

N° d'ordre :

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE & POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR & DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE DJILLALI LIABES
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
SIDI BEL ABBES

THESE

DE DOCTORAT

Présentée par

BOULENOUAR IMANE

Spécialité : Chimie

Option : Chimie physique

Intitulée

***SYNTHESE DES ACIDES PHOSPHONIQUES ET
LEURS APPLICATIONS A L'EXTRACTION LIQUIDE-
LIQUIDE DES ACTINIDES ET DES LANTHANIDES***

Soutenue le 01/12/2016

Devant le jury composé de :

Président : Mr Benali Mouffok

Professeur UNIV. De SIDI BEL ABES

Examineurs : Mme Mérine Houaria

Professeur UNIV. De SIDI BEL ABES

Mme Zizi Zahia

Professeur UNIV. De SIDI BEL ABES

Mr Bendraoua AbdelAziz

Professeur UNIV. D'ORAN

Directeur de thèse : Mr Oukacha Abbas

Professeur UNIV. De SAIDA

Co-Directeur de thèse: Mr M'hamed Kaid

MCA UNIV. De SAIDA

Année universitaire : 2015-2016

الملخص

تضمنت هذه الدراسة البحثية في قسمها الأول ، تصنيع عائلة من أحماض أمينو ألكيل ثنائي الميثيلان ثنائي الفوسفونيك باستخدام تقنية الميكروويف ، كما تم تحديد الخصائص البنوية للمركبات المصنعة بمختلف تقنيات التحليل البنوي كالاشعة تحت الحمراء ، مطيافية الرنين النووي المغناطيسي لكل من ^{31}P ، ^{13}C ، ^1H .

في القسم الثاني من الدراسة استخدمت هذه الأحماض كمستخلصات لكثيونات اللانتانوم (III) في وسط كلوري ، كان الهدف هو تحديد تأثير طول الجذر الالكيلي للحمض على كفاءة الاستخلاص لكل حمض. اظهرت النتائج ان حمض امينو اوكتيل ثنائي الميثيلان ثنائي الفوسفونيك هو الليكاند الامثل لاستخلاص كاثيونات اللانتانوم (III) في الوسط الكلوري .

أما القسم الثالث من الدراسة فقد عني باستخلاص كاثيونات متعددة من عائلة اللانتانيدات و البحث عن سلوك المستخلص حمض امينو اوكتيل ثنائي الميثيلان ثنائي الفوسفونيك مع تغير حجم الكاثيونات في وسط النترات و كانت الكاثيونات قيد الدراسة كالتالي: اللانتانوم (III) ، السيريوم (III) ، النيوديم (III) ، الساماريوم (III) و الاوروبيوم (III) . أوضحت النتائج المحصل عليها ان كفاءة الاستخلاص تزداد مع زيادة الرقم الذري للعناصر المدروسة كما ان التركيز الامثل للنترات البوتاسيوم المضاف كان $M 0.1$ و هي عتبة التركيز التي مهما زدنا في تركيز الملح المضاف فلن يحسن من عملية الاستخلاص. أما في حالة دراسة تأثير الاس الهيدروجيني في مجال من 3 الى 5 فان هذا الاخير لا يحسن عملية الاستخلاص بل يعيق اكثر استخلاص الكاثيونات بالليكاند قيد الدراسة و قد تم تحديد التركيب الأكثر احتمالا لمعقدات الترابط الأيوني المستخلصة لكل كاثيون اعتماداً على مبدأ تحليل الميل للأشكال الناتجة من رسم Log E مقابل $\text{Log}[\text{Extractant}]$ و Log E مقابل الأس الهيدروجيني عند التوازن . اظهرت نتائج الدراسة ان المعقدات المكونة خلال الاستخلاص عبارة عن معقدات محلية لذلك فان ميكانيكية الاستخلاص تكون على شكل ترابط ايوني محلي.

وفي الاخير، في القسم الرابع من هذا العمل البحثي ، خصص لتطوير طريقة استخلاص خضراء لكاثيونات الجادولينيوم(III)، التريوم(III) و الديسبروسيوم(III). و كان الهدف هو التخلص النهائي من استهلاك المذيب العضوي المستخدم في دراستنا الا و هو الكلوروفورم و القيام بالاستخلاص مذيب مذيب في وسط ثنائي مائي و كان ذلك ممكنا بإدخال مفهوم الاستخلاص في الوسط المائي.

تم الاستخلاص بوساطة معامل ذو فاعلية سطحية غير ايوني وهو Tx-100 و حمض امينو ثنائي الميثيلان ثنائي الفوسفونيك كمعامل محلي. أوضحت النتائج المحصل عليها أن كفاءة الاستخلاص المثلى المحصل عليها تتراوح من 85 الى 95 بالمائة عندما يكون الاس الهيدروجيني أكبر أو يساوي 6 و أصغر أو يساوي 7، في هذه الشروط كان بالامكان خفض درجة حرارة تسخين النظام الى 55 درجة مئوية.

الكلمات المفتاحية: الاستخلاص مذيب-مذيب، الاستخلاص في الوسط المائي، الأحماض الأمينوفوسفونوية، الأراضي النادرة، معامل ذو فاعلية سطحية غير أيوني.

Résumé

Ce travail de thèse, a été initié par la synthèse d'acides phosphoniques et leurs caractérisation ont été effectuées par différentes méthodes d'analyse spectrométriques (UV, RMN, FTIR,...) et physico-chimique (pH-métrie).

Dans second lieu nous avons étudié l'extraction liquide-liquide du cation La(III) par les extractants synthétisés : l'acide aminododécyldiméthylène diphosphonique, l'acide aminooctyldiméthylène diphosphonique et l'acide aminobutyldiméthylène diphosphonique. Cette étude passe par l'examen de plusieurs paramètres qui influent sur un tel procédé. La meilleure performance est constatée lors de l'extraction par l'acide aminooctyldiméthylène diphosphonique avec un rendement de 68% à $T=25^{\circ}\text{C}$, $V_{\text{aq}}/V_{\text{org}}=2$, $[\text{La(III)}] = 5 \times 10^{-4} \text{ M}$ et $Q=5$, et une cinétique d'extraction de 20 minutes.

Dans la troisième partie, Nous avons choisi cet acide pour étudier l'effet de la taille du cation lanthanide sur l'efficacité d'extraction de l'acide aminooctyldiméthylène diphosphonique. Une élévation de l'extrahibilité en se déplaçant du La(III) à Eu(III), ce qui est expliqué par le fait que l'acidité des cations lanthanides trivalents augmente avec l'augmentation du numéro atomique. Les meilleurs rendements pour les cations investigués sont atteints lors de l'ajout de KNO_3 à une concentration de 0.1M.

Enfin une dernière partie dans laquelle nous avons développé une méthode d'extraction des cations lanthanides dans un système biphasique aqueux via l'extraction par point de trouble. Cette méthode a plusieurs avantages telque : la procédure expérimentale simple, le coût bas, et le facteur de concentration élevé ; en plus, c'est une des méthodes vertes qui respecte mieux l'environnement comparé avec les procédés d'extraction liquide-liquide classiques qui généralement font appel à des solvants organiques souvent coûteux et/ou toxiques.

Dans cette partie, nous avons réalisé un procédé d'extraction vert pour la récupération et la valorisation des cations Gd(III), Tb(III) et Dy(III) en milieu nitrates dans un système biphasique aqueux via l'emploi de l'acide aminooctyldiméthylène diphosphonique et un surfactant nonionique le Tx-100. Le rendement d'extraction par point de trouble augmente dans l'ordre : Gd(III) < Tb(III) < Dy(III). L'extraction a été quantitative et est assurée lorsque $6 \leq \text{pH} \leq 7$, avec des rendements de 85-95% à une température du point de trouble égale à 55°C , d'où la réduction en consommation de l'énergie et l'élimination du solvant organique.

Mots clés : *Extraction liquide-liquide, Extraction par point de trouble, Acides aminodiphosphoniques, Les terres rares, Surfactant non ionique.*

Abstract

This study was initiated by the microwave synthesis of phosphonic acids and their characterization was realized by different spectroscopic and physico-chemical methods (UV, NMR, FTIR and pH). After that, we investigated the effect of alkyl chain length of aminoalkyldiphosphonic acids on solvent extraction of lanthanum (III) from chloride media as a method of recovery and decontamination of aqueous industrial's effluents.

We made a study of optimal parameters, which govern such a process. According to our results, in general, more the alkyl chain length is long better will be the yield of extraction but it shows also that beyond of certain number of carbon all growth of this one is without effect on the yield of lanthanum (III) solvent extraction. The best performance was reached for the aminoocetyl diphosphonic acid, the yield is 68 % at $T=25^{\circ}\text{C}$, $V_{\text{aq}}/V_{\text{org}}=2$, $[\text{La(III)}] = 5 \times 10^{-4} \text{ M}$ and $Q=5$, the extraction kinetic time is of 20 minutes.

In the second part of this study, we examined the effect of lanthanide cation size on the extractability of aminoocetyl dimethylene diphosphonic acid. The results are promising, due to the extraction percentages attaining for each cation at $Q=4$, $[\text{KNO}_3] = 0.1 \text{ M}$.

In the third part, we studied the cloud point extraction of Gd(III), Tb(III) and Dy(III) by aminoocetyl dimethylene diphosphonic acid and non ionic surfactant, the Tx-100. Above a certain temperature called "*cloud point*" (TC), aqueous solutions of most of the nonionic surfactants lead to liquid-liquid phase separation: a surfactant-rich phase (coacervate) and a dilute phase appear. This technique thus appears as powerful, low-energy requiring and environmentally-friendly.

Moreover, the ability of Tx-100 and aminoocetyl dimethylene diphosphonic acid micellar system to extract both rare earth cations from aqueous solution was shown. Extractability increases in the order: Gd(III) < Tb(III) < Dy(III). High extraction efficiency reached was about 85-95% for the three cations when $6 \leq \text{pH} \leq 7$, at a cloud point temperature equal to 55°C .

Key words: *Solvent extraction, Cloud point extraction, Aminodiphosphonic acids, Rare earth cations, Non ionic surfactant.*

*«Nourriture de la jeunesse
La science orne le bonheur,
Elle console la vieillesse,
Prête un appui dans le malheur,
Utile en chemin la science,
Allège partout l'existence,
Dans les villes comme au désert,
L'accueillent les esprits ouverts
Au travail dans la quiétude,
En goûte au doux fruit de l'étude»*

Michel Lomonossov (1711-1765)

Remerciements

Remerciements

Je remercie *ALLAH* le tout puissant de m'avoir donné la force *et la volonté* pour accomplir *ce travail*, ainsi que l'audace *pour* dépasser toutes les difficultés.

En premier lieu, je tiens à remercier mon directeur de thèse *Monsieur Abbes Oukacha*, Professeur à l'université de Saida, pour avoir dirigé avec intérêt ce travail de thèse.

Je ne remercierai jamais assez mon co-directeur de thèse, *Monsieur Kaïd M'hammed*, maître de conférences à l'université de Saida, pour son encadrement et sa disponibilité.

J'exprime une profonde reconnaissance à *Monsieur Benali Mouffok*, Professeur à l'université Djilali Liabès de Sidi Bel Abès, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant la présidence du jury.

J'aimerais remercier *Monsieur Bendraoua AbdelAziz*, Professeur à l'université d'Oran pour l'intérêt qu'il a témoigné pour ce travail en acceptant de faire partie du jury.

Mes remerciements vont également à *Madame Zizi Zahia* Professeur à l'université Djilali Liabès de Sidi Bel Abès, pour m'avoir fait l'honneur d'être examinatrice de cette thèse.

Tous mes remerciements s'adressent également à *Madame Mérine Houaria* Professeur à l'université Djilali Liabès de Sidi Bel Abès, d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Je voudrais par ailleurs remercier Mlle K.Fatna technicienne de laboratoire à l'université de Saida pour m'avoir ouvert les portes de son laboratoire pour réaliser les diverses expérimentations nécessaires à la réalisation de ce travail, je la remercie du fond du cœur.

Je n'oublierais pas non plus de remercier Mme L.Badra technicienne de laboratoire à l'université de Saida, pour les moments de détente qu'elle m'a apportée et pour ses coups de téléphone de tous les jours.

Je tiens à remercier mon cher frère, Cheikh Ibrahim Boulenouar, l'informaticien et l'anglophone pour ses corrections de mes articles, c'est toi Chico le premier qui m'a appelé docteur je ne l'oublierais jamais.

Je n'oublierais pas non plus de remercier exprimer ma gratitude envers nos futur docteurs : Mme M. Mahassine, Mr. M. Fayçal et Mr C.Ali, doctorants à l'université de Saida qui m'ont toujours soutenu et encouragé !

Remerciements

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

Le soutien de ma famille a également été déterminant : *Papa, Maman, Zakaria, Saïda, Cheïkh .Ibrahim et Sabrina* qui m'ont encouragé par leur réconfort dans mes moments les plus difficiles...

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

الإهداء:

"إلى روح سيدي و حبيبي محمد صلى الله عليه وسلم، نور
الأنوار وسيد الأبرار و حبيب الجبار وسيد المرسلين
الأخيار، من رويت بالنور طينته و لم يزل نورا من الأزل"

À la mémoire de mes grands parents

À mes chers Papa et Maman

À mes chers frères et sœurs

À toute la famille Boulenouar

Et à toute la famille Kessair

Table des matières

المُلخَص.....	-i-
Résumé	-ii-
Abstract	-iii-
Remerciements	-v-
Dédicaces	-vii-
Table des matières	-ix-
Liste des abréviations	-xv-
Liste des schémas	-xvii-
Listes des figures	-xviii-
Liste des tableaux	-xxii-
INTRODUCTION GENERALE	-01-
Chapitre I. Mise au point bibliographique	-06-
<i>I. Mise au point bibliographique</i>	-07-
<i>I.1. Panorama de la Chimie des terres rares</i>	-07-
<i>I.1.1. Généralités</i>	-07-
<i>I.1.2. Propriétés physicochimiques des lanthanides</i>	-08-
<i>I.1.3. Coordination des lanthanides</i>	-11-
<i>I.1.4. Les minerais des lanthanides</i>	-11-
<i>I.1.4.1. La monazite</i>	-11-
<i>I.1.4.2. La bastnaésite</i>	-12-
<i>I.1.4.3. Le xénotime</i>	-12-
<i>I.1.4.4. La loparite</i>	-12-
<i>I.1.4.5. Les minerais ioniques chinois</i>	-12-
<i>I.1.5.4. Abondance des terres rares dans les minerais</i>	-12-
<i>I.1.6. Emploie et applications industrielles des lanthanides</i>	-14-
<i>I.1.7. Effets sur la santé et impacts sur l'environnement</i>	-14-
<i>I.1.7.1. Effets sur la santé humaine</i>	-14-
<i>I.1.7.2. Impacts sur l'environnement</i>	-15-
<i>I.1.8. Conclusion</i>	-16-
<i>I.2. Aspects théoriques sur l'extraction liquide-liquide</i>	-16-
<i>I.2.1. Introduction</i>	-16-
<i>I.2.2. Historique</i>	-17-
<i>I.2.3. Applications du procédé d'extraction liquide-liquide</i>	-17-
<i>I.2.4. Principe</i>	-18-
<i>I.2.5. Définitions et nomenclature</i>	-19-

Table des matières

I.2.6. Les paramètres de l'extraction liquide-liquide.....	-21-
I.2.6.1. Coefficient de distribution « D ».....	-21-
I.2.6.2. Rendement d'extraction « R ».....	-21-
I.2.6.3. Coefficient de partition « P ».....	-21-
I.2.7. Les mécanismes d'extraction liquide-liquide.....	-22-
I.2.8. Classification des mécanismes d'extraction liquide-liquide.....	-23-
I.2.8.1. Extraction par solvation.....	-23-
I.2.8.2. Extraction par échange d'ions.....	-23-
I.2.8.2.1. Extractions par échange de cations.....	-23-
I.2.8.2.2. Extractions par échange d'anions.....	-24-
I.2.8.3. Extraction par chélation.....	-25-
I.2.8.4. Extraction par substitution.....	-25-
I.2.9. Conclusion.....	-25-
I.3. Extraction par point de trouble ou par coacervat.....	-26-
I.3.1. Introduction.....	-26-
I.3.2. Les applications.....	-26-
I.3.3. Définition d'un surfactant.....	-27-
I.3.4. Les différents types de surfactants.....	-27-
• Les surfactants anionique.....	-27-
• Les surfactants cationiques.....	-27-
• Les surfactants zwitterioniques ou amphotère.....	-27-
• Les surfactants non ioniques.....	-28-
I.3.5. Propriétés des surfactants.....	-28-
I.3.5.1. La concentration micellaire critique « CMC ».....	-28-
I.3.5.2. Le point de trouble.....	-28-
I.3.5.3. Le point de Kraft.....	-28-
I.3.5.4. La balance hydrophile-lipophile « BHL».....	-29-
I.3.6. Le concept vert dans l'utilisation des surfactants non ioniques.....	-30-
I.3.7. Principe et mécanistique d'extraction par point de trouble.....	-31-
I.3.8. Interprétation du Comportement des surfactants non ioniques sous chauffage..	-32-
I.3.9. Conclusion.....	-32-
I.4. Détermination spectrophométrique des actinides et des lanthanides par l'arsenazo III.....	-33-
I.4.1. Introduction.....	-33-
I.4.2. Généralités.....	-33-
I.4.3. Propriétés d'arsenazo III.....	-35-
I.4.4. Sélectivité.....	-35-
I.4.5. Sensibilité.....	-36-
I.4.6. Conclusion.....	-37-
I.5. Revue bibliographique sur les acides aminophosphoniques et phosphoniques...	-37-
I.5.1. Introduction.....	-37-

Table des matières

<i>I.5.2. Les extractants organophosphorés commerciaux</i>	-37-
<i>I.5.3. La famille des extractants CYANEX</i>	-39-
<i>I.5.4. Les extractants phosphoniques et aminophosphoniques synthétisés</i>	-42-
<i>I.5.4.1. Généralités</i>	-42-
<i>I.5.4.2. Synthèse d'acides phosphoniques</i>	-42-
<i>I.5.5. Les acides aminoalkyldiphosphoniques</i>	-43-
<i>I.5.5.1. Généralités</i>	-43-
<i>I.5.5.2. Synthèse d'acides aminoalkyldiphosphoniques</i>	-44-
<i>I.5.5.2.1. La réaction de Mannich</i>	-44-
<i>I.5.5.3. Propriétés extractives des acides aminoalkyldiméthylène diphosphoniques</i> ...	-45-
<i>I.5.5.4. Conclusion</i>	-45-
<i>I.6. La synthèse organique sous chauffage micro-ondes</i>	-45-
<i>I.6.1. Introduction</i>	-46-
<i>I.6.2. Généralités</i>	-46-
<i>I.6.3. Influence de l'application d'un champ électrique sur une molécule polaire</i>	-46-
<i>I.6.4. Mécanisme de chauffage par micro-ondes</i>	-47-
<i>I.6.5. Échauffement et répartition de chaleur</i>	-48-
<i>I.6.7. Les effets des micro-ondes</i>	-49-
<i>I.6.7.1. Origines des effets micro-ondes</i>	-49-
<i>I.6.7.2. Effets du milieu réactionnel</i>	-50-
<i>I.6.7.2.1. Utilisation d'un solvant polaire</i>	-50-
<i>I.6.7.2.2. Utilisation d'un solvant apolaire</i>	-50-
<i>I.6.7.2.3. Les réactions sans solvant</i>	-50-
<i>I.6.8. Applications de la technologie micro-ondes</i>	-51-
<i>I.6.9. Applications en synthèse chimique</i>	-51-
<i>I.6.9.1. Les réactions en présence de solvants</i>	-51-
<i>I.6.9.2. Les réactions sans solvant</i>	-51-
<i>I.6.9.2.1. Réaction de Mannich</i>	-51-
<i>I.6.9.3. Les réactions sur supports minéraux</i>	-52-
<i>I.6.9.3.1. Les alkylations</i>	-52-
<i>I.6.9.3.2. La catalyse par transfert de phase (CTP)</i>	-52-
<i>I.6.10. Conclusions</i>	-53-
<i>Références bibliographiques du chapitre I</i>	-54-
Chapitre II. Stratégie du travail, réactifs, matériel et méthodes expérimentales	-67-
<i>II.1. Introduction</i>	-68-
<i>II.2. Réactifs et produits utilisés</i>	-68-
<i>II.3. Synthèse des acides aminodiphosphoniques</i>	-69-
<i>II.4. Caractérisation des acides synthétisés</i>	-70-
<i>II.4.1. Dosage pH-métrique</i>	-70-
<i>II.4.2. Spectroscopie de résonance magnétique du proton</i>	-70-

Table des matières

II.4.3. Spectroscopie de résonance magnétique du carbone 13	-70-
II.4.4. Spectroscopie de résonance magnétique du phosphore 31	-70-
II.4.5. Spectroscopie Infrarouge.....	-70-
II.5. Description du procédé expérimental de l'extraction liquide-liquide.....	-70-
II.6. Description du procédé expérimental de l'extraction au point de trouble.....	-71-
II.7. Spectroscopie UV-Visible.....	-71-
Chapitre III. Synthèse et caractérisation des acides aminodiphosphoniques.....	-72-
III.1. Introduction.....	-73-
III.2. Synthèse des acides aminoalkyldiphosphoniques.....	-73-
III.3. Synthèse des acides aminophosphoniques sous chauffage classique.....	-73-
III.3.1. Réactifs utilisés.....	-73-
III.3.2. Réaction de synthèse.....	-73-
III.3.3. Mode opératoire.....	-74-
III.3.4. Purification.....	-74-
III.4. Mécanisme réactionnel.....	-74-
III.5. Synthèse des acides aminophosphoniques par micro-ondes.....	-76-
III.5.1. Synthèse de l'acide aminododecyldiphosphonique.....	-76-
III.5.2. Synthèse de l'acide aminoocetyldiphosphonique.....	-76-
III.5.3. Synthèse de l'acide aminobutyldiphosphonique.....	-76-
III.6. Caractérisation des acides aminodiphosphoniques.....	-76-
III.6.1. Caractérisation de l'acide aminododecyldiméthylène diphosphonique.....	-76-
III.6.1.1. Analyse pH-métrique.....	-77-
III.6.1.2. Spectroscopie infrarouge.....	-77-
III.6.1.3. La spectroscopie RMN ^1H	-78-
III.6.1.4. La spectroscopie RMN ^{31}P	-78-
III.6.1.5. La spectroscopie RMN ^{13}C	-78-
III.6.2. Caractérisation de l'acide aminoocetyldiméthylène diphosphonique.....	-78-
III.6.2.1. Analyse pH-métrique.....	-78-
III.6.2.2. Spectroscopie infrarouge.....	-79-
III.6.2.3. La spectroscopie RMN ^1H	-80-
III.6.2.4. La spectroscopie RMN ^{31}P	-80-
III.6.2.5. La spectroscopie RMN ^{13}C	-80-
III.6.3. Caractérisation de l'acide aminobutyldiméthylène diphosphonique.....	-80-
III.6.3.1. Analyse pH-métrique.....	-80-
III.6.3.2. La spectroscopie infrarouge.....	-81-
III.6.3.3. La Spectroscopie RMN ^1H	-81-
III.6.3.4. La Spectroscopie RMN ^{31}P	-82-
III.6.3.5. La Spectroscopie RMN ^{13}C	-82-
Chapitre IV. Etude de l'extraction liquide-liquide du lanthane(III) par les acides : ABDMDP, AODMDP, ADDMDP.....	-83-
IV.1. Introduction.....	-84-

Table des matières

IV.2. Test de solubilité et choix du diluant.....	-84-
IV.2.1. Test de solubilité.....	-84-
IV.2.2. Effet du solvant.....	-85-
IV.3. Les dimères.....	-85-
IV.4. Extraction liquide-liquide du lanthane (III) en milieu chlorures par les acides : ABDMDP, AODMDP, ADDMDP.....	-85-
IV.4.1. Droite d'étalonnage du cation lanthane(III).....	-85-
IV.4.2. Effet des rapports volumiques.....	-86-
IV.4.3. Etude cinétique de l'extraction du lanthane (III) par l'AABDMDP, l'AAODMDP et l'AADDMDP.....	-87-
IV.4.4. Effet de la concentration en extractant.....	-88-
IV.4.5. Espèces extraites et équation d'équilibre.....	-89-
IV.4.6. Effet du pH du milieu sur le rendement d'extraction du lanthane(III).....	-92-
IV.4.6.1. Effet de l'ajout d'un acide fort.....	-92-
IV.4.6.2. Effet de l'ajout d'un acide faible.....	-94-
IV.5. Conclusion.....	-97-
Références bibliographiques du chapitre IV.....	-98-
Chapitre V. Etude de l'extraction liquide-liquide des cations La(III), Ce(III), Nd(III), Sm(III) et Eu(III) en milieu nitrate par l'acide aminoctyldiméthylène diphosphonique.....	-99-
V.1. Introduction.....	-100-
V.2. Droites d'étalonnage des cations : La(III), Ce(III), Nd(III), Sm(III), Eu(III).....	-100-
V.3. Effet des rapports volumiques.....	-102-
V.5. Etude cinétique.....	-103-
V.6. Effet de la concentration en ligand.....	-104-
V.7. Effet des rapports molaires sur le rendement d'extraction des cations La(III), Ce(III), Nd(III), Sm(III), Eu(III) par l'AAODMDP.....	-105-
V.7.1. Espèces extraites et équations d'équilibres d'extraction.....	-106-
V.8. Effet de la nature du milieu.....	-109-
V.8.1. Effet de l'ajout des nitrates de potassium sur le rendement d'extraction.....	-109-
V.8.1.1. Espèces extraites et équations d'équilibres d'extraction.....	-114-
V.8.2. Effet de la concentration des H^+ dans le milieu.....	-117-
V.9. Interprétations des principaux résultats.....	-120-
V.10. Conclusion.....	-123-
Références bibliographiques du chapitre V.....	-124-
Chapitre VI. Extraction par point de trouble des cations : Gd(III), Tb(III) et Dy(III) par le Tx-100 et l'acide aminoctyldiméthylène diphosphonique.....	-126-
VI.1. Introduction.....	-127-
VI.2. L'emploi de l'acide aminoctyldiméthylène diphosphonique dans l'extraction micellaire.....	-127-
VI.3. Le choix du surfactant.....	-128-
VI.4. Propriétés physicochimiques du Triton x-100.....	-128-
VI.5. Procédure d'extraction par point de trouble.....	-130-

Table des matières

VI.6. Détermination des Températures du point de trouble.....	-131-
VI.7. Droites d'étalonnage des cations Gd(III), Tb(III) et Dy(III).....	-131-
VI.8. Effet de concentration en Triton X-100 sur l'extraction par point de trouble du Gd(III), Tb(III) et Dy(III).....	-132-
VI.8.1. Courbes de température de point de trouble fonction de la concentration en Tx-100.....	-133-
VI.9. Effet de la concentration de l'agent chélatant l'AAODMDP sur l'extraction par point de trouble du Gd(III), Tb(III) et Dy(III).....	-134-
VI.9.1. Courbes de température de point de trouble fonction de la concentration en l'AAODMDP.....	-135-
VI.10. Effet d'additifs sur le point de trouble du système micellaire aqueux/aqueux...	-136-
VI.10.1. Effet de l'ajout de chlorure de potassium sur l'extraction par point de trouble du Gd(III), Tb(III) et Dy(III).....	-136-
VI.10.1.1. Courbes de température de point de trouble.....	-137-
VI.10.2. Effet de l'ajout de KSCN sur l'extraction par point de trouble du Gd(III), Tb(III) et Dy(III).....	-138-
VI.10.2.1. Courbes de température de point de trouble.....	-139-
VI.11. Effet du pH du milieu.....	-140-
VI.11.1. Courbe de température de point de trouble.....	-141-
VI.12. Conclusion.....	-141-
Références bibliographiques du chapitre VI.....	-143-
CONCLUSIONS GENERALES ET PERSPECTIVES	-146-
Annexe	-149-

Liste des abréviations

NC: Nombre de coordination

Ln: Lanthanide

Ln(III): Cation lanthanide trivalent

HNTLA: Hiskey–Nebraska Test of Learning Aptitude

BBB: Blood–Brain-Barrier

D: Coefficient de distribution

R: Rendement d'extraction

P: Coefficient de partage

CMC: La concentration micellaire critique

Tp: Température du point de trouble

BHL: La balance hydrophile-lipophile

LODs : Limite de détection

LOQs: Limite de quantification

Lambda M: Longueur d'onde du complexe

Lambda R: Longueur d'onde du réactif libre

Lambda: Longueur d'onde

CTP: Catalyse par transfert de phase

AADDMDP: Acide aminododécyl diméthylène diphosphonique

AAODMDP: Acide amnioctyl diméthylène diphosphonique

AABDMDP: Acide amniobutyl diméthylène diphosphonique

Abs: Absorbance

V_{aq}: Volume de la phase aqueuse

V_{org}: Volume de la phase organique

Liste des abréviations

Q: Rapport molaire

A_i: Absorbance initiale

A_f: Absorbance finale

% (v/v): Concentration volumique

Liste des schémas

<i>Schéma 1. Article publiés sur la technique d'extraction liquide-liquide pour chaque année durant vingt cinq ans passés (Source : Isi Web of knowledge web of science, thomson reuters).....</i>	<i>-03-</i>
<i>Schéma 2. Citations de la technique d'extraction liquide-liquide pour chaque année durant vingt cinq ans passés (Source : Isi Web of knowledge web of science, thomson reuters).....</i>	<i>-03-</i>
<i>Schéma I.1. Présentation schématique d'un surfactant.....</i>	<i>-27-</i>
<i>Schéma I.2. Polarité et volatilité caractéristique pour différents milieux et solvants alternatifs.....</i>	<i>-30-</i>
<i>Schéma I.3. Structure de quelque extractants organophosphorés usuels.....</i>	<i>-38-</i>
<i>Schéma I.4. Réaction de synthèse des acides phosphoniques.....</i>	<i>-42-</i>
<i>Schéma I.5.Exemples d'acides aminodiphosphoniques et aminotriphosphoniques.....</i>	<i>-44-</i>
<i>Schéma III.1. Présentation de la structure des acides aminoalkyldiméthylène diphosphoniques.....</i>	<i>-73-</i>
<i>Schéma IV.1. Liaisons hydrogènes intermoléculaires dans les acides aminoalkyldiméthylène diphosphoniques.....</i>	<i>-85-</i>
<i>Schéma IV.2. Les différents modes de coordination des complexes des terres rares en solution.....</i>	<i>-92-</i>
<i>Schéma IV.3.Interaction entre l'acide acétique et les sites donneurs durs de nos extractants.....</i>	<i>-96-</i>

Liste des figures

<i>Figure I.1. Principe de l'extraction liquide-liquide</i>	-18-
<i>Figure I.2. Présentation d'une extraction liquide-liquide</i>	-19-
<i>Figure I.3. L'interface en présence d'un extractant ionisable adsorbé à l'interface phase aqueuse- phase organique</i>	-24-
<i>Figure I.4. La formation des agrégats micellaires</i>	-32-
<i>Figure I.5. Présentation schématique du phénomène de micellisation et extraction au point de trouble par un surfactant non ionique</i>	-32-
<i>Figure I.6. Molécule d'arsenazo III</i>	-34-
<i>Figure I.7. Structure du complexe Arsenazo III-Ln(III)</i>	-35-
<i>Figure I.8. Influence de l'application d'un champ électrique sur le comportement des molécules polaires</i>	-47-
<i>Figure I.9. Molécules dipolaires qui tendent à s'orienter avec le courant électrique</i>	-47-
<i>Figure I.10. Particules chargées en solution suivent le champ électrique appliqué</i>	-48-
<i>Figure I.11. Comparaison schématique (a) chauffage conventionnel et (b) chauffage micro-ondes</i>	-48-
<i>Figure I.12. Profil de température après 60 secondes d'irradiation par micro-ondes à gauche comparé au chauffage classique par un bain d'huile à droite</i>	-49-
<i>Figure II-1. Réacteur micro-onde type Synthewave 402</i>	-69-
<i>Figure III.1. Mécanisme réactionnel de la synthèse des acides aminoalkyldiméthylène diphosphoniques par la réaction de Mannich</i>	-75-
<i>Figure III.2. Propriétés de l'acide amniododécyldiméthylène diphosphonique</i>	-76-
<i>Figure III.3. Courbe pH-métrique de l'AADDMDP, à T=25 °C</i>	-77-
<i>Figure III.4. Propriétés de l'acide amniooctyldiméthylène diphosphonique</i>	-78-
<i>Figure III.5. Courbe pH-métrique de l'AAODMDP, à T=25 °C</i>	-79-
<i>Figure III.6. Propriétés de l'acide amniobutyldiméthylène diphosphonique</i>	-80-
<i>Figure III.7. Courbe pH-métrique de l'AABMDDP, à 25 °C</i>	-81-
<i>Figure IV.1. Droite d'étalonnage du cation lanthane(III)</i>	-86-
<i>Figure IV.2. Effet des rapports volumiques sur l'extraction du a(III), [ABDMDPA] = [AODMDPA] = [ADDMDPA] = 10⁻³ M, [La(III)] = 5 × 10⁻⁴ M, t = 25°C</i>	-87-

Liste des figures

<i>Figure IV.3. Étude cinétique de l'extraction du La (III), [La(III)] = $5 \times 10^{-4} M$ par [ABDMDPA] = [AODMDPA] = [ADDMDPA] = $10^{-3} M$, $t = 25^{\circ}C$.....</i>	-88-
<i>Figure IV.4. Effet des rapports molaires sur l'extraction du lanthane(III), [La(III)] = $5 \times 10^{-4} M$, $t = 25^{\circ}C$.....</i>	-89-
<i>Figure IV.5. Évolution du coefficient d'extraction en fonction de la concentration en extractant, [La(III)] = $5 \times 10^{-4} M$, $t = 25^{\circ}C$.....</i>	-90-
<i>Figure IV.6. Évolution du coefficient d'extraction en fonction du $pH_{\text{éq}}$, [La(III)] = $5 \times 10^{-4} M$, $t = 25^{\circ}C$.....</i>	-90-
<i>Figure IV.7. Effet de l'ajout de HCl sur l'extraction du Lanthane(III) par l'AABDMDP, [La(III)] = $5 \times 10^{-4} M$, $t = 25^{\circ}C$.....</i>	-93-
<i>Figure IV.8. Effet de l'ajout de HCl sur l'extraction du Lanthane(III) par l'AAODMDP, [La(III)] = $5 \times 10^{-4} M$, $t = 25^{\circ}C$.....</i>	-93-
<i>Figure IV.9. Effet de l'ajout de HCl sur l'extraction du Lanthane(III) par l'AADDMDP, [La(III)] = $5 \times 10^{-4} M$, $t = 25^{\circ}C$.....</i>	-94-
<i>Figure IV.10. Effet de l'ajout de CH_3COOH sur l'extraction du Lanthane(III) par l'AABDMDP, [La(III)] = $5 \times 10^{-4} M$, $t = 25^{\circ}C$.....</i>	-95-
<i>Figure IV.11. Effet de l'ajout de CH_3COOH sur l'extraction du Lanthane(III) par l'AAODMDP, [La(III)] = $5 \times 10^{-4} M$, $t = 25^{\circ}C$.....</i>	-95-
<i>Figure IV.12. Effet de l'ajout de CH_3COOH sur l'extraction du Lanthane(III) par l'AADDMDP, [La(III)] = $5 \times 10^{-4} M$, $t = 25^{\circ}C$.....</i>	-96-
<i>Figure V.1. Les droites d'étalonnage des cations : La(III), Ce(III), Nd(III), Sm(III), Eu(III).....</i>	-101-
<i>Figure V.2. Effet des rappots volumiques sur le rendement d'extraction des cations La(III), Ce(III), Nd(III), Sm(III), Eu(III) par l'AAODMDP, [Ln(III)] = $10^{-4} M$, [AAODMDP] = $10^{-3} M$ $t = 25^{\circ}C$.....</i>	-102-
<i>Figure V.3. Effet des rapports volumiques sur le rendement d'extraction des cations La(III), Ce(III), Nd(III), Sm(III), Eu(III) par l'AAODMDP. [Ln(III)] = $10^{-4} M$, [AAODMDP] = $10^{-3} M$ $t = 25^{\circ}C$.....</i>	-103-
<i>Figure V.4. Effet de la concentration en extractant sur le rendement d'extraction des cations La(III), Ce(III), Nd(III), Sm(III), Eu(III) par l'AAODMDP, [Ln(III)] = $10^{-4} M$, $t = 25^{\circ}C$.....</i>	-104-
<i>Figure V.5. Effet des rapports molaires sur le rendement d'extraction des cations La(III), Ce(III), Nd(III), Sm(III), Eu(III) par l'AAODMDP ; [La(III)] = [Ce(III)] = [Nd(III)] = [Sm(III)] = [Eu(III)] = $10^{-4} M$, $t = 25^{\circ}C$.....</i>	-105-
<i>Figure V.6. Effet de la concentration en extractant sur le coefficient de distribution des cations Ln(III), $V_{Aq}/V_{Org}=3$, [Ln(III)]=$10^{-4} M$, $T=25^{\circ}C$.....</i>	-107-
<i>Figure V.7. Effet du pH d'équilibre sur le coefficient de distribution des cations Ln(III), $V_{Aq}/V_{Org}=3$, [Ln(III)]=$10^{-4} M$, $T=25^{\circ}C$.....</i>	-107-
<i>Figure V.8. Effet de la force ionique sur le rendement d'extraction du Lanthane(III), [La(III)]=$10^{-4} M$, $V_{aq}/V_{org}=3$, $T=25^{\circ}C$.....</i>	-110-
<i>Figure V.9. Effet de la force ionique sur le rendement d'extraction du cérium(III), [Ce(III)]=$10^{-4} M$, $V_{aq}/V_{org}=3$, $T=25^{\circ}C$.....</i>	-110-

