordination avec certains atomes [33].

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



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

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

III.6.2 . Extraction par échange d'ions [9] :

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

III.6. 3. Extractions par échange de cations :

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

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



Avec :

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

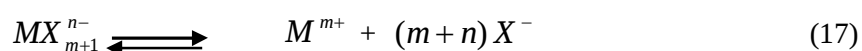
Si l'échange cationique s'effectue avec un ion H^+ (c'est-à-dire si l'extractant est utilisé sous sa forme acide) la distribution du métal entre la phase aqueuse et le diluant dépend généralement du pH.

Les réactions conduisant à l'extraction d'un métal par échange de cations sont très variées

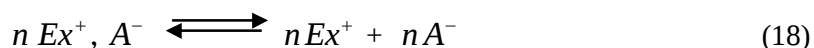
III.6.4. Extractions par échange d'anions :

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

Ce type d'extraction nécessite d'une part que le métal soit susceptible de former des espèces anioniques avec l'anion minéral X^- (réactions du type 17)



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



La dés extraction des éléments métalliques peut être obtenue en déstabilisant les complexes anioniques extraits et/ou, pour ce qui est des amines, en revenant à la forme moléculaire de ces dernières. Par exemple, le cobalt (II) peut être tout simplement dés extrait dans l'eau. Industriellement, les extractions par échange d'anions sont utilisées pour réaliser la séparation cobalt-nickel en milieu chlorure (le cobalt est extrait sélectivement sous la forme de complexe chlorure anionique) ou encore l'extraction de l'uranium en milieu sulfate acide [34].

Les principaux extractants les plus utilisés restent les sels d'ammonium quaternaires et les amines tertiaires à longues chaînes carbonées.

III.6.5. Extraction par chélation :

Dans ce cas la molécule extractante joue le rôle d'un échangeur de cations d'une part et celui d'un extractant solvatant d'autre part.

Il s'agit d'un composé comportant un groupement fonctionnel : l'un acide et l'autre sous forme d'un atome donneur de doublets électroniques.

Un tel extractant a l'avantage de pouvoir saturer les électrovalences et les sites de coordination du métal [35].

Si le nombre de coordination du métal à extraire est le double de sa charge, ce dernier forme avec l'extractant un complexe très stable anhydre et organosoluble donc très extractible. Comme le cas d'extraction par échange cationique, l'extraction par chélation sera favorisée en milieu très acide.

III.7. Applications du procédé d'extraction liquide-liquide :

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 (7) donne une vue schématique des différentes applications dans divers secteurs.

Tableau 7 : Application de l'extraction liquide –liquide [9]

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

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.

chapitre IV

Spectroscopie d'absorption UV/Visible

Introduction :

L'absorption d'énergie lumineuse par les composés chimiques est spécifique à chaque composé et est gouvernée par certaines lois physiques.

L'énergie que possède une onde électromagnétique est reliée à sa fréquence de propagation par l'équation suivante :

$$E = h \times \nu \quad (18)$$

E : représente l'énergie

h : constante de Planck ($6,625 \times 10^{-27}$ erg. s)

ν : fréquence de l'onde électromagnétique

D'autre part, la fréquence d'une onde électromagnétique est reliée à sa longueur d'onde par la relation suivante :

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad (19)$$

c : vitesse de la lumière (3×10^8 cm/s).

λ : longueur d'onde.

L'équation de Planck montre donc que l'énergie lumineuse est proportionnelle à la fréquence de l'onde et inversement proportionnelle à sa longueur d'onde :

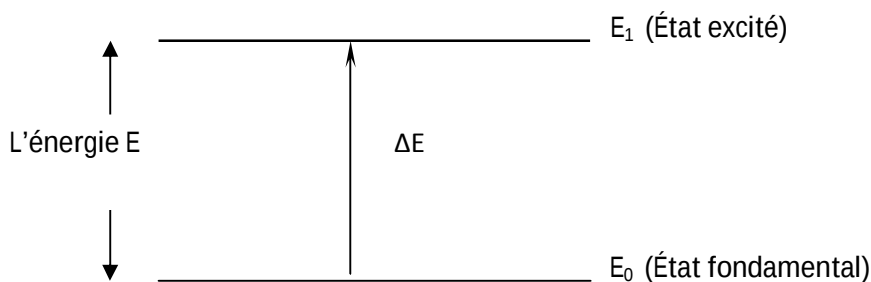
$$E = h \times \nu = h \times \frac{c}{\lambda} \quad (20)$$

En spectroscopie d'absorption ultraviolette et visible, les unités les plus utilisées pour les longueurs d'onde sont les nanomètres [7].

IV.1. Excitation électronique et groupements fonctionnels [7]:

Lorsqu'un composé est exposé à des radiations lumineuses dans la région ultraviolette ou visible, il peut absorber une quantité spécifique d'énergie lumineuse. On dit que la molécule subit une excitation électronique, parce que certains électrons de la molécule sont projetés de leur orbitale normale (état fondamental) à une orbitale de niveau supérieur (état excité).

Pour un composé donné, l'énergie nécessaire à une excitation électronique doit correspondre à la différence d'énergie entre l'énergie de l'état fondamental et celle de l'état excité :



$$\Delta E = E_1 - E_0 = h\nu \quad (21)$$

L'équation de Planck montre qu'un composé spécifique ne peut être excité qu'à une fréquence ou à une longueur d'onde bien précise.

Les électrons les plus facilement excitable dans un composé sont les électrons π des doubles liaisons et les électrons n , c'est-à-dire les doublets d'électrons libres sur la couche périphérique des hétéroatomes (N, O, S).

IV.2. Le domaine spectral Uv-vis et l'origine des absorptions [36]:

Ce domaine spectral est divisé en trois plages de longueurs d'onde appelées proche UV (185-400 nm), visible (400-700 nm) et très proche infrarouge (700-1 100 nm). La plupart des spectromètres vont de 185 à 900 nm.

IV.3. Le spectre Uv-vis :

Les spectromètres UV/Visible permettent d'obtenir le spectre des composés examinés sous la forme d'un tracé de la transmittance, ou de l'absorbance, en fonction des longueurs d'onde repérées en abscisses, ici en nanomètres.