Liste des figures

<i>Figure V.10. Effet de la force ionique sur le rendement d'extraction du Néodyme(III), [Nd(III)]=10⁻⁴M, V_{Aq}/V_{Org}=3, T=25 °C.....</i>	-111-
<i>Figure V.11. Effet de la force ionique sur le rendement d'extraction du samarium (III), [Sm(III)]=10⁻⁴M, V_{Aq}/V_{Org}=3, T=25 °C.....</i>	-111-
<i>Figure V.12. Effet de la force ionique sur le rendement d'extraction de l'Europium(III), [Eu(III)]=10⁻⁴M, V_{Aq}/V_{Org}=3, T=25 °C.....</i>	-112-
<i>Figure V.13. Les zones d'hydratation d'un cation métallique en solution aqueuse.....</i>	-113-
<i>Figure V.14. Effet de la concentration en extractant sur le coefficient de distribution du Ln(III) après ajout du KNO₃ 0.1 M, V_{Aq}/V_{Org}=3, [Ln(III)]=10⁻⁴M, T=25 °C.....</i>	-115-
<i>Figure V.15. Effet du pH d'équilibre sur le coefficient de distribution du Ln(III) après ajout du KNO₃ 0.1 M, V_{Aq}/V_{Org}=3, [Ln(III)]=10⁻⁴M, T=25 °C.....</i>	-116-
<i>Figure V.16. Effet de l'ajout de HNO₃ sur l'extraction du Lanthane(III), [La(III)] = 10⁻⁴M, t = 25°C.....</i>	-118-
<i>Figure V.17. Effet de l'ajout de HNO₃ sur l'extraction du Cérium (III), [Ce(III)] = 10⁻⁴M, t = 25°C.....</i>	-118-
<i>Figure V.18. Effet de l'ajout de HNO₃ sur l'extraction du Néodyme (III), [Nd(III)] = 10⁻⁴M, t = 25°C.....</i>	-119-
<i>Figure V.19. Effet de l'ajout de HNO₃ sur l'extraction du Samarium(III), [Sm(III)] = 10⁻⁴M, t = 25°C.....</i>	-119-
<i>Figure V.20. Effet de l'ajout de HNO₃ sur l'extraction de l'Europium (III), [Eu(III)] = 10⁻⁴M, t = 25°C.....</i>	-120-
<i>Figure V.21. Récapitulatif des rendements d'extraction des cations étudiés pour différents facteurs investigués, [Ln(III)]=10⁻⁴M, T=25 °C.....</i>	-121-
<i>Figure VI.1. Présentation du Triton x-100 (Polyoxyethylene(9-10) octylphenyl ether)....</i>	-128-
<i>Figure VI.2. Micelles d'un surfactant non ionique formées en milieu polaire et apolaire..</i>	-129-
<i>Figure VI.3. Illustration de la technique d'extraction par point de trouble.....</i>	-130-
<i>Figure VI.4. repérage de la température du point de trouble.....</i>	-131-
<i>Figure VI.5. Droites d'étalonnage du Gadolinium(III), Tebium(III), Dysprosium(III).....</i>	-131-
<i>Figure VI.6. Effet de la concentration en Tx-100 sur l'extraction par point de trouble des trois cations, [Gd(III)] = Tb(III) = Dy(III) = 10⁻⁴M, [AAODMDP] = 10⁻³M.....</i>	-132-
<i>Figure VI.7. Effet de la concentration en Tx-100 sur la température du point de trouble des trois cations, [Gd(III)] = Tb(III) = Dy(III) = 10⁻⁴M, [AAODMDP] = 10⁻³M ...</i>	-133-
<i>Figure VI.8. Effet de la concentration en l'AAODMDP sur le rendement d'extraction des trois cations, [Gd(III)] = Tb(III) = Dy(III) = 10⁻⁴M, [AAODMDP] = 10⁻³M ...</i>	-134-
<i>Figure VI.9. Effet de la concentration en l'AAODMDP sur la température du point de trouble des trois cations, [Gd(III)] = Tb(III) = Dy(III) = 10⁻⁴M, [AAODMDP] = 10⁻³M.....</i>	-135-
<i>Figure VI.10. Effet de l'ajout de KCl sur l'extraction par point de trouble des trois cations, [Gd(III)] = Tb(III) = Dy(III) = 10⁻⁴M, [AAODMDP] = 10⁻³M.....</i>	-136-

Liste des figures

<i>Figure VI.11. Effet de l'ajout de KCl sur la température du point de trouble des trois cations, [Gd(III)] = Tb(III) = Dy(III) = 10⁻⁴M, [AAODMDP] = 10⁻³M</i>	<i>-137-</i>
<i>Figure VI.12. Effet de l'ajout de KSCN sur l'extraction point de trouble des trois cations, [Gd(III)] = Tb(III) = Dy(III) = 10⁻⁴M, [AAODMDP] = 10⁻³M</i>	<i>-138-</i>
<i>Figure VI.13. Effet de l'ajout de KSCN sur la température du point de trouble des trois cations, [Gd(III)] = Tb(III) = Dy(III) = 10⁻⁴M, [AAODMDP] = 10⁻³M</i>	<i>-139-</i>
<i>Figure VI.14. Effet du pH du milieu sur l'extraction au point de trouble des trois cations, [Gd(III)] = Tb(III) = Dy(III) = 10⁻⁴M, [AAODMDP] = 10⁻³M</i>	<i>-140-</i>
<i>Figure VI.15. Effet du pH du milieu sur la température du point de trouble des trois cations, [Gd(III)] = Tb(III) = Dy(III) = 10⁻⁴M, [AAODMDP] = 10⁻³M</i>	<i>-141-</i>

Liste des tableaux

<i>Tableau I.1. Propriétés physico-chimiques des lanthanides.....</i>	<i>-09-</i>
<i>Tableau I.2. Statistiques des complexes des éléments : La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy avec différents nombres de coordination.....</i>	<i>-11-</i>
<i>Tableau I.3. Abondance d'oxydes des lanthanides (Ln₂O₃) dans les principaux minerais.....</i>	<i>-13-</i>
<i>Tableau I.4. Applications des tensioactifs selon le HLB.....</i>	<i>-29-</i>
<i>Tableau I.5. Couleur des complexes d'arsenazo III avec les éléments.....</i>	<i>-36-</i>
<i>Tableau I.6. Sensibilité de détermination des complexes d'ArsenazoIII.....</i>	<i>-36-</i>
<i>Tableau I.7. Les extractants types CYANEX.....</i>	<i>-39-</i>
<i>Tableau I.8. Les extractants usuels dans les procédés d'extraction liquide-liquide... </i>	<i>-40-</i>
<i>Tableau I.9. Tableau comparatif.....</i>	<i>-52-</i>
<i>Tableau II-1. Réactifs utilisés.....</i>	<i>-68-</i>
<i>Tableau III-1. Différentes formules des acides aminophosphoniques.....</i>	<i>-74-</i>
<i>Tableau IV.1. Solubilité des trois acides dans quelques solvants à T=25°C.....</i>	<i>-84-</i>
<i>Tableau IV.2. Effet de solvant, T=25°C, [Ln(III)]=10⁻⁴ M.....</i>	<i>-85-</i>
<i>Tableau IV.3. Principaux résultats de l'étude cinétique.....</i>	<i>-88-</i>
<i>Tableau V.1. Les meilleurs rendements d'extraction à V_{Aq}/V_{Org}=3.....</i>	<i>-102-</i>
<i>Tableau V.2. Les rendements d'extraction des cations Ln(III) après un temps d'agitation de 30 mn, à t=25 °C.....</i>	<i>-103-</i>
<i>Tableau V.3. Les meilleurs rendements d'extraction à [AAODMDP]=10⁻³M.....</i>	<i>-105-</i>
<i>Tableau V.4. Les rendements d'extraction pour chaque cation lanthanide(III) à Q=4.....</i>	<i>-106-</i>
<i>Tableau V.5. Valeurs des rayons atomiques et ioniques des cations Ln(III) étudiés... </i>	<i>-122-</i>
<i>Tableau VI-1. Propriétés physico-chimiques typiques du Tx-100.....</i>	<i>-129-</i>

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Pendant plusieurs années, l'industrialisation et les grands développements technologiques rapides mais mal contrôlés, ont eu pour conséquence d'inévitables pollutions. Plusieurs activités industrielles de transformation physico-chimique de la matière, plus spécialement, les industries, minières et pétrolières sont génératrices de quantités importantes d'effluents aqueux contenant diverses espèces chimiques qui renferment des cations lanthanides et actinides (catalyseurs usagés pour craquage des produits pétroliers, métaux lourds, l'industrie nucléaire...etc.) qu'il est nécessaire de traiter avant rejet afin de limiter leurs effets polluants.

Le traitement des déchets industriels constitue une opération très importante ; non seulement pour la protection de l'environnement mais ce peut être une voie de reproduction et de valorisation des composés chimiques de grande valeur ; c'est pourquoi ce sont développées les méthodes d'extraction et de séparation. Nous nous sommes intéressés à l'extraction liquide-liquide comme une technique alternative qui s'avère intéressante par rapport aux autres procédés en termes de productivité et de pureté.

Ces dernières décennies, la technique d'extraction liquide-liquide a été soumise à des contraintes qui au cours de son histoire ne s'étaient pas affirmées de façon aussi éclatante. La maîtrise de l'extraction liquide-liquide est un domaine intimement lié au développement des technologies d'obtention de substances chimiques à propriétés extractantes et leur production industrielle s'est largement accrue et diversifiée ces dernières années. Les schémas .1 et .2 présentent l'évolution des publications et recherche dans le domaine de l'extraction liquide-liquide.

Les extractants organophosphorés de leurs multiples applications occupent une place prépondérante dans les procédés de traitement des minerais et de recyclage du combustible nucléaire. Bien que de nombreux extractants aient été proposés, la recherche de nouvelles molécules reste à l'ordre du jour afin d'améliorer les procédés existants, l'attention prêtée par la communauté scientifique vers l'utilisation des extractants organophosphorés en tant que extractants innovants est très importante.

Les acides aminoalkyldiphosphoniques obtenus par synthèse sous micro-ondes constituent une classe d'extractants d'une infinie richesse, en effet, ils combinent de façon unique des propriétés complexantes importantes.

Introduction générale

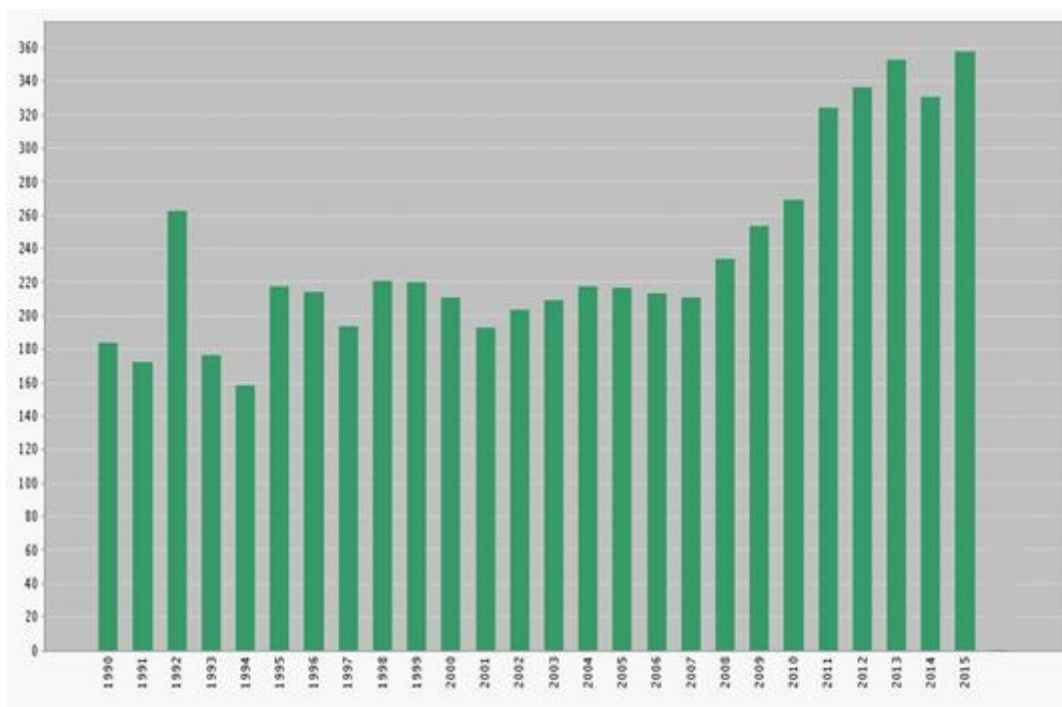


Schéma 1. Article publiés sur la technique d'extraction liquide-liquide pour chaque année durant vingt cinq ans passés (Source : Isi Web of knowledge web of science, thomson reuters)

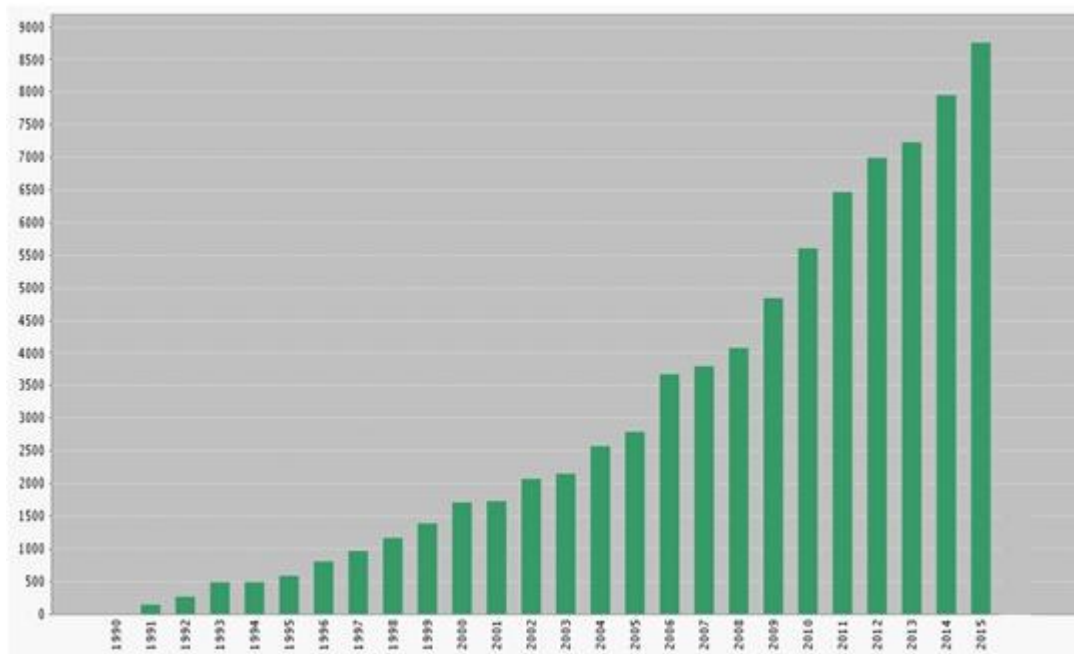


Schéma 2. Citations de la technique d'extraction liquide-liquide pour chaque année durant vingt cinq ans passés (Source : Isi Web of knowledge web of science, thomson reuters)

Les problèmes liés au respect de l'environnement rencontrent un écho grandissant dans l'opinion publique poussant les chercheurs à intégrer les principes de la chimie verte dans les

Introduction générale

procédés chimiques. L'emploi de ces extractants dans un procédé d'extraction liquide-liquide, nécessite généralement leur solubilisation dans un solvant organique, cet inconvénient pourrait être contourné par le développement d'une nouvelle approche pour l'extraction des cations actinides et lanthanides dans un système biphasique aqueux.

L'utilisation des surfactants constitue une nouvelle voie pour le remplacement des solvants organiques qui sont énormément utilisés à l'heure actuelle, et est l'une des stratégies de remplacements envisagées.

Ce domaine de recherche connaît un essor considérable depuis quelques années car le recours à l'extraction micellaire permet de réaliser l'extraction des polluants organiques ou métalliques dans un système d'extraction biphasique aqueux. Ceci représente un avantage incontestable dans l'optique de développer une chimie plus respectueuse de l'environnement. L'extraction micellaire permet de développer des alternatives à l'extraction liquide-liquide ne nécessitant pas le recours aux solvants organiques souvent inflammables, toxiques et de coût élevé. Son efficacité a été prouvée avec succès dans des domaines d'applications variés tels que l'extraction de polluants organiques, des cations métalliques et dans le domaine de la dépollution des eaux ou du traitement des déchets nucléaires.

Ce présent travail de thèse porte sur la synthèse des acides aminoalkyldiméthylène diphosphoniques et leurs applications à l'extraction liquide-liquide des cations terres rares.

Ce manuscrit est structuré comme suit :

- Le premier chapitre est consacré à la mise au point bibliographique dans laquelle seront présentées les différentes notions abordées tout au long de cette thèse. Dans ce chapitre nous exposerons par ordre de parution dans le manuscrit :
 - La chimie des actinides et des lanthanides
 - La technique d'extraction liquide-liquide et l'extraction par point de trouble.
 - La détermination spectrophotométrique des actinides et des lanthanides.
 - Les acides aminophosphoniques
 - La théorie du chauffage par microondes et leur application à la synthèse chimique.
- Le deuxième chapitre est destiné à la description de la stratégie du travail, le matériel et les méthodes utilisés.
- Le troisième chapitre concerne la synthèse des acides aminodiphosphoniques par voie classique et sous chauffage non conventionnel par micro-onde, ainsi que leurs caractérisations par différentes méthodes spectroscopiques IR, RMN ^1H , RMN ^{13}C , RMN ^{31}P .
- Les résultats de l'étude de l'effet de la chaîne alkyle sur le rendement d'extraction du lanthane (III), sont présentés dans le quatrième chapitre.
- Après avoir déterminé l'acide le plus performant qui répond aux critères d'un bon extractant, nous nous sommes intéressés à investiguer le comportement de l'acide aminoocetyl diméthylène diphosphonique vis-à-vis un large nombre de cations Ln(III) en milieu nitrates ; ces derniers ont été choisis de telle sorte qu'ils soient trois

Introduction générale

cations Ln(III) légers : La(III), Ce(III), Nd(III) et deux cations Ln(III) lourds : Sm(III), Eu(III), pour déterminer ainsi l'effet de la taille du cation sur l'extractibilité de l'acide aminoocetyl diméthylène diphosphonique. Dans ce cinquième chapitre nous avons investigué l'extraction liquide-liquide des cations en question par l'acide solubilisé dans le chloroforme.

- Enfin, dans le sixième chapitre, une portion de notre travail a consisté en l'emploi d'un acide aminophosphonique dans l'extraction des cations lanthanides dans un système biphasique aqueux. Dans ce dernier chapitre, nous avons développé et optimisé l'extraction à deux phases aqueuses à l'aide d'un surfactant non ionique pour rendre notre méthode plus économique, verte et bénigne d'un point de vue environnemental. Cette méthode a été investiguée avec trois cations Ln(III) : Gd(III), Tb(III) et Dy(III) en milieu nitrates.

Très important : dans ce présent travail de thèse nous nous sommes intéressés qu'à l'étude de l'extraction liquide-liquide des cations lanthanides ou terres rares trivalents

Chapitre
I

Mise au point bibliographique

Chapitre I. Mise au point bibliographique

Ce chapitre bibliographique se découpe principalement en six parties. Dans un premier temps nous donnons des aspects théoriques sur la chimie des actinides et lanthanides et leur intérêt dans les applications industrielles et technologiques. Après, nous faisons un tour d'horizon sur les systèmes d'extraction liquide-liquide et l'extraction micellaire. Ensuite une revue bibliographique sur les acides aminophosphoniques ainsi que les composés organophosphorés, déjà investigués dans les systèmes d'extraction liquide-liquide des cations actinides et lanthanides est présentée. La cinquième partie donne un aperçu sur la détermination spectrophotométrique des cations actinides et lanthanides. Enfin, la dernière partie aborde les premiers progrès et évolutions issus de la littérature au propos du chauffage non conventionnel par microondes, avec le principe, ainsi que les récents développements dans le domaine de la synthèse chimique assistée par micro-ondes.

I.1. Panorama de la Chimie des terres rares

I.1.1. Généralités

Les terres rares ont d'abord été découvertes au XVIII^{ème} siècle, en Suède, en terrain granitique. Leur nom est lié à l'île suédoise d'Ytterby, qui a permis de nommer l'yttrium, le terbium, l'erbium et l'ytterbium.

Globalement, les terres rares représentent une famille très homogène et ont des propriétés communes. Certaines sont néanmoins spécifiques. Il convient de distinguer ainsi les terres rares légères et les terres rares lourdes.

Dans la classification périodique de Mendeleiev, les terres rares légères sont les lanthanides avant l'euprium. La plus abondante est le cérium (il y en a presque autant que du cuivre). Les terres rares lourdes sont les moins abondantes ; leurs gisements sont plus petits et plus rares. Leur prix est donc plus élevé. Cette distinction est considérée comme fondamentale, même si l'on trouve toujours des terres rares lourdes dans les gisements de terres rares légères et réciproquement.

La famille des lanthanides est constituée de 15 éléments commençant par le lanthane et se terminant par le lutécium. Ils sont relativement abondants dans la croûte terrestre, ils présentent un nombre de propriétés qui les rend différents des autres métaux du block d [1, 2].

- Un très large domaine de nombre de coordination [3] ; c.à.d ils peuvent adopter des NC de 6 jusqu'à 12, mais les nombres de coordination de 2, 3 ou 4 existent aussi.
- La chimie de coordination des lanthanides est largement dominée par le degré d'oxydation (III), bien que certains lanthanides puissent exister au degré (II) (Eu) ou IV (Ce) sous certaines conditions.

Chapitre I : Mise au point bibliographique

- Les ligands ou les complexants anioniques comportant des atomes donneurs de doublets électroniques et de haute électronégativité (O, F, P,...) fixent mieux ces ions.
- Les ions trivalents de lanthanide sont des acides très durs dans la classification de Pearson des acides et bases durs et mous [4]. Ils forment des édifices stables préférentiellement avec des ligands durs, entre autres contenant des atomes donneurs d'oxygène (eau, carboxylates, alcoolates, α -dicétonates, ...).
- Un ion Ln(III) peut donc être décrit comme une « boule » fortement chargée positivement, interagissant avec des ligands bases de Lewis essentiellement par des interactions électrostatiques. Cette dureté au sens de Pearson trouve son origine dans la nature des orbitales de valence 4f. En effet, elles sont « enfouies » dans le nuage électronique et les électrons de valence sont donc très peu sensibles à l'environnement chimique.
- Une conséquence structurale est l'absence de directionnalité des liaisons métal-ligand. La position des différents ligands dans la sphère de coordination est conditionnée essentiellement par les interactions électrostatiques et stériques entre le cation métallique et les ligands bien sûr, mais également entre les ligands.
- Ceux-ci s'organisent au mieux autour du métal de façon à maximiser les interactions électrostatiques stabilisantes et à minimiser les interactions stériques répulsives.
- Des hydroxydes insolubles précipitent à pH neutre à moins que des agents complexants soient présents [5].
- Ils ne forment pas des liaisons multiples ($\text{Ln}=\text{O}$ et $\text{Ln}\equiv\text{N}$) comme celles rencontrées avec les métaux de transition et certains actinides.
- Dans les 14 éléments qui le suivent les nouveaux électrons qui s'ajoutent à la périphérie de l'atome se logent dans la couche 4f masquée par les électrons des couches plus éloignées du noyau [6]. Ceci explique que les propriétés chimiques sont invariables dans la famille des lanthanides de Z=57 à 71.

I.1.2. Propriétés physicochimiques des lanthanides

Toutes les propriétés physicochimiques des lanthanides sont regroupées dans le tableau suivant (tableau I.1) [1, 2, 7, 8].

Tableau I.1. Propriétés physico-chimiques des lanthanides

Chapitre I : Mise au point bibliographique

<i>L'élément</i>		<i>La</i>	<i>Ce</i>	<i>Nd</i>	<i>Sm</i>	<i>Eu</i>	<i>Gd</i>	<i>Tb</i>	<i>Dy</i>
<i>Etat physique à 20°C</i>		Solide	Solide	Solide	Solide	Solide	Solide	Solide	solide
<i>Masse atomique</i>		138.90	140.11	144.24	150.36	151.96	157.25	158.92	162.50
<i>Numéro atomique</i>		57	58	60	62	63	64	65	66
<i>Configuration électronique</i>	<i>Atome</i>	$5d^6s^2$	$4f^15d^16s^2$	$4f^46s^2$	$4f^66s^2$	$4f^76s^2$	$5f^75d^6s$	$4f^96s^2$	$4f^{10}6s^2$
	M^{2+}	5d	$4f^2$	$4f^4$	$4f^6$	$4f^7$	$4f^75d$	$4f^9$	4f10
	M^{3+}	[Xe]	4f	$4f^3$	$4f^5$	$4f^6$	$4f^7$	$4f^8$	$4f^9$
	M^{4+}	/	[Xe]	$4f^2$	/	/	/	$4f^7$	$4f^8$
<i>Rayon ionique</i>		1.061	1.034	0.995	0.964	0.95	0.938	0.923	0.908
<i>Structure cristalline</i>		dcph<1478 fcc>310 et<865 bcc>865	fcc≤148 dcph≥148 et <139 fcc>139 et<726 bcc>726	dcph<863 bcc>863	rhomb<734 cph>734 et<922 bcc>922	bcc	cph<1235 bcc>1235	cph<1289 bcc>1289	cph<1381 bcc>1381
<i>Volume atomique, cm³/mol à 24°C</i>		22.60	17.20	20.58	20.00	28.97	19.90	19.31	19.00
<i>Densité, g/cm³ à 24°C</i>		6.146 8.16	8.16 6.77	7.00	7.52	5.24	7.90	8.23	8.55
<i>Les électrons de Conduction</i>		3	3	3	3	2	3	3	3
<i>La valence en solution aqueuse</i>		3	3, 4	3	3, 2	3, 2	3	3	3
<i>Couleur de la solution aqueuse</i>		Incolore	incolore	Rose	Sm ³⁺ jaune clair Sm ²⁺ rouge	Eu ³⁺ incolore Eu ²⁺ jaune	incolore	violet clair	Jaune pale verte

Chapitre I : Mise au point bibliographique

				foncé	clair			
<i>Les bandes d'absorption des Ln³⁺ en solution aqueuse Dans la plage spectrale 200 à 1000 nm</i>	-	210.5, 222.0, 238.0, 252.0	354.0, 521.8, 574.5, 739.5, 742.0, 797.5, 803.0, 868.0	362.5, 374.5, 402.0	375.5, 394.1	272.9, 273.3, 275.4, 275.6	284.4, 350.3, 367.7, 487.2	350.4, 365.0, 910.0
<i>Couleur de l'oxide, RE₂O₃</i>	Blanc	Blanc cassé	Bleue pale	crème	blanc	blanc	maron	Blanc jaunatre
<i>Nombre d'isotopes: naturel (Artificiel)</i>	2 (19)	4 (15)	7 (7)	7 (11)	2 (16)	7(11)	1(17)	7(12)
<i>Potential d'ionisation,eV/g-atom</i>	5.61	5.65	6.31	5.6	5.67	6.16	6.74	6.82
<i>L'électronégativité</i>	1.117	(+3) 1.123 (+4) 1.43	1.134	1.145	(+2) 0.98 (+3) 1.152	1.160	1.168	1.176
<i>Point de fusion, °C</i>	1918	798	1021	1074	1822	1313	1356	1412
<i>Point d'ébullition, °C</i>	3457	3426	3068	1791	1597	3266	3223	2562
<i>Chaleur de fusion,kJ/mol</i>	6.20	5.46	7.14	8.62	9.21	10.0	10.79	11.06
<i>Chaleur de sublimation à 25°C, kJ/mol</i>	431.0	422.6	327.6	206.7	175.3	397.5	388.7	290.4

I.1.3. Coordination des lanthanides

Il y a une quarantaine d'années, très peu était connu au sujet des complexes des lanthanides. Par analogie avec les métaux du bloc d, il a été souvent supposé que les lanthanides adoptent généralement un nombre de coordination six.

On sait maintenant que ce n'est pas le cas, car ces éléments présentent une grande variété de nombre de la coordination [9].

Basé sur les 1391 complexe qui ont été caractérisés structurellement et ont été publiés entre 1935 et 1995, Chunhui Huang and Zuqiang Bian [3] ont compilé les données sur les atomes centraux et leurs nombres de coordination.

Les lanthanides ont une caractéristique distincte : la faculté d'atteindre des nombres de la coordination élevés. Ces résultats sont résumés dans le tableau I.2.

Tableau I.2. Statistiques des complexes des éléments : La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy avec différents nombres de coordination

NC ^a	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Somme totale
La		3	3	8	10	31	31	33	14	11	144
Ce	1	3	3	7	7	36	17	20	5	7	106
Nd	1	/	4	8	10	53	61	32	4	4	177
Sm	1	1	/	15	12	73	36	18	2	/	158
Eu	2	/	/	10	7	34	32	13	3	1	102
Gd	/	1	1	7	6	24	25	4	/	1	69
Tb	1	1	/	/	1	6	11	1	/	/	21
Dy	/	/	/	3	5	13	16	3	/	1	41

Comme illustré dans le tableau I.2, les cations lanthanides adoptent généralement un nombre de coordination variant entre huit ou neuf.

I.1.4. Les minerais des lanthanides

On trouve les lanthanides sous forme de monazite, de bastnaésite, xénotime, loparite et d'autres minéraux tels que l'apatite Kola ainsi que des minerais ioniques chinois [10].

I.1.4.1. La monazite

La monazite est une roche ignée, c'est un orthophosphate de terres rares et de thorium de type (Ce, La, Y, Nd,....Th) PO₄, c'est un des minéraux pour l'extraction des lanthanides. C'est aussi le plus répandu sur notre planète. La monazite brute contient 25% du lanthane, 50% du cérium, 15% de néodyme et 10% d'autres éléments terres rares.

I.1.4.2. La bastnaésite

La bastnaésite est un fluorocarbonate riche en terres cériques. C'est un carbonate naturel anhydre.

I.1.4.3. Le xénotime

Le xénotime est un orthophosphate de terres rares lourdes (terres yttriques) contenant peu de terres cériques et de thorium. Essentiellement constitué par du phosphate d'yttrium, de formule (YPO₄), le xénotime peut renfermer parfois de l'erbium et d'autres lanthanides (cérium, scandium...) qui se substituent à l'yttrium dans la structure cristalline.

I.1.4.4. La loparite

C'est un niobiotitanate de terres rares dont le seul gisement important connu et exploité est situé dans la péninsule de Kola en Russie.

I.1.4.5. Les minerais ioniques chinois

Au milieu des années 80 est apparu sur le marché un nouveau type de concentrés chimiques d'oxyde de terres rares provenant de minerais chinois dits *ioniques*, constitués d'argiles contenant environ 0.2 % d'oxydes de terres rares sous forme d'ions absorbés. Leur répartition en terres rares est caractérisée par la quasi-absence de cérium, une teneur élevée en europium et une teneur très variable en lanthane (tableau I.3).

I.1.54. Abondance des terres rares dans les minerais

Dans la nature, les terres rares ne se présentent pas à l'état élémentaire, ceux sont généralement des composés qui existent sous forme d'oxyde, résultat liée a leur forte affinité pour l'oxygène. Tout minerais des terres rare contient ces éléments dont les concentrations différentes, le tableau I.3 rassemble la distribution des terres rares dans les les différents minerais [8,10].

Tableau I.3. Abondance d'oxydes des lanthanides (Ln_2O_3) dans les principaux minerais[†]

<i>Minerais</i>	<i>Longnan</i>	<i>Xunwu</i>	<i>Uranium residues, Canada</i>	<i>Xenotime Malaysia</i>	<i>Xenotime, Guandong, China</i>	<i>Gadolinite</i>	<i>Allanite</i>	<i>Apatite</i>	<i>Loparite , Kola</i>
<i>La₂O₃ (%)</i>	1.82	43.4	0.80	0.50	1.20	1	20	25.78	27.8
<i>Ce₂O₃ (%)</i>	0.40	2.40	3.70	5.00	8.00	2	40	46.22	57.1
<i>Nd₂O₃ (%)</i>	3	31.7	4.1	2.2	3.5	5	20	14.4	8.7
<i>Sm₂O₃ (%)</i>	2.80	3.90	4.50	1.90	2.20	5	2	1.6	0.91
<i>Eu₂O₃ (%)</i>	0.10	0.50	0.20	0.20	0.20	trace	0.03	0.5	0.13
<i>Gd₂O₃ (%)</i>	6.90	3.00	8.50	4.00	5.00	5	1	1.5	0.21
<i>Tb₂O₃ (%)</i>	1.30	trace	1.20	1.00	1.20	0.5	0.1	0.1	0.07
<i>Dy₂O₃(%)</i>	6.70	trace	11.20	8.70	9.10	6	0.3	1.02	0.09

[†] Valeur moyenne exprimée en % en masse par rapport aux oxydes totaux de terres rares pouvant varier d'un gisement à l'autre

I.1.6. Emploi et applications industrielles des lanthanides

Les lanthanides ont connu une multitude d'applications dans la technologie moderne, ces éléments entrent dans plusieurs industries comme matières premières comme la métallurgie. Leur première application remonte au 1891, qui a été en rapport à l'invention du savant Carl Von Auer Wzlsbach, il a utilisé des terres rares pour la production de la lumière claire.

Probablement l'usage le plus important en termes de quantité de lanthanide est celui des zéolites à base des lanthanides employés comme catalyseurs pour le crackage des produits pétroliers [11] (le lanthane et le cérium) utilisant 500 tonnes par jour seulement à l'USA. Dans le domaine du nucléaire le gadolinium, le samarium, l'euprimum et le dysprosium qui ont une grande section de capture pour les neutrons thermiques sont employés comme poison dans les réacteurs nucléaires [12].

Aujourd'hui les lanthanides sont employés dans divers domaines tels que poudres de polissage, céramique, supraconducteurs misch métal, on les trouve aussi dans les nouvelles générations d'aimants permanents, panneaux solaires, les écrans plats, et les ordinateurs portables [13].

À cause d'un indice de réfraction élevé des lanthanides et leur dureté, ils rentrent dans la fabrication des diamants artificiels [14]. Plusieurs oxydes des lanthanides sont utilisés comme agents colorants pour l'industrie des verres [15].

Le domaine médical, a adopté ces éléments comme agents de contraste, ainsi le complexe du gadolinium-DTPA est devenu très utile en imagerie par résonance magnétique IRM et leurs propriétés luminescentes sont exploitées dans le domaine des biosenseurs et la bioanalyse [16].

Les technologies vertes sont le secteur évident qui augmente le plus rapidement avec la fabrication indispensables d'aimants permanents pour les génératrices d'éolienne (*Néodyme*), les ampoules à basse consommation ou les batteries pour voitures électriques [17].

I.1.7. Effets sur la santé et impacts sur l'environnement

I.1.7.1. Effets sur la santé humaine

La demande en lanthanides utilisés dans des domaines technologiques clés ou par le traitement des minerais a causé un véritable risque d'exposition aux actinides et les lanthanides chez l'homme, les terres rares sont rejetées dans l'environnement par les industries productrices d'essences (catalyseurs pour craquage, additifs). L'exposition humaine aux actinides et aux lanthanides se produit par voie orale, dermique ou par voie respiratoire, après exposition ces cations métalliques seront absorbés par le sang et réagissent avec ses composants [18-20]. Par conséquent ils sont accumulés dans le foie, les os et les poumons (dans le cas d'une exposition par inhalation) présentant une menace chez l'homme.

Chapitre I : Mise au point bibliographique

Ces éléments induisent la carcinogénèse (Th, U), la fibrose des tissus dans le cas des lanthanides, et la pneumoconiose (Th, Ce). Les études déjà réalisées à ce propos [21-25] ont montrés la présence d'une grande quantité de lanthanides dans les échantillons biologiques.

A. Kumar et al. ont étudiés les effets des actinides et lanthanides sur les érythrocytes humains et ont observé qu'une concentration élevée en Th diminue l'absorbance de l'hémoglobine [26], ce dernier est l'un des métalloprotéines les plus abondant dans le sang.

Les résultats des études disponibles dans la littérature concernant l'exposition humaine et animale aux cations lanthanides et actinides ont démontré que ces métaux altèrent l'affinité de l'hémoglobine pour la fixation de l'oxygène nécessaire pour le corps humain [27, 28].

L'étude récente de A. Kumar et al. a décrit l'existence des interactions et des changements structurales dans l'hémoglobine humain, les lanthanides et les actinides réagissent avec les ligands carbonyles et amides. Ces perturbations fonctionnelles et biologiques de l'hémoglobine sont gouvernées par des similarités des rapports charge /rayon ionique des terres rares à celui du fer [29].

Pour les actinides cette étude a montré une grande toxicité suite à l'interaction importante entre les actinides et l'hémoglobine. L.Feng et al. Ont mené une étude [30] pour déterminer les effets neurotoxicologiques suite à une exposition à long terme au lanthane. On a montré que l'exposition au lanthane aura un effet de diminuer la distribution des éléments traces dans le cerveau tel que : Zn, Fe, Ca [31, 32].

Une autre étude HNTLA (*Hiskey-Nebraska Test of Learning Aptitude*) concernant l'aptitude d'apprentissage et le système cognitive chez des enfants de 6 à 9 ans a montré que le degré d'intelligence chez les enfants habitant les régions contenant de grandes quantités de en lanthanides, est bien évidemment inférieur à celui des habitants des autres régions non polluées [33, 34].

La prise à long terme de petites doses aussi causerait un effet considérablement négatif sur la conduction du flux nerveux dans le cerveau pour les gens qui vivent dans les régions contaminées [35]. En plus, il a été prouvé que le lanthane peut croiser la barrière hématoméningée (Blood-Brain-Barrier BBB) chez les patients urémiques [36].

L'hippocampe est étroitement lié à la mémoire et la capacité d'apprentissage, le cervelet est très important pour plusieurs activités et fonctions cognitives incluant l'apprentissage aussi, il peut être présumé qu'une exposition au lanthane présentera un risque potentiel sur le développement cognitif [37-44].

1.1.7.2. Impacts sur l'environnement

La grande gamme d'applications que couvrent les terres rares a augmenté leur quantité dans l'hydrosphère sous forme de microcontaminants et dans l'eau de robinet. Suite à leur emploi dans divers domaines telque fertilisants dans l'agriculture et aux procédés liés à leurs extraction, il a été démontré qu'ils s'accumulent dans le sol, les végétaux et dans les cheveux humain en chine [45]. Dans les milieux aquatiques [46] les lanthanides endommage

Chapitre I : Mise au point bibliographique

les membranes cellulaires des daphnies (*Daphnia*) qui sont très importantes et servent d'aliments pour les poissons ; à une concentration supérieure à 57 µg/L.

V. Gonzalez et al. Ont investigué l'écotoxicité des lanthanides sur les organismes aquatiques [45], les lanthanides sont présents dans le sol à basses concentrations mais leur faible mobilité cause leur accumulation dans l'environnement.

Veronica Gonzalez et al. Ont déterminés des informations écotoxicologiques sur ces éléments peu étudiés.ils ont identifié un certain ordre d'écotoxicité des lanthanides dans les bactéries et les algues qui augmente avec l'augmentation du nombre atomique.Les effets toxiques remarquables sont en rapport avec la compétition entre les cations Ca/Mg et les cations lanthanides la substitution du fer par les lanthanides, la peroxydation des lipides (dans le cas où le cation peut exister sous différents états d'oxydation), manque des phosphates par précipitation de ces derniers sous formes des complexes phosphates-lanthanides [46].

Les lanthanides ont des effets très nuisibles car ils endommagent les membranes cellulaires des plantes vasculaires et affectent le métabolisme du calcium dans les microorganismes vivants. Ils inhibent spécifiquement et compétitivement l'accumulation du calcium dans la mitochondrie des cellules en plus on a démontré que les lanthanides altèrent la photosynthèse des feuilles des plantes. Cette nuisibilité est expliquée par le fait que les lanthanides ont un rayon ionique proche de celui de Ca^{2+} (0.99Å) [47, 48].

1.1.8. Conclusion

La collecte des résultats d'études disponibles dans la littérature sur la toxicité des terres rares nous indique les effets nuisibles de l'exposition à long terme à ces éléments. Ces résultats sont très importants pour la gestion médicale et environnementale des cations actinides et lanthanides. Ainsi notre étude a pour objet de contribuer au traitement des effluents industriels aqueux contaminés par des cations actinides et lanthanides.

Dans ce qui suit nous allons aborder la technique d'extraction liquide-liquide et l'extraction par point trouble qui à l'heure actuelle concurrencent les autres procédés industriels.

1.2. Aspects théoriques sur l'extraction liquide-liquide

1.2.1. Introduction

L'extraction liquide-liquide est une technique de séparation largement utilisée dans des domaines aussi variés que la pétrochimie, la synthèse organique et pharmaceutique, l'industrie agroalimentaire, traitement des effluents [49], et encore ce procédé trouve son application en hydrométallurgie. Quoique cette méthode de séparation a été employée depuis longtemps, ce sont les industries nucléaire et pharmaceutique qui permirent ses premiers développements industriels au cours des années 1940-1950, puis l'industrie pétrolière et pétrochimique au cours des années 1955-1965.

Chapitre I : Mise au point bibliographique

C'est à partir de 1960 qu'elle a connu un réel essor dans le domaine de l'hydrométallurgie en permettant la récupération de métaux contenus dans des solutions aqueuses variées (cuivre, uranium, gallium, terres rares, etc.) [49].

I.2.2. Historique

Les premiers processus de l'extraction étaient avec l'extraction des parfums, cires et les huiles actives pharmaceutiques avec un appareil tout à fait semblable à un appareil moderne le Soxhlet. Un appareil d'extraction avec un âge d'approximativement 3500 avant Jésus-Christ a été trouvé 250 km le nord du Bagdad et les instructions d'extraction ont été documentées par un texte Sumérien avec un âge de 2100 avant Jésus-Christ [50].

La première extraction d'un métal a été réalisée par Peligot [51] qui a utilisé le diéthyléther afin d'extraire des nitrates d'uranyle qui a donné une base à l'extraction de l'uranium dans le projet "Manhattan" pendant les années 1940.

I.2.3. Applications du procédé d'extraction liquide-liquide

Cette technique est efficace et peu coûteuse, elle a fait l'objet de plusieurs études et améliorations portant sur la récupération et la purification de molécules chimiques ou de biomolécules. Actuellement, ce procédé est tout particulièrement utilisé lorsque les conditions technologiques ou physico-chimiques lui sont favorables [52, 53,54], comme c'est le cas pour :

- La séparation des composés à températures d'ébullition voisines (séparation de certains hydrocarbures aromatiques et aliphatiques) ;
- La séparation de composés thermosensibles ou instables (obtention des antibiotiques) ;
- La concentration et la purification de solutions diluées, opérations souvent plus économiques que la distillation (cas des solutions diluées de sels métalliques tels que cuivre, uranium, vanadium) ;
- La séparation d'éléments ayant des propriétés chimiques voisines (séparation uranium-vanadium et hafnium-zirconium) ;
- L'obtention de produits de haute pureté (sels d'uranium de pureté nucléaire, sels de terres rares destinés à l'industrie optique ou électronique) ;
- Production des radionucléides ; un grand nombre parmi ces derniers utilisés en agriculture, médecine et dans le domaine de la recherche scientifique est obtenu par extraction liquide-liquide.
- En chimie organique, les applications sont aussi nombreuses et importantes tant au point de vue quantitatif (pétrochimie) que qualitatif (industries alimentaire et pharmaceutique, récupération des polluants dans des effluents d'usine).
- Traitement des effluents industriels, les eaux contaminées afin de répondre aux exigences environnementales.

I.2.4. Principe

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

Plus précisément, elle permet la séparation de deux ou plusieurs constituants d'un mélange en mettant à profit leur distribution inégale entre deux liquides pratiquement non miscibles [49].

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 I.1, figure I.2).

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.

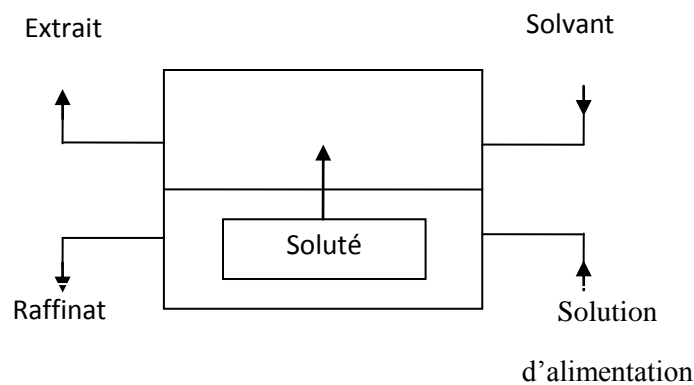


Figure I.1. Principe de l'extraction liquide-liquide

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 [55].

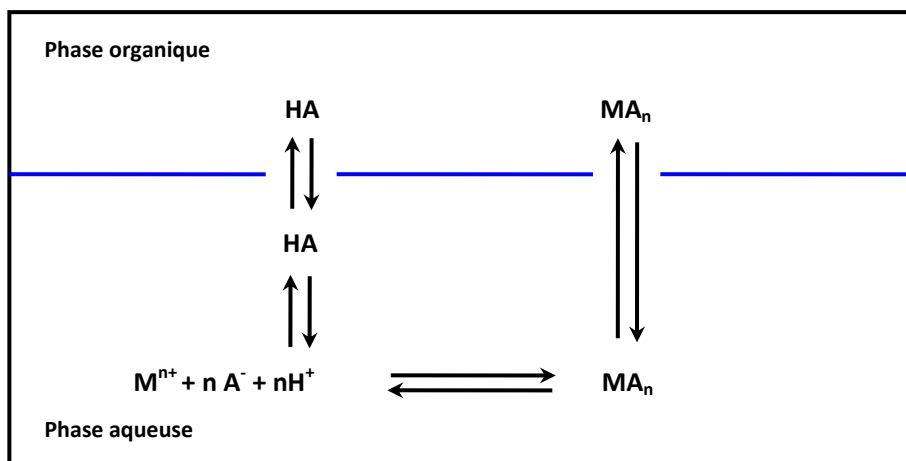
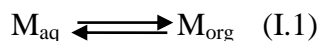


Figure I.2. Présentation d'une extraction liquide-liquide

Le principe général pour la distribution des espèces moléculaires, loi de distribution, a été introduit la première fois en 1872 par Berthelot et Jungfleisch et résumé thermodynamiquement par Nernst en 1891[49].

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



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

$$\mu_{aq}^0 + RT \ln C_{aq} + RT \ln \gamma_{aq} = \mu_{org}^0 + RT \ln C_{org} + RT \ln \gamma_{org} \quad (1)$$

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

$$\frac{C_{org}}{C_{aq}} = \frac{\gamma_{aq}}{\gamma_{org}} \times \exp\left(-\frac{(\mu_{org}^0 - \mu_{aq}^0)}{RT}\right) \quad (2)$$

$$\text{D'où : } P = \frac{a_{i, aq}}{a_{i, org}} = \exp\left(\frac{\Delta\mu_i^0}{RT}\right) \quad (3)$$

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

I.2.5. Définitions et nomenclature

L'union internationale de chimie pure et appliquée (IUPAC) a édité récemment une version révisée et étendue de ses recommandations concernant la nomenclature relative à l'extraction liquide-liquide [56-60]. On va donner quelques définitions et nomenclature utilisées dans ce travail.

- **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*).

- **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.

- **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,...*).

- **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.

- **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*.

- **Extrait**

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

- **Dés extraction**

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.

I.2.6. Les paramètres de l'extraction liquide-liquide

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

I.2.6.1. Coefficient de distribution « D »

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

Ce dernier défini comme étant le rapport de la concentration totale d'un soluté dans l'extrait (phase organique), indépendamment de sa forme chimique, à sa concentration totale dans l'autre phase (phase aqueuse) [49,54].

$$D = \frac{C_{org}}{C_{aq}} \quad (4)$$

Ce paramètre détermine la faisabilité de l'extraction liquide-liquide en tant que procédé industriel ; plus le coefficient de distribution est élevé, meilleure est l'extraction d'une espèce métallique [49]. Le rapport de distribution est un paramètre expérimental caractérisant l'état d'un système d'extraction à un instant donné, cet état n'étant pas obligatoirement l'état d'équilibre [60]. Ce paramètre est accessible expérimentalement.

I.2.6.2. Rendement d'extraction « R »

Pratiquement la notion la plus utile est le rendement d'extraction, c'est une fraction de la quantité totale d'un soluté M transférée dans la phase organique [61].

Ce paramètre est défini comme suit :

$$R = \frac{m_i - m_f}{m_i} \times 100 \quad (5)$$

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

$$D = \left(\frac{R}{100} \right) \times \left[\frac{m_i}{m_f} \right] \times \left[\frac{V_{aq}}{V_{org}} \right] \quad (6)$$

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

I.2.6.3. Coefficient de partition « P »

Rapport de la concentration d'une substance sous une forme définie unique, A, dans l'extrait à sa concentration sous la même forme dans l'autre phase, à l'équilibre [61].

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

$$P = \frac{a_{iaq}}{a_{iorg}} = \exp(\Delta\mu_i/RT) \quad (7)$$

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

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

$$a_i = \gamma_i \times C_i \quad (8)$$

La relation (*) devient alors :

$$P = \frac{a_{iaq}}{a_{iorg}} = \frac{(\gamma_i \times C_i)^{aq}}{(\gamma_i \times C_i)^{org}} \quad (9)$$

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

$$P = \frac{C_{iaq}}{C_{iorg}} \quad (10)$$

Remarque

Si l'élément métallique n'a pas la même forme chimique dans les deux phases, la loi de distribution ne s'applique qu'à l'espèce chimique commune aux deux phases [59].

I.2.7. Les mécanismes d'extraction liquide-liquide

Les interactions rencontrées lors de l'extraction liquide-liquide sont diverses. Cette diversité est le fruit du type de réaction gouvernant le transfert du soluté.

De manière schématique, on peut remarquer que le transfert d'un soluté d'une phase d'alimentation dans un solvant peut nécessiter un transfert réciproque de matière c'est-à-dire du solvant vers la phase d'alimentation ou ne pas en nécessiter (voire figure I.3).

La cinétique d'extraction est gouvernée par la vitesse des réactions chimiques se produisant au cours de cette opération et est dépendante aussi de la vitesse de diffusion des espèces en présence.

Chaque réaction à l'interface est accompagnée par un processus de diffusion des réactants du sein de la solution vers l'interface, si la vitesse des réactions est plus grande que celle de la diffusion, la réaction à l'interface sera gouvernée dans ce cas par le processus de diffusion [62]. Ces deux facteurs compliqués contrôleront la cinétique des procédés d'extraction liquide-liquide.

I.2.8. Classification des mécanismes d'extraction liquide-liquide

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

I.2.8.1. 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 [63].

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.

I.2.8.2. Extraction par échange d'ions

En ce qui concerne la famille des extractions par échange d'ions qui reposent par essence même sur une réaction chimique [60, 59,49], 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).

I.2.8.2.1. Extractions par échange de cations

Les échangeurs de cations sont, par nature même, des composés ayant un caractère acide ou encore les sels de tels composés. L'extractant dans ce cas là est un acide organique AH doté d'une acidité suffisante, il peut ainsi échanger les cations métalliques avec ses propres protons selon la réaction suivante :



Avec :

$$\text{Log} E = \text{Log} K + m \text{Log} \overline{AH} + m \text{pH} \quad (11)$$

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. Une telle diversité trouve son origine dans le fait que les extractants présents dans le solvant peuvent être plus ou moins auto-associés et plus ou moins ionisés (figure I.3), mais aussi dans le fait que les espèces extraites peuvent exister sous des formes

très différentes (paires d'ions, complexes moléculaires simples, complexes cycliques neutres [aussi appelés chélates], complexes polymétalliques moléculaires, etc.).

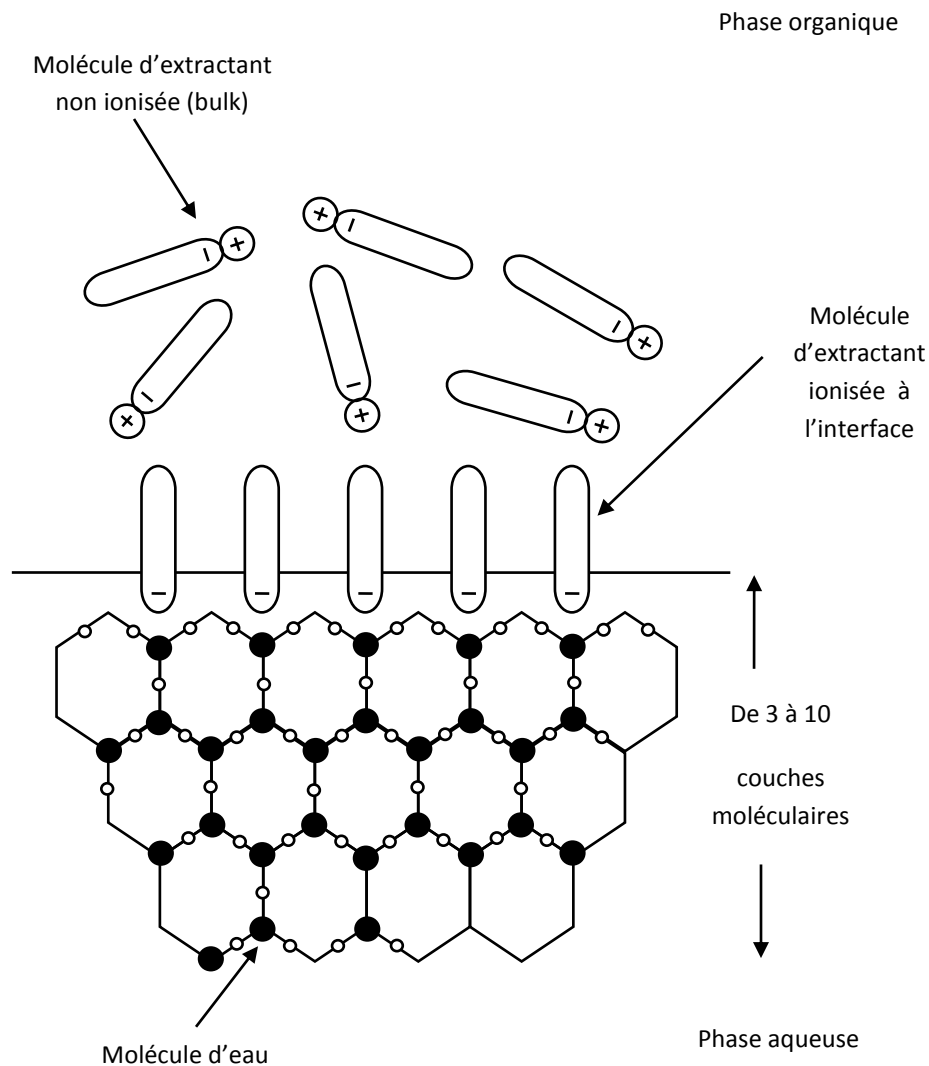
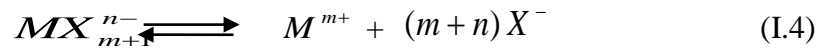


Figure I.3. L'interface en présence d'un extractant ionisable adsorbé à l'interface phase aqueuse- phase organique

I.2.8.2.2. Extractions par échange d'anions

Les échangeurs d'anions sont principalement des sels d'amines lipophiles (ALAMINE® 336, HOSTAREX® A324, etc.) protonées ou d'ammoniums quaternaires (ALIQAT® 336). Leur action s'apparente à celle des solides échangeurs d'anion.

Ce type d'extraction nécessite d'une part que le métal soit susceptible de former des espèces anioniques avec l'anion minéral X^- (réactions du type I.4)



Et d'une part que le solvant ou l'extractant soit susceptible d'échanger des anions (réaction du type I.5)



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

I.2.8.3. Extraction par chélation

Dans ce cas la molécule extractante joue le rôle d'un échangeur de cations d'une part et celui d'un extractant solvatant d'autre part. Il s'agit d'un composé comportant un groupement fonctionnel : l'un acide et l'autre sous forme d'un atome donneur de doublets électroniques. Un tel extractant a l'avantage de pouvoir saturer les électrovalences et les sites de coordination du métal [64]. 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.

I.2.8.4. Extraction par substitution

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

I.2.9. Conclusion

En conclusion, l'extraction par solvant présente de nombreux avantages qui rendent son utilisation très générale. C'est une méthode simple, rapide, de mise en œuvre facile et s'appliquant à de très nombreuses substances. Ce chapitre a proposé en fait la récupération des cations lanthanides faisant appel au procédé d'extraction liquide-liquide qui permettra d'atteindre l'objectif, car il faut prendre conscience de mieux gérer les minerais des lanthanides vu leurs toxicité, et que ces dernier ne sont pas une source inépuisable. L'extraction de tels cations peut être rendue plus efficace en utilisant de nouveaux extractants organophosphorés qui possèdent des propriétés particulières. Le chapitre suivant permettra de présenter la technique d'extraction par point de trouble.

I.3. Extraction par point de trouble ou par coacervat

I.3.1. Introduction

À l'heure actuelle, le développement de technologies propres est de plus en plus souhaité en vue de la protection de l'environnement [65], une alternative intéressante à l'extraction liquide-liquide traditionnelle est l'extraction par point de trouble. Historiquement, l'extraction par point de trouble (*Cloud Point Extraction*) a été introduite pour la première fois en 1978 par Watanabe et Tanaka [66] elle a été exploitée pour la détermination du Zinc(II) après la formation d'un complexe hydrophobe avec 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol. Par la suite, cette technique extractive a été développée par Bordier [67] pour l'extraction des biomolécules à caractère hydrophobe, et depuis, cette approche a été explorée largement comme une alternative verte à l'extraction de liquide-liquide conventionnelle [68]. L'extraction à deux phases aqueuses se présente donc comme une alternative aux systèmes conventionnels d'extraction liquide-liquide, car elle offre l'énorme avantage d'exclure totalement l'intervention de solvants organiques souvent volatils, inflammables et toxiques. Elle est aussi connue pour son large usage dans l'extraction et détection des métaux traces, des acides organiques et des protéines à caractère hydrophobe [68].

En plus cette technique innovante présente une haute capacité de concentrer une grande quantité du métal à extraire dans un petit volume de surfactant (0.2–0.5 ml) et l'opération peut être en une seule étape sans avoir recours à plusieurs cycles d'extraction et le métal peut être sous forme de cation ou dans des chélates hydrophobes.

Ses avantages par rapport à d'autres techniques d'extraction liquide-liquide résident dans l'efficacité d'extraction élevée, le facteur préconcentration élevé, le coût bas, et l'utilisation des surfactants non-toxiques à la place de solvants organiques.

I.3.2. Les applications

Jusqu'à présent, elle a été appliquée avec succès à l'extraction et / ou la préconcentration d'une grande variété d'espèces organiques et inorganiques avant déterminations instrumentales [69-72]. L'extraction par point de trouble offre de nombreux avantages par rapport à l'extraction liquide-liquide classique. La détection de la présence d'oligo-éléments toxiques dans des milieux biologiques est une tâche extrêmement importante pour évaluer l'exposition professionnelle et environnementale.

Le contrôle des éléments traces dans des matrices biologiques est considéré comme une tâche difficile, principalement en raison de la complexité de la matrice et la faible concentration de ces éléments, ce qui nécessite l'introduction des techniques instrumentales sensibles et souvent une étape de préconcentration via l'extraction par coacervat [73].

L'extraction par point de trouble pourrait être une alternative intéressante efficace, les éléments traces peuvent être extraits dans la phase riche en surfactant après formation d'un complexe hydrophobe avec l'agent chélatant approprié. Cette approche a été employée avec

succès pour l'extraction et la détermination de plusieurs éléments traces dans une variété de matrices y compris les échantillons biologiques. [74-85].

I.3.3. Définition d'un surfactant

Les surfactants sont des molécules qui ont une structure chimique qui favorise leur adsorption aux interfaces, d'où, est l'appellation agents actifs de surface ou simplement surfactants [86].

C'est Une molécule amphiphile, également appelée tensioactif naturelle ou synthétique composée de deux entités d'affinités chimiques opposées : d'une part, une chaîne hydrophobe appelée queue apolaire, et d'autre part, un groupe hydrophile appelé tête polaire (Schéma I.1).

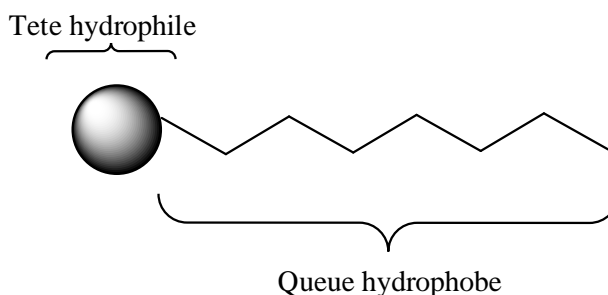


Schéma I.1. Présentation schématique d'un surfactant

Ce sont des composés amphiphiles les moins chers et les plus versatiles pour un système d'extraction liquide-liquide. Le terme amphiphile vient du grec *amphi* « des deux cotés » et *philos* « ami ».

I.3.4. Les différents types de surfactants

Généralement le groupement hydrophobe est une longue chaîne alkyle, et peut être aussi un radical alkyle halogéné ou oxygéné ou une chaîne de siloxane; le groupement hydrophile est de nature ionique ou très polaire. Selon la nature du groupement hydrophile, on classe les surfactant en quatre classes [87, 88].

- **Les surfactants anionique.** Les tensioactifs anioniques s'ionisent en solution aqueuse pour fournir un anion organique tensioactif et un cation généralement de faible masse moléculaire, souvent un métal alcalin, un ammonium quaternaire ou une éthanolamine. Dans ce groupe on trouve les alkylbenzènesulfonates, les alkylsulfates, les lignosulfonates, etc.
- **Les surfactants cationiques.** Ces surfactifs possèdent un ou plusieurs groupements qui s'ionisent en solution aqueuse en donnant naissance à un cation organique tensioactif et à un anion de faible masse moléculaire. En pratique, ces tensioactifs appartiennent soit à la famille des amines grasses soit à celle des hétérocycles azotés. La propriété qui les distingue des autres tensioactifs et qui assure leur développement, est leur caractère bactéricide.
- **Les surfactants zwitterioniques ou amphotère.** Les tensioactifs dits amphotères possèdent deux groupes fonctionnels, l'un anionique et l'autre cationique, comme par exemple les alkylaminoacides et les bétaines. Selon les conditions du milieu, ils peuvent

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

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

I.3.5. Propriétés des surfactants

I.3.5.1. La concentration micellaire critique « CMC »

La CMC est alors définie comme étant la concentration au-delà de laquelle les molécules de tensioactifs s'autoassocient et s'arrangent sous forme d'agrégats particuliers appelés micelles. A la CMC, de nombreuses propriétés physico-chimiques subissent une brusque discontinuité. La valeur de la CMC mesurée varie légèrement suivant la méthode retenue pour la déterminer. Expérimentalement, la CMC est déterminée par une rupture de pente sur une courbe représentant la variation d'une propriété en fonction de la concentration en tensioactif. La connaissance de cette valeur permet donc de prévoir certains domaines d'applications pratiques de ces molécules [89].

I.3.5.2. Le point de trouble

Le point de trouble (CP) est la température pour laquelle une solution micellaire aqueuse se sépare en deux phases non miscible, l'une riche en surfactant appelée phase coacervat et l'autre phase diluée. La température du point de trouble est une valeur caractéristique de chaque surfactant elle peut varier des températures basses (4.5 °C) aux températures élevées (100°C), selon le surfactant utilisé [90] (généralement les surfactants nonioniques sont caractérisés par des températures du point de trouble basses et les zwitterioniques par des points de trouble élevés).

Cependant la présence d'additifs comme les sels, les acides, les polymers et d'autres surfactants peuvent modifier la valeur du point de trouble [91]. En présence des électrolytes, et sous chauffage les longues chaînes des tensioactifs s'auto-assemblent en solution aqueuse en longues flexibles, géantes micelles rendant ainsi la solution viscoélastique [92].

I.3.5.3. Le point de Kraft

C'est une des caractéristiques des surfactants ioniques c'est la température à laquelle la concentration micellaire critique est égale à la limite de solubilité. C'est la température minimale à partir de laquelle le procédé de micellisation est initié. Le point de kraft correspond à l'intersection de la courbe de solubilité et de la courbe de la CMC. En dessous du point de kraft et à faible concentration en tensioactif nous pouvons trouver des solutions de monomères aux concentrations plus élevées, le tensioactif précipite sous forme de cristaux hydratés et dès lors il n'y a pas de formation de micelles au-dessous du point de kraft à une

faible concentration en tensioactif, on peut trouver des solutions de monomères mais à une concentration plus élevées, il y a la formation des micelles [93].

I.3.5.4. La balance hydrophile-lipophile « BHL»

La notion de HLB (acronyme d'Hydrophile Lipophile Balance) à été introduite pour la première fois par Griffin, qui fut le premier essai de quantification de l'affinité relative d'un surfactif pour l'eau et l'huile [94, 95]. Le système HLB est une méthode semi-empirique découle du fait que la détermination du pourcentage de chaque type de groupement (hydrophobe et hydrophile) dans un surfactant ou dans un mélange prédit quel comportement exposera ce dernier[96, 97]. Pour les surfactants non ioniques polyéthoxylés dont le groupement polaire est la seule partie hydrophile, le HLB est donnée par l'équation :

$$HLB = \frac{m_{Hydrophile} \%}{5} \quad (12)$$

Ou

$$HLB = \frac{20(44j+17)}{14i+44j+18} \quad (13)$$

Où i est le nombre d'atomes de carbone et j le nombre d'unités oxyde d'éthylène. Il est à noter que, selon cette formule, l'absence de chaînons oxyde d'éthylène (j = 0) n'implique pas une valeur nulle de HLB ; en fait le composé de référence dans cette série n'est pas un hydrocarbure, mais un alcool (C_iH_{2i+1}OH). L'échelle de Griffin est donc un moyen simple de sélectionner un tensioactif en fonction de ses propriétés macroscopiques pour un procédé industriel donné. Il s'agit d'une échelle arbitraire comprise entre 0 et 20, appliquée habituellement aux tensioactifs non ioniques.

D'après les valeurs regroupées dans le tableau, on peut prévoir à la fois l'apparence et l'application d'une solution micellaire de tensioactifs en connaissant seulement son HLB.

Tableau I.4. Applications des tensioactifs selon le HLB [98]

HLB	Apparence (Solution aqueuse)	HLB	Applications
1-4	Non dispersable	3-6	Emulsifiant (eau /huile)
3-6	Peu dispersable	7-9	Agent mouillage
6-8	Dispersion après agitation	8-14	Emulsifiant (huile/eau)
8-10	Dispersion stable	9-13	Détergent
10-13	De translucide à claire	10-13	Solubilisant
13-20	Clair	12-17	Dispersant

Les caractéristiques des tensioactifs leur confèrent des propriétés particulières à l'échelle moléculaire, définies selon leur principale activité. Ils sont appelés:

- Détergents : lorsqu'ils facilitent l'élimination des souillures, salissures et leur dispersion dans l'eau ; ils sont utilisés pour le lavage et le nettoyage ;
- Dispersants : lorsqu'ils augmentent la stabilité de la suspension de petites particules solides au sein d'un liquide ;
- Emulsionnants (plus souvent émulsifiants) : lorsqu'ils facilitent la formation d'une émulsion, c'est-à-dire d'une dispersion de fines gouttelettes d'un liquide dans un autre (huile

dans l'eau, par exemple) et en augmentent la stabilité ;

- Mouillants : lorsqu'ils favorisent l'étalement d'un liquide sur une surface solide ou augmentent la vitesse de pénétration dans les corps poreux ;
- Moussants ou antimousses : quand ils provoquent ou empêchent la formation de mousse ;
- Solubilisants : lorsqu'ils augmentent la solubilité dans l'eau de corps peu solubles.

Cette dernière propriété est la plus intéressante dans l'extraction par coacervat : selon le Tableau I.4, les valeurs de HLB les plus favorables sont comprises entre 10 et 13.

I.3.6. Le concept vert dans l'utilisation des surfactants non ioniques

L'extraction via les systèmes micellaires a considérablement attiré l'attention de la communauté scientifique. Cette méthode a plusieurs avantages telque : la procédure expérimentale simple, le coût bas, et le facteur de concentration élevé ; en plus, c'est une méthode qui respecte l'environnement comparée avec les procédés d'extraction liquide-liquide classiques [99] qui généralement font appel à des solvants organiques souvent couteux et/ou toxiques. Ces aspects l'incluent dans l'ensemble des méthodes analytiques en bon accord avec les principes de la "chimie verte". La chimie Verte peut être définie comme étant la réalisation des synthèses et des procédés chimiques pour diminuer ou éliminer l'usage ou la génération de substances toxiques dangereuses pour la santé humaine et pour l'environnement. D'après la figure on remarque que les surfactant ont une grande polarité et une basse volatilité ce qui les rend très utiles dans les procédés de séparation.

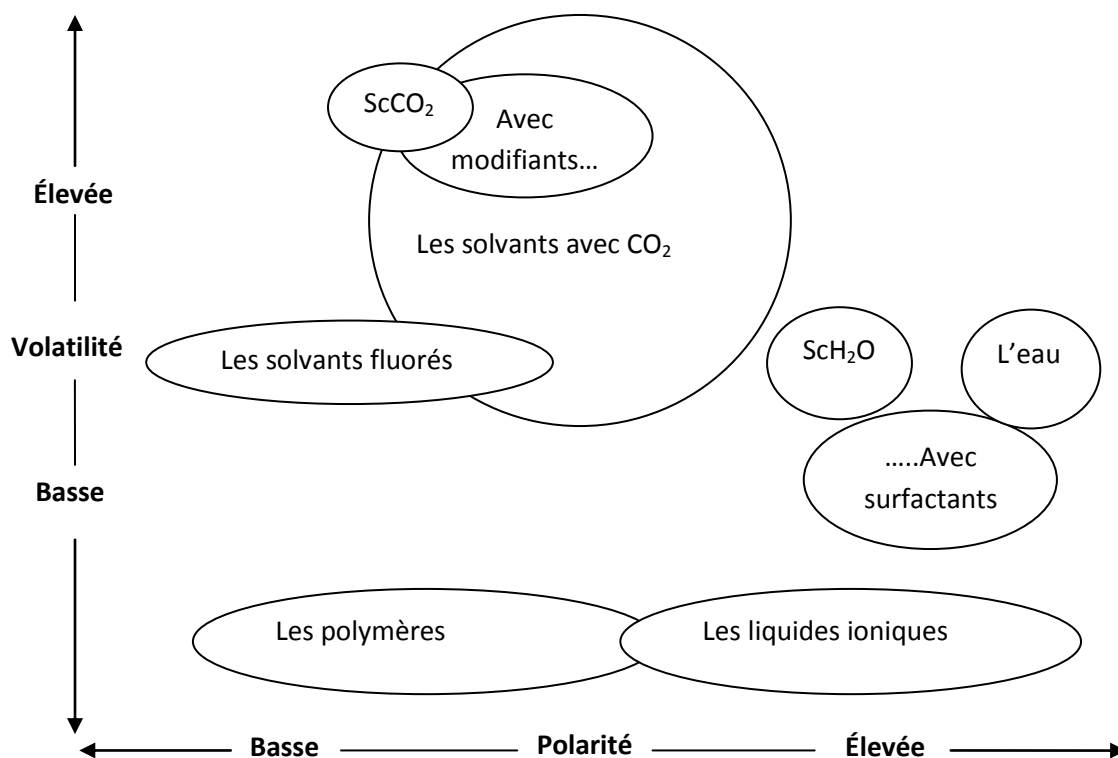


Schéma I.2. Polarité et volatilité caractéristique pour différents milieux et solvants alternatifs [100]

Or, cette technique est caractérisée par :

- Le caractère non toxique des surfactants ;
- La réduction des quantités des réactifs chimiques employés ;
- Possibilité d'extraction de plusieurs substances ;
- Temps d'équilibre court ;
- Possibilité de conduire l'extraction dans des conditions douces par réduction de la consommation d'énergie ;
- Elimination du problème de formation d'émulsion;
- Extraction de l'analyte à partir des échantillons liquides ou solides;
- Efficacité élevée (rendement et facteur de pré-concentration élevés) et des valeurs limites de détections basses (*LODs et LOQs* basses);
- La combinaison simple et facile avec les instruments d'analyse.

Dans les sections suivantes, nous décrirons le principe de base de l'extraction par point de trouble, ainsi que les facteurs qui influent sur le rendement d'extraction des polluants métalliques et organiques persistants.

I.3.7. Principe et mécanistique d'extraction par point de trouble

Les solutions aqueuses des surfactants sont de grand intérêt [101] quand les monomères interagissent pour former des agrégats supramoléculaires appelées micelles. Dans ces micelles les têtes polaires tendent à s'orienter vers la solution bulk et interagissent avec les dipôles d'eau et les composés ioniques en présence. Par contre les chaînes hydrophobes s'arrangent d'une manière à minimiser ses interactions avec les dipôles, d'où la formation des structures micellaires avec une surface polaire et un cœur non polaire (figure I.4).