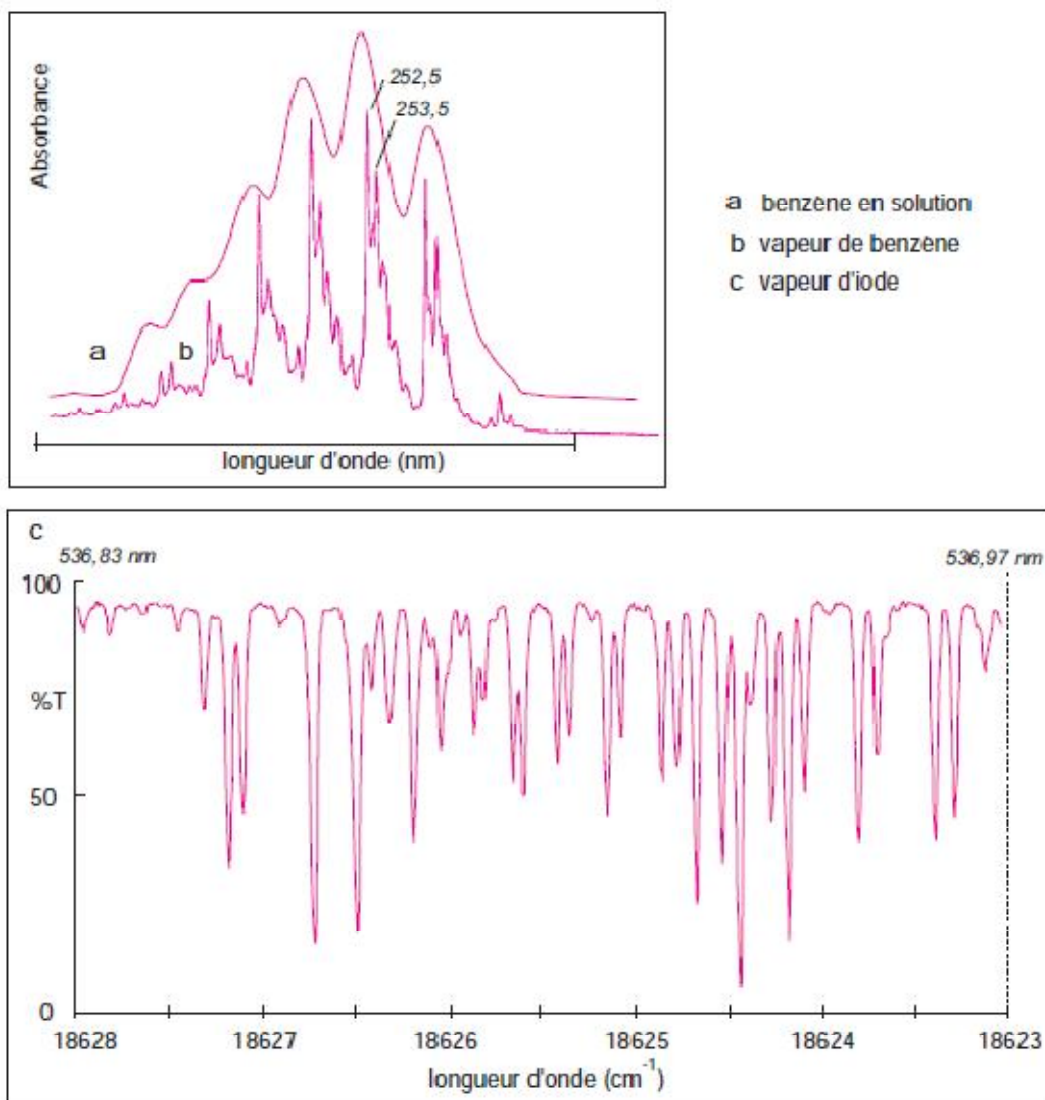


Figure 11. Trois aspects différents des spectres rencontrés dans l'UV/Visible. Spectres du benzène

a) en solution (spectre de bandes) ; b) à l'état de vapeur (spectre présentant une structure fine) ;

c) expansion d'une partie du spectre de la vapeur d'iode haute résolution (0,14 nm d'intervalle au total).

IV.4. Lois fondamentales en spectroscopie UV/Visible [37]

IV.4.1. Transmittance d'une solution

Lorsqu'un faisceau lumineux traverse une cuvette contenant un composé en solution, l'intensité de la lumière incidente I_0 est diminuée, si le composé absorbe une certaine quantité de lumière I .

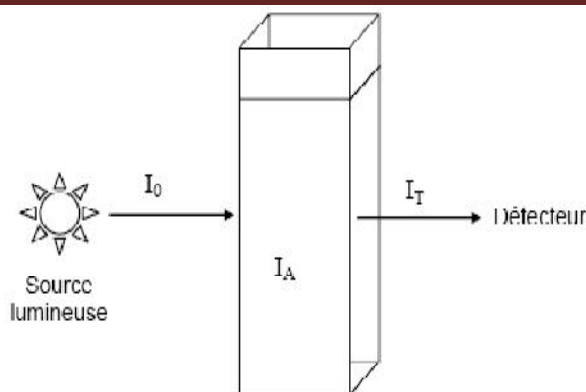


Figure 12 : Schéma du principe de la spectrophotométrie UV/Visible

Si I_0 représente l'intensité du rayon incident et I_T l'intensité de la lumière transmise, la transmittance T (ou pourcentage de transmission) d'une solution se définit comme suit :

Soit une fraction

$$T = \frac{I_T}{I_0} \quad (22)$$

Soit un pourcentage

$$T\% = \frac{I_T}{I_0} \times 100 \quad (23)$$

IV.4.2. Absorbance d'une solution

L'absorbance A d'une solution se définit comme suit :

$$A = -\text{Log}T \quad (24)$$

L'absorbance d'une solution varie théoriquement de 0 à l'infini, mais l'échelle d'absorbance couramment mesurée se situe entre 0 et 2.

IV.4.3. Loi de Beer-Lambert [7]

L'UV/Visible est largement exploité en analyse quantitative, depuis fort longtemps dans le domaine du visible. Les mesures reposent sur la loi de Beer et Lambert qui relie dans certaines conditions, l'absorption de la lumière à la concentration d'un composé en solution [36].

Cette loi a été introduite pour la première fois par le mathématicien français Lambert suite à ses travaux sur la photométrie en 18^{ème} siècle et fut développée plus tard par le physicien allemand Beer.