Généralement un procédé d'extraction par point de trouble est constitué de trois étapes [102] :

a) Solubilisation des analytes : Les analytes à extraire, présents dans la matrice d'origine se lient aux agrégats micellaires.

b) Le trouble (*Clouding*) : Le début du trouble résulte de la dispersion de la lumière visible qui passe dans la solution et de ce fait les agrégats micellaires sont présents comme représenté sur la figure I.4. Il apparaît à une certaine température et est caractérisé par la température du point de trouble.

c) La séparation de phase : Au-dessus d'une température limite, connu sous l'appellation « température du point de trouble », la solution se sépare en deux phases non miscibles.

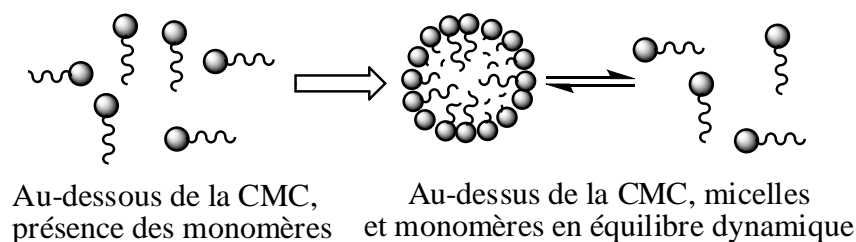


Figure I.4. La formation des agrégats micellaires

I.3.8. Interprétation du Comportement des surfactants non ioniques sous chauffage

L'une des caractéristiques d'un surfactant non ionique réside dans leurs pouvoir solubilisant de différents composés à température ambiante et en chauffant la solution micellaire au-delà d'une certaine température appelée température de trouble on provoque ainsi la démixtion c.à.d. la séparation en deux phases l'une riche en surfactant et l'autre diluée. A basse température les têtes hydrophile sont entourées de molécules d'eau et subissent donc une hydratation au travers es liaison hydrogène ce phénomène conduit à la formation d'une couche d'eau autour des têtes polaires. A haute température, plus précisément au-delà de la température du point de trouble cette couche d'eau est partiellement détruite et les interactions tête polaire tête polaire deviennent plus importantes que les interactions tête polaire eau, d'ou l'augmentation de l'hydrophobicité du composé par déshydratation des têtes polaire. La figure I.5 représente le phénomène de micellisation.

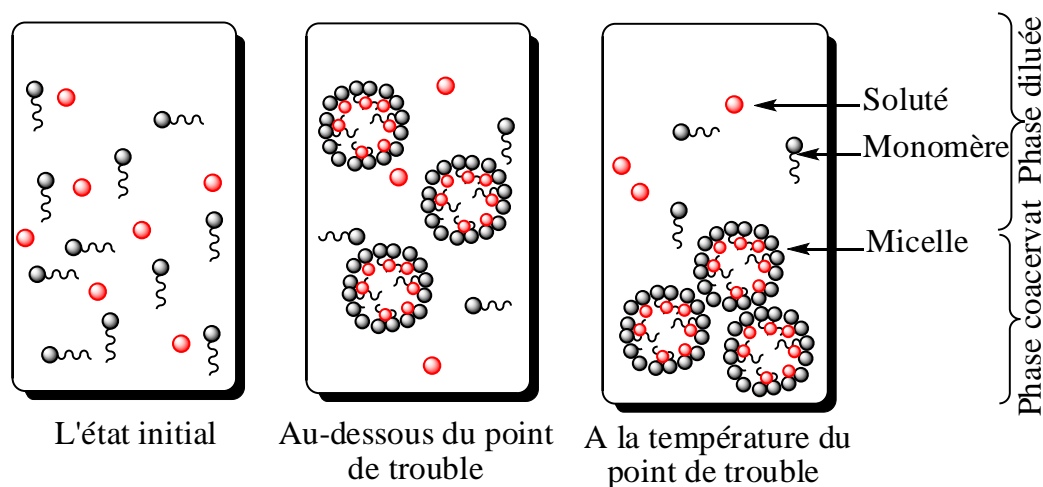


Figure I.5. Présentation schématique du phénomène de micellisation et extraction par point de trouble par un surfactant non ionique.

I.3.9. Conclusion

En conclusion, la technique d'extraction par point de trouble, nous assure une extraction dite bénigne qui réduit le coût, l'énergie et le temps du procédé, qui peut être exploitée dans l'extraction d'une grande variété de polluants de nature organique ou inorganique de différentes polarités. Elle est devenue un outil incontestable pour l'extraction et la détermination des substances chimiques, et plusieurs auteurs ont démontré le potentiel de

cette technique impressionnante. Compte tenu de la grande efficacité de préconcentration, la versatilité et le faible coût rencontré dans l'extraction micellaire, il est prévu que la chimie analytique fleurira dans une large mesure dans ce domaine intéressant, non seulement dans le domaine des applications analytiques, mais aussi en matière de développement de base pour atteindre l'élucidation complète du comportement et de la mécanistique de la séparation de phase. La détermination des cations actinides et lanthanides après l'étape d'extraction ainsi que les paramètres d'extraction se fait via l'analyse des cations spectrophotométriquement par l'arsenazo III ce composé largement utilisé sera décrit dans la section suivante.

1.4. Détermination spectrophométrique des actinides et des lanthanides par l'arsenazo III

1.4.1. Introduction

Généralement les méthodes spectrophométriques sensibles, sont basées sur l'investigation des systèmes colorés formés lors des réactions des éléments à déterminer avec des les agents appropriés, dont la majorité sont des réactions de complexation, et rarement d'autres types.

Donc, les agents complexants organiques jouent un rôle très important dans l'analyse spectrophométrique des éléments traces. La présence des groupements chromophores dans les molécules organiques, sont à l'origine de la grande intensité de couleur des complexes formés.

1.4.2. Généralités

Durant la détermination spectrophométrique des cations métalliques nous travaillons souvent avec des solutions aqueuses refermant le colorant et le complexe cation métallique-colorant, d'où la nécessité d'employer des colorants à haute sensibilité.

Cette sensibilité se traduit par un grand contraste entre la couleur de l'agent libre utilisé et son complexe avec l'élément à déterminer, il est assumé conventionnellement qu'un bon contraste est obtenu si la relation suivante est bien :

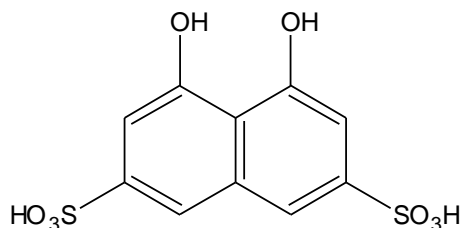
$$\Delta\lambda > 80 \text{ nm} \quad (14)$$

C.-à-d., une grande différence entre les maximums des longueurs d'onde dans les spectres d'absorption du complexe (M) et réactif (R), avec :

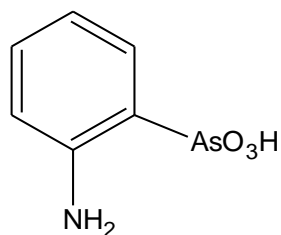
$$\Delta\lambda = \lambda_M - \lambda_R \quad (15)$$

Une grande variété des composés organiques bis-azo synthétisés ont servit de ligands pour la détection des cations métalliques [103-106]. Les composés bis-azo renfermant deux groupements azo N=N sont les plus utilisés [107-109], plus commodes et universellement

applicables sont ceux qui contiennent le groupement AsO_3H_2 tel que la molécule d'arsenazo III [110-114].



Acide Chromotropique



Acide 3 o-aminophénylarsonique

Arsenazo III est un composé dérivé de l'acide chromotropique, de formule brute $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{As}_2\text{N}_4\text{O}_{14}\text{S}_2$, ce ligand présente la particularité de former des complexes stables avec les ions lanthanides et d'autres ions [115].

Un tel composé a été premièrement synthétisé par Kuznetsov en 1941 et fut nommé «Arsenazo», en abréviation. Plusieurs analogues de ce dernier ont été synthétisés et testés plus tard. Ils incluent arsenazo II (qui est une double molécule d'arsenazo) et l'arsenazo III (qui est un composé bis-azo dérivé de l'acide chromotropique et l'acide o-aminophénylarsénique).

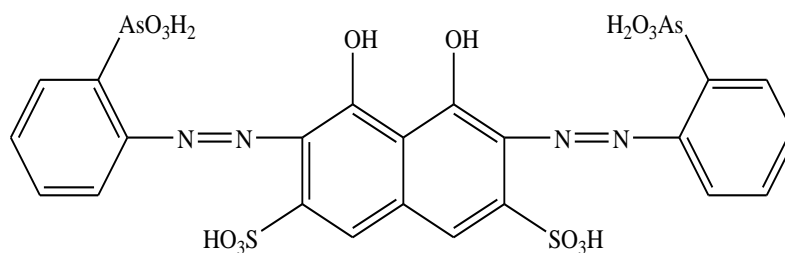


Figure I.6. Molécule d'arsenazo III [115]

Les groupements chromophores présents dans ce composé ($\text{N}=\text{N}$, $-\text{OH}$,...) lui confèrent des propriétés caractéristiques. 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, qui rendent facile son emploi dans la détection spectrophotométrique des éléments dans le domaine du visible (λ de 400 jusqu'à 800 nm).

Dans le cas de la molécule d'arsenazo III, non engagée en complexe (figure 20), qui est évidemment symétrique, les deux systèmes des groupements chromophores présents dans la molécule consistent dans le cas présent de deux groupements fonctionnels identiques, leurs spectres d'absorption coïncident donnant lieu à un seul pic pour $\lambda_{\text{max}}=540$ nm [116].

La structure du complexe arsenazo III-lanthanide(III) (figure 21) a été proposé [117-119] par analogie avec les complexes formés par ArsenazoI et thoron I et est représentée comme suit :

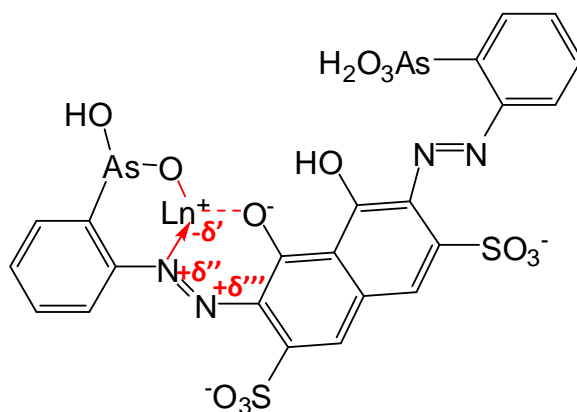


Figure I.7. Structure du complexe Arsenazo III-Ln(III) [119]

La grande stabilité résulte de la formation de deux cycles à six chaînons possédant presque tout les deux des propriétés aromatiques.

I.4.3. Propriétés d'arsenazo III

Arsenazo III, est généralement obtenu sous forme de sels disodiques, c'est une poudre cristalline de couleur rouge foncée (rouge-noire) soluble dans l'eau en donnant une solution violette et aussi dans les acides faibles. Il est facilement soluble dans l'eau; par contre il est insoluble dans les acides concentrés, ou dans les solutions saturées par NaCl, l'acétone, les alcools ou l'éther éthylique. Les propriétés de l'arsenazo III restent inchangées même si ce composé est stocké à longue durée [116, 117].

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

I.4.4. Sélectivité

Sa sélectivité de déterminer n'importe quel élément en présence d'un autre, peut être cependant augmentée en utilisant des méthodes spécifiques. La méthode la plus simple est la connaissance du pH optimal pour lequel il y aura formation d'un complexe stable entre l'arsenazo III et le cation métallique.

Le tableau I.5 présente les couleurs obtenues lors de complexation de quelques éléments et leurs conditions de détermination [116, 118].

Tableau I.5. Couleur des complexes d'arsenazo III avec les éléments

<i>L'élément</i>	<i>Conditions de détermination</i>	<i>Couleur du complexe</i>	<i>Éléments qui inhibent la détermination</i>
<i>Arsenazo III libre</i>	4-10 N HCl	Rosâtre-cramoisis	
<i>Th</i>	0.01-10 N HCl	Verte	*
<i>U(IV)</i>	0.05-10 N HCl	Verte	Th*
<i>Zr</i>	0.2-10 N HCl	Verte	Th
<i>UO₂²⁺</i>	pH=4-1	Verte	Zr, terres rares, Ca [†]
<i>Sc</i>	pH=4-1	Violette	Th, Zr, U, Ca, Cu
<i>Y et autres éléments lanthanides</i>	pH=3-4	Verte (bleue-verte)	Th, Zr, U, Ca, Cu

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

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

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

I.4.5. Sensibilité

L'arsenazoIII, constitue une cible privilégiée pour la détermination spectrophotométrique des cations lanthanides trivalents, non seulement, pour ses exceptionnelles facultés de complexation des cations, mais aussi pour sa grande sensibilité [115, 119], i.e. la détection des ions même en très petites quantités comme présenter dans le tableau I.6.

Tableau I.6. Sensibilité de détermination des complexes d'ArsenazoIII

<i>L'élément</i>	<i>Conditions de sensibilité maximale</i>		<i>Sensibilité µg /ml</i>	
			<i>Spectrophotomètre</i>	<i>Visuel</i>
<i>Th</i>	HCl à 9N	$\lambda = 665\text{nm}$	0.01-0.02	0.5-1
<i>Zr</i>	HCl à 9N	$\lambda = 665\text{nm}$	0.01-0.02	0.5-1
<i>Hf</i>	HCl à 9N	$\lambda = 665\text{nm}$	0.02	1-2
<i>U(IV)</i>	HCl à 4N	$\lambda = 670\text{nm}$	0.02	1-2
<i>UO₂²⁺</i>	pH=2.0	$\lambda = 665\text{nm}$	0.02	1-2
<i>Sc</i>	pH=1.7	$\lambda = 675\text{nm}$	0.02	3-2
<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>Autres lanthanides</i>	pH=3.0-4.0	$\lambda = 655\text{nm}$	0.02	1-2

I.4.6. Conclusion

Notre choix s'est porté sur l'Arsenazo III pour la détection des ions La^{3+} après extraction. Ce choix se justifie par la grande affinité que présente l'Arsenazo III vis-à-vis des cations Ln(III), sa grande sélectivité, sensibilité et pour d'autres avantages que représente cette molécule, essentiellement la formation des complexes stables entre arsenazo III et les cations lanthanides trivalents.

I.5. Revue bibliographique sur les acides aminophosphoniques et phosphoniques

I.5.1. Introduction

L'étude des composés organophosphorés a commencé au début du 19^{ème} siècle, l'estérification de l'acide phosphonique par des alcools en 1820 par I.L. Lassaigne est la première synthèse dans ce domaine. En 1848, P.E. Ténard a synthétisé quelques dérivés à partir de la phosphine.

Actuellement, la littérature contient plusieurs études qui ont ajouté aux connaissances présentes dans le domaine de la chimie des organophosphorés. Les contributions les plus importantes sont celles des deux chimistes, l'allemand Carl Arnold August Michaelis et le russe Alexandr Ermingel'dovich Arbuzov qui sont considérés comme les fondateurs de la chimie des organophosphorés [120].

Quant aux applications des organophosphorés, celles-ci couvrent différents domaines telles : la synthèse d'insecticides, des produits chimiques agricoles, retardateurs de flamme, agents médicaux, et le plus important des agents pour les procédés d'extraction liquide-liquide, qui est un sujet de recherche très actif, vue leurs propriétés extractives vis-à-vis les cations métallique.

Dans la section suivante nous aborderons les extractants organophosphorés commerciaux qui ont été investigués dans les procédés d'extraction liquide-liquide des cations actinides et des lanthanides.

I.5.2. Les extractants organophosphorés commerciaux

De nos jours un très grand nombre d'extractants est disponible plus de 40 réactifs, une liste des extractants organophosphorés les plus employés est donnée dans Tableau I.8, avec leurs fabricants et leurs usages.

Les acides organophosphorés oxygénées comportent un groupement $\text{P}(=\text{O})\text{OH}$, sont des composés dont les performances extractives vis-à-vis des cations métalliques sont généralement très bonnes, ils sont donc très utilisés en extraction liquide-liquide. C'est pour cette raison que nous leur accordons une grande place dans cet exposé.

Chapitre I : Mise au point bibliographique

Ils sont susceptibles d'extraire les ions métalliques à la fois par échange cationique et par solvation. En effet, l'atome d'oxygène doublement lié avec l'atome de phosphore peut former avec un complexe neutre une liaison solvatante. Compte tenu de son pKa relativement faible, le groupement hydroxyle peut, quant à lui, perdre un proton et réaliser ainsi une liaison covalente. Les extractants les plus utilisés selon la littérature sont représentés sur le Schéma I.3.

Ce type de ligands ont montré des capacités d'extraction très intéressantes et leur emploi a été très prometteur dans différents procédés de séparation et d'extraction liquide-liquide des cations terres rares [121]. Ainsi les systèmes d'extraction liquide-liquide à base des composés organophosphorés ont été largement investigués.

Les β -cétophosponates et les oxydes β -cétophosphines ont été étudiés comme extractants potentiels pour les cations lanthanides trivalents et l'uranyle [122].

M.H. Chhatre et al. Ont réalisé la séparation des cations lanthanides à partir d'un mélange des terres rares en milieu salicylate utilisant la n-tributylphosphine [123].

Acide Di(2-éthylhexyl)phosphonique (HDEHP) est un extractant très commun pour la concentration du scandium et la séparation des terres rares, cependant la haute acidité exigé lors de l'extraction et la formation d'une troisième phase d'émulsion a limité son large usage à l'échelle industrielle.

Tandisque, l'acide 2-éthylhexyl phosphonique et 2-éthylhexyl monoester (HEH/EHP) a été rapporté dans la littérature pour résoudre ce problème dans un certain degré et s'est avéré qu'il possède de meilleures performances que le HDEHP.

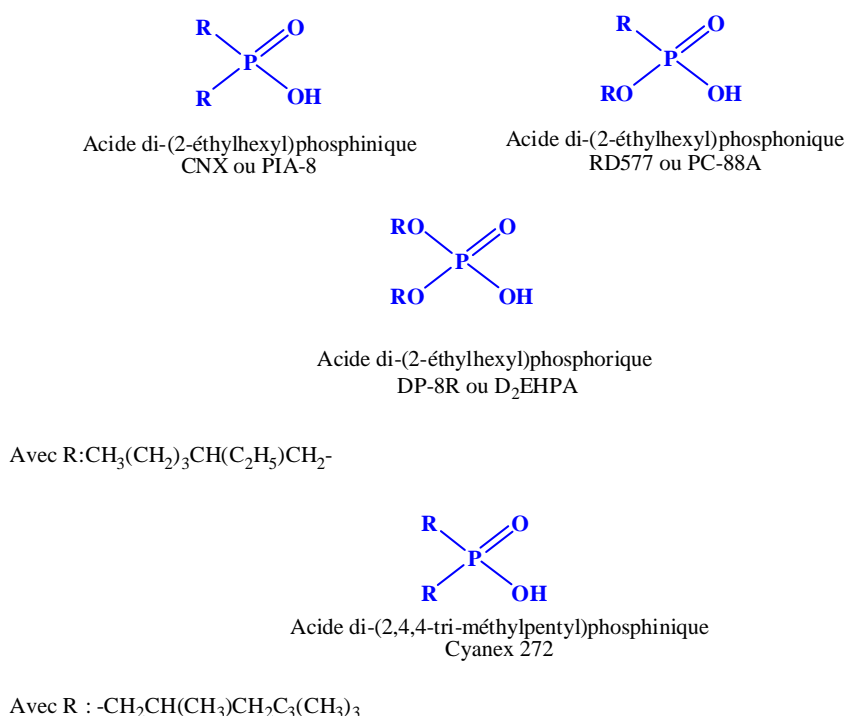


Schéma I.3. Structure de quelques extractants organophosphorés usuels

La série des Cyanex est très exploitée dans les systèmes d'extraction et de séparation. Ainsi le Cyanex 302 qui est un acide monothio analogue du Cyanex 272, commercialement

disponible par cyanamides (CYATEC) Canada. Inc, il a été reporté que cet extractant est plus résistant à la décomposition que ses analogues phosphoniques.

I.5.3. La famille des extractants CYANEX

Le réactif de départ pour la synthèse des extractants type CYANEX est une phosphine PH_3 . Cytec Canada Inc produit la phosphine depuis 1970 par la conversion du phosphore par un procédé acide. La capacité de produire la phosphine commercialement, a ouvert le chemin pour la production d'une gamme entière de dérivés non seulement par l'addition de la phosphine sur l'aldéhyde par catalyse acide ou par addition d'un radicale libre sur une oléfine comme a été discuté par Rickelton [124].

L'analogue thio peut être préparé facilement par réaction du trialkylphosphine avec le soufre élémentaire au lieu du peroxyde d'hydrogène. Les acides phosphiniques sont synthétisés en utilisant des mélanges des dérivés dialkylmonophosphine et traités par le peroxyde d'hydrogène. Les analogues thio des acides phosphiniques peuvent être synthétisés en traitant les dérivés du dialkyl phosphine avec le soufre élémentaire et NaOH pour former ses sels du sodium lesquels peuvent être converti alors en acides par traitement acide. La gamme des extractants types CYANEX sont donnés avec leurs usages, sur le tableau I.7.

Tableau I.8. Les extractants types CYANEX [124]

<i>Extractant CYANEX</i>	<i>Formule chimique</i>	<i>Solubilité dans l'eau (mg/l)</i>	<i>Usage potentiel</i>
272	$(\text{C}_8\text{H}_{17})_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$	16	La separation du Co du Ni, séparation des terres rares, extraction du Zinc
301	$(\text{C}_8\text{H}_{17})_2\text{P}(\text{S})\text{SH}$	7	Extrait sélectivement plusieurs métaux à partir des métaux alcalins et le manganèse
302	$(\text{C}_8\text{H}_{17})_2\text{P}(\text{S})\text{OH}$	3	Similaire au CYANEX 272 en performance à l'exception que l'extraction se fait à pH bas
921	$(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{PO}$	Inférieure à 5	Récupération de l'uranium et de l'acide acétique des effluents industriels
923	R_3PO	Inférieure à 10	Récupération des acides carboxyliques, les phénols et l'éthanol, séparation du Nb du Ta, élimination du As, Sb et Bi à partir des solutions électrolytiques du cuivre.
471X	$(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{PS}$	3	Extraction sélective du Ag, séparation du Pd du Pt, extrait le Hg et l'Au

Chapitre I : Mise au point bibliographique

Tableau I.8. Les extractants usuels dans les procédés d'extraction liquide-liquide [124]

<i>Classe de l'extractant</i>	<i>Type de l'extractant</i>	<i>Exemples</i>	<i>Fabricants</i>	<i>Usages commerciaux</i>
<i>Les extractants acides</i>	Les acides carboxyliques	Acides naphthéniques, Les acides versatiques	Shell chemicals Co.	Séparation du Cuivre/Nickel, extraction du nickel, et d'yttrium
	Les acides alkyl phosphoriques	Les acides dialkylphosphoriques et leurs analogues sulfuriques	Daihachi Chemical Industry Co Ltd (DP-8R, DP-10R, TR-83, MSP-8); Bayer AG (BaySolvex D2EHPA pure); Albright & Wilson Americas (DEHPA).	Extraction de l'uranium, extraction des terres rares, Séparation du Cuivre/Nickel, extraction du Zinc, etc.
	Les acides alkyl phosphoniques	2-ethylhexyl phosphonic acid 2-ethylhexyl ester and sulphur analogues	Daihachi Chemical Industry Co Ltd (PC-88A); Albright & Wilson Americas (Ionquest 801), Tianjin Beichen, China (P507).	Séparation du Cuivre/Nickel, séparation des terres rares
	Les acides alkylphosphiniques	Dialkyl phosphinic acids and sulphur analogues	Cytec Inc. (CYANEX 272, 302 and 301); Daihachi Chemical Industry Co Ltd (PIA-8)	Séparation du Cobalt/nickel, extraction du Fe et Zn, séparation des terres rares
	Les acides arylsulphoniques	Dinonyl naphthalene sulphonic acid	King Industries Inc. (Synex 1051)	Extraction du Magnésium
<i>Les extractants acides chélatants</i>	Les hydroxyoximes	Alpha alkaryl hydroxyoximes, beta alkaryl hydroxyoximes	Cognis Inc. (LIX reagents); Cytec Inc. (Acorga reagents)	Extraction du cuivre, extraction du nickel à partir des solutions ammoniacal. Proposé pour le retraitement du combustible nucléaire utilisé, Extraction du Fe, As, Sb et Bi
	Les béta-dicétones	LIX 54	Cognis Inc.	
	Les acides hydroxamiques	LIX 1104	Cognis Inc.	

Chapitre I : Mise au point bibliographique

<p><i>Les extractants basiques</i></p>	<p>Les amines primaires Les amines secondaires Les amines tertiaires Les amines quaternaires Trialkyl guanidine</p>	<p>Primene JMT, Primene 81R LA-1, LA-2. Various Alamines, in particular Alamine 336. Aliquat 336, LIX 79</p>	<p>Rohm & Haas. Rohm & Haas. Cognis Inc. Cognis Inc. Cognis Inc.</p>	<p>No known commercial use Extraction d'uranium, propose pour l'extraction du vanadium et du tungsten Extraction d'uranium, cobalt en milieu chlorures, l'extraction du tungsten, vanadium, etc. Extraction du Vanadium, autres possible usages pour le chrome, tungsten, uranium, etc. Extraction de l'Au en milieu cyanures</p>
<p><i>Les extractants solvatants et chélatants non-ioniques</i></p>	<p>Esters d'acides phosphoriques, phosphoniques et phosphiniques et leurs analogues thioniques</p>	<p>TBP, DBBP, TOPO, CYANEX 921, CYANEX 923, CYANEX 471X.</p>	<p>Union Carbide, Albright & Wilson, Daihachi Chemical Industry Co Ltd, Cytec Inc.</p>	<p>Rafinage de U3O8, retraitement du combustible nucléaire, extraction du Fe, séparation Zr/Hf, séparation Nb/Ta, séparation des terres rares , extraction de l'Au</p>

I.5.4. Les extractants phosphoniques et aminophosphoniques synthétisés

I.5.4.1. Généralités

Ces dernières années, la synthèse des composés organophosphorés a continué de se développer, elle représente un sujet intéressant pour beaucoup de chercheurs. C'est un résultat direct des nouvelles applications industrielles de ces molécules [125-128]. L'un des articles les plus intéressants au sujet de l'investigation des organophosphorés dans le champ de l'extraction liquide-liquide, remonte aux années 1970 où V. Jagodić and M. J. Herak, [129] ont proposé la synthèse d'un extractant aminophosphonique et son application en vue de l'extraction liquide-liquide des terres rares.

Ces composés multifonctionnels ont été investigués comme molécules de grande valeur pour l'extraction liquide-liquide des actinides et des lanthanides. Par exemple, l'acide mxylenedi (phenylphosphinique) était rapporté qu'il présente de bons rendements d'extraction pour le lanthane et le lutetium avec un effet prononcé [129]. Le traitement de surface métallique et plus précisément la protection du fer contre la corrosion par des composés α,ω -diphosphono-alkane 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 [130].

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 [131]. Ainsi, les esters phosphoniques ont été utilisés comme agents complexants dans le champ d'extraction liquide-liquide [132].

I.5.4.2. Synthèse d'acides phosphoniques

La synthèse des alkylhydroxyphosphoniques suit le mécanisme de type Arbuzov, par action d'un acide carboxylique, aldéhyde, ... sur une phosphite, PCl_3 , PCl_5 , POCl_3 , ... Les bactéries sont capables d'utiliser différents esters d'acides alkylphosphoniques comme sources de carbone et de phosphore [133]. Les rendements de synthèse de ces composés atteignent les 98% dans un four à micro-ondes. Il existe de nombreuses méthodes pour introduire les fonctions amines dans des molécules organiques

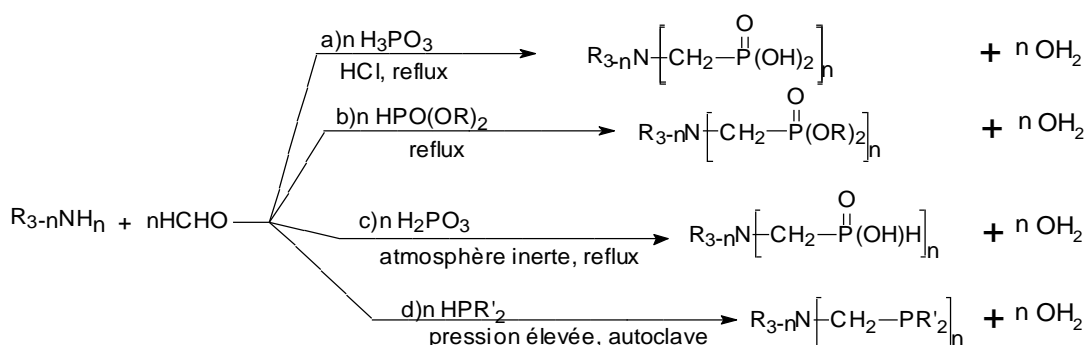


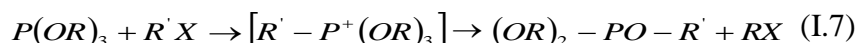
Schéma I.4. Réactions de synthèse des acides phosphoniques

Chapitre I : Mise au point bibliographique

La réaction la plus connue pour la synthèse de ces acides, utilisant des dérivées chlorées ou iodées, est la fameuse réaction d'Arbuzov [134] illustrée ci-dessous :



Cette réaction a été découverte par Michaelis et Kaehene^a et plutard développée par Arbuzov [135]. Cette réaction^a, se produit en deux étapes présentées comme suit :



I.5.5. Les acides aminoalkyldiphosphoniques

I.5.5.1. Généralités

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 [136]. 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 [137].

Plusieurs acides aminophosphoniques et aminophosphiniques ont été isolés à partir des sources naturelles. Leurs applications diverses incluent : l'inhibition d'enzyme tel que synthase, VIH protease, renin, phosphatase activité, PTPases. Ce sont de fort agents antibiotiques, antiviraux, antibactériens et antitumeurs [125, 138-140]. Leur rôle crucial dans la génération des anticorps est bien documenté [126].

Le domaine médicale est l'un des champs d'application de ces acides vu leurs propriétés particulières [141,142]. Les acides aminophosphoniques et leurs analogues peptidiques sont bien connu comme forts inhibiteurs de métalloenzymes et donc c'est l'un des intérêts d'un point de vue thérapeutique [143].

Leurs applications comme agents industriels utiles tels que les inhibiteurs de la corrosion, et ligands pour la construction des agents de contraste résultent de leurs propriétés chélatantes [128]. Par conséquent, beaucoup d'études sur la chélation des cations métalliques ont été menées pour déterminer des propriétés des acides aminophosphoniques et leurs dérivés [144, 145].

Des composés incluant l'azote sont des agents antiparasites potentiels [146]. De plus des composés tel que : IDPH, MIDPH et NTPH (Schéma I.5) sont doués de propriétés complexantes des cations métalliques [147].

^a Fut nommée la réaction de Michaelis-Arbuzov.

Chapitre I : Mise au point bibliographique

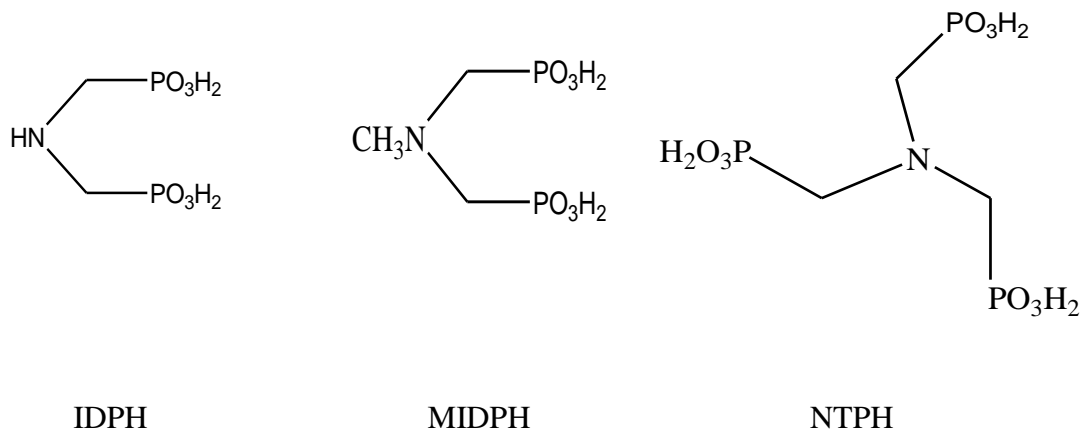


Schéma I.5. Exemples d'acides aminodiphosphoniques et aminotriphosphoniques [147]

Les acides α -aminoalkylphosphonique **1** sont des analogues structuraux des acides **2** aminés, obtenu par substitution isostérique planaire de l'acide carboxylique moins volumineux (CO₂H) par une moitié d'acide phosphonique tétraédral (PO₃H₂).



Cette classe de composés est d'un grand intérêt dans le domaine de l'hydrométallurgie puisque ils renferment des groupements complexant qui les rend très intéressants pour l'extraction des cations actinides et lanthanides [142, 139, 140]. Ils sont aussi employés pour la remédiation des métaux lourds [148].

I.5.5.2. Synthèse d'acides aminoalkyldiphosphoniques

Ici, nous rapportons la synthèse des acides aminoalkyldiméthylène diphosphoniques, le but était d'incorporer deux moitiés d'acide phosphonique et une fonction amine ce qui nous donne une molécule multidendate renfermant sept sites complexant d'ou leur faisabilité dans l'extraction liquide-liquide des cations actinides et lanthanides, ces derniers sont caractérisés par leur nombre de coordination élevés.

Originellement investiguée par Moedritzer et Irani, qui ont développé la fameuse réaction de Mannich pour la préparation des espèces renfermant l'atome de phosphore, cette approche a été trouvée très utile pour les réactions de synthèse à partir des amines primaire et secondaires avec l'acide phosphoreux et le formaldéhyde.

I.5.5.2.1. La réaction de Mannich

C'est Karl Mannich qui, au 19^{ème} siècle, mit en évidence l'importance de la réaction d'aminométhylation de composés à hydrogènes acides. La réaction de Mannich est une méthode classique de préparation de β -aminocétones (appelés bases de Mannich). Compte

Chapitre I : Mise au point bibliographique

tenu de la réactivité des trois partenaires de la réaction de Mannich, celle-ci se réalise habituellement avec une cétone, un aldéhyde plus réactionnel ; le plus souvent le formaldéhyde, et l'amine dans un solvant alcoolique contenant du HCl [149]. Elle est à ce titre une réaction fondamentale en chimie organique. Selon le nucléophile employé dans l'attaque sur le substrat électrophile, plusieurs variantes ont été développées.

Parmi ces derniers, nous nous sommes plus particulièrement intéressés au cours de ce travail de thèse à l'utilisation de l'acide phosphoreux pour introduire la liaison carbone – phosphore dans nos molécules synthétisés.

Dans notre cas, la réaction de Mannich est tout à fait analogue. Ici, toutefois, c'est l'acide phosphoreux qui joue le rôle de nucléophile et un ion iminium issu d'une condensation du formaldéhyde avec une amine, intervient comme un substrat. Il en résulte un composé aminoalkyldiméthylène diphosphonique. Selon ce mécanisme réactionnel une variété de composés aminoalkyldiméthylène diphosphoniques a été synthétisée en variant l'amine employée.

La réaction de type Mannich 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.

La réaction de Mannich couvre aujourd'hui un ensemble d'aminoalkylations très performantes qui font de ce couplage un outil synthétique puissant.

1.5.5.3. Propriétés extractives des acides aminoalkyldiméthylène diphosphoniques

Le pouvoir extractant des acides aminoalkyldiméthylène diphosphoniques est en rapport avec les groupements fonctionnels que renferment ces acides. Généralement les cations terres rares sont des acides durs selon la classification de Pearson ils seront extraits préférentiellement par des extractants qui contiennent des groupements bases durs.

Le groupement P=O est basique, d'où l'extraction est facilitée en plus, la présence des groupements hydroxyle et amine augmentent le caractère donneur de l'extractant, ce qui assure une meilleure extraction.

1.5.5.4. Conclusion

Dans notre cas nous avons synthétisé des extractants contenant sept sites de complexation deux moitiés d'acide phosphonique et une fonction amine qui vont servir de sites de complexation. L'accès à de tels composés est devenu plus facile grâce au chauffage non conventionnel par micro-ondes. Cette méthode novatrice nous a ouvert de nouvelles perspectives dans la synthèse des acides aminoalkyldiphosphoniques. La section suivante permettra de présenter la technique du chauffage par micro-onde.

1.6. La synthèse organique sous chauffage micro-ondes

1.6.1. Introduction

L'évolution de la chimie a été toujours associée à la découverte de nouveaux composés et la découverte de nouveaux modes d'apport d'énergie pour les réactions chimiques. A l'époque de l'alchimie l'introduction de l'énergie se faisait par chauffage thermique au moyen du feu, mais la découverte des lentilles qui peuvent concentrer et focaliser les faisceaux lumineux sur le milieu réactionnel, a montré qu'il existe d'autres voies pour fournir de l'énergie au mélange réactionnel.

L'isolement des éléments : Sodium, potassium, calcium, strontium et baryum sous forme pure par activation électrolytique par Humphry davy au début du dix neuvième siècle est un excellent exemple pour les nouvelles alternatives au chauffage classique. Le premier appareil microondes à fréquence fixe a été conçu durant la 2^{ème} guerre mondiale par Randall et Booth, pour des applications militaires, puisque le magnétron présentait un composant de base pour les transmetteurs des radars.

Ce n'était qu'en 1986 que la première application du chauffage diélectrique par microondes dans la synthèse chimique, a été mise au point par Gedye *et al.* et Giguere et Majetich qui ont reporté les avantages d'une irradiation micro-ondes pour les synthèses de chimie organique.

Gedye *et al.* a décrit l'étude de quatre types de réactions incluant l'hydrolyse de la benzamide en acide benzoïque et toutes les réactions ont montré une augmentation des vitesses de synthèse en comparaison aux mêmes réactions effectuées dans des conditions de reflux [150]. Giguere et Majetich ont également observé une augmentation des vitesses de réaction dans le cas de synthèse de Diels-Alder, Claisen par exemple [151].

1.6.2. Généralités

Dans le spectre électromagnétique, les radiations micro-ondes couvrent la gamme des fréquences comprises entre l'infrarouge les fréquences radio ; soient des longueurs d'ondes de l'ordre de 1 cm et 1m correspondant à des fréquences de 30 GHz et 300 MHz respectivement [152]. Dans le cas d'une utilisation industrielle, médicale, scientifique et domestique, la fréquence attribuée aux micro-ondes par la législation internationale est de 2450 MHz (12,2 cm). Les interactions onde/matière sont en fait de nature électromagnétique, avec la profondeur de pénétration dans la matière importante (de l'ordre de λ). Tel n'est pas le cas avec les autres rayonnements de plus faibles longueurs d'onde comme par exemple, les radiations infrarouges qui ne pénètrent la matière que de l'ordre de quelques microns.

1.6.3. Influence de l'application d'un champ électrique sur une molécule polaire

Lorsqu'un milieu polaire est soumis à un chauffage classique, l'orientation des molécules, sous forme de dipôles, est aléatoire (figure I.8). Dans le cas de l'application d'un

Chapitre I : Mise au point bibliographique

champ électrique continu, les molécules auront tendance à s'orienter, par polarisation dipolaire, dans le sens du champ appliqué.

Si, au contraire, le champ électrique imposé est alternatif à haute fréquence, l'orientation des molécules dipolaires va changer à chaque alternance du champ, créant ainsi une agitation interne au milieu. Cette agitation va provoquer des frictions intermoléculaires et donc un échauffement interne potentiellement très intense (jusqu'à 10 °C par seconde) [152].

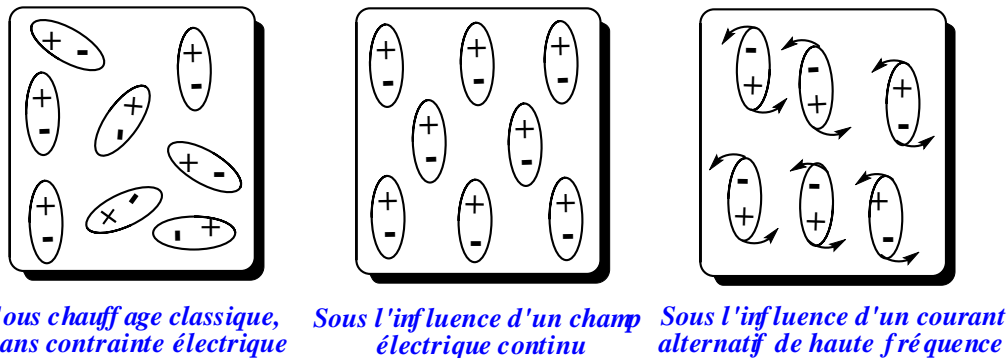


Figure I.8. Influence de l'application d'un champ électrique sur le comportement des molécules polaires.

I.6.4. Mécanisme de chauffage par micro-ondes

Il existe deux types d'activation par micro-ondes [153-156]

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

Quand une molécule est irradiée par micro-ondes, elle tend à s'aligner avec le champ électrique par rotation dipolaire (figure I.9).

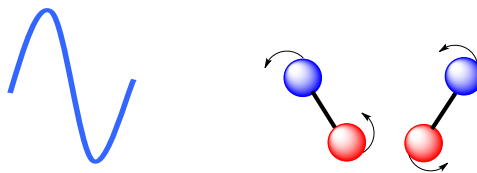


Figure I.9. Molécules dipolaires qui tendent à s'orienter avec le courant électrique

Dans ce cas, la molécule doit présenter obligatoirement un moment dipolaire permanent ou induit. A une fréquence de 2450 MHz (2.45 GHz) le champ électrique oscille 4.9×10^9 fois par seconde, d'où un échauffement intense qui atteint 10°C/Sec.

Le deuxième mécanisme, la conduction ionique contribue aussi au chauffage par micro-onde. Si les ions se meuvent dans la solution sous l'influence d'un champ électrique appliqué

Chapitre I : Mise au point bibliographique

(figure I.10) ; la chaleur sera générée par pertes frictionnelles, qui dépendent de la taille, la charge, la conductivité des ions en solution et leurs interactions avec le solvant [153].

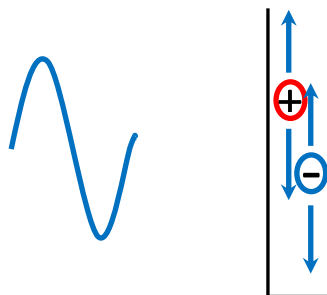


Figure I.10. Particules chargées en solution suivent le champ électrique appliqué [156].

I.6.5. Échauffement et répartition de chaleur

L'échauffement de ces molécules par action des micro-ondes présente les caractéristiques particulières d'un chauffage à cœur du milieu réactionnel et d'une homogénéité de chauffage [157]. Ces deux caractéristiques entraînent une répartition homogène de la température au sein du milieu réactionnel, contrairement au cas d'un chauffage classique, où l'on observe un gradient de température décroissant du bord au centre du récipient (figures I.11, I.12). Enfin les dernières caractéristiques des micro-ondes sont le chauffage sélectif des molécules polaires ainsi que le caractère quasi instantané de ce chauffage.

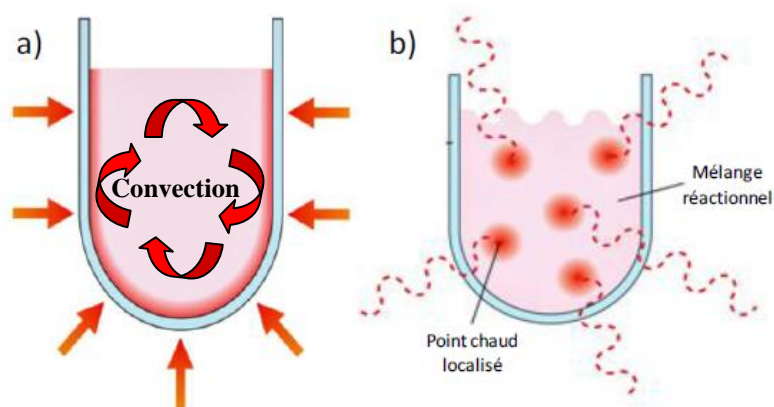


Figure I.11. Comparaison schématique (a) chauffage conventionnel et (b) chauffage micro-ondes [158]

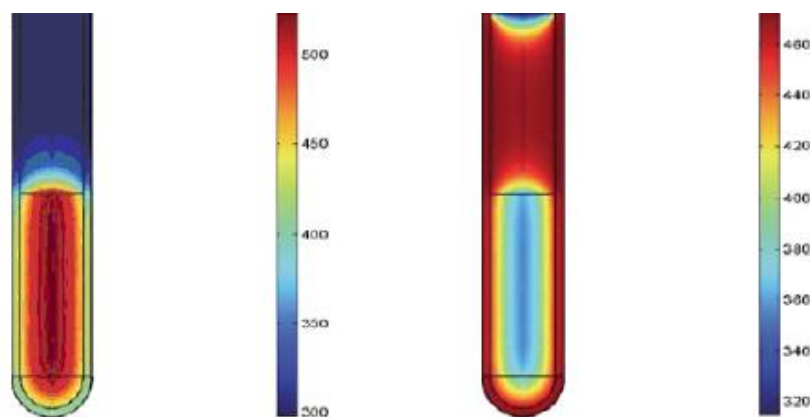


Figure 1.12. Profile de température après 60 secondes d'irradiation par micro-ondes à gauche comparé au chauffage classique par un bain d'huile à droite [159]

L'irradiation micro-onde augmente simultanément la température d'une façon homogène et permet un chauffage à cœur du mélange réactionnel. Cependant, dans le cas d'un chauffage par un bain d'huile le mélange réactionnel au contact des parois du récipient sont chauffés en premier lieu [159]. Dans le cas des solvants usuels, le moment dipolaire, caractéristique de la polarité du composé, est un bon indicateur des effets qu'aura l'application du rayonnement micro-ondes sur un solvant.

Il découle, pour le chimiste, quatre avantages principaux :

- ❖ Sa rapidité,
- ❖ Une absence d'inertie (seul le produit est chauffé),
- ❖ Sa facilité d'utilisation (régulation précise de puissance, de temps de réaction),
- ❖ Un transfert rapide de l'énergie dans toute la masse.

I.6.7. Les effets des micro-ondes

I.6.7.1. Origines des effets micro-ondes

L'accélération d'une réaction chimique par exposition à une irradiation micro-onde résulte des interactions rayonnement-matière qui donnent lieu à des effets thermiques (peuvent être estimés en mesurant la température), et des effets spécifiques (non purement thermiques), la combinaison de ces deux contributions est responsable des effets observés [160, 161]. Les effets thermiques (chauffage diélectrique) peuvent être dus à la polarisation dipolaire comme conséquence directe des interactions dipôle-dipôle des molécules polaires avec le champ électromagnétique.

Ces effets proviennent de la dissipation de l'énergie sous forme de chaleur, comme résultat de l'agitation et la friction^d des molécules quand les dipôles changent leurs

^d En fait, c'est des frottements exercés entre les molécules dans le milieu réactionnel.

Chapitre I : Mise au point bibliographique

orientations mutuelles à chaque alternance du champ électrique à haute fréquence (2450 MHz) [162]. De la dissipation de chaleur au sein des matériaux, il résulte une répartition finale de température plus régulière qu'en chauffage classique [161]. Les phénomènes de chauffage classique (conduction, convection...) jouent seulement un rôle secondaire dans l'équilibrage de la température.

I.6.7.2. Effets du milieu réactionnel

Trois possibilités sont à envisager : les réactions en solvant polaire, en solvant apolaire ainsi que les réactions sans solvants [157].

I.6.7.2.1. Utilisation d'un solvant polaire

Dans le cas de réactions en solvant polaire, qu'il soit protique (alcool) ou aprotique (DMA, DMF...), le transfert d'énergie se fait donc du solvant vers les réactifs. On parlera alors d'effet de solvant et les rendements de réaction seront proches de ceux obtenus par chauffage classique.

I.6.7.2.2. Utilisation d'un solvant apolaire

Si le solvant utilisé est apolaire (hydrocarbures, CCl₄...), les molécules de solvant sont « transparentes » vis-à-vis du rayonnement et n'absorbent pas ou très peu les micro-ondes. Cependant, ces effets semblent être variables et dépendent de la réaction. Ainsi, aucune règle générale ne peut être définie.

I.6.7.2.3. Les réactions sans solvant

Enfin, l'effet micro-ondes peut être observé plus facilement lors de réactions réalisées sans solvants. On amorce souvent les réactions en les chauffant. Le chauffage traditionnel présente l'inconvénient d'être lent et de n'atteindre que progressivement l'ensemble des produits à chauffer. Des surchauffes peuvent se produire sur les parois du récipient conduisant à une dégradation des réactifs et/ou des produits formés. Avec l'utilisation d'un réacteur micro-onde. Seuls les composés sont chauffés, et ceci dans tout le volume, de façon homogène, sans surchauffage superficielle. L'utilisation conjointe des réactions sans solvant et du chauffage micro-onde conduit à des synthèses propres, à hauts rendements, économiques et beaucoup plus sûres.

Outre l'intérêt économique et écologique de cette absence de solvants, le rayonnement est, dans ce cas, absorbé exclusivement par les réactifs. Les réactions interfaciales, les réactions de transfert de phase et sur supports solides sont trois procédures qui, couplées à l'irradiation micro-ondes, ont conduit à des résultats probants.

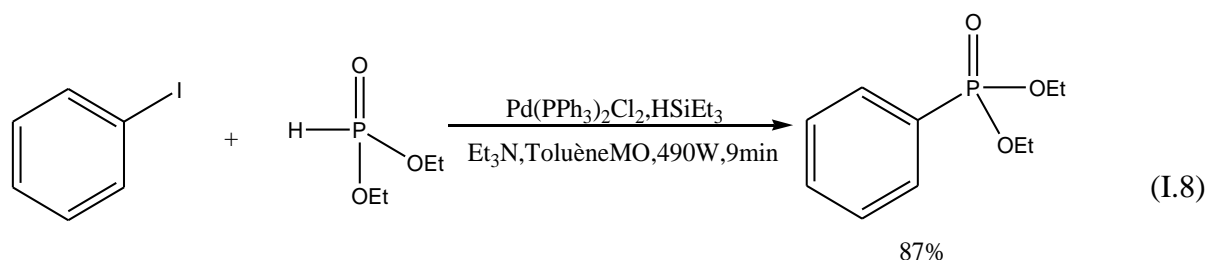
Chapitre I : Mise au point bibliographique

I.6.9. Applications en synthèse chimique

De nombreuses réactions chimiques sont menées par activation micro-ondes. Les quelques exemples qui vont suivre ne sont qu'une très infime partie du panel des réactions possibles [152, 153, 161-163].

I.6.9.1. Les réactions en présence de solvants

Un autoclave en téflon a été utilisé pour la transformation des iodures de benzène en phosphonates de benzyle, des précurseurs utilisés pour les acides phosphoniques, dans l'étude réalisée par Villemin [162]. Avec un four micro-onde domestique, la durée de la réaction a diminué comparée au chauffage classique de 10 heures à 4–22 minutes.



Il est intéressant de remarquer que la réaction a été effectuée dans le toluène, solvant non polaire, qui est essentiellement transparent aux micro-ondes [164].

I.6.9.2. Les réactions sans solvant

S'affranchir des solvants constitue un objectif essentiel c'est pourquoi se sont développées les techniques de réaction sans solvant [165] ; ce peut être un simple mélange de réactifs sans catalyseur^e ni solvant.

Loupy *et al.* ont montré que si le mélange initial des réactifs est hétérogène la réaction pourrait se produire par dissolution du solide dans le liquide ou par adsorption du liquide sur le solide et la présence du solvant ralentirait la réaction [153]. À titre d'exemple citons la réaction de Mannich.

I.6.9.2.1. Réaction de Mannich

Dans cette réaction, un composé carbonyle généralement le formaldéhyde, une amine secondaire et un composé contenant un H_α^f acide, réagissent entre eux pour former une β-aminocétone [166].

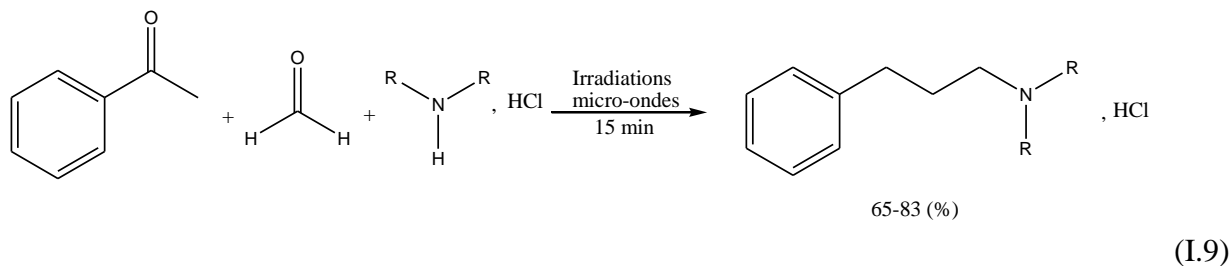
La méthode classique présente plusieurs inconvénients [167] comme les conditions de réaction, les produits indésirables, la non régio- ou stéréosélectivité et un rendement bas. En

^e Composé introduit en très faible quantité et facilitant la réaction et qu'on retrouve inchangé en fin de réaction.

^f C'est un hydrogène acide, labile en position α par rapport à la fonction carbonyle.

Chapitre I : Mise au point bibliographique

l'année 2000, *Gadhwal* et ses coéquipiers ont développé le premier protocole de la réaction de Mannich sous micro-ondes.



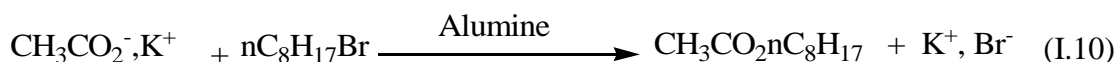
On a obtenu un rendement de 60-83%, après 15 min d'irradiation en absence de solvant, et en utilisant le chlorure d'ammonium comme source d'amine (R=H).Aucun sous produit indésirable n'a été détecté.

I.6.9.3. Les réactions sur supports minéraux

D'autres réactions peuvent, dans certains cas, être réalisées grâce à l'emploi de supports solides minéraux non toxiques et recyclables comme l'alumine, les gels de silice ou argile. Les solides minéraux sont de mauvais conducteurs de chaleur, ce sont par contre de bons absorbants des micro-ondes. Le chauffage dans ce cas est instantané et à cœur.

I.6.9.3.1. Les alkylations

Les carboxylates de potassium réagissent sur les dérivés halogénés pour former les esters désirés [152].



Les résultats comparatifs sont explicités dans le tableau (I.9) .la réaction est quantitative sous micro-ondes en 1 min 30 alors qu'elle n'est pas démarrée par chauffage classique dans les mêmes conditions.

Tableau I.9. Tableau comparatif

Conditions	Puissance	Temps	Température finale	Rendement
Conditions micro-ondes	600W	1.5 min	186°C	99%
Chauffage traditionnel	/	1.5 min	186°C	<2%

I.6.9.3.2. La catalyse par transfert de phase (CTP)

Cette technique nécessite l'emploi de catalyseurs, permettant à la réaction de se faire toujours sans solvant [152]. C'est la catalyse par transfert de phase (CTP) solide-liquide sans solvant. La substitution nucléophile offre un champ étendu d'application de cette technique, et les réactions étudiées sont habituellement quantitatives en quelques minutes.

I.6.10. Conclusion

Cette technique performante confère une réactivité exceptionnelle au milieu réactionnel qu'on ne peut pas avoir par un chauffage conventionnel. La vitesse et l'efficacité de chauffage diélectrique rendent la technologie de micro-onde un champ passionnant pour la recherche et le développement de nouvelles méthodes pour la synthèse chimique.

Chapitre I : Mise au point bibliographique

Références bibliographiques du chapitre I

- [1] Fathi Habashi, volume III : Precious metals, refractory Metals, Scattering Metals, Radioactive Metals, Rare earth metals, Handbook of extractive metallurgy, 1997, John Wiley & Sons
- [2] Karl A. Gschneidner, Jr., LeRoy Eyring, G.H. Lander and G.R. Choppin, Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, volume 18, Lanthanides/Actinides: Chemistry, Elsevier, 1994.
- [3] Chunhui Huang, Rare Earth Coordination Chemistry: Fundamentals and Applications; 2010 John Wiley & Sons (Asia).
- [4] Pearson, R. G. Hard and Soft Acids and Bases, 1963. J. Am. Chem. Soc., 85, 3533-3539.
- [5] George K. Schweitzer Lester L. Pesterfield, The Aqueous Chemistry of the Elements, Oxford University Press, 2010.
- [6] Raymond Pannetier. Vade-Mecum Du Technicien., contrôle des rayonnements ionisants et mise en œuvre des techniques de protection, 1965.
- [7] David R. Lide, CRC Handbook of Chemistry and Physics ,90th Edition CD-ROM Version 2010, CRC Press publishing, 4 -137 4 -137 ,pp.693-773.
- [8] C.K.Gupta, N.Krishnamurthy, Extractive Metallurgy of Rare Earths, 2005, CRC Press Taylor & Francis
- [9] Simon Cotton., Lanthanides and Actinides Chemistry; John Wiley and sons.U.K.,2006 pp.2-75.
- [10] Alain Lévêque et Patrick Maestro, Techniques de l'ingénieur, Traité Génie Des Procédés. Fascicules J 6 630.
- [11] K.K.Chatterjee, Uses of metals and metallic minerals, New age international publishers, 2007.
- [12] R.Bruce King, Encyclopedia of inorganic chemistry, 2nd edition, 2005, John Wiley & Sons (Asia).
- [13] Zhou, J., Duan, W., Zhou, X., Zhang, C., 2007. Application of annular centrifugal contactors in the extraction flowsheet for producing high purity yttrium. Hydrometallurgy 85, 154–162.
- [14] Gaikwad, A.G., Damodaran, A.D., 1993. Solvent extraction studies of holmium with acidic extractants. Sep. Sci. Technol. 28 (4), 1019–1030.
- [15] Maestro, P., Huguenin, D., 1995. Industrial applications of rare earths: which way for the end of the century? J. Alloys Compd. 225, 520–528.

Chapitre I : Mise au point bibliographique

[16] Sa'nchez, J.M., Hidalgo, M., Valiente, M., V., Salvado', 2001. *Distribution of neodymium (III) between acidic aqueous nitrate solutions and organic solutions of di-(2-ethylhexyl)-phosphoric acid in kerosene at low metal concentration. International Solvent Extraction Conference-ISEC'99, Barcelona. : Proceedings, vol. 2. Society of Chemical Industry-SCI, London, pp. 1121–1125.*

[17] Nagaosa, Y., Binghua, Y., 1997. *Recovery and separation of lanthanum (III), aluminum (III), cobalt (II), and nickel (II) from mish metal by solvent extraction using bis(2-ethylhexyl) phosphinic acid. Sep. Sci. Technol. 32 (6), 1053–1065.*

[18] D.M. Taylor, *The bioinorganic chemistry of actinides in blood, J. Alloys Comp.* 271–273 (1998) 6–10.

[19] Damment, S.J.P., De Broe, M.E., D'Haese, P.C., Bramall, N., Cox, A.G., McLeod, C.W., *Incredulous Effects Of Lanthanum?*, *Toxicology Letters*, 2007, 168, pp. 186–189.

[20] Xiao He et al., *Unambiguous Effects of Lanthanum?*, *Toxicology Letters*, 2007, 170, pp. 94–96.

[21] H.S. Dang, D.D. Jaiswal, V.R. Pullat, U.C. Mishra, *Studies on intake and bodyfluid concentration of thorium for subjects working and living in thorium rich environments, J. Radioanal. Nucl. Chem.* 243 (2000) 513–516.

[22] E.E. Zapadinskaia, G.N. Gasteva, I.N. Titiova, *Analysis of health state in individuals exposed to thorium and chemical hazards in occupational environment, Med. Tr. Prom. Ekol.* 11 (2005) 14–19.

[23] D.K. Modna, S.M. Jerome, M.A. White, M.J. Woods, *Thorium in the workplace measurement intercomparison, Appl. Radiat. Isot.* 53 (2000) 265–271.

[24] L.M. Juliao, W.O. Sousa, M.S. Santos, P.C. Fernandes, *Determination of ²³⁸U, ²³⁴U, ²³²Th, ²²⁸Th, ²²⁸Ra, ²²⁶Ra and ²¹⁰Pb concentration in excreta samples of inhabitants of a high natural background area, Radiat. Protect. Dosim.* 105 (2003) 379–382.

[25] L. Ballesteros, I. Zarza, J. Ortiz, V. Serradell, *Occupational exposure to natural radioactivity in a zircon sand milling plant, J. Environ. Radioact.* 99 (2008) 1525–1529.

[26] A. Kumar, M. Ali, P.A. Hassan, B.N. Pandey, K.P. Mishra, *Role of membrane sialic acid and glycophorin protein in thorium induced aggregation and hemolysis of human erythrocytes, Biochimie* 92 (2012) 869–879.

[27] U.S. Environmental Protection Agency, *Rare Earth Elements: A Review of Production, Processing, Recycling and Associated Environmental Issues, U.S. EPA Document No.: 600/R-12/572, (2012).*

Chapitre I : Mise au point bibliographique

[28] Y. Cheng, Y. Li, R. Li, *Orally administered cerium chloride induces the conformational changes of rat hemoglobin, the hydrolysis of 2,3-DPG and the oxidation of heme-Fe(II), leading to changes of oxygen affinity, Chem. Biol. Interact.* 125 (2000) 191–208.

[29] Amit Kumar, Manjoor Alia, Raghmani S. Ningthoujam, Pallavi Gaikwad, Mukesh Kumar, Bimalendu B. Nath, Badri N. Pandey, *The interaction of actinide and lanthanide ions with hemoglobin and its relevance to human and environmental toxicology, Journal of Hazardous Materials* 307 (2016) 281–293

[30] L. Feng et al., *Neurotoxicological consequence of long-term exposure to lanthanum* *Toxicology Letters*, 2006, 165, pp. 112–120.

[31] Feng et al. *¹H NMR Analysis For Metabolites In Serum And Urine From Rats Administrated Chronically with La(NO₃)₃*. *Anal. Biochem.* 2002, 301, pp. 1–7.

[32] Wu et al., *Studies on the acute biochemical effects of La(NO₃)₃ using ¹H NMR spectroscopy of urine combined with pattern recognition. J. Inorg. Biochem.* 2005; 99, pp. 644–650.

[33] Zhu, W.F., Xu, S.Q., Zhang, H., Shao, P.P., Wu, D.S., Yang, W.J., Feng, J., *Investigation Of Children Intelligence Quotient In REE Mining Area: Bio-Effect Study Of REE Mining Area In South Jiangxi. Chin. Sci. Bull.* 1996, 41, pp. 914–916.

[34] Fan, G.Q., Yuan, Z.K., Zheng, H.L., Liu, Z.J., *Study On The Effects Of Exposure To Rare Earth Elements And Health-Responses In Children Aged 7–10 years. J. Hyg. Res.* 2004. 33, pp. 23–28.

[35] Zhu, W.F., Xu, S.Q., Shao, P.P., Zhang, H., Wu, D.S., Yang, W.J., Feng, J., *Bioelectrical Activity Of The Central Nervous System Among Populations In A Rare Earth Element Area. Biol. Trace Elem. Res.* 1997. 57, pp. 71–77.

[36] Liuxing Feng, Haiqing Xiao, Xiao Hea, Zijie Li, Fuliang Li, Nianqing Liu, Yuliang Zhaoa, Yuying Huangc, Zhiyong Zhang, Zhifang Chai., *Neurotoxicological Consequence Of Long-Term Exposure To Lanthanum. Toxicology Letters*, 2006. 165, pp. 112–120.

[37] L. Feng et al. *Neurotoxicological Consequence Of Long-Term Exposure To Lanthanum.* *Toxicology Letters*, 2006., 165., pp. 112–120.

[38] Xiao, H.Q., Li, F.L., Zhang, Z.Y., Feng, L.X., Li, Z.J., Yang, J.H., Chai, Z.F., *Distribution Of Ytterbium-169 In Rat Brain After Intravenous Injection. Toxicology Letters.* 2005. 155, pp. 247–252.

[39] Parsons, J.T., David, A.S., Robert, J.D., Severn, B.C., *Neuron specific Endoplasmic Reticulum Mg²⁺ /Ca²⁺ -ATPase Ca²⁺ Sequestration in Mixed Primary Hippocampal Culture Homogenates. Anal. Biochem.* 2004. 330, pp. 130–139.

[40] Vallee, B.L., Falchuk, K.H., *The Biochemical Basis Of Zinc Physiology. Physiol. Rev.* 1994. 73, pp. 79–118.

Chapitre I : Mise au point bibliographique

[41] Frederickson, C.J., Danscher, G., *Nutritional Modification of Brain Function*. New York Academic Press, New York, 1988, pp.289–306.

[42] Gordon, E.F., Bond, J.T., Gordon, R.C., Denny, M.R., *Zinc Deficiency And Behavior: A Developmental Perspective*. *Physiol. Behav.* 1982.28, pp. 893–987.

[43] William.F.Ganong..*Physiologie médicale.*,7ème édition,Masson.Paris,1977.pp.220-221.

[44] John, L.B., *Iron-Deficiency Anemia: Examining The Nature And Magnitude Of The Public Health Problem*. *J. Nutr.* 2001. 131, pp.568–580.

[45] Veronica Gonzalez , Davide A.L. Vignati , Marie-Noelle Pons , Emmanuelle Montarges-Pelletier , Clement Bojic , Laure Giamberini *Lanthanide ecotoxicity: First attempt to measure environmental risk for aquatic organisms*, *Environmental Pollution* 199 (2015) 139-147

[46] Michael J. Barry, Barry J. Meehan. *The Acute and Chronic Toxicity of Lanthanum to Daphnia Carinata* *Chemosphere*, 2000.41, pp.1669-1674.

[47] Veronica Gonzalez, Davide A.L. Vignati, Corinne Leyval, Laure Giamberini, *Environmental fate and ecotoxicity of lanthanides: Are they a uniform group beyond chemistry? A Review*, *Environment International* 71 (2014) 148–157

[48] Alina Kabata-Pendias. *Trace elements in soils and plants 4th ed*, CRC Press, Taylor and Francis Group, 2011.

[49] Michael Cox and Hans Reinhardt. *The Use Of Solvent Extraction In The Recovery Of Waste*. In: Jan Rydberg., Michael Cox., Claude Musikas., Gregory R. Choppin (eds)., *Solvent Extraction Principles and Practice*. Marcel Dekker pub. New York .U.S.A. , 2004, pp.1-39.

[50] Michael Streat, Danish J. Malik, and Basudeb Saha. *Adsorption And Ion-Exchange Properties Of Engineered Activated Carbons And Carbonaceous Materials*.

Dans: Arup K. SenGupta, Yizhak Marcus, Jacob A. Marinsky (eds). *Ion Exchange and Solvent Extraction A Series of Advances*. Taylor & Francis Group. New York .U.S.A. 2004, pp.1-3. ,Vol.16.

[51] Blaß, E.; Liebl, T.; Häberl, M. *Chem. Ing. Techn.* 1997. Vol. 69, pp. 431–437.

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

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

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

Chapitre I : Mise au point bibliographique

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

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

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

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

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

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

[61] John V. Kenkel. *Analytical Chemistry for Technicians*. 3rd edition, CRC Press pub. U.S.A., 2003, pp. 300-307.

[62] Hitoshi Watarai, *Catalytic Effect Of The Liquid-Liquid Interface In Solvent Extraction Kinetics*. In: Alexander G. Volkov. *Liquid Interfaces In Chemical, Biological, And Pharmaceutical Applications*, Marcel Dekker, New York, 2001.

[63] Y.Marcus and Kertes. "ion exchange and solvent extraction of metal complexes", *Wiley interscience*. New York, 1969.

[64] P.P. Boonekamp and al. *Bone Miner.*, 1987, 2, 29.

[65] N. Etxebarria, P. Navarro, A. Prieto, M. Olivares, A. Usobiaga, L. A. Fernández, and Olatz Zuloaga, *Extraction Procedures for Organic Pollutants Determination in Water*, In: E. Lichtfouse et al. (eds.), *Environmental Chemistry for a Sustainable World: 171*, Volume 2: *Remediation of Air and Water Pollution*, Springer Science. 2012

[66] Watanabe H., and Tanaka H. (1978) *A non-ionic surfactant as a new solvent for liquid-liquid extraction of zinc(II) with 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol*. *Talanta*, 25, 585-589.

[67] C. Bordier *Phase separation of integral membrane proteins in Triton X-114 solution*, *J Biol Chem*. 1981;256(4):1604-7.

[68] Ali Sarafraz Yazdi, *Surfactant-based extraction Methods, Trends in Analytical Chemistry*, Vol. 30, No. 6, 2011

[69] A. Melnyk, J. Namies'nika, L. Wolska, *Theory and recent applications of coacervate-based extraction Techniques*, *Trends in Analytical Chemistry* 71 (2015) 282-292

[70] Yingjie Li, Bin Hu, *Cloud point extraction with/without chelating agent on-line coupled with inductively coupled plasma optical emission spectrometry for the determination of trace*

Chapitre I : Mise au point bibliographique

rare earth elements in biological samples, *Journal of Hazardous Materials* 174 (2010) 534–540

[71] Mei Sun, Qianghua Wu, Determination of ultra-trace aluminum in human albumin by cloud point extraction and graphite furnace atomic absorption spectrometry, *Journal of Hazardous Materials* 176 (2010) 901–905

[72] çigdem Arpa S'ahin, Melis Efeçinar, Nuray Satiroglu, Combination of cloud point extraction and flame atomic absorption spectrometry for preconcentration and determination of nickel and manganese ions in water and food samples, *Journal of Hazardous Materials* 176 (2010) 672–677

[73] Suvarna Sounderajan, G. Kiran Kumar, A.C. Udas, Cloud point extraction and electrothermal atomic absorption spectrometry of Se (IV)—3,3_-Diaminobenzidine for the estimation of trace amounts of Se (IV) and Se (VI) in environmental water samples and total selenium in animal blood and fish tissue samples, *Journal of Hazardous Materials* 175 (2010) 666–672

[74] Hayati Filik , Zeynep Yanaz, Res, at Apak, Selective determination of total vanadium in water samples by cloud point extraction of its ternary complex, *analytica chimica acta* 620 (2008) 27-33

[75] An-Na Tang, Dong-Qing Jiang, Yan Jiang, Shan-Wei Wang, Xiu-Ping Yan; Cloud point extraction for high-performance liquid chromatographic speciation of Cr(III) and Cr(VI) in aqueous solutions; *Journal of Chromatography A*, 1036 (2004) 183-188

[76] K. Kiran, K. Suresh Kumarb, B. Prasad, K. Suvardhan, Lekkala Ramesh Babu, K. Janardhanam, Speciation determination of chromium(III) and (VI) using preconcentration cloud point extraction with flame atomic absorption spectrometry (FAAS) ,*Journal of Hazardous Materials* 150 (2008) 582-586

[77] Pedro R. Arand, Ra'ul A. Gil, Susana Moyano, Irma E. De Vito , Luis D. Martinez, Cloud point extraction of mercury with PONPE 7.5 prior to its determination in biological samples by ETAAS ,*Talanta* 75 (2008) 307-311.

[78] Secil Candira, Ibrahim Narinb, Mustafa Soylak, Ligandless cloud point extraction of Cr(III), Pb(II), Cu(II), Ni(II), Bi(III), and Cd(II) ions in environmental samples with Tween [79] and flame atomic absorption spectrometric determination, *Talanta* 77 (2008) 289-293

[80] Geraldo D. Matos, Edmagnò B. dos Reis, Antonio C.S. Costa, Sergio L.C. Ferreira, Speciation of chromium in river water samples contaminated with leather effluents by flame atomic absorption spectrometry after separation/preconcentration by cloud point extraction, *Microchemical Journal* 92 (2009) 135-139.

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

Chapitre I : Mise au point bibliographique

[82] M.F. Nazar et al , Separation and recycling of nanoparticles using cloud point extraction with non-ionic surfactant mixtures, *Journal of Colloid and Interface Science*, 363 (2011) 490-496

[83] Mehrorang Ghaedi, Khodabakhsh Niknam, Ebrahim Niknam and Mustafa Soylak Application of Cloud Point Extraction for Copper, Nickel, Zinc and Iron Ions in Environmental Samples , *Journal of the Chinese Chemical Society*, 2009, 56, 981-986

[84] Wael I. Mortada, Mohamed M. Hassaniien, Ahmed A. El-Asmy, Cloud point extraction of some precious metals using Triton X-114 and a thioamide derivative with a salting-out effect, *Egyptian journal of basic and applied sciences xxx* (2014) 1-8.

[85] X. Wen et al., Investigation of novel rapidly synergistic cloud point extraction pattern for bismuth in water and geological samples coupling with flame atomic absorption spectrometry determination, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 89 (2012) 1-6

[86] Jim Goodwin, *Colloids and Interfaces with Surfactants and Polymers* ,Second Edition, 2009 ,John Wiley & Sons Ltd.

[87] Nogueira Duarte, *Extraction a deux phases aqueuses a l'aide D'alcools polyethoxyles en vue de l'elimination de polluants organiques et d'ions metalliques*, Thèse de doctorat, 2005, Institut national polytechnique de toulouse.

[88] Laurier L. Schramm, *Surfactants: Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry*, 2000, Cambridge University Press, UK.

[89] Pallabi Samaddar, Kamalika Sen, Cloud point extraction: A sustainable method of elemental preconcentration and speciation, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 20 (2014) 1209-1219

[90] F.H. Quina, W.L. Hinze, Surfactant-mediated cloud point extraction: an environmentally benign alternative separation approach, *Ind. Eng. Chem. Res.* 38 (1999) 4150–4168.