La loi de Beer-Lambert affirme que l'absorbance d'une solution d'un composé est proportionnelle à l'épaisseur du milieu traversé par le faisceau lumineux et à la concentration du composé en solution.

$$A = \varepsilon \times l \times C \quad (25)$$

A: représente l'absorbance de la solution. C'est un paramètre sans dimension.

l : largeur de la cellule contenant la solution (cm)

C : concentration du composé en solution (mol.L⁻¹)

ε : coefficient d'extinction molaire du composé (L.mol⁻¹.cm⁻¹) à une longueur d'onde λ .

Les absorptivités molaires peuvent être grandes pour des chromophores de forte absorption (>10000) et très petites si l'absorption est faible (10 à 100). La magnitude de ε reflète la dimension du chromophore et la probabilité qu'une lumière d'une longueur d'onde donnée va être absorbée quand elle percute le chromophore.

Une équation générale statuant cette relation peut être écrite comme suit :

$$\varepsilon = 0.87 \times 10^{20} \times P \times a \quad (26)$$

P : la probabilité de transition (0 à 1) et a la surface du chromophore.

Donc, la concentration d'une espèce dans une solution peut être déterminée en mesurant l'absorbance de cette dernière en appliquant la Loi de Beer-Lambert [7].

IV.5. Validité de loi de Beer-Lambert [7] :

À cause d'interactions chimiques entre les molécules à forte concentration, la loi de Beer-Lambert n'est valable qu'aux faibles concentrations, d'où la nécessité de faire une courbe d'étalonnage (absorbance versus concentration) pour le dosage d'un composé.

- La lumière doit être monochromatique.
- Les solutions doivent être diluées (concentrations doivent être basses).
- La solution doit être non fluorescente et non hétérogène.
- Les solutés ne doivent pas subir des transformations photochimiques.
- Le soluté ne doit pas présenter des associations avec le solvant.

Partie B :

Résultats et discussions

RESULTATS ET DISCUSSION

Introduction

Plusieurs études étaient élaborées dans le domaine des produits phosphorés, y compris les extractants phosphoniques. Cette partie est subdivisée en deux sous parties ; dont la première est consacrée aux réactifs utilisés et présentation de l'acide utilisé (extractant) dans cette étude alors que la seconde est dédiée à l'exploitation des résultats de l'extraction.

I. Réactifs et préparations

I.1. Réactifs utilisés

- $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$M=438,24$ g/mol		$P = 99,9\%$	Alfa Aesar
-Chloroforme		$d=1,47-1,48$		Riedel De Haen
- HNO_3	$M=63.01\text{g/mol}$	$d=1.4$	$p = 65\%$	Panreac
- CH_3COONa	$M=82.03\text{g/mol}$		$P = 98\%$	Riedel De Haen
- KNO_3	$M=101.1\text{g/mol}$		$P = 99\%$	Riedel De Haen

I.2. Préparation des solutions mères

- Préparation d'une solution aqueuse du $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0,1M.
 1. Préparation d'une solution tampon $\text{pH} = 3-4$
 2. Préparation de l'extractant : une solution mère de concentration 10^{-3} M.
- Effet du solvant

Toutes les expériences ont été réalisées avec cet extractant, dissout dans le chloroforme, ce dernier s'est montré le plus commode dans notre cas et s'avère être un diluant qui présente les propriétés requises à la solubilisation de notre extractant..

I.3. Propriétés de L'acide diaminododecyltétraméthylènetétraphosphonique

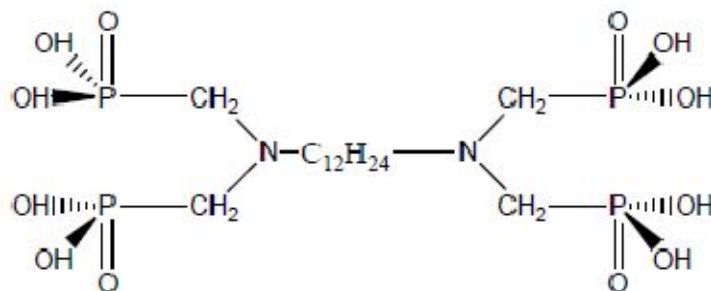


Figure 13 : ADADTMTP

a. Propriétés physiques

Le tableau suivant résume ses propriétés physiques.

Tableau 8 : l'acide diaminododecyltétraméthylènetétraphosphonique (ADADTMTP)

Aspect	poudre blanche
Formule brute	$C_{16}H_{40}N_2O_{12}P_4$
Masse molaire ($g \cdot mol^{-1}$)	576
Température de fusion ($^{\circ}C$)	$230^{\circ}C$
Rendement (%)	92.88%

b. Caractérisation

- Spectroscopie infrarouge**

-  Vibration de élongation de O-H $3000-2790cm^{-1}$

-  Vibration de élongation de P- OH à $2275cm^{-1}$

-  Vibration de élongation de CH_2 à $1454cm^{-1}$

-  Vibration de élongation de P=O vers $1154cm^{-1}$

- Spectroscopie RMN de proton**

La spectroscopie 1H RMN du ADADTMTP dans l' intervalle 0-10ppm dans Le (D_2O , $NaCO_3$) comme solvant donne les valeurs suivants :1.23(3,4H),1.75(m,12H),3.

16(d^2 , $J_{cp} = 7.76NCH_2-P$) ;3.28(m,4H).

- La spectroscopie RMN du phosphore**

La spectroscopie ^{31}P RMN du ADADTMTP dans le D_2O donne le valeur suivant :s,7.42

- La spectroscopie RMN du Carbone**

La spectroscopie ^{13}C RMN du ADADTMTP dans le D_2O donne les valeurs suivants :

22.90 (s, C_1) ,25.13(s, C_2) ,27.86(s, C_3) ;51.8(d^2 , $J_{cp} = 124.5N-CH_2P$)

II. La séparation du néodyme (III) par ADADTMTP**Introduction**

Les absorbances de toutes les solutions aqueuses avant et après extraction ont été effectuées sur un spectrophotomètre UV/V. Les trois paramètres qui vont être utilisés le long de cette étude sont :

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

$$E = \frac{(A_i - A_f)}{A_f} \quad (27)$$

Et

$$R = \frac{A_i - A_f}{A_i} \times 100 \quad (28)$$

Sont ceux utilisés tout au long de notre étude.