[91] M. Moradi, Y. Yamini, Application of vesicular coacervate phase for microextraction based on solidification of floating drop, *J. Chromatogr. A* 1229 (2012) 30–37.

[92] H. Yin, Y. Lin, J. Huang, Microstructures and rheological dynamics of viscoelastic solutions in a catanionic surfactant system, *J. Colloid Interface Sci.* 338 (2009) 177–183.

[93] Teixeira Da Silva De La Salles Katia, *Approche tehrmodynamique et cinétique de l'extraction à deux phses aqueuses à l'aide de tensioactifs non ionique*, 2004, Thèse de doctorat, institut national polytechnique de Toulouse.

[94] Joachim ALLOUCHE, *Developpement de nouvelles methodes Pour l'elaboration d'emulsions multiples Eau/Huile/Eau*, Thèse de doctorat, 2003, Institut national polytechnique de Lorraine, Ecole National Supérieure des Industries Chimique.

Chapitre I : Mise au point bibliographique

[95] Griffin WC: "Classification of Surface-Active Agents by 'HLB,'" *Journal of the Society of Cosmetic Chemists* 1 (1949): 311.

[96] Griffin WC: "Calculation of HLB Values of Non-Ionic Surfactants," *Journal of the Society of Cosmetic Chemists* 5 (1954): 259.

[97] Pyotr M. Kruglyakov, *Hydrophile-Lipophile Balance of Surfactants and Solid Particles Physicochemical Aspects and Applications*, 2000, Elsevier Science B.V., Amsterdam.

[98] Holmberg, K.; Jonsson, B.; Kronberg, B.; Lindman, B. (2003) *Surfactants and Polymers in Aqueous Solution*. 2a Ed., John Wiley & Sons Ltd.

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

[100] RE Francesca M. Kerton, *Alternative Solvents for Green Chemistry*, 2009, royal chemical society publishing, UK.

[101] Pallabi Samaddar, Kamalika Sen, *Cloud point extraction: A sustainable method of elemental preconcentration and speciation Review*, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 20 (2014) 1209–1219

[102] Shunping Xie, Man Chin Paau, Cheuk Fai Li, Dan Xiao, Martin M.F. Choi, *Separation and preconcentration of persistent organic pollutants by cloud point extraction: a review*, *Journal of Chromatography A*, 1217 (2010) 2306–2317

[103] 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*, 1991., 341, pp . 542-544.

[104] Sachindra Kumar Datta. *Analytical Aspects of some Azo Dyes from Chromotropic Acid. Part I; SNADNS Dyes in the Detection and Volumetric Determination of Thorium*. Chemical Laboratory, Darjeeling Government College, Darjeeling, India .1955, pp .270-277.

[105] J. P. Shukla et al.; *A Highly Sensitive Extractive-Photometric Method for the Micro Determination of Americium (III) From Concentrated Nitric Acid Media with Arsenazo III as the Chromogenic Reagent. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 1986. Vol 100, 1, pp. 83-89.

[106] M. G. Grigor'eva et al. *A Precision Spectrophotometric Method with Internal Referencing for Determining Fission Platinum and Other Metals: I. Palladium.*, *Radiochemistry*, 2006, Vol. 48,4, pp. 398- 402.

[107] V. M. Shkinevet al., *Extraction of Complexes of Lanthanides and Actinides with ArsenazoIII in an Ammonium Sulfate-Poly (Ethylene Glycol)-Water Two-Phase System. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 1985, Articles, 88/1, pp .115-120.

Chapitre I : Mise au point bibliographique

[108] Pércio A. M. Farias and Aniy K. Ohara. *Adsorptive Stripping Voltammetric Behaviour Of Uranium Chelates Of Some Azo Compounds .; Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 1992., 342; pp .87- 90.

[109] A. S. Al-Ammar, H. M. Basher. *Determinations of Uranium at Trace and Subtrace Levels in Organic Substances by Wet Ashing-ArsenazoIII Method. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, . 1992., Vol. 159, 1, pp .77-81

[110] Pu, Qiaosheng , Liu, Peng , Hu, Zhide and Su, Zhixing (2002). *Spectrophotometric determination of the sum of rare earth elements by flow-injection on-line preconcentration with a novel aminophosphonic-carboxylic acid resin'*, *Analytical Letters*, 35: 8, 1401-1414.

[111] Shamsipur, Mojtaba , Yousefi, Mohammad , Ghasemi, Zahra , Hagiagha-Babaei, Leila and Ganjali, Mohammad Reza(2002) '*Separation and pre-concentration of trace amounts of Cerium(III) on octadecyl silica membrane discs modified with 1,3,5-trithiacyclohexane and its spectrophotometric determination by arsenazo(III)'*, *Separation Science and Technology*, 37: 15, 3525 — 3534

[112] Karve, Manjusha and Vaidya, Bhagyashree(2008) '*Selective Separation of Scandium(III) and Yttrium(III) from other Rare Earth Elements using Cyanex302 as an Extractant'*, *Separation Science and Technology*, 43:5, 1111 — 1123

[113] Zygmunt Marczenko ,Maria Balcerzak ;*Separation, Preconcentration and Spectrophotometry in Inorganic Analysis ,Analytical Spectroscopy Library- 10,Elsevier Science B. V,First edition ,pp.441-449,2000.*

[114] Marczenko, Zygmunt and Freiser, Henry(1981) '*Spectrophotometric Determination of Trace Elements'*,*Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 11: 3, 195-260.

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

[116] G.E. Collins and Q. Lu, "*Microfabricated capillary electrophoresis sensor for uranium (VI)*", *ANALYT CHIM*, 436(2), 2001, pp. 181-189

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

[118] S. B. Savvin, *Analytical Applications Of Arsenazo III-III* The Mechanism Of Complex Formation Between Arsenazo III And Certain Elements,Talanta*, 1964, Vol. 11, pp.17-18.

[119] Rohwer H; Hosten E. *pH Dependence Of The Reactions Of Arsenazo III With The Lanthanides.*; *Analytica Chimica Acta* ,1997,339,7,3, pp. 271-277.

[120] Christopher M. Timperley and John Tattersall In: *Best Synthetic Methods: ORGANOPHOSPHORUS (V) CHEMISTRY*, 2015 Elsevier Ltd.

Chapitre I : Mise au point bibliographique

[121] El-Nadi, Y. A. , El-Hefny, N. E. and Daoud, J. A.(2007) 'Extraction of Lanthanum and Samarium from Nitrate Medium by some Commercial Organophosphorus Extractants', *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 25: 2, 225 — 240.

[122] Petrova, J. , Haupt, E. T. K. , Momchilova, S. and Zdravkova, Z.(1999) 'Lanthanide Complexes with Phosphine Oxide and Phosphonate Ligands, Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry, 29: 9, 1641-1654

[123] M.H. Chhatre, V.M. Shinde. Analytical separation of Scandium (III) from Yttrium (III) and Lanthanum (III) by tributyl phosphine oxide (TBPO), *Separation and Purification Technology* 17 (1999) 117–124.

[124] Douglas S., Flett Solvent extraction in hydrometallurgy: the role of organophosphorus extractants,*Journal of Organometallic Chemistry* 690 (2005) 2426–2438

[125] Babak Kaboudin , Jun-ya Kato , Hiroshi Aoyama , Tsutomu Yokomatsu, A novel and simple method for the preparation of (R)- and (S)-pyrrolidine-2-phosphonic acids: phosphonic acid analogues of proline, *Tetrahedron: Asymmetry* 24 (2013) 1562–1566

[126] Mario Ordonez, Francisco J. Sayago, Carlos Cativiela, Synthesis of quaternary α -aminophosphonic acids, *Tetrahedron report number 978, Tetrahedron* 68 (2012) 6369-6412.

[127] Mario Ordonez, Haydee Rojas-Cabrera, Carlos Cativiela, An overview of stereoselective synthesis of α -aminophosphonic acids and derivatives, *Tetrahedron report number 856, 65* (2009) 17-49.

[128] Mario Ordonez, Jose Luis Viveros-Ceballos , Carlos Cativiela , Francisco J. Sayago An update on the stereoselective synthesis of α -aminophosphonic acids and derivatives,*Tetrahedron report number 1071, Tetrahedron* 71 (2015) 1745-1784.

[129] V. JAGODIĆ and M. J. HERAKJ., Synthesis and physical properties of a novel aminophosphonic acid as an extracting agent for metals, *inorg, nucl. Chem*, 1970, Vol. 32, pp. 1323 to 1332. Pergamon Press. Printed in Great Britain

[130] Ilona Felhosi, Erika Kalman. . Corrosion protection of iron by α,ω -diphosphonic acid layers.*Corrosion Science*. 2005. 47. pp. 695–708.

[131] R. Přibil and V. Veselý. L-Hydroxy-Ethylidene-L,L-Diphosphonic Acid As A Titrimetric Agent.*Talanta*, . 1967. Vol. 14, pp 591-595.

[132] L.J.M.J. Blomen, O.L.M. Bijuoet, H.A. Fleisch, R.E. Canfield,R.G.G. Russell (Eds.), *History of the Bisphosphonates: Discovery and History of the Non-Medical Uses of Bisphosphonates*, Elsevier, Amsterdam, 1995, pp. 111-124.

[133] A.M.Cook, C.G.Daughton et al. 1978,133,855.

Chapitre I : Mise au point bibliographique

[134] T. H. Siddall, *Bidentate Organophosphorus Compounds As Extractants--I Extraction Of Cerium, Promethium, And Americium Nitrates*. *J. Inorg. Nucl. Chem.* .1963., Vol. 25, pp. 883-892.

[135] Kolio Dimov Troev. *Chemistry and Application of H-Phosphonates*, 1st edition., Elsevier Science, Amsterdam, 2006.

[136] L.Rodehuser, P.R.Rubini, K.Bokolo, N.Laakel et J.J.Delpuech, *solvent extraction and ion exchange*, 1992, 10, 4, pp .559-577.

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

[138] Peck, S. C.; Kim, S. Y.; Evans, B. S.; van der Donk, W. A. *Stereochemistry of Hydride Transfer by Group III Alcohol Dehydrogenases Involved in Phosphonate Biosynthesis*, *Med. Chem. Comm.* 2012, 3, 967-970.

[139] Kleemann, A.; Engel, J.; Kutscher, B.; Reichert, D. *Pharmaceutical Substances e Syntheses, Patents, Applications*, 4th ed.; Georg Thieme, Verlag; Stuttgart: Germany, 2001; *Comprehensive treatise with sections on the synthesis and applications of licensed organophosphorus drugs.*

[140] Hatori, M.; Tokuta, Y.; Yamanaka, H. *Int. J. Urol.* 2001, 8, 681-685.

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

[142] E.C. Lisic, M. Philips, D. Eusor, K.L. Nash, A. Beets, F.F. Knapp Jr., *Nucl. Med. Biol.* 2001, 28, pp .419-424.

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

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

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

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

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

Chapitre I : Mise au point bibliographique

[148] Patricio A. Riveros, *The removal of antimony from copper electrolytes using amino-phosphonic resins: Improving the elution of pentavalent antimony Hydrometallurgy* 105 (2010) 110–114.

[149] Mannich, C. and Abdullah, S. M., *The bases formed from acetophenone, formaldehyde and ammonium chloride, Ber.* 68 (1935) 113–120.

[150] Gedye, R., Smith, F., Westaway, K., Ali, H., Baldisera, L., Laberge, L. and Rousell, J. *The use of microwave ovens for rapid organic synthesis (1986) Tetrahedron Letters*, 27, 279–282.

[151] Giguere, R.J., Bray, T.L., Duncan, S.M. and Majetich, G. *Application of Commercial Microwave Ovens to Organic Synthesis (1986) Tetrahedron Letters*, 27, 4945–4948.

[152] A Loupy ; A Haudrechy. *Effet de milieu en synthèse organique - des effets de solvants aux méthodes d'activation non classiques*, Masson, Paris, 1996, pp .277-280.

[153] Brett A. Roberts and Christopher R Strauss. *Scale-up of microwave-assisted organic Synthesis*. In: Jason P. Tierney. Pelle Lidström (Eds). *Microwave Assisted Organic Synthesis*, Blackwell Publishing.UK. 2005.

[154] Cuiling Liu. *Microwave Assisted Organic Synthesis, Literature Seminar*. 2002.

[155] Amanda C. Boye. *Microwaves in organic synthesis: is it just a bunch of hot air?* 2005.

[156] Pelle Lidström et al, *Microwave Assisted Organic Synthesis- A review.*, *Tetrahedron report number 589. Tetrahedron*, 2001, 57.pp. 9225-9283.

[157] L Perreux; A Loupy, *A tentative rationalization of microwave effects in organic synthesis according to the reaction medium, and mechanistic considerations*, *Tetrahedron*, 2001, 57, pp. 9199-9223.

[158] C. Oliver Kappe, Doris Dallinger and S. Shaun Murphree, *Practical Microwave Synthesis for Organic Chemists Strategies, Instruments, and Protocols*, 2009, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

[159] Antonio de la Hoz et al. *Microwaves in organic synthesis. Thermal and non-thermal microwave effects*, *Chem. Soc. Rev.*, 2005, Vol 34, pp. 164-178.

[160] Nicholas E. Leadbeater and Jason R. Schminck., *Use Of A Scientific Microwave Apparatus For Rapid Optimization Of Reaction Conditions In A Monomode Function And Then Substrate Screening In A Multimode Function.*, *Tetrahedron*. 2007, 63, pp. 6764-6773.

[161] André Loupy. *Nonthermal Effects of Microwaves in Organic Synthesis.*, In: Laurence Perreux and André Loupy, *Microwaves in Organic Synthesis*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co KGaA ,Weinheim. 2002 , pp.61-62

[162] H.M.Kingston, S.J.Haswell (eds.), *Microwave Enhanced Chemistry*, American Chemical Society, Washington. 1997,pp.4-7.

Chapitre I : Mise au point bibliographique

[90] P. Nilsson., K. Olofsson., M. Larhed., *Microwave-Assisted and Metal-catalyzed Coupling Reactions*, (Top Curr Chem) , Springer-Verlag Berlin Heidelberg ,Weinheim. 2006, pp .103-144, 266.

[163] Romain Lucas et al., *Microwave-assisted synthesis of a Triazole-linked 3'-5'Dithymidine Using Click Chemistry* .Tetrahedron Letters, 2008, 49 ,pp .1004–1007.

[164] Kappe CO, Stadler A .; *Microwaves In Organic And Medicinal Chemistry*. John Wiley & Sons. 2005.

[165] Koichi Tanaka.; *Solvent-Free Organic Synthesis*. Wiley-Vch Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. , 2003, pp .342-346.

[166] Mats Larhed. Kristofer Olofsson (eds). *Microwave methods in organic synthesis. Topics in Current Chemistry*. Springer-Verlag. Berlin Heidelberg ; 2006.266.

[167] Fredrik Lehmann , Åke Pilotti & Kristina Luthman. *Efficient Large Scale Microwave Assisted Mannich Reactions Using Substituted Acetophenones*, *Molecular Diversity* ,2003.,7; pp .145–152.

Chapitre **II**

*Stratégie du travail, réactifs, matériels et méthodes
expérimentales*

Chapitre II. Stratégie du travail, réactifs, matériel et méthodes expérimentales

II.1. Introduction

Ce chapitre présentera la stratégie du travail, les réactifs et le matériel utilisés au cours de ces travaux de thèse, les méthodes ainsi que les techniques expérimentales permettant la synthèse des acides aminoalkyldiméthylène diphosphoniques et leur caractérisation sont décrites dans cette partie.

La procédure d'extraction liquide-liquide faisant appel à l'utilisation d'un solvant organique et l'extraction dans un système biphasique aqueux via l'emploi d'un surfactant non ionique seront présentées dans ce chapitre.

II.2. Réactifs et produits utilisés

Tous les produits et réactifs chimiques utilisés lors de la réalisation de nos travaux de thèse que ce soit pour la synthèse ou pour l'extraction des cations métalliques en question, sont regroupés dans le tableau II.1.

Tableau II.1. Réactifs utilisés.

<i>Réactif utilisés</i>	<i>Formule</i>	<i>M_w (g.mol⁻¹)</i>	<i>N° CAS</i>	<i>Fournisseur</i>
<i>Formaldehyde</i>	CH ₂ O	30.02	50-00-0	Riedel de haen
<i>Acide chlorhydrique</i>	HCl	36.46	7647-01-0	Riedel de haen
<i>Acide phosphoreux</i>	H ₃ PO ₃	82	10294-56-1	Riedel de haen
<i>Butylamine</i>	CH ₃ (CH ₂) ₃ NH ₂	73.14	109-73-9	Sigma-aldrich
<i>Octylamine</i>	CH ₃ (CH ₂) ₇ NH ₂	129.24	111-86-4	Sigma-aldrich
<i>Dodecylamine</i>	CH ₃ (CH ₂) ₁₁ NH ₂	185.34	124-22-1	Sigma-Aldrich
<i>Chlorures de lanthane</i>	LaCl ₃ .7H ₂ O	371.37	10025-84-0	Sigma-Aldrich
<i>Nitrates de lanthane</i>	La(NO ₃) ₃ .6H ₂ O	433.01	10277-43-7	Sigma-Aldrich
<i>Nitrates de cérium</i>	Ce(NO ₃) ₃ .6H ₂ O	434.23	10294-41-4	Sigma-Aldrich
<i>Nitrates de néodyme</i>	Nd(NO ₃) ₃ .6H ₂ O	438.35	16454-60-7	Sigma-Aldrich

Chapitre II. Stratégie du travail, réactifs, matériel et méthodes expérimentales

<i>Nitrates de samarium</i>	Sm(NO ₃) ₃ .6H ₂ O	444.47	13759-83-6	Sigma-Aldrich
<i>Nitrates d'euporium</i>	Eu(NO ₃) ₃ .6H ₂ O	446.06	10031-53-5	Sigma-Aldrich
<i>Nitrates de gadolinium</i>	Gd(NO ₃) ₃ .6H ₂ O	451.36	19598-90-4	Sigma-Aldrich
<i>Nitrates de terbium</i>	Tb(NO ₃) ₃ .6H ₂ O	435.02	57584-27-7	Sigma-Aldrich
<i>Arsenazo III</i>	C ₂₂ H ₁₆ As ₂ N ₄ Na ₂ O ₁₄ S ₂	776.36	1668-00-4	Sigma-Aldrich
<i>Chloroforme</i>	CH ₃ Cl	50.48	67-66-3	Riedel de haen
<i>Triton X-100</i>	C ₁₄ H ₂₂ O(C ₂ H ₄ O)) _n (n=9-10)	625.1	9002-93-1	Riedel de haen
<i>Nitrates de potassium</i>	KNO ₃	101.1032	7757-79-1	Riedel de haen
<i>Acide acétique</i>	C ₂ H ₄ O ₂	60.05	64-19-7	Riedel de haen
<i>Chlorures de potassium</i>	KCl	74.55	7447-40-7	Riedel de haen

II.3. Synthèse des acides aminodiphosphoniques

Les expériences de synthèse de nos acides ont été conduites 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). Le réacteur micro-ondes est schématisé ci-dessous.



Figure II-1. Réacteur micro-onde type Synthwave 402

Chapitre II. Stratégie du travail, réactifs, matériel et méthodes expérimentales

II.4. Caractérisation des acides synthétisés

II.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 dosée par une solution NaOH $5 \times 10^{-3} M$ et suivie par pH-métrie avec une électrode combinée. L'appareil est de type PHYWE WTM320 de l'Université de Saida.

II.4.2. Spectroscopie de résonance magnétique du proton

Les spectres RMN du 1H 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 ($CDCl_3$). Les déplacements chimiques sont exprimés en ppm, de 0 à 10 ppm.

II.4.3. Spectroscopie de résonance magnétique du carbone 13

Les spectres ^{13}C RMN de trois acides ont été effectués dans le C_6D_6 , le TMS comme référence interne et le domaine de 0 à 200ppm. L'appareil est de marque BRUKER 250 MHz de l'Institut de Topologie et Dynamique des Systèmes de l'Université de Paris 07.

II.4.4. Spectroscopie de résonance magnétique du phosphore 31

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

II.4.5. Spectroscopie Infrarouge

Les spectres IRTF des acides aminophosphoniques synthétisés ont été effectués sur des échantillons dans le domaine de fréquence de 4000 cm^{-1} à 500 cm^{-1} . L'appareil est de la marque Perkin Elmer Spectrum one du LCMT de l'école nationale supérieure d'ingénieur-CAEN (France).

II.5. Description du procédé expérimental de l'extraction liquide-liquide

La courbe d'étalonnage a été réalisée permettant la détermination de la concentration du lanthane dans la phase aqueuse après extraction, en utilisant l'arsenazo III en spectroscopie UV /Visible. Une étude du rapport volumique V_{aq}/V_{org} a été effectuée pour établir le rapport optimum d'extraction. Une cinétique d'extraction a été mise au point afin de déterminer le temps optimal nécessaire pour atteindre l'équilibre liquide-liquide, c.-à-d., pour lequel le rendement est maximal.

Chapitre II. Stratégie du travail, réactifs, matériel et méthodes expérimentales

Il a été indispensable de choisir une concentration de la phase organique pour ce faire on a effectué une étude de l'influence de la concentration de l'extractant sur l'extraction des cations. L'extraction a lieu par agitation magnétique suivi d'une séparation des phases. 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.

Après un temps suffisant de décantation les deux phases sont séparées. Le pH de la solution aqueuse avant et après extraction est mesuré par un pH-mètre type PHYWE WTM320. La concentration en cations des solutions aqueuses initiales et dans les raffinats est déterminée par spectrophotométrie UV/Vis.

Des modifications de la force ionique ont été faites pour étudier l'influence de cette dernière sur le rendement de l'extraction, ainsi que l'influence de l'ajout d'un acide contenant un ion commun à différent pH, et l'influence de l'ajout d'un acide faible à différent pH.

II.6. Description du procédé expérimental de l'extraction au point de trouble

Les solutions aqueuses, contenant Ln(III) à une concentration égale à 10^{-4} M, Tx-100 (% (v/v)) en présence d'un agent chélatant l'AAODMDP de concentration égale à 10^{-3} M, ont été préparées à partir de solutions mères.

La solution a été chauffée pendant 10 min à une température pour laquelle il aura formation des agrégats micellaires, le système est maintenu à cette température pendant 10 min, la séparation est rendue facile grâce à la centrifugation à 3500 rpm pendant 5 min, après avoir refroidi à 18°C, les deux phases se séparent. La phase aqueuse supérieure a été enlevée alors, et la concentration des cations Ln(III) dans cette phase a été déterminée spectrophotométriquement. Toutes les valeurs rapportées sont les moyennes de trois essais.

II.7. Spectroscopie UV-Visible

Dans les deux méthodes d'extraction la concentration en cations lanthanides et actinides, des solutions aqueuses initiales et après extraction est déterminée par spectroscopie UV-Vis. La courbe a été effectuée sur un appareil UV-Vis 2401PC Shimadzu, à l'Université de Saida. Le spectre d'absorption a été enregistré à la température ambiante, dans la zone des longueurs d'ondes de $\lambda=400\text{nm}$ à $\lambda=700\text{nm}$, en utilisant une cuvette en quartz de longueur $l=1\text{cm}$.

Chapitre **III**

*Synthèse et caractérisation des acides
aminodiphosphoniques*

Chapitre III. Synthèse et caractérisation des acides aminodiphosphoniques

III.1. Introduction

Ce chapitre est subdivisé en deux parties, avec dans la première une présentation complète de la synthèse des acides aminophosphoniques sous activation micro-ondes, une seconde partie dans laquelle les différentes analyses structurales des produits de synthèse seront présentées.

III.2. Synthèse des acides aminoalkyldiphosphoniques

La synthèse des acides aminoalkyldiphosphoniques comporte actuellement plusieurs étapes difficiles avec des rendements modestes. Ces composés présentant un intérêt dans notre étude dans la complexation des cations métalliques, la synthèse sous micro-ondes a été une nouvelle voie qui nous a permis l'accès à la structure visée avec variation du groupement alkyle R. Le schéma III.1 illustre la formule générale des acides aminophosphoniques (AH₄) utilisés dans notre étude.

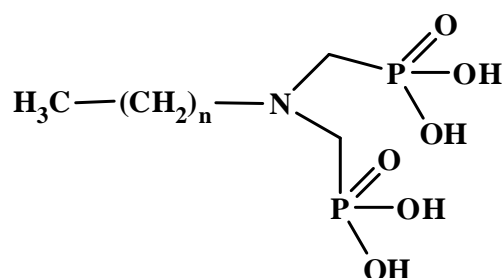


Schéma III.1. Présentation de la structure des acides aminoalkyldiméthylène diphosphoniques

III.3. Synthèse des acides aminophosphoniques sous chauffage classique

III.3.1. Réactifs utilisés

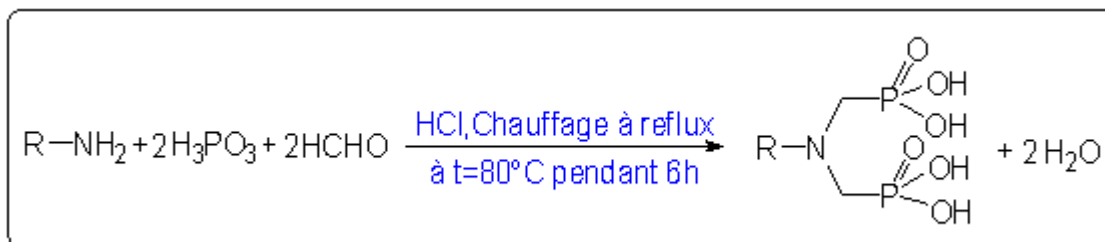
Formaldéhyde, HCl (37%), éthanol, éther éthylique, butylamine, octylamine, dodécylamine, l'acide phosphoreux(Aldrich).

III.3.2. Réaction de synthèse

Pour la synthèse des molécules aminophosphoniques, il existe de nombreuses méthodes pour introduire la fonction amine dans des molécules organiques l'une des plus fameuses est la réaction dite de Mannich.

Pour la synthèse classique des acides aminoalkyldiméthylène diphosphoniques la réaction de synthèse est représentée ci-dessous.

Chapitre III. Synthèse et caractérisation des acides aminodiphosphoniques



(1)

Avec : R= $-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_3$ et n= 4, 8, 12.

Les extractants synthétisés, qui ont fait l'objet de notre étude sont tous regroupés dans le tableau ci-dessous.

Tableau III.1. Différentes formules des acides aminophosphoniques

Extractant	Nom	Formule structurale
AADDMDP	Acide aminododecyldimethylenediphosphonique	$\text{R(N)(CH}_2)_2(\text{P(O)}_2(\text{OH})_2)_2$ $\text{R} = (\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3$
AAODMDP	Acide aminoocetyldimethylenediphosphonique	$\text{R(N)(CH}_2)_2(\text{P(O)}_2(\text{OH})_2)_2$ $\text{R} = (\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$
AABDMDP	Acide aminobutyldimethylenediphosphonique	$\text{R(N)(CH}_2)_2(\text{P(O)}_2(\text{OH})_2)_2$ $\text{R} = (\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$

III.3.3. Mode opératoire

Dans un ballon mono col de 250ml et sous hotte, un mélange de 1,86 mL du dodécylamine (10mmol), 1,67 g d'acide phosphoreux (20mmol), et HCl : H₂O, 5:5 est chauffé à une température de 80 °C. 3ml de formaldéhyde est rapidement ajouté au mélange réactionnel. Le tout est chauffé pendant 6 heures.

III.3.4. Purification

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

III.4. Mécanisme réactionnel

Le mécanisme de cette réaction débute par la formation de l'ion iminium entre l'amine et le formaldéhyde, d'une part, et la formation du nucléophile d'autre part. Les profils des potentiels électrostatiques montrent que l'ion iminium est électrodéficientaire, tandis que l'acide phosphoreux est riche en densité électronique, il réalise une attaque nucléophile sur le carbone électrophile de l'ion iminium formé et l'espèce qui en résulte, sera dans ce cas un aminoalkyldiméthylène diphosphonique.

Chapitre III. Synthèse et caractérisation des acides aminodiphosphoniques

Étape 1 : Formation de l'ion iminium qui constitue le substrat électrophile

Étape 2 : Attaque nucléophile sur l'ion iminium par l'acide phosphoreux

Étape 3 : Formation de la liaison phosphore – carbone

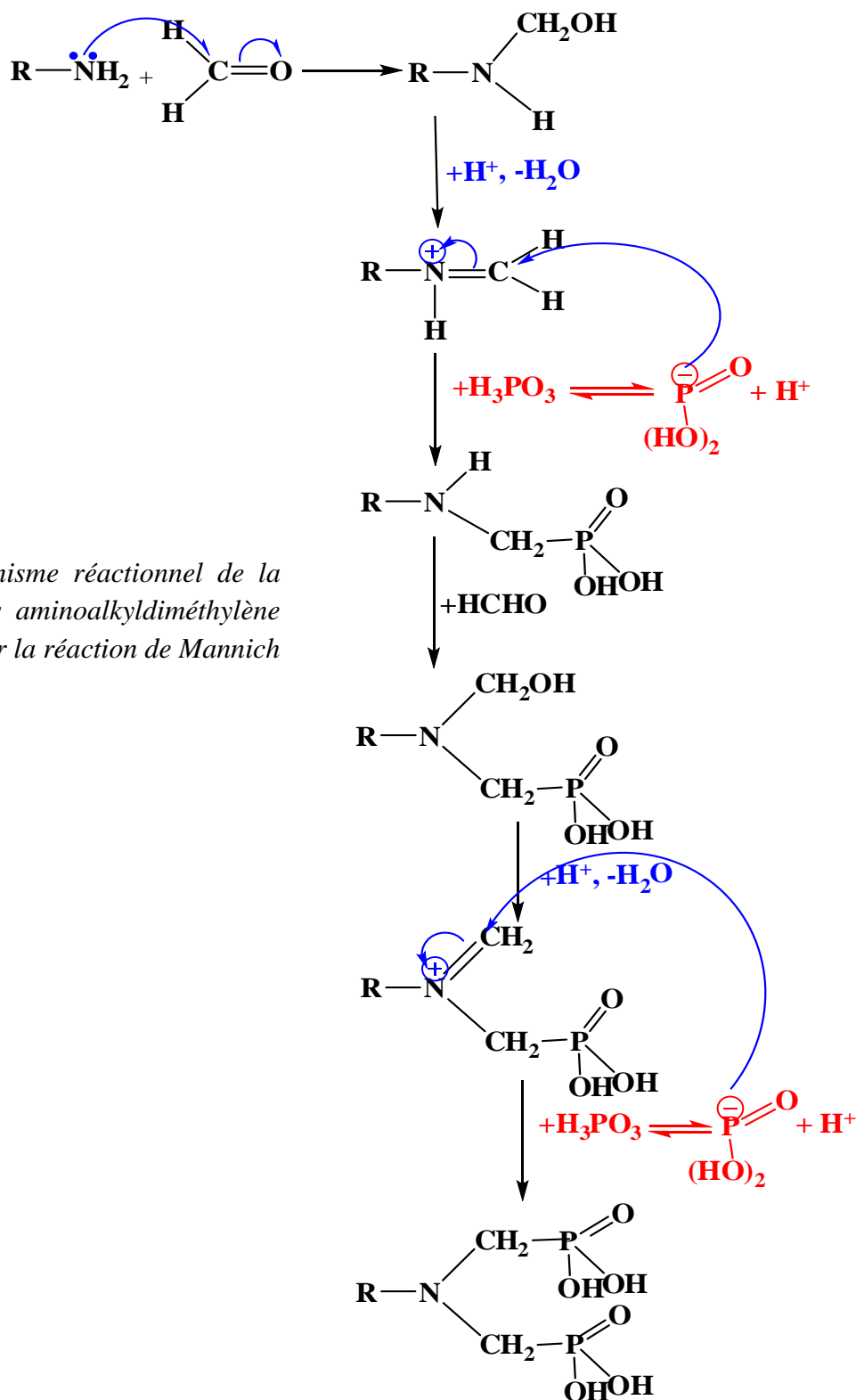


Figure III.1. Mécanisme réactionnel de la synthèse des acides aminoalkyldiméthylène diphosphoniques par la réaction de Mannich

III.5. Synthèse des acides aminophosphoniques par micro-ondes

III.5.1. Synthèse de l'acide aminododécyldiphosphonique

1,67 g d'acide phosphoreux (20mmol), 3 ml d'eau et 3ml d'acide chlorhydrique concentré sont ajoutés à 10mmol (1,86 mL) du dodécylamine placé dans un tube en quartz. L'ensemble est irradié pendant 2 mn à 240W. 3,17 ml de formaldéhyde est ajouté rapidement au mélange initial et le tout est irradié pendant 28 mn à 240W. Le produit précipite directement dans le tube. Il est alors filtré et rincée à l'acétone et à l'eau.

III.5.2. Synthèse de l'acide aminooctyldiphosphonique

5,02 g d'acide phosphoreux (60mmol), 3 ml d'eau et 3ml d'acide chlorhydrique concentré sont ajoutés à 30 mmol (4,96 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 à l'eau.

III.5.3. Synthèse de l'acide aminobutyldiphosphonique

30mmol (2,97 ml) de l'aminobutane est ajouté à un mélange de 60 mmol (5,02g) d'acide phosphoreux, 3ml d'eau et 3ml d'acide chlorhydrique concentré placés dans un tube en quartz et l'ensemble est irradié pendant 2 mn à 240W. 4,8 mL de formaldéhyde est ajouté rapidement et le mélange est irradié à 240W pendant 15 mn.

Une huile visqueuse est obtenue. Elle est évaporée à sec, puis cristallise dans l'eau-isopropanol (5-95). La poudre est alors filtrée, lavée à l'isopropanol et rincée à l'eau.

III.6. Caractérisation des acides aminodiphosphoniques

III.6.1. Caractérisation de l'acide aminododécyldiméthylène diphosphonique

Le produit de synthèse final représente les propriétés illustrées sur la figure suivante :

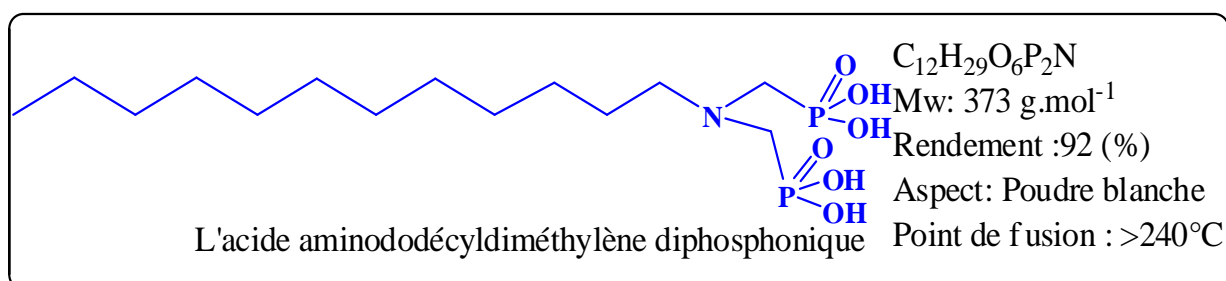


Figure III.2. Propriétés de l'acide aminododécyldiméthylène diphosphonique

III.6.5.1.1. Analyse pH-métrique

La connaissance de la valeur de pKa d'un acide, est importante lors de l'emploi de ce dernier dans un procédé d'extraction liquide-liquide, Dans notre étude il a été primordial de déterminer les valeurs des Pka de chaque acide aminoalkyldiméthylène diphosphonique.

La méthode consiste en un dosage pH-métrique de chaque acide qui permettra de déterminer les pKa de vérifier sa force d'acidité. Les résultats sont rassemblés dans la figure III.3.

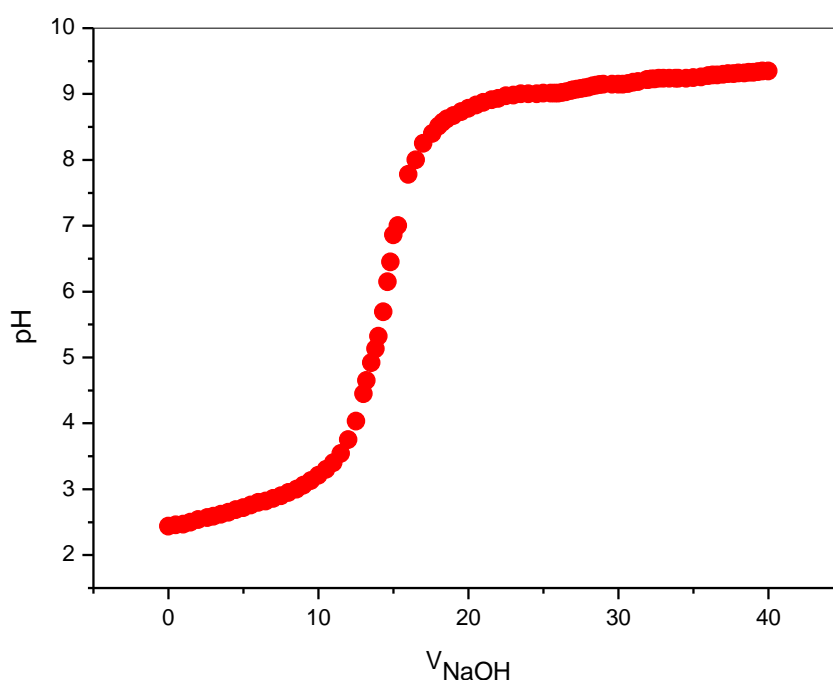


Figure III.3. Courbe pH-métrique de l'AADDMDP, à T=25 C°

pK_i : 5.5

III.6.1.2. Spectroscopie infrarouge

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

2919(cm⁻¹) : Bande de vibration d'élongation d'un groupement OH de forte intensité.

2331(cm⁻¹) : Bande moyenne et large de vibration d'élongation d'un groupement P-OH

1149(cm⁻¹) : Bande de vibration d'élongation d'un groupement P=O de forte intensité.

Chapitre III. Synthèse et caractérisation des acides aminodiphosphoniques

1334 (cm⁻¹): Bande de vibration de déformation d'un groupement (-CH₂-).

1455(cm⁻¹): Bande de vibration de déformation d'intensité moyenne d'un groupement CH₃

966(cm⁻¹) : Bande de vibration d'élongation d'un groupement P-OH

III.6.1.3. La spectroscopie RMN ¹H

Dans l'intervalle des déplacements chimiques $\delta=0-10$ ppm; la spectroscopie RMN¹H donne les résultats suivants:

RMN ¹H (D₂O, Na₂CO₃): 0.75(t, 3H), 1.16 (m, 12H), 3, 11(d, ²J_{HH} =11.25 CH₂-P), 3.53 (m, CH₂N).

III.6.1.4. La spectroscopie RMN³¹P

RMN ³¹P (D₂O, Na₂CO₃): s, 8.78.

III.6.1.5. La spectroscopie RMN¹³C

RMN¹³C (D₂O, Na₂CO₃):13.8, 22, 23.26, 28.88(d, ²J_{CP}=169, NCH₂-P), 53.9.

III.6.2. Caractérisation de l'acide aminoocetyl diméthylène diphosphonique

Le produit de synthèse final représente les propriétés illustrées sur la figure suivante :

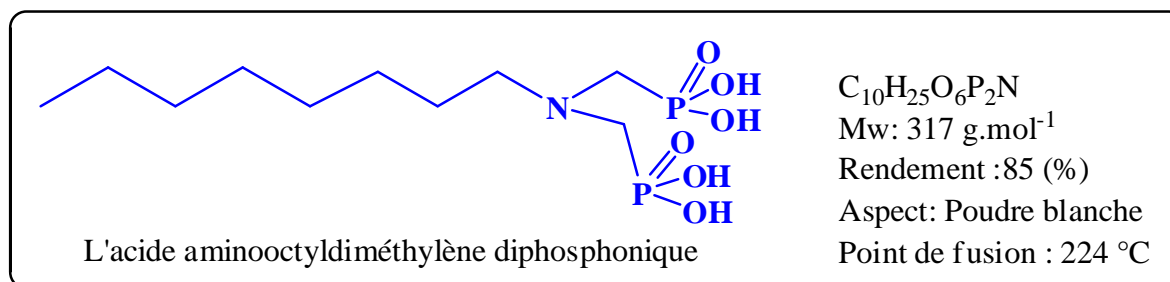


Figure III.4. Propriétés de l'acide aminoocetyl diméthylène diphosphonique

III.6.2.1. Analyse pH-métrique

Le dosage pH-métrique permet de déterminer les pKa de l'acide aminodécyl diphosphonique et de vérifier sa force d'acidité. Les résultats obtenus sont illustrés dans la figure III.5.

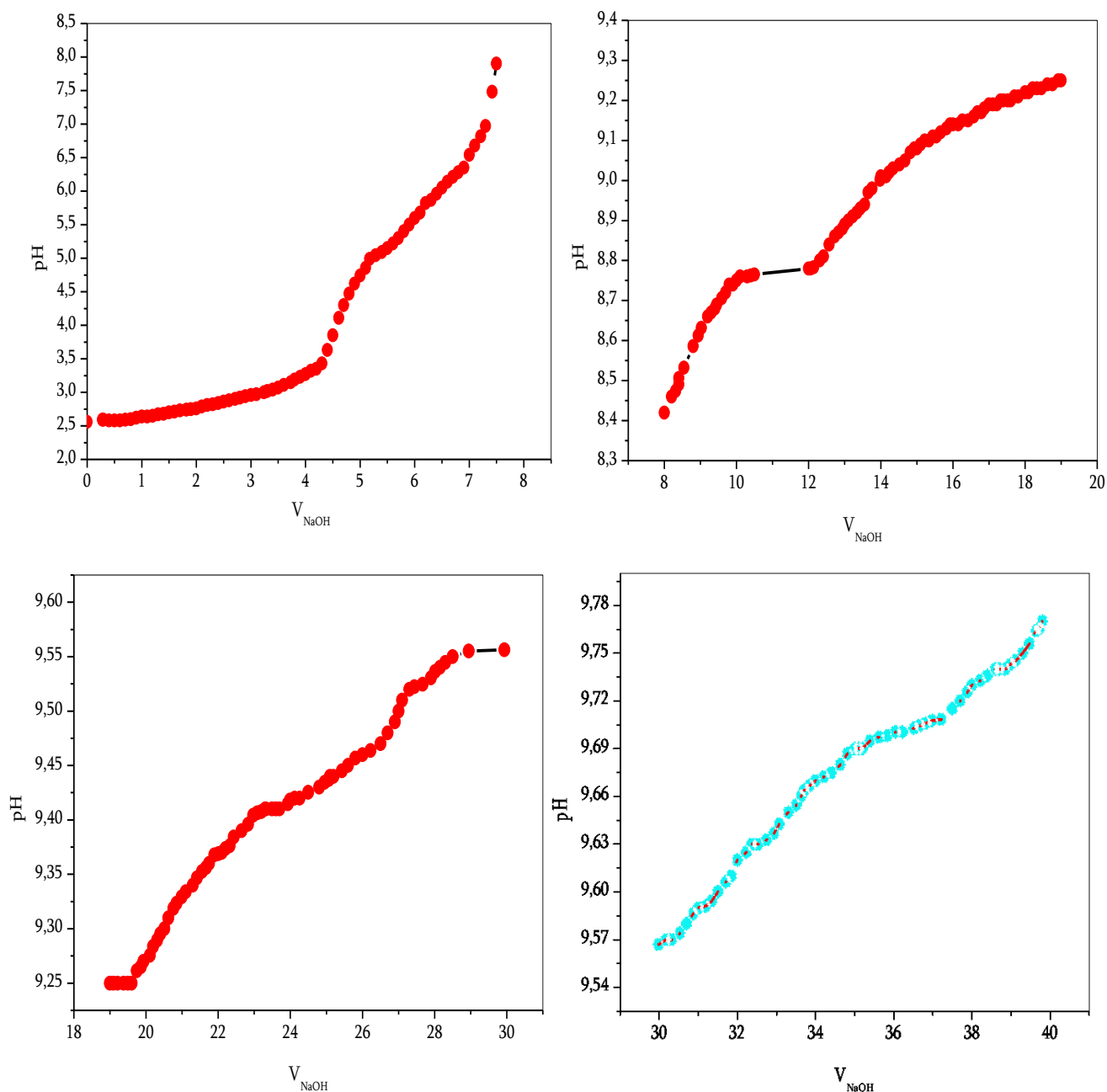


Figure III.5. Courbe pH-métrique de l'AAODMDP, à $T=25^{\circ}\text{C}$

$$pK_i = 2.75 \quad 8.725 \quad 9.35 \quad (9.67)$$

III.6.2.2. Spectroscopie infrarouge

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

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

Chapitre III. Synthèse et caractérisation des acides aminodiphosphoniques

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

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

1455(cm⁻¹): Bande de vibration de déformation d'intensité moyenne d'un groupement CH₃.

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

III.6.2.3. La spectroscopie RMN ¹H

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

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

III.6.2.4. La spectroscopie RMN ³¹P

RMN ³¹P (D₂O, Na₂CO₃): s, 8.8.

III.6.2.5. La spectroscopie RMN ¹³C

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

III.6.3. Caractérisation de l'acide aminobutyldiméthylène diphosphonique

Le produit de synthèse final représente les propriétés illustrées sur la figure suivante :

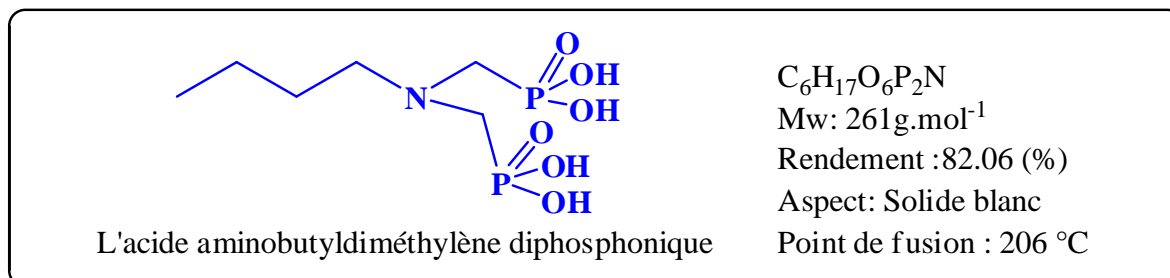


Figure III.6. Propriétés del'acide amniobutyldiméthylène diphosphonique

III.6.3.1. Analyse pH-métrique

Pour l'acide aminobutyldiphosphonique, les résultats du dosage pH-métrique sont illustrés sur la figure III.7.

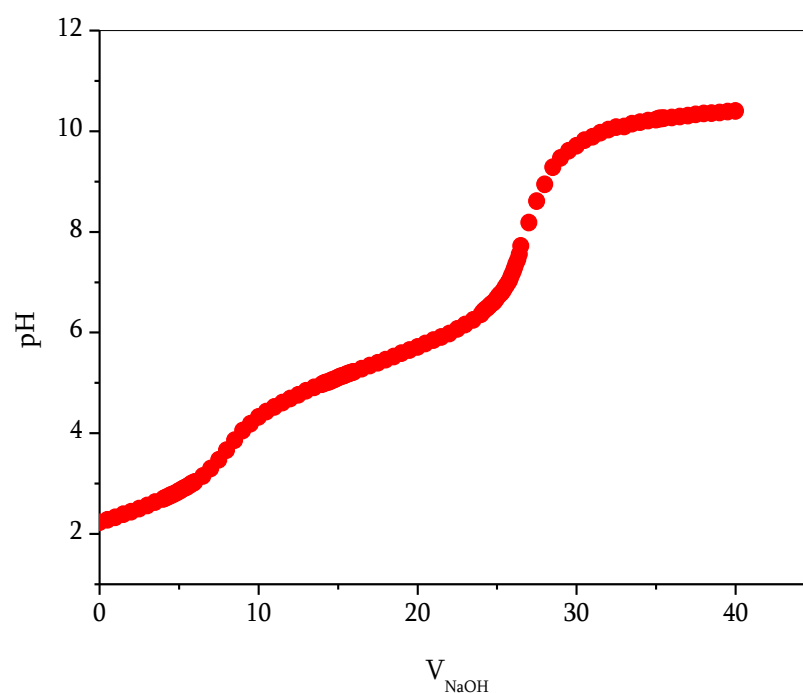


Figure III.7. Courbe pH-métrique de l'AABMDDP, à 25 °C

pK_i : 3.2 5.15 6.8

III.6.3.2. La spectroscopie infrarouge

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

3000(cm^{-1}): Vibration d'élongation d'un groupement OH.

2292.99 (cm^{-1}): Vibration d'élongation d'un groupement P-OH.

1468 (cm^{-1}): Vibration d'élongation d'un groupement CH_2 .

1146 (cm^{-1}): Vibration d'élongation d'un groupement P=O.

1042(cm^{-1}): Vibration d'élongation d'un groupement P-OH.

937(cm^{-1}): Vibration d'élongation d'un groupement P-OH.

III.6.3.3. La Spectroscopie RMN ^1H

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

Chapitre III. Synthèse et caractérisation des acides aminodiphosphoniques

RMN ^1H (D_2O , Na_2CO_3): 0.83 (t, 3H), 1.05(m, 2H), 2.05(m,2H), 3.11 (d, $^2\text{J}_{\text{HH}} = 11.37$ NCH₂-P), 3.36(m,2H,CH₂N).

III.6.3.4. La Spectroscopie RMN ^{31}P

RMN ^{31}P (D_2O , Na_2CO_3): s, 8.76.

III.6.3.5. La Spectroscopie RMN ^{13}C

RMN ^{13}C (D_2O , Na_2CO_3): 17.5, 23.58, 25.2, 50.6 (d, $^2\text{J}_{\text{CP}} = 4.46$, NCH₂-P).

Chapitre IV

Etude de l'extraction du lanthane(III) en milieu chlorures par les acides : ABDMDP, AODMDP, ADDMDP

Chapitre IV. Etude de l'extraction du lanthane(III) en milieu chlorures par les acides : ABDMDP, AODMDP, ADDMDP

Chapitre IV. Etude de l'extraction liquide-liquide du lanthane(III) en milieu chlorures par les acides : ABDMDP, AODMDP, ADDMDP

IV.1. Introduction

Cette partie est dédiée à la description de l'ensemble des expériences effectuées, ainsi ils seront testés les trois extractants : l'acide aminododécyl diméthylène diphosphonique : *AADDMDP*, l'acide amino-octyl diméthylène diphosphonique : *AAODMDP*, et l'acide aminobutyl diméthylène diphosphonique : *AABDMDP* vis-à-vis l'extraction liquide-liquide des cations La(III) en milieu chlorures.

IV.2. Test de solubilité et choix du diluant

IV.2.1. Test de solubilité

Les extractants utilisés lors de nos expériences d'extraction liquide-liquide, ont été synthétisés par un appareil micro-ondes focalisé 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).

Les trois acides aminoalkyldiphosphoniques présentent des propriétés physicochimiques intéressantes pour un procédé d'extraction liquide-liquide, outre leur affinité chimique vis-à-vis des cations métalliques. Néanmoins, leur aspect solide ainsi que leur insolubilité dans l'eau nécessitent d'utiliser un autre composé organique (diluant) pour faciliter l'extraction.

En plus, comme on l'a mentionné, on a effectué un test de solubilité des trois acides dans différents solvants, les résultats figurent dans le tableau tableau IV.

Tableau IV.1. Solubilité des trois acides dans quelques solvants à T=25°C

<i>Solvant</i>	<i>Solubilité des acides</i>		
	<i>AADDMDP</i>	<i>AAODMDP</i>	<i>AABDMDP</i>
<i>H₂O</i>	Peu soluble	Peu soluble	Peu soluble
<i>C₇H₈</i>	soluble	soluble	Peu soluble
<i>CHCl₃</i>	soluble	soluble	soluble
<i>C₈H₁₈</i>	insoluble	insoluble	insoluble
<i>C₆H₁₂O</i>	insoluble	insoluble	insoluble

Chapitre IV. Etude de l'extraction du lanthane(III) en milieu chlorures par les acides : ABDMDP, AODMDP, ADDMDP

IV.2.2. Effet du solvant

Dans notre étude toutes les expériences ont été réalisées avec ces extractants, 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 nos extractants avec une faible variation de pH avant et après extraction (tableau IV.2.)

Tableau IV.2. Effet de solvant, $T=25^{\circ}\text{C}$, $[\text{Ln(III)}]=10^{-4}\text{ M}$

Solvant	Chloroforme
Moment dipolaire (D)	1.01
ΔpH	0.3

IV.3. Les dimères

Plusieurs études menées sur le comportement des composés renfermant des groupement acide phosphoniques, ont montré que cette classe de composés sont présents sous forme dimère [1-3]. Dans la plupart des solvants organiques usuels dans le domaine d'extraction liquide-liquide, les composés de cette classe, montrent des préférences pour former des unités dimériques formées au travers des liaisons hydrogène; avec le motif principal une molécule de l'acide aminoalkyldiphosphonique [1, 6, 7] comme représenté sur le schéma IV.1.

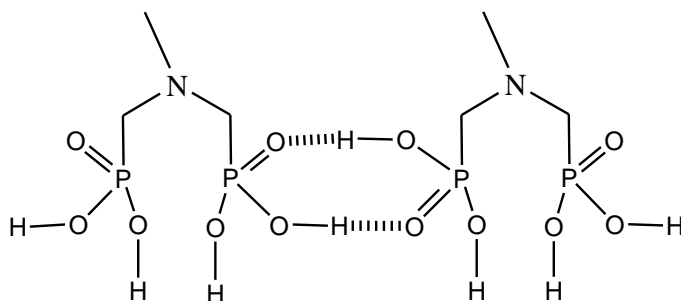


Schéma IV.1. Liaisons hydrogènes intermoléculaires dans les acides aminoalkyldiphosphoniques

IV.4. Extraction liquide-liquide du lanthane (III) en milieu chlorures par les acides : ABDMDP, AODMDP, ADDMDP

IV.4.1. Droite d'étalonnage du cation lanthane(III)

La droite d'étalonnage du cation lanthane à été réalisée dans le domaine des concentrations en Lanthane(III) et en Arsenazo III variant de 10^{-6} à 10^{-3} M. La mesure des absorbances des échantillons étudiés nous a permis de tracer la figure IV.1.

Chapitre IV. Etude de l'extraction du lanthane(III) en milieu chlorures par les acides : ABDMDP, AODMDP, ADDMDP

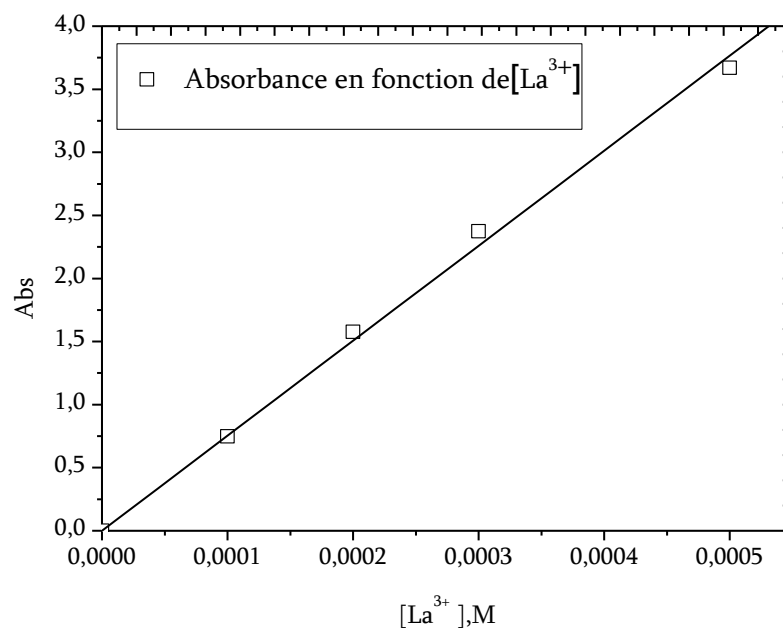


Figure IV.1. Droite d'étalonnage du cation lanthane(III)

Nous avons constaté que la loi de Beer Lambert n'est applicable qu'au domaine des concentrations de 10^{-6} à 5×10^{-4} M.

IV.4.2. Effet des rapports volumiques

L'effet des rapports volumiques sur le rendement d'extraction a été étudié par agitation de différents rapports volumiques des phases organiques et aqueuses avec $\frac{V_{aq}}{V_{org}} = 1$ à 5 et les résultats sont présentés sur la figure IV.2.

Le rendement d'extraction est défini comme étant :

$$R = \frac{A_i - A_f}{A_i} \times 100 \quad (01)$$

Et le coefficient de distribution

$$E = \frac{A_i - A_f}{A_f} \quad (02)$$

Chapitre IV. Etude de l'extraction du lanthane(III) en milieu chlorures par les acides : ABDMDP, AODMDP, ADDMDP

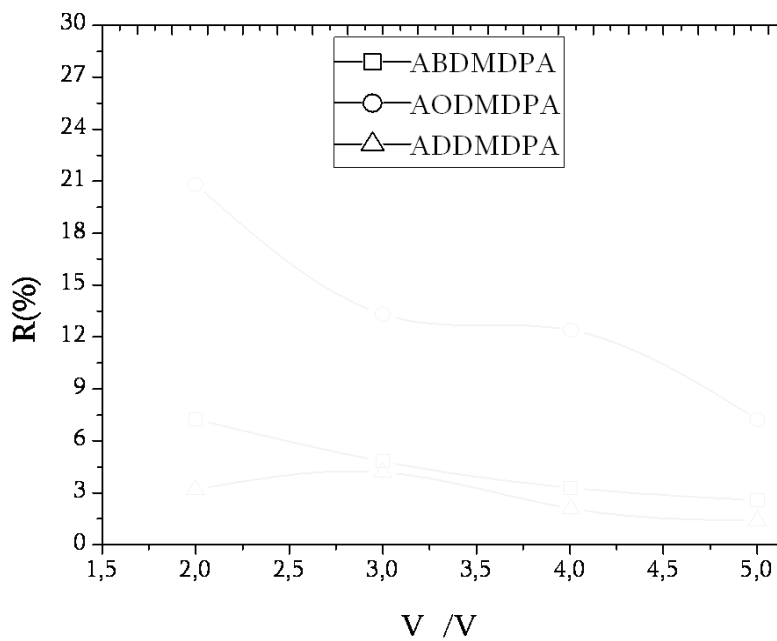


Figure IV.2. Effet des rapports volumiques sur l'extraction du La(III), [ABDMDPA] = [AODMDPA] = [ADDMDPA] = 10^{-3} M, [La(III)] = 5×10^{-4} M, $t = 25^{\circ}\text{C}$

D'après les résultats obtenus (figure IV.2), les meilleurs rendements ont été obtenus à $\frac{V_{\text{aq}}}{V_{\text{org}}} = 2$, pour l'AADDMDP. Pour l'AABDMDP et l'AAODMDP nous avons remarqué la formation d'une forte émulsion à des rapports volumiques égaux à 1 et 2, ce qui est indésirable à l'échelle industrielle par conséquent nous avons travaillé à des rapports volumiques $\frac{V_{\text{aq}}}{V_{\text{org}}} = 3$, pour l'AABDMDP et l'AAODMDP, ces valeurs des rapports volumiques seront utilisées dans la suite de cette étude.

IV.4.3. Etude cinétique de l'extraction du lanthane (III) par l'AABDMDP, l'AAODMDP et l'AADDMDP

Les concentrations du La (III) et des trois extractants (AABDMDP, AAODMDP, AADDMDP) sont prises égales à 5×10^{-4} M et 10^{-3} M respectivement. Les résultats obtenus figurent dans le graphe (figure IV.3).

Chapitre IV. Etude de l'extraction du lanthane(III) en milieu chlorures par les acides : ABDMDP, AODMDP, ADDMDP

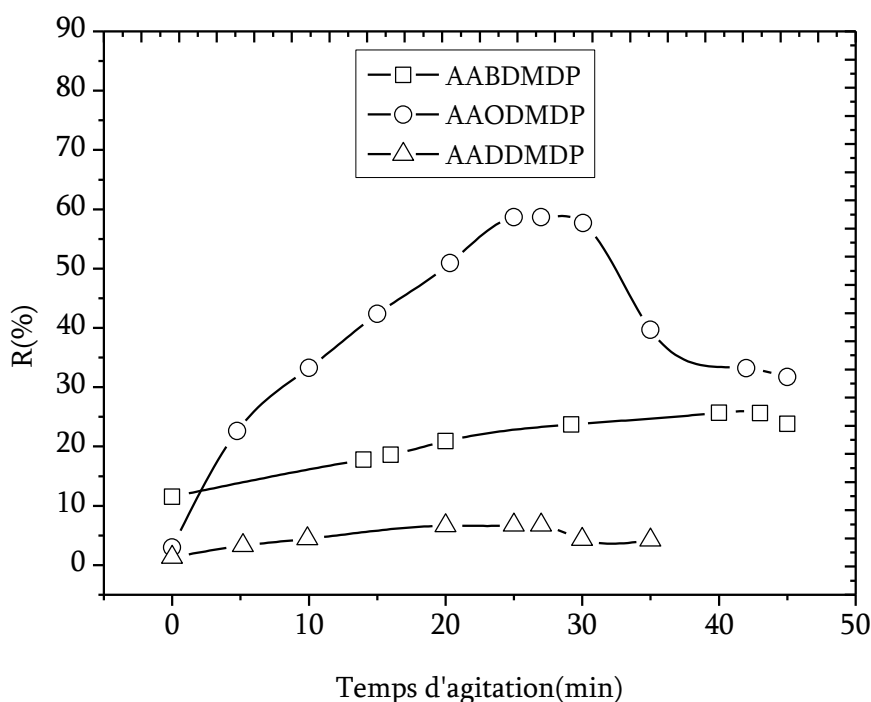


Figure IV.3. Étude cinétique de l'extraction du La (III), $[La(III)] = 5 \times 10^{-4} M$ par $[ABDMDPA] = [AODMDPA] = [ADDMDPA] = 10^{-3} M$, $t = 25^{\circ}C$

D'après la figure les principaux résultats de la cinétique d'extraction du lanthane(III) par les différents acides aminophosphoniques sont rassemblés dans le tableau IV.3.

Tableau IV.3. Principaux résultats de l'étude cinétique

<i>Extractant</i>	<i>Temps d'agitation (min)</i>	<i>Rendement d'extraction (%)</i>
<i>ABDMDPA</i>	40	25,7
<i>AODMDPA</i>	25	58,6
<i>ADDMDPA</i>	20	6,6

IV.4.4. Effet de la concentration en extractant

Une autre façon de varier la concentration en extractant consiste à l'utilisation des rapports molaires Q défini par la relation suivante :

$$Q = \frac{n_{\text{Extractant}}}{n_{\text{Métal}}} \quad (3)$$

Chapitre IV. Etude de l'extraction du lanthane(III) en milieu chlorures par les acides : ABDMDP, AODMDP, ADDMDP

La figure IV.4 représente les rendement d'extraction du La(III) à $pH = 5.8$, en fonction du rapport molaire ligand/cation Q de 1 jusqu'à 5. D'après la figure le meilleur rendement sont de 45,66%, 68,31% et 22,76 % pour l'AABDMDP, l'AAODMDP et l'AADDMDP respectivement (Figure IV.4).

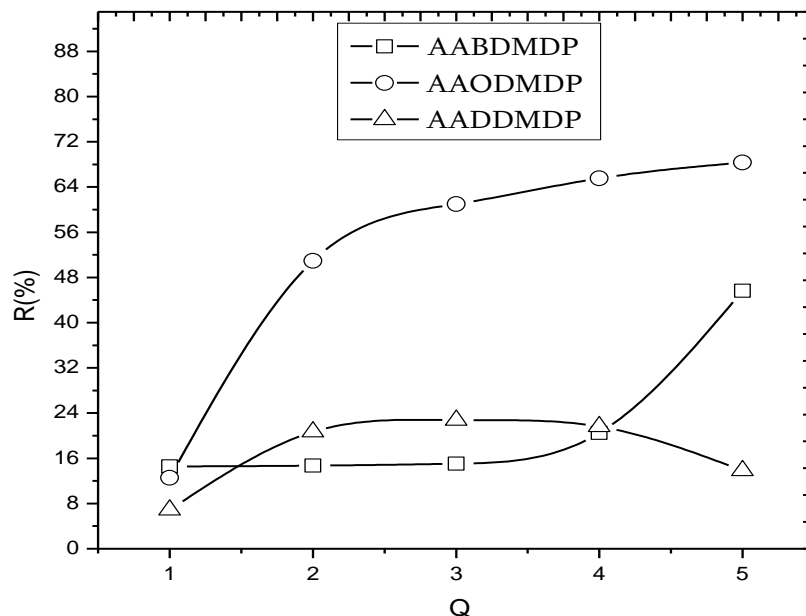


Figure IV.4. Effet des rapports molaires sur l'extraction du lanthane(III), $[La(III)] = 5 \times 10^{-4} M$, $t = 25^{\circ}C$

IV.4.5. Espèces extraites et équation d'équilibre

L'identification des espèces extraites constitue une étape importante dans la détermination des complexes dans les systèmes d'extraction. La méthode de l'analyse des pentes (*slope analysis technique*) fondée sur une exploitation graphique des données du système d'extraction [8] ; est employée dans notre étude.

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 l'extractant et en maintenant les autres paramètres constants. Les tracés de $\log E$ versus $\log [AAODMDP]$, $\log [AAODMDP]$ et $\log E$ versus $pH_{\text{éq}}$ représentés sur la figures IV.5 et IV.6 nous permettent de déduire les coefficients stœchiométriques de l'équation d'équilibre de l'extraction du La(III) par nos acides .

Chapitre IV. Etude de l'extraction du lanthane(III) en milieu chlorures par les acides : ABDMDP, AODMDP, ADDMDP

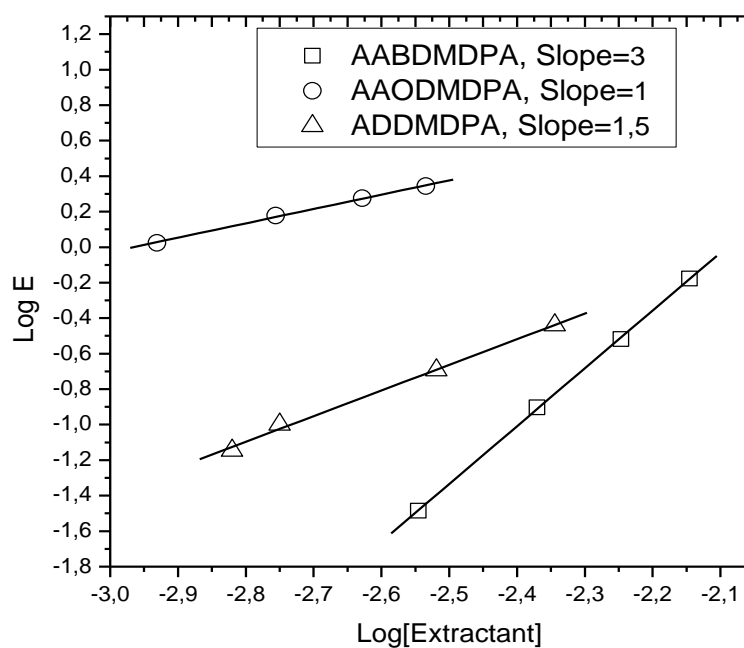


Figure IV.5. Évolution du coefficient d'extraction en fonction de la concentration en extractant, $[La(III)] = 5 \times 10^{-4} M$, $t = 25^{\circ}C$

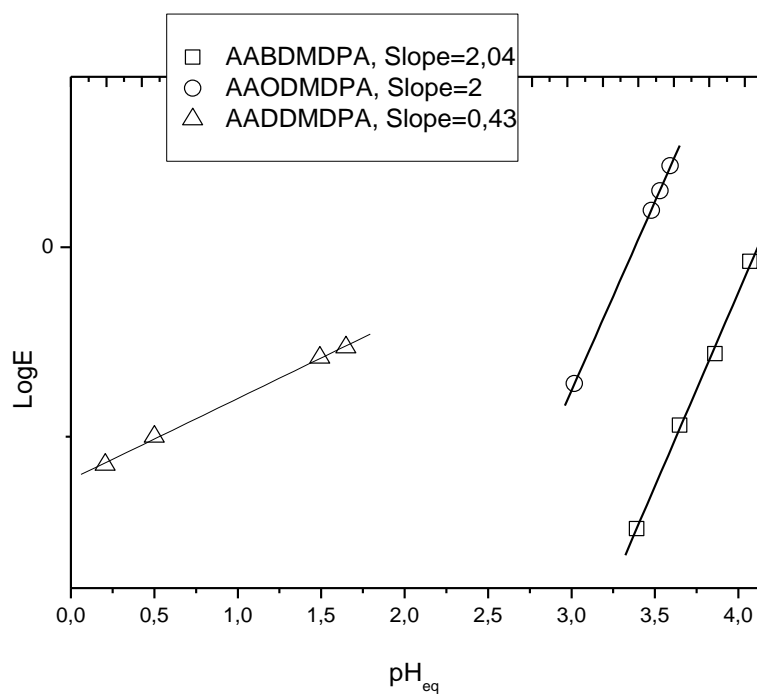


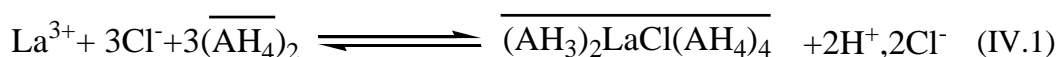
Figure IV.6. Évolution du coefficient d'extraction en fonction du pH_{eq} , $[La(III)] = 5 \times 10^{-4} M$, $t = 25^{\circ}C$

Chapitre IV. Etude de l'extraction du lanthane(III) en milieu chlorures par les acides : ABDMDP, AODMDP, ADDMDP

D'après la figure IV.5, les pentes des droites Log E vs Log [extractant], sont de 3, 1, et 1,5 pour l'AABDMDP, l'AAODMDP, et l'AADDMDP respectivement. Les tracés de Log E vs pH_{eq} (figure IV.6), nous donne des droite de pentes 0.5 pour l'AADDMDP, et 2 pour les deux autres acides l'ABDMDPA, l'AODMDPA.

Les équations d'équilibre peuvent être écrites comme suit :

Pour l'AABDMDP



Pour l'AAODMDP



Et le mécanisme d'extraction pour l'AADDMDP



(AH₄)₂ : la forme dimère de l'acide, car ce type d'acides aminophosphoniques est présent en solution sous forme dimère [15,16]. L'extraction par l'AODMDPA est meilleure que celle de l'ABDMDPA, et l'ADDMDPA.

Le cation lanthane (III) est classé comme un acide dur d'après la classification de Pearson; ce cation peut atteindre les nombre de coordination de (8 à 12), mais les nombres de coordination les plus courants sont 8 ou 9, et les auteurs assignent aux cations lanthanides trivalents le nom: *caméléons* de chimie de coordination [9-12]. Les différents modes de coordination des complexes des lanthanides sont présentés sur le schéma IV.2.

Chapitre IV. Etude de l'extraction du lanthane(III) en milieu chlorures par les acides : ABDMDP, AODMDP, ADDMDP

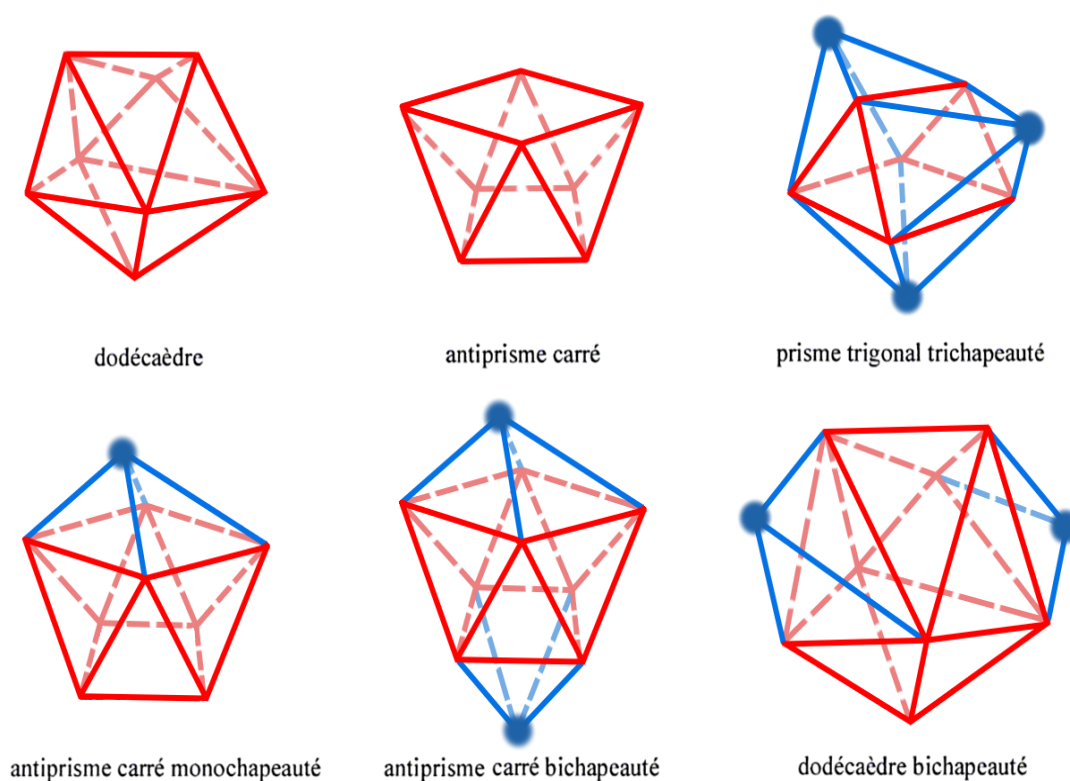


Schéma IV.2. Les différents modes de coordination des complexes des terres rares en solution [10].