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

$$Q = \frac{n_{\text{extractant}}}{n_{\text{métal}}} \quad (29)$$

II.1. Méthode d'expérimentation

a-Courbe d'étalonnage

La courbe d'étalonnage qui va nous permettre de choisir la concentration du néodyme III dans la phase aqueuse a été déterminée par un dosage colorimétrique en milieu tampon de pH=3,5 en utilisant l'Arsénazo III comme indicateur coloré.

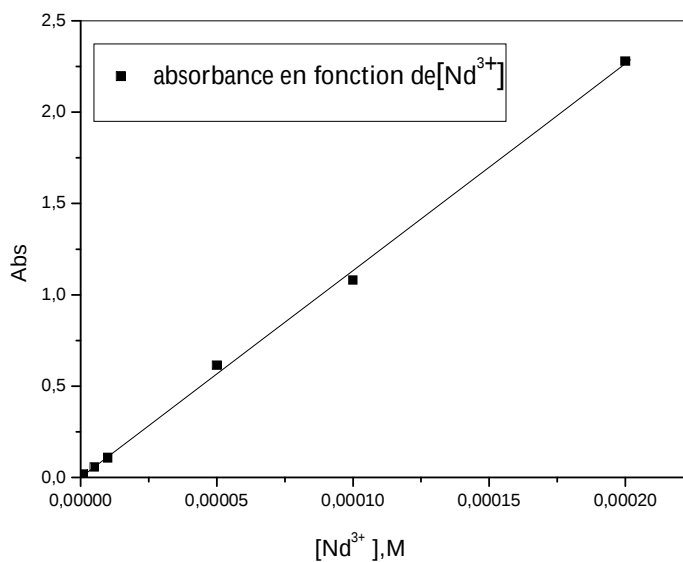


Figure 14 : Droite d'étalonnage

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

II.2.1. Effets des rapports volumiques

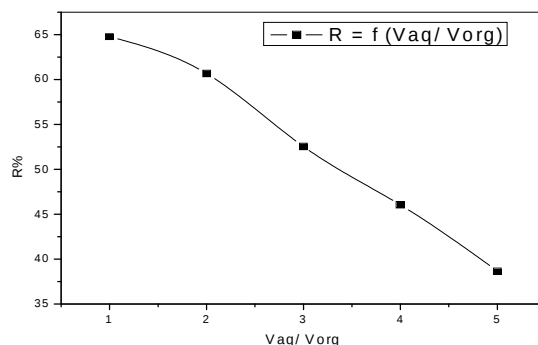


Figure 15 : Effet des rapports volumiques sur l'extraction de néodyme.

$T=25^{\circ}\text{C}$, $[\text{Nd}^{+3}]=10^{-4}\text{ M}$, $[\text{ADADTMTP}]=10^{-3}\text{ M}$

On a remarqué une forte émulsion pour des rapports volumiques $\text{Vaq}/\text{Vorg} = 1/3$,

le meilleur rendement d'extraction est de **64.79 %** pour un rapport volumique égal à 1. Le rapport volumique 1 est retenu pour toutes les expériences d'extraction qui suivront.

II.2.2. Étude cinétique

Une étude cinétique a été réalisée pour déterminer le temps optimal d'agitation. Les concentrations de la phase aqueuse Nd (III) et de la phase organique (ADADTMTP) sont prises égales à 10^{-4} M et 10^{-3} M respectivement.

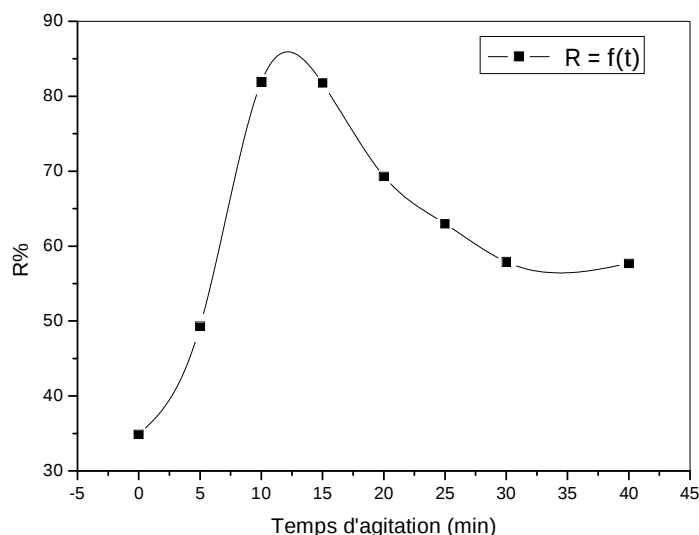


Figure 16 : Etude cinétique sur l'extraction de néodyme.

$T=25^{\circ}\text{C}$, $[\text{Nd}^{+3}]=10^{-4}\text{ M}$, $[\text{ADADTMTP}]=10^{-3}\text{ M}$, $\text{Vaq} / \text{Vorg} = 1$

D'après la figure 16 le temps d'agitation 10mn suffisant pour atteindre l'équilibre. Le meilleur rendement est de **81.93 %**

II.2.3. Effet de la concentration

Les concentrations en extractant sont prises de 10^{-6} M jusqu'à 10^{-3} M, avec $[\text{Nd}^{+3}] = 10^{-4}$ M, $V_{\text{aq}} / V_{\text{org}} = 1$, temps d'agitation de 10 min, $T = 25^\circ\text{C}$

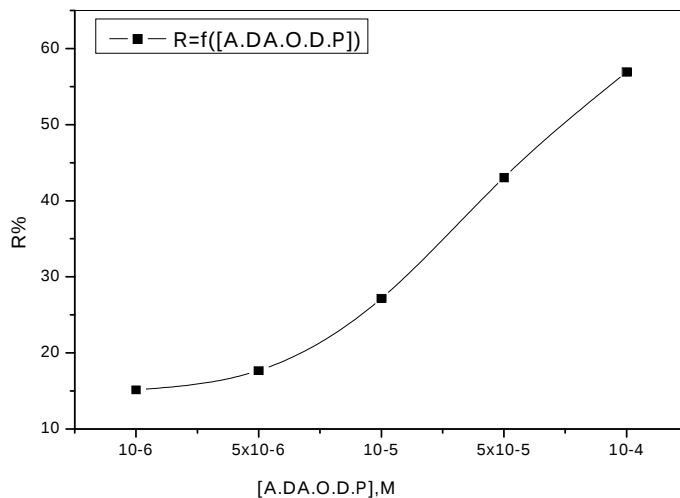


Figure 17 : Effet de concentration sur l'extraction de néodyme par ADADTMTP

$T = 25^\circ\text{C}$, $[\text{Nd}^{+3}] = 10^{-4}$ M, $V_{\text{aq}} / V_{\text{org}} = 1$, $t = 10$ min

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

II.2.4. Rapport molaire

Un autre paramètre d'extraction donnant des concentrations élevées en extractant a été étudié afin d'étudier son effet sur le rendement.

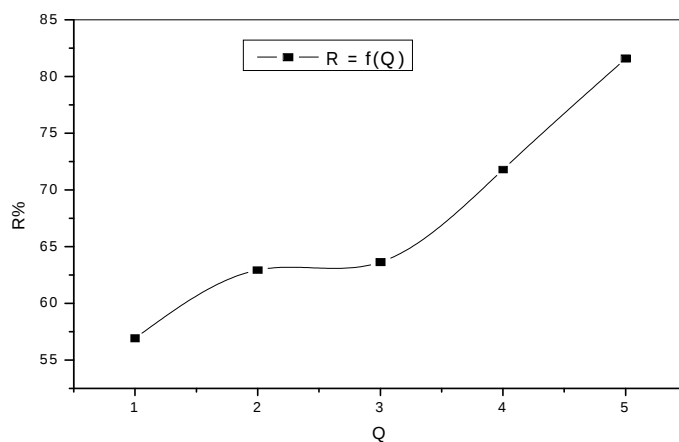


Figure 18: Effet des rapports molaires sur l'extraction de néodyme par ADADTMTP

$T=25^{\circ}\text{C}$, $[\text{Nd}^{+3}] = 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{ADADTMTP}] = 10^{-3} \text{ M}$, $V_{\text{aq}} / V_{\text{org}} = 1$, $t = 10 \text{ min}$

À partir des résultats obtenus, Les rendements augment proportionnellement avec des concentrations élevées jusqu'à un maximum de 81.57 % qui correspond a un rapport molaire $Q = 5$.

L'étude de la nature des espèces formées au cours de l'extraction liquide-liquide de cations métalliques et des constantes des équilibres mis en jeu est plus souvent réalisée par la méthode dite "des pentes" [38].

Cette méthode s'appuie sur la détermination des valeurs des coefficients de distribution

des ions métalliques en faisant varier l'un des paramètres suivants :

pH, concentration de extractant et en maintenant les autres paramètres constants, en solution diluée.

Afin de pouvoir proposer des complexes, les courbes $\log E = f([\text{ADADTMTP}])$ et

$\log E = f(\text{pH})$ nous donnent les coefficients stoechiométriques de l'équation de complexation.

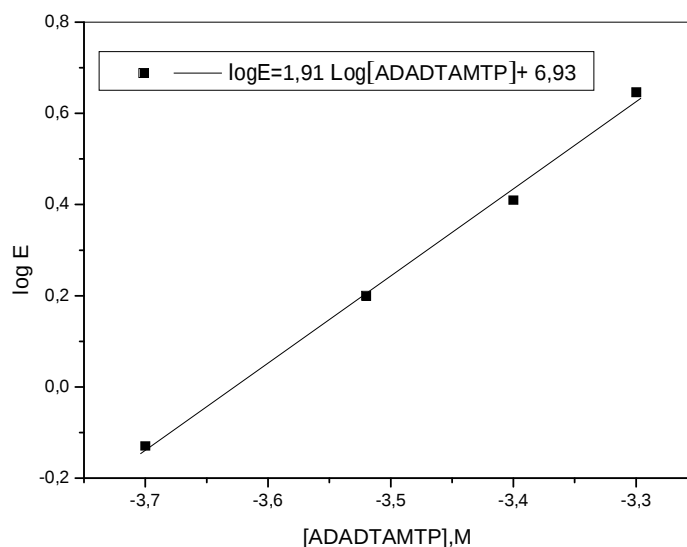


Figure 19 : Évolution du coefficient d'extraction en fonction de la concentration en extractant.

$T=25^{\circ}\text{C}$, $V_{\text{aq}} / V_{\text{org}} = 1$.

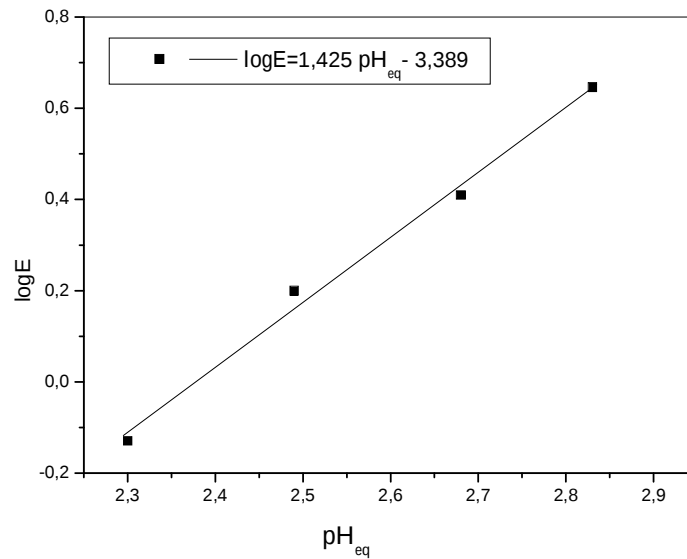


Figure 20: Évolution du coefficient d'extraction en fonction du pH_{eq}.

D'après les résultats obtenus, les pentes des droites (figures 19,20) sont de 1.91 (proche de 2) pour l'extractant (deux molécules de l'extractant) et 1.42 (proche de 1) pour le pH d'où la libération de 1 proton de H⁺ par l'extractant.

L'équation d'équilibre dans ce cas peut être écrite comme suit :



II.2.5. Effet des ajouts

a) Effet de la variation de la force ionique

La force ionique est une grandeur qui mesure la tension du champ électrique dans une solution. Pour vérifier l'influence de la force ionique sur le rendement d'extraction, nous l'avons fait modifier dans la phase aqueuse par l'addition de KNO₃, CH₃COONa.

La force ionique est déterminée suivant la formule de Debye Huckel :

$$\mu_i = \frac{1}{2} \sum_i (C_i Z_i^2) \quad (\text{«3 0})$$

Avec :

μ_i : la force ionique de la phase aqueuse.

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

Z_i : sa charge.

ffet de l'ajout KNO₃

- Les concentrations en nitrate de potassium sont prises égales à 1 M, 0.5M, 0.05M et 0.01M

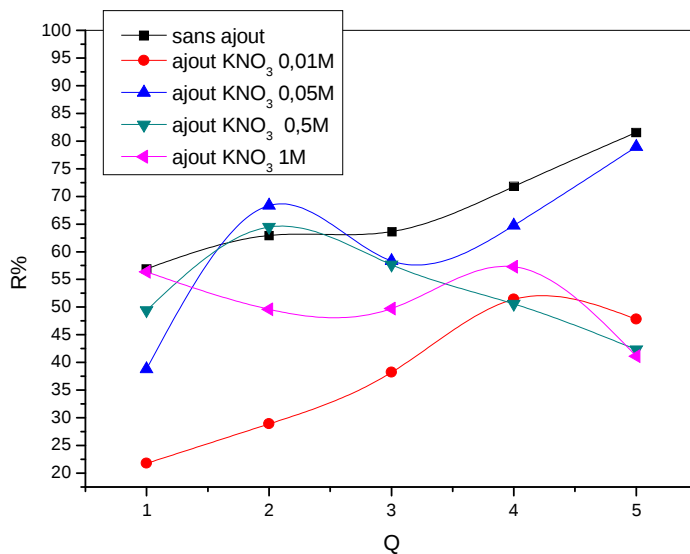


Figure 21 : Effet de l'ajout KNO₃ sur l'extraction de néodyme.

$T=25^{\circ}\text{C}$, $[\text{Nd}^{+3}]=10^{-4}\text{ M}$, $V_{\text{aq}} / V_{\text{org}} = 1$, $t = 10\text{ min}$.

D'après ces résultats, les concentrations de l'ajout KNO₃, auront l'effet de diminuer le rendement d'extraction. Dans ce cas le rendement d'extraction ne bénéficie pas de l'ajout d'un ion commun, le rendement d'extraction atteint une valeur maximale de 57,27 % pour la quantité en KNO₃ 1M.

Effet de l'ajout CH₃COONa

Les concentrations en acétates de sodium sont variées de 0.01 M à 0.5M par l'addition directe à la phase aqueuse suivie par l'étude de son influence dans les mêmes conditions expérimentales fixés précédemment. Les résultats sont illustrés sur la figure suivante:

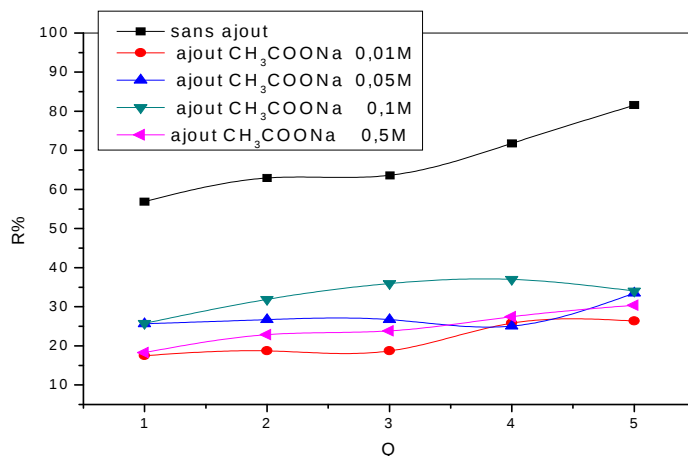


Figure 22 : Effet de l'ajout CH₃COONa sur l'extraction de néodyme par ADADTMTP.

$T=25^{\circ}\text{C}$, $[\text{Nd}^{+3}]=10^{-4}\text{ M}$, $V_{\text{aq}} / V_{\text{org}} = 1$, $t = 10\text{ min}$.

La figure 20 montre clairement que l'ajout de ce sel avec des différentes concentrations n'améliore pas le rendement d'extraction. Le pH des solutions après cet ajout augment jusqu'à un pH basique.

On peut tirer que plus le milieu est basique plus $\text{Nd}(\text{OH})_3$ se forme et la quantité de cations Eu^{3+} libre diminue et de ce fait le rendement diminue. C'est ce qu'on a observé avec l'ajout de CH₃COONa 0.5M.

Effet du pH

Pour vérifier l'influence de l'ajout d'un acide fort, ayant un ion commun avec la phase aqueuse sur le rendement d'extraction, des modifications ont été apportées à la phase aqueuse,

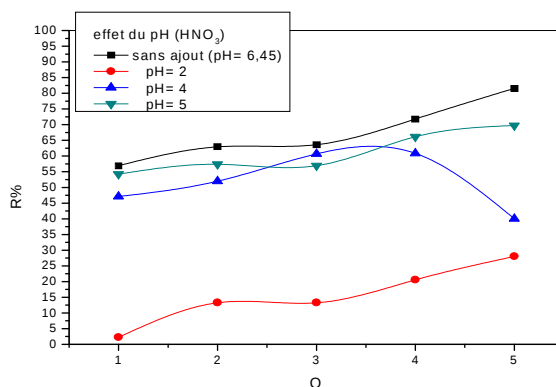


Figure 23 : Effet du pH sur l'extraction de néodyme par l' ADADTMTP, $T=25^{\circ}\text{C}$, $[\text{Nd}^{+3}]=10^{-4}\text{ M}$, $V_{\text{aq}} / V_{\text{org}} = 1$, $t = 10\text{ min}$

. Il apparaît que l'acidité a un effet négatif sur le rendement d'extraction à cause probablement de la présence des protons qui empêche notre acide d'extraire. Toutefois, l'addition d'un ion commun en l'occurrence l'ion nitrate a pour effet de diminuer l'extraction.

II.2. 6.Effet de la température

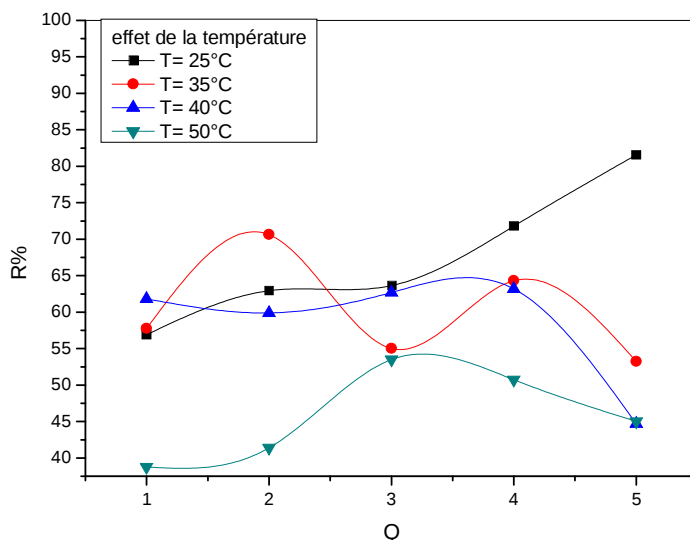


Figure 24 : Effet de la température sur l'extraction de néodyme par l' ADADTMTP, $T=25^{\circ}\text{C}$, $[\text{Nd}^{+3}]=10^{-4}\text{M}$, $V_{\text{aq}} / V_{\text{org}} = 1$, $t = 10\text{ min}$

L'influence de la température sur l'extraction de Néodyme s'avère négative (le rendement passe de 81,57, 70,64 et 62,70 jusqu'à 53,51% sous 25, 35, 40 et 50°C respectivement) à cause probablement de la dés extraction du Nd III. Ce qui nous fait penser qu'on pourrait récupérer notre acide simplement par chauffage après son utilisation ainsi que la valorisation du cation extrait.

II.2. 7. Deuxième cycle

Le rendement d'extraction était de 81,57% Après un cycle d'extraction, sans ajout ; un deuxième cycle d'extraction a été étudié.

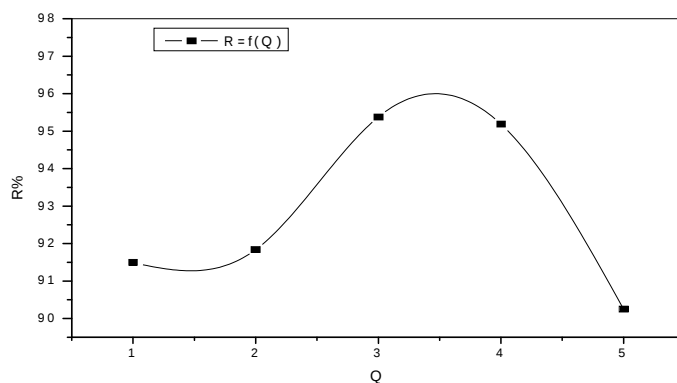


Figure 25 : Évolution des rendements d'extraction en fonction de Q,

$$[\text{Nd}^{3+}] = 10^{-4} \text{ M}, \text{Vaq} / \text{Vorg} = 1, t = 10 \text{ min}, T = 25^{\circ}\text{C}$$

Afin de vérifier le pouvoir extracteur de notre acide, une deuxième extraction a été réalisée.

La figure ci-dessus élucide que le rendement d'extraction du Nd(III) avec ADADTMTP est de **95,38%** après le deuxième cycle. Ce qui rend possible l'élimination presque complète du Nd^{3+} d'un rejet juste après deux cycles.

Tableau 9: Tableau récapitulatif des meilleurs rendements d'extraction en fonction des différents ajouts, effet de la température, effet du cycle.

Sans ajout (pH= 6.45)	Q=5	81.57 %
KNO_3 (0.05M)	Q= 5	78.95%
CH_3COONa (0.1M)	Q=4	36.99%
HNO_3 (pH = 5)	Q=5	69.71%
Un cycle (25°C)	Q=5	81.57 %
Deuxième cycle (25°C)	Q= 3	95,38%

CONCLUSION GENERALE

Conclusion Générale

Le but recherché est l'amélioration des performances des processus de séparation de cation Nd^{3+} par la technique extraction liquide-liquide.

Le rendement d'extraction du néodyme par l'acide diaminododecyltétraméthylène-tétraphosphonique en milieu neutre est de 81.57% à $T=25^{\circ}\text{C}$, $V_{\text{aq}}/V_{\text{org}}=1$, $[\text{Nd}^{3+}]=10^{-4}$ M et $Q=5$, le temps d'agitation est de 10 minutes.

Les différents ajouts en l'occurrence KNO_3 , et l'acide nitrique HNO_3 n'ont pas amélioré le rendement d'extraction à cause probablement de la présence de beaucoup d'ions en solution ainsi que la compétition entre cations.

L'ajout CH_3COONa n'améliore pas le rendement d'extraction ; plus le milieu est basique plus $\text{Nd}(\text{OH})_3$ se forme et la quantité de cations Nd^{3+} libre diminue et de ce fait le rendement diminue.

L'augmentation de la température a diminuée sensiblement l'extraction de ce cation, ce qui nous laisse penser que la récupération de notre acide et la valorisation de ce métal est possible.

Le rendement d'extraction à atteint 95.38% après deux cycles d'extraction nous permettant ainsi de prétendre la totale extraction de ce cation après cette opération.

L'extractant choisi est le ADADTMTP qui est une molécule de la famille des organophosphorés et qui est un bon complexant de cations métalliques polluants présents dans les rejets industriels.

BIBLIOGRAPHIE

BIBLIOGRAPHIE

BIBLIOGRAPHIE

- [1].Marcel Côté, Associé, SECOR ,Guillaume Caudron, Directeur Principal, SECOR Joannie Tanguay, Consultante, SECOR, ORBITE : un producteur strategique de terres rares, aout **2012**.p 5
- [2].Robert PERRIN et Jean-Pierre SCHARFF.Université Claude-Bernard, Lyon. Dunod, paris,1999, pour la nouvelle Présentation, Masson, paris, **1993**, **1997**,pour les précédentes éditions.Chimie industrielle,2^e édition. page 413.
- [3]. SYLVIE Vauclair. La naissance des éléments: Du Big Bang à la Terre , **2006** p 264
- [4]. Marc LEFORT. Professeur émérite de l'université Paris-Sud Orsay . Les constituants chimiques de la matière .Description des éléments. 32, rue Bargue 75740 paris cedex 15. . Ellipses Edition Marketing S.A ., **2003**,page 228- 229.
- [5].Commercial Applications for Rare Earth Technologies Rare Earth Industry and Technology Association **2009**
- [6]Lenntech BV ,Rotterdamseweg 402 M 2629 HH Delft Pays Bas -France - Belgique - Suisse - Canada
- [7].Boulnoire.Imane .Etude de l'effet de la longueur de la chaine alkyle des acide aminoalkyldiphosphonique sur l'extraction liquide-liquide du lanthane (III) en milieu chlorure par spectrophotométrie UV/V avec l'arsenazo(III)(**2008**).
- [8]. Kerbouche fatima , Beddiar halima. Etude de l'Extraction liquide liquide de Eu(III) par l'acide diaminododecyltétraméthylènetétraphosphonique suivi par spectrophotometrie UV/V utilisant l'Arzenazo III **2011**.
- [9].Mr.Mokhtar Ouazene ,effet de la structure des acides phosphoniques sur l'extraction liquide –liquide du La (III) en milieu chlorure, mémoire de magister, **2009**.
- [10].Kheddaoui asmaâ,Lamari nacéra. Etude de l'Extraction liquide liquide de Sm(III) par l'acide diaminododecyltétraméthylènetétraphosphonique suivi par spectrophotometrie UV/V utilisant l'Arzenazo III **2011**.
- [11].Savvin, S.B., Arsenazo III: Methods for the Photometric Determination of Rare Elements and Actinides), Moscow: Atomizdat, (**1966**)
- [12].Sahnoune. Nadia et Neffad. Zahia l'extraction du Ce(IV) par l'acide diaminoctylphosphonique suivi par la spectrophotométrie UV/Visible et utilisant l'arsénazo III comme indicateur **2010**.
- [13].G.E.Collins, Q.Lu; Analytica Chimica Acta. 2001, 436, pp.182
- [14].Dahmani Fathallah.étude de la longueur de la chaine alkyle des acides diaminolkylphosphonique sur l'extraction du lanthane (III) milieu chlorure par spectrophotométrie UV/V avec l'Arsenazo(III);magister(**2008**).

BIBLIOGRAPHIE

- [15].H.R.Sahraoui.effet de structure des acides phosphonique sur l'extraction liquide-liquide;du Ce(III) en milieux chlorure suivi par spectrophotométrie UV/utlisant l'Arsenazo(2009).
- [16].Nicolas Rabasso,Chimie organique:2.Hétéroéléments et stratégies de synthèse et chimie,2006 P 13
- [17].Par Graham L Patrick, Paul Depovere, Chimie pharmaceutique Traduction de la 2nd éd. Paul Depovere, 2002, 477.
- [18].M.Kaid;"Synthèse Et Caractérisation D'acides Alkyldiphosphoniques Et Diaminoalkyltetraphosphoniques.Applications A L'extraction Des Acétates Du, Cu(II),Zn(II) Et Mn(II) ", Magister, Université Abou Bekr Belkaid.Tlemcen . 2001
- [19].R. Engel ; Synthesis of Carbon-Phosphorus Bonds, CRC Press, Fla. ; 1987.
- [20] Hurst, Peter; Hay, Alastair; Dudley, Nigel. Pesticide Handbook. Ed. 1991
- [21].M.A.Didi; M.Kaid; D.Villemin.; Dodecylhydroxydiphosphonic acid for Solvent Extraction.; Solvent Extract and Ion Exchange. 2008, 26,113-127
- [22].L.D.Quin, The natural occurrence of compounds with the carbon-phosphorus bond. Topics in Phosphorus Chem, pp 4, 23-48, (1967).
- [23].M. Horigushi and Makoto Kandatsu. Isolation of 2-Aminoethane Phosphonic Acid from Rumen Protozoa, Nature, pp 184, 901, (1959).
- [24]J.D.Smith; MA O'Malley, Control of phosphonic acid and phosphonolipid synthesis in Tetrahymena. Biochem, Biophys.Acta, pp 528,394-398, (1978).
- [25].G.M.Kosolapoff, "Organophosphorus Compound" John Willey et Sons, Inc., NY, chap1, 1950
- [26].L.D.Freedman and G.O.Doak, Conjugation in non-coplanar systems involving a tetrahedral phosphorus atom Chem. Rew, pp 57, 479 (1992).
- [27].G. Bram, A. Loupy and D. Villemin. Microwave activation of reactions on inorganic solid supports. K. Smith editor. Chap 12:pp 303-326. (1992).
- [28].Teixeira Da Silva La Salles Kata, approche thermodynamique et cinétique de l'extraction à deux phases aqueuses à l'aide de tensioactifs non ioniques. thèse docteur N° d'ordre:2128,2004, p 21,24
- [29].Nogueira Duarte Lindemberg De Jesus, extraction a deux phases aqueuses a l'aide d'alcools polyethoxyles en vue de l'élimination de polluants organiques et d'ions métalliques. thèse docteur N° d'ordre : 2238, 2005, p 25
- [30].A. Bouraqadi Idrissi, extraction par solvant : étude et modélisation du système tributylphosphate – acides monocarboxyliques. Thèse docteur N° d'ordre : 2404, 2006, p 40,41

BIBLIOGRAPHIE

- [31].John Mendham, Arthur Israel Vogel, R.C. Denney, Jean Toullec, J.D. Barnes, Monique Mottet, M.J.K. Thomas, Analyse chimique quantitative de Vogel. **2005**, p231,232
- [32].KHOUALEF Hafidha extraction liquide-liquide du Th(IV) par l'acide oléique, le TBP et leur mélange MEMOIRE Master en chimie 2012 , p04
- [33].Y.Marcus and Kertes."ion exchange and solvent extraction of metal complexes".,Wielly interscience.New York,**1969** .
- [34].Cote G.Extraction Liquide-Liquide,Techniques de l'Ingénieur, traité Génie des procédés. fascicules J 2760.
- [35].P.P.Boonekamp and al. . Bone Miner., **1987** p,2,29
- [36].Francis Rouessac, Annick Rouessac avec la collaboration de Daniel Cruché. analyse chimique méthodes et techniques instrumentales modernes, 6^e édition ,Dunod, Paris, 2004
- [37].Francis Rouessac and Annick Rouessac.Chemical Analysis Modern Instrumentation Methods and Techniques, Second Edition,John Wiley & Sons. **2007**, pp.167-202.
- [38] J. M Mathur. Solvent Extraction Ion Exchange ,1983.

BIBLIOGRAPHIE