IV.4.6. Effet du pH du milieu sur le rendement d'extraction du lanthane(III)

IV.4.6.1. Effte de l'ajout d'un acide fort

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 apporté à la phase aqueuse, en variant le pH de cette dernière avec celle de l'acide chlorhydrique dans la gamme des pH de 3 jusqu'à 5.5. Les résultats d'extraction sont représentés sur les figures IV.7, IV.8 et IV.9.

Chapitre IV. Etude de l'extraction du lanthane(III) en milieu chlorures par les acides : ABDMDP, AODMDP, ADDMDP

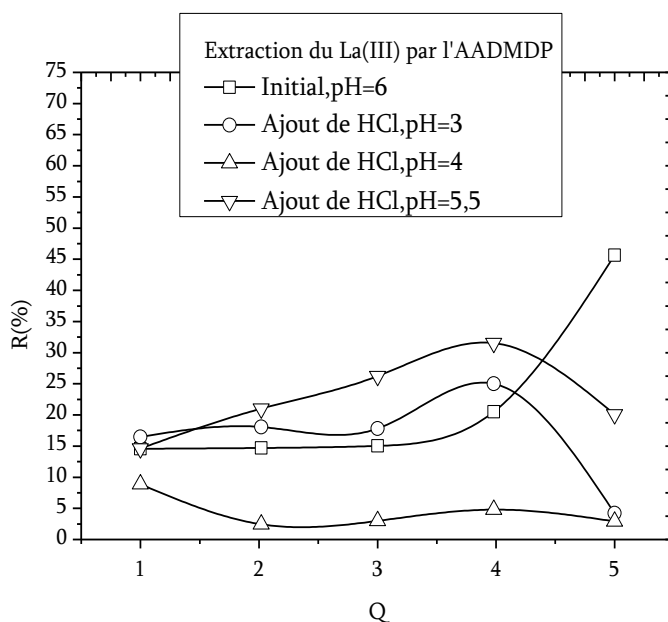


Figure IV.7. Effet de l'ajout de HCl sur l'extraction du Lanthane(III) par l'AADMDP, $[La(III)] = 5 \times 10^{-4} M$, $t = 25^{\circ}C$

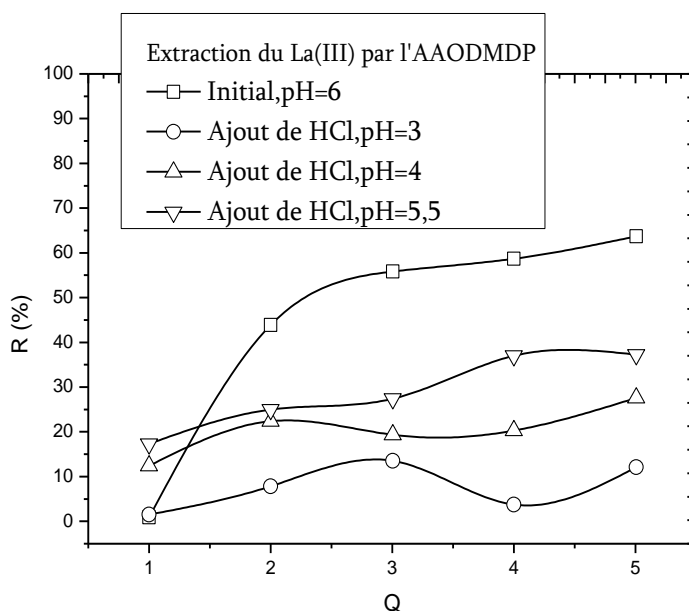


Figure IV.8. Effet de l'ajout de HCl sur l'extraction du Lanthane(III) par l'AAODMDP, $[La(III)] = 5 \times 10^{-4} M$, $t = 25^{\circ}C$

Chapitre IV. Etude de l'extraction du lanthane(III) en milieu chlorures par les acides : ABDMDP, AODMDP, ADDMDP

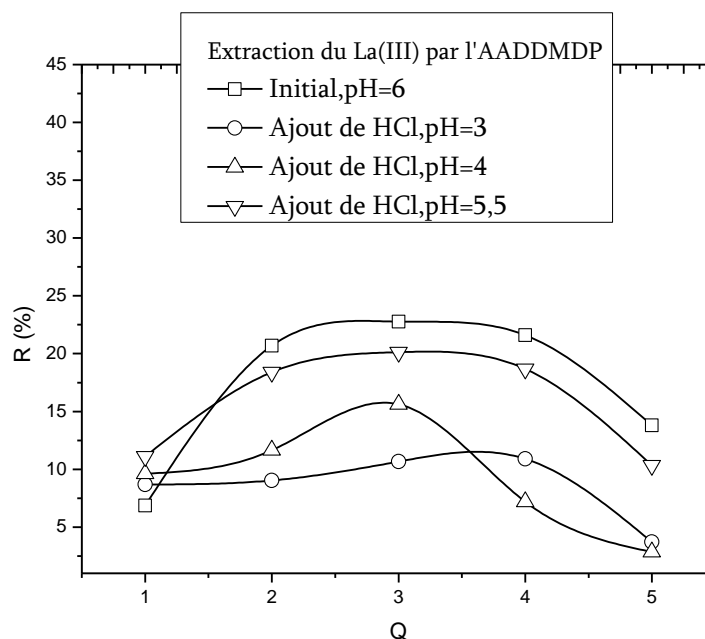


Figure IV.9. Effet de l'ajout de HCl sur l'extraction du Lanthane(III) par l'AADDMDP, $[La(III)] = 5 \times 10^{-4} M$, $t = 25^{\circ}C$

Les figures IV.7, IV.8 et IV.9 montrent que l'ajout d'acide chlorhydrique à différents pH aura l'effet de diminuer le rendement d'extraction, ceci peut être expliqué par le fait que l'addition d'un ion commun a pour effet de déplacer l'équilibre dans le sens inverse de la dissociation de $LaCl_3$ en réduisant ainsi la concentration des ions lanthane (III) dans la phase aqueuse. L'extraction du lanthane (III) par les trois acides ne bénéficie pas de l'ajout de l'acide chlorhydrique dans la gamme des pH de 3 à 5.

IV.4.6.2. Effet de l'ajout d'un acide faible

Pour vérifier l'influence de l'ajout d'un acide faible sur le rendement d'extraction, des modifications ont été apportées à la phase aqueuse, en variant le pH de cette dernière. La modification du pH du milieu a été réalisée par ajout de l'acide acétique à différentes concentrations. Les résultats sont représentés sur les figures IV.10, IV.11, IV.12.

Chapitre IV. Etude de l'extraction du lanthane(III) en milieu chlorures par les acides : ABDMDP, AODMDP, ADDMDP

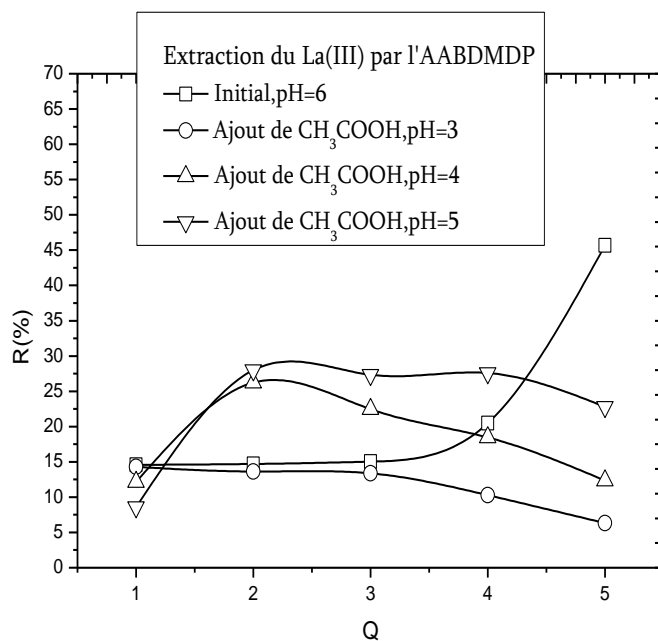


Figure IV.10. Effet de l'ajout de CH₃COOH sur l'extraction du Lanthane(III) par l'AABDMDP, [La(III)] = 5 × 10⁻⁴ M, t = 25°C

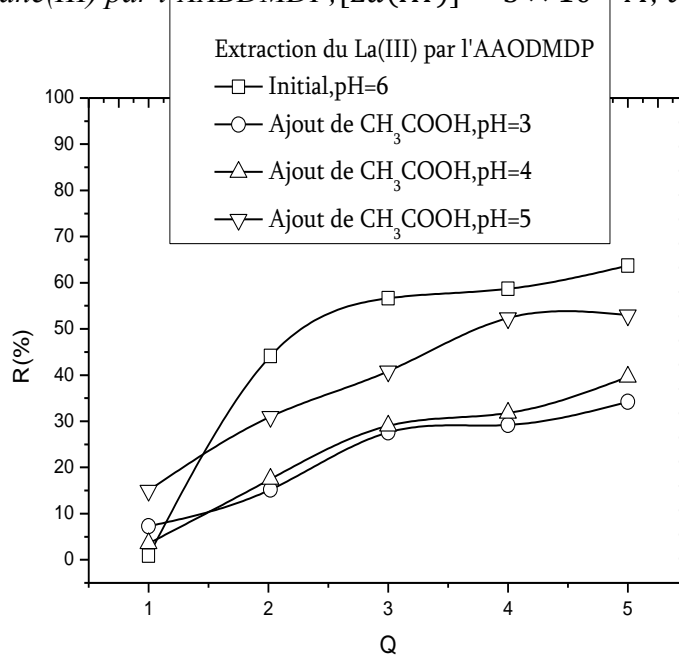


Figure IV.11. Effet de l'ajout de CH₃COOH sur l'extraction du Lanthane(III) par l'AAODMDP, [La(III)] = 5 × 10⁻⁴ M, t = 25°C

Chapitre IV. Etude de l'extraction du lanthane(III) en milieu chlorures par les acides : ABDMDP, AODMDP, ADDMDP

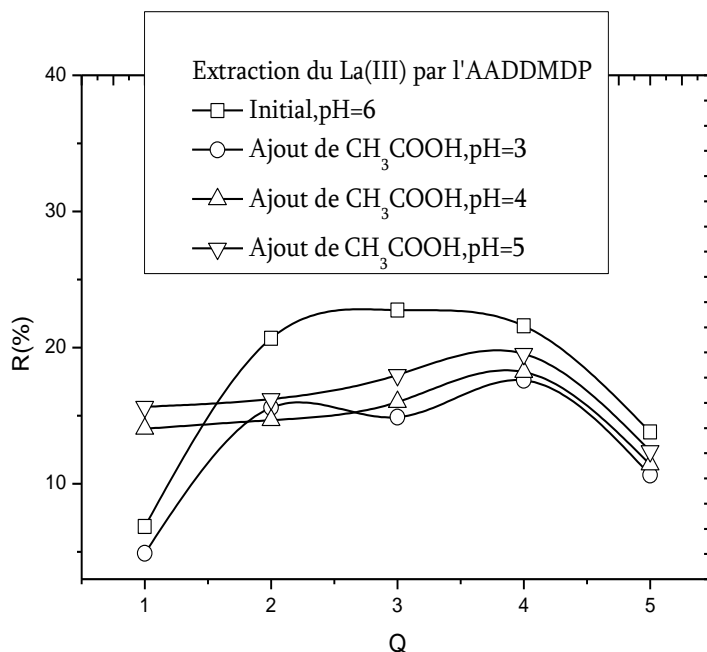


Figure IV.12. Effet de l'ajout de CH_3COOH sur l'extraction du Lanthane(III) par l'AADDMDP, $[La(III)] = 5 \times 10^{-4} M$, $t = 25^\circ C$

D'après les résultats représentés sur les figures ci-dessus, on peut affirmer que quelque soit le pH, le rendement d'extraction diminue. Dans ce cas notre extractant extrait les protons libérés par l'acide acétique ; qui concurrencent les cations lanthane (III). La plus basse valeur du rendement est obtenue à pH=3 ; dans ce cas l'extractant forme avec l'acide acétique des espèces de la forme :

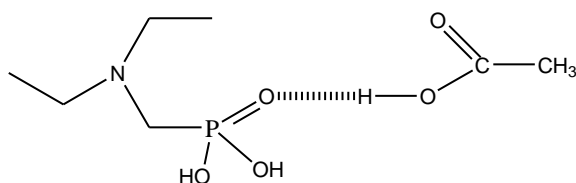


Schéma IV.3. Interaction entre l'acide acétique et les sites donneurs durs de nos extractant

C'est ainsi que la concentration de l'extractant libre voit se diminuer comparée avec la concentration initiale, d'où la chute des rendements d'extraction du cation lanthane par les trois acides investigués.

Chapitre IV. Etude de l'extraction du lanthane(III) en milieu chlorures par les acides : ABDMDP, AODMDP, ADDMDP

Plusieurs travaux ont montrés qu'en général, les acides faibles sont fortement extraits par les extractants organophosphorés ayant des sites donneurs durs d'oxygène. En outre, leur extractabilité est plus grande que celle d'acides minéraux [13]. Cette famille d'extractants a le pouvoir extractant fort, et plusieurs méthodes de séparation et de récupération des acides organiques faibles étaient décrites [14-17] et brevetées [15,18].

IV.5. Conclusion

L'AAODMDP s'est révélé être un bon extractant pour les cations lanthane (III), et l'extractibilité des trois acides augmente dans l'ordre suivant : ADDMDPA < ABDMDPA < AODMDPA. L'extraction du cation métallique répond à un mécanisme d'échange cationique et de solvataion ; c.-à-d., un mécanisme de chélation. L'acide aminoctyldiméthylène diphosphonique a montré de bonnes performances vis-à-vis l'extraction liquide-liquide des cations lanthane(III), il pourrait être utile pour le traitement des effluents industriels aqueux. Dans ce qui suit nous allons investiguer l'extraction de différents cations terres rares trivalents par l'acide aminoctyldiméthylène diphosphonique.

Chapitre IV. Etude de l'extraction du lanthane(III) en milieu chlorures par les acides : ABDMDP, AODMDP, ADDMDP

Références bibliographiques du chapitre IV

- [1] V. Jagodic et al., *Solvent Extraction Study Of Lanthanum And Europium By Acidic Esters Of Aminophosphonic Acids. J. inorg, nucl. Chem.*, 1971, Vol. 33, pp. 2651-2659.
- [2] S. V. Fedorenko et al., *Sodium Picrate Effect On Extraction Of Lanthanum and Lutetium By Aminophosphonate Calix[4]Resorcinarenes. Russian Chemical Bulletin, International Edition*, 2003. Vol. 52, 3, pp. 562-566.
- [3] A. Yu. Ziganshina, E. H. Kazakova, S. V. Fedorenko, A. R. Mustafina, and A. I. Kononov.; *Aminomethylphosphonate Derivatives Of Tetramethylcalix[4] Resorcinolarene. Russian Journal of General Chemistry*, 2001, Vol71, Issue 9, pp 1422-1425
- [4] Jan-Ole Joswig.; *Properties Of The Phosphonic-Acid Molecule And The Proton Transfer In The Phosphonic-Acid Dimmer. Journal of Molecular Structure, THEOCHEM*, 2007. Vol 816, pp.119–123
- [5] Kolio Dimov Troev. *Chemistry and Application of H-Phosphonates*, 1st edition., Elsevier Science, Amsterdam, 2006.
- [6] M.A. Didi, M.Kaid, D. Villemin, *Solvent. Extr. Ion. Exc.*, 2008, 26, 113-127
- [7] Kenneth L. Nash., *Journal Of Alloys And Compounds*, 1997, 249, 33-4.
- [8] Vladimir S. Kislik, *Solvent Extraction: Classical and Novel Approaches*, First edition 2012, Elsevier
- [9] Simon Cotton., *Lanthanides and Actinides Chemistry*, 2006, pp.2-75. John Wiley and sons. U.K.
- [10] Claire Marchal, *Complexes polymetalliques de lanthanides (III) pour le developpement de nouveaux matériaux luminescents*, Thèse de doctorat, Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2008.
- [11] Chunhui Huang, *Rare Earth Coordination Chemistry: Fundamentals and Applications*; 2010, John Wiley & Sons Asia.
- [12] R. Bruce King, *Encyclopedia of inorganic chemistry*, 2nd edition, 2005, John Wiley & Sons (Asia).
- [13] Marcus Y, Kertes AS. *Ion exchange and solvent extraction of metal complexes*, 1969, Wiley-Interscience;
- [14] Kaminski S, Kutermankiewicz M. *Gaz: Cukrow* 1979;87:107. *Chern Ab* 1979;91,173-351.
- [15] Grinstead RR. *U.S. Patent No. 3,816,524*, *Chem Ab* 1974;81:37253.
- [16] Smith HA, Berman M. *J Am Chem Soc* 1937;59:2390.
- [17] Mottola HA, Freiser H. *Some solvent effects on the solvent extraction of quinolinol. Talanta* 1967, 14, 864–869.
- [18] Colin P, Moundlic J. *French patent no. 1,494,958*, 1967, *Chem Ab* 1968;69:43459.

Chapitre V

Etude de l'extraction liquide-liquide des cations La(III), Ce(III), Nd(III), Sm(III) et Eu(III) en milieu nitrate par l'acide aminooctyldiméthylène diphosphonique

Chapitre V. Etude de l'extraction liquide-liquide des cations La(III), Ce(III), Nd(III), Sm(III) et Eu(III) en milieu nitrate par l'acide aminooctyldiméthylène diphosphonique

Chapitre V. Etude de l'extraction liquide-liquide des cations La(III), Ce(III), Nd(III), Sm(III) et Eu(III) en milieu nitrates par l'acide aminooctyldiméthylène diphosphonique

V.1. Introduction

Après avoir identifié l'extractant le plus performant pour l'extraction liquide-liquide des cations lanthanides trivalents, dans cette deuxième partie nous allons étudier l'effet de la taille du cation sur les performances d'extraction de l'AAODMDP.

V.2. Droites d'étalonnage des cations : La(III), Ce(III), Nd(III), Sm(III), Eu(III)

On a réalisé un dosage spectrophotométrique à différentes concentrations mole a mole de l'arsenazo III-Ln(III), afin de déterminer une concentration optimale de la phase aqueuse qui sera utilisée le long de cette étude.

Les résultats obtenus pour chaque cation lanthanide (III) sont représentés sur la figure V.1. Les résultats expérimentaux montrent que le domaine des concentrations dans lequel la loi de Beer Lambert est vérifiée est compris entre 10^{-6} jusqu'à 2.5×10^{-4} M, dans ce domaine Abs *versus*. [Ln(III)] présente une linéarité.

A partir d'une concentration supérieure ou égale à 5×10^{-4} M, Abs *versus*. [Ln(III)] est sous forme de courbe et la loi de Beer Lambert n'est plus valide en travaillant à ces concentrations élevées. Ce constat, nous a mené à choisir une concentration initiale pour la phase aqueuse [Ln(III)] = 10^{-4} M. Cette concentration sera exploitée tout au long de notre étude.

Chapitre V. Etude de l'extraction liquide-liquide des cations La(III), Ce(III), Nd(III), Sm(III) et Eu(III) en milieu nitrate par l'acide aminoctyldiméthylène diphosphonique

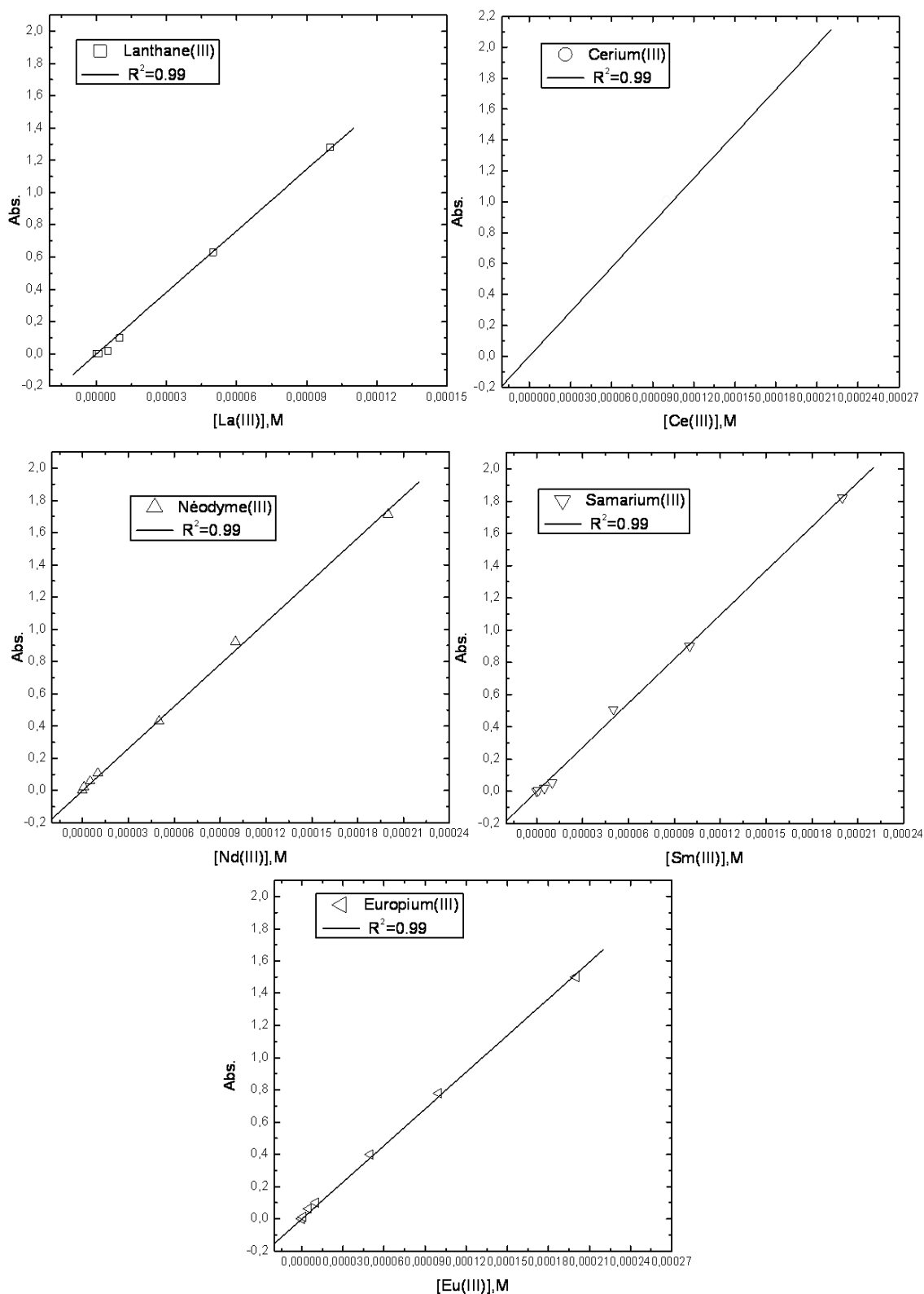


Figure V.1. Les droites d'étalonnage des cations : La(III), Ce(III), Nd(III), Sm(III), Eu(III)

V.3. Effet des rapports volumiques

L'étude de l'effet de la variation des rapports volumiques V_{aq}/V_{org} , a été réalisée dans l'intervalle des rapports volumique V_{aq}/V_{org} allant de 1 à 5. Les résultats des différentes expériences d'extraction pour chaque cation lanthanide sont ainsi présentés sur la figure V.2.

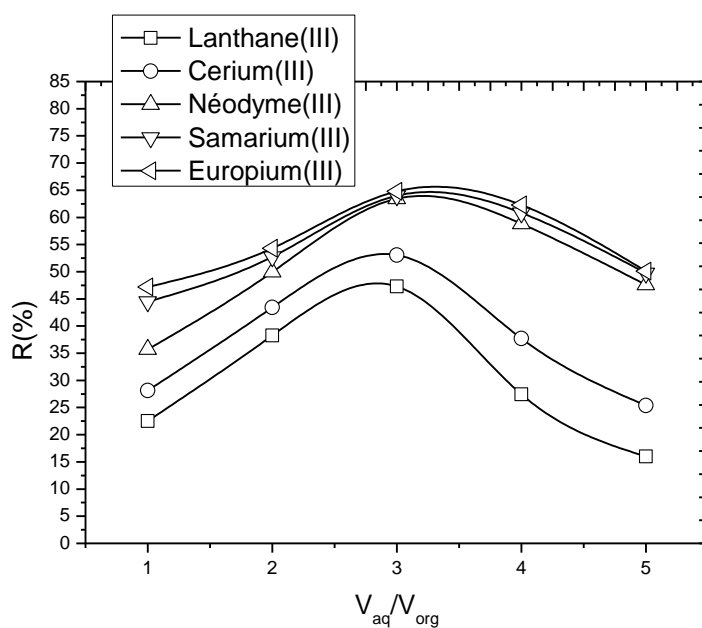


Figure V.2. Effet des rapports volumiques sur le rendement d'extraction des cations La(III), Ce(III), Nd(III), Sm(III), Eu(III) par l'AAODMDP.
 $[Ln(III)] = 10^{-4}M$, $[AAODMDP] = 10^{-3}M$ $t = 25^{\circ}C$

Pour des rapports volumiques $V_{aq}/V_{org} = \frac{1}{4}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2}, 1$; on a remarqué une forte émulsion avec des rendements d'extraction modérés. Le tableau V.1 illustre les meilleurs rendements d'extraction des cinq cations lanthanides étudiés, obtenu pour un rapport volumique égal à 3.

Tableau V.1. Les meilleurs rendements d'extraction à $V_{Aq}/V_{Org}=3$.

Le cation Ln(III)	La(III)	Ce(III)	Nd(III)	Sm(III)	Eu(III)
Le rendement d'extraction R(%)	47,31	53,07	63,45	64	64,8

V.5. Etude cinétique

La concentration des cations La(III), Ce(III), Nd(III), Sm(III), et Eu(III) est prise égale à 10^{-4} M, et celle de l'AAODMDP 10^{-3} M respectivement. L'opération d'extraction a été réalisée avec des temps d'agitation différents. Après décantation et séparation de phase la phase aqueuse est analysée par UV/Vis. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure V.3.

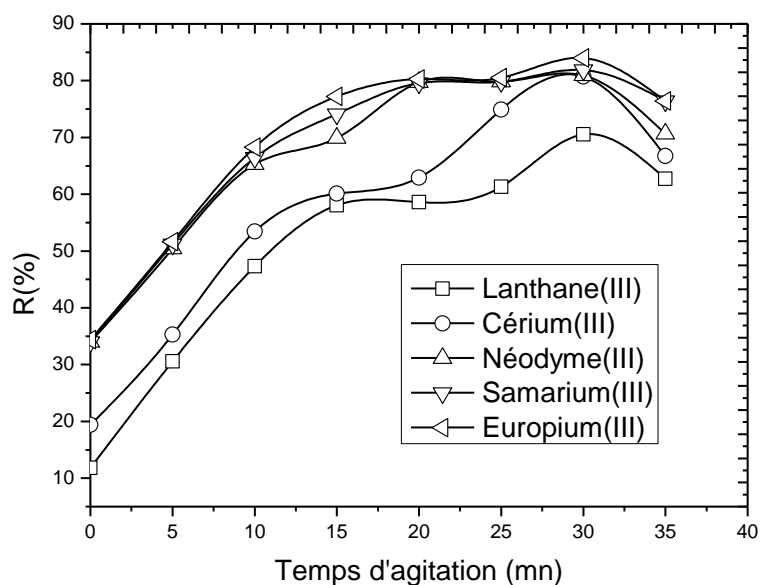


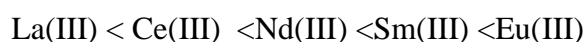
Figure V.3. Effet des rapports volumiques sur le rendement d'extraction des cations La(III), Ce(III), Nd(III), Sm(III), Eu(III) par l'AAODMDP.
 $[Ln(III)] = 10^{-4} M$, $[AAODMDP] = 10^{-3} M$ $t = 25^{\circ}C$

Les différents essais montrent que la cinétique d'extraction nécessite environ 30 mn pour que l'équilibre soit établi. Un temps nécessaire de 30 minutes est apparu optimum pour les meilleurs rendements d'extraction des cinq cations par l'AAODMDP. Les principaux résultats sont regroupés dans le tableau V.2.

Tableau V.2. Les rendements d'extraction des cations Ln(III) après un temps d'agitation de 30 mn, à $t=25^{\circ}C$

Le cation Ln(III)	La(III)	Ce(III)	Nd(III)	Sm(III)	Eu(III)
Le rendement d'extraction R(%)	79,67	80,71	80,9	81,9	84

Nous remarquons que l'extractibilité du système augmente dans l'ordre suivant :



Chapitre V. Etude de l'extraction liquide-liquide des cations $La(III)$, $Ce(III)$, $Nd(III)$, $Sm(III)$ et $Eu(III)$ en milieu nitrate par l'acide aminooctyldiméthylène diphosphonique

Ce résultat significatif sera interprété plus loin dans cette thèse après l'étude de certains paramètres d'extraction.

V.6. Effet de la concentration en ligand

L'effet de la concentration en ligand est l'un des paramètres les plus importants lors de l'optimisation d'un procédé d'extraction liquide-liquide car il influe fortement la complexation des cations métalliques ainsi que la structure de leurs complexes.

Pour ce faire, nous avons procédé par variation de la concentration de l'AAODMDP dans la phase organique. Les concentrations en extractant sont prises de 10^{-6} M jusqu'à 10^{-3} M, avec $[Ln(III)] = 10^{-4}$ M, $V_{aq}/V_{org}=3$ et $T=25$ °C. La variation des rendements d'extraction en fonction de la concentration en l'AAODMDP, est donnée sur la figure V.4 et ce pour chaque cation Ln(III).

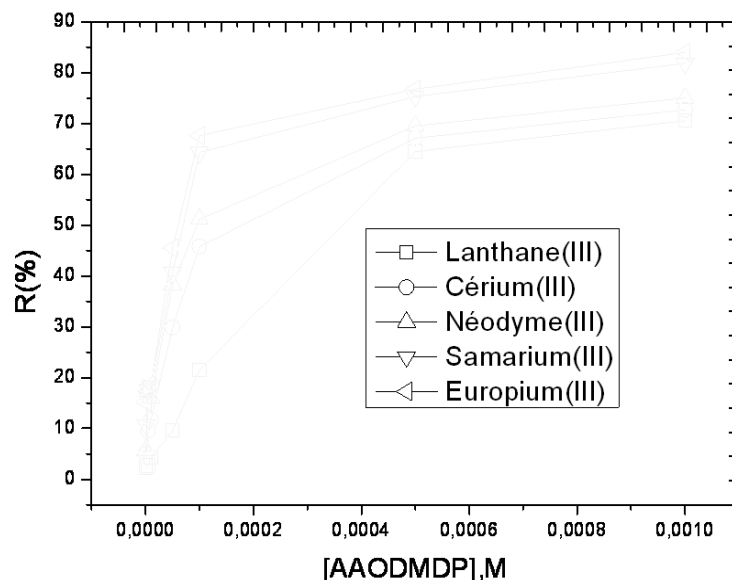


Figure V.4. Effet de la concentration en extractant sur le rendement d'extraction des cations $La(III)$, $Ce(III)$, $Nd(III)$, $Sm(III)$, $Eu(III)$ par l'AAODMDP, $[Ln(III)] = 10^{-4}$ M, $t = 25$ °C

Le rendement d'extraction augmente avec la concentration en extractant, ce qui favorise la formation des complexes. Cette étude nous a permis de montrer l'influence de la concentration en l'AAODMDP sur les rendements d'extraction des cations investigués.

On observe une évolution importante du rendement d'extraction en fonction de la concentration en extractant (figure V.4.); donc plus la concentration en extractant est importante plus l'extraction est meilleure. Il est à rappeler que nous avons effectué une extraction simple dans une ampoule à décanter. Une concentration en l'AAODMDP égale à

Chapitre V. Etude de l'extraction liquide-liquide des cations La(III), Ce(III), Nd(III), Sm(III) et Eu(III) en milieu nitrate par l'acide aminoctyldiméthylène diphosphonique

$10^{-3}M$ est apparue optimale pour l'extraction des cations lanthanides trivalents étudiés. Les rendements d'extraction maximale sont regroupés dans le tableau ci-dessous.

Tableau V.3. Les meilleurs rendements d'extraction à $[AAODMDP]=10^{-3}M$.

Le cation Ln(III)	La(III)	Ce(III)	Nd(III)	Sm(III)	Eu(III)
Le rendement d'extraction R(%)	70,5	72,7	75,06	81,9	84

V.7. Effet des rapports molaires sur le rendement d'extraction des cations La(III), Ce(III), Nd(III), Sm(III), Eu(III) par l'AAODMDP

Afin de déterminer le nombre de molécules d'acide aminoctyldiméthylène diphosphonique participant à l'extraction des cations lanthanides trivalents étudiés ainsi que le nombre de proton échangés, nous avons fixé la concentration des cations : La(III), Ce(III), Nd(III), Sm(III), Eu(III) à $10^{-4}M$ et fait varier la concentration de l'extractant en terme de rapports molaires, précédemment défini dans l'équation (3) dans le chapitre IV. Dans ce cas là la concentration en extractant imposée varie entre $3 \times 10^{-4}M$ et $1.5 \times 10^{-3}M$.

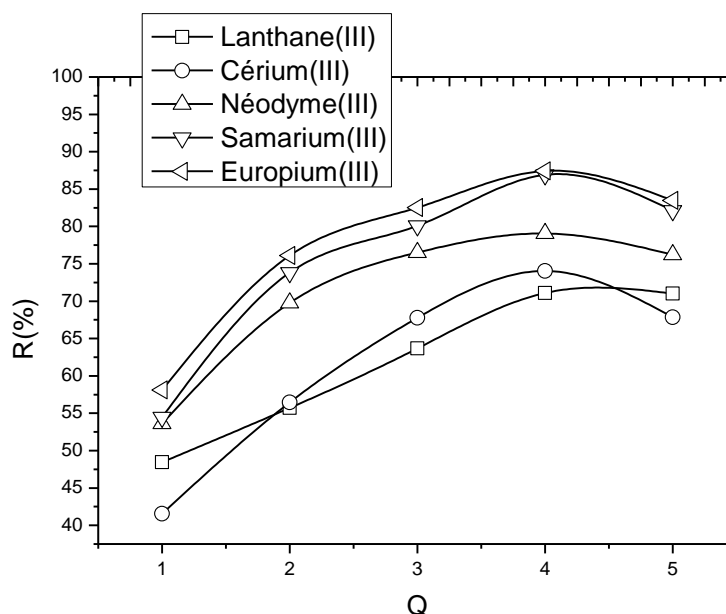


Figure V.5. Effet des rapports molaires sur le rendement d'extraction des cations La(III), Ce(III), Nd(III), Sm(III), Eu(III) par l'AAODMDP ; $[La(III)] = [Ce(III)] = [Nd(III)] = [Sm(III)] = [Eu(III)] = 10^{-4}M$, $t=25^{\circ}C$

D'après la figure V.5 correspondante, on remarque que le rendement d'extraction augmente avec l'augmentation de Q (augmentation de la quantité d'extractant dans la phase organique). Le maximum est atteint pour $Q=4$. A cet optimum, la concentration en cations lanthanides trivalent étudiés dans la phase aqueuse est minimale. Il en ressort une

Chapitre V. Etude de l'extraction liquide-liquide des cations La(III), Ce(III), Nd(III), Sm(III) et Eu(III) en milieu nitrate par l'acide aminooctyldiméthylène diphosphonique

amélioration du rendement d'extraction et ceci pour un rapport molaire égal à 4 ($[AAODMDP] = 1.2 \times 10^{-3} M$) pour les cinq cations envisagés. Les meilleurs rendements d'extraction figurent dans le tableau V.4.

Tableau V.4. Les rendements d'extraction pour chaque cation lanthanide(III) à $Q=4$.

Le cation Ln(III)	La(III)	Ce(III)	Nd(III)	Sm(III)	Eu(III)
Le rendement d'extraction R(%)	71,1	74,05	79,05	86,9	87,43

Au vu des résultats figurant sur la courbe (figure V.5) on remarque que le rendement d'extraction augmente de pour les cations Nd(III), Sm(III), Eu(III) respectivement. Tandis que pour les deux cations La(III) et Cérium(III) cette amélioration est très faible de .

A $Q=5$ pour une concentration égale à $1.5 \times 10^{-3} M$ en l'AAODMDP, nous remarquons une chute du rendement d'extraction pour chaque cation.

V.7.1. Espèces extraites et équations d'équilibres d'extraction

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". 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.

A partir des résultats de l'étude de l'effet des rapports molaires sur le rendement d'extraction des cinq cations lanthanides, représentés sur la figure V.5, nous avons établi l'évolution du coefficient de distribution en fonction de concentration en extractant et en fonction du $pH_{\text{éq}}$.

Les valeurs de $\log E$ pour chaque cation étudié ont été calculées à partir des résultats illustrés sur la figure V.5. Les tracés de $\log E_{(La/Ce/Nd/Sm/Eu)}$ versus. $\log [AAODMDP]$ et $\log E_{(La/Ce/Nd/Sm/Eu)}$ versus. $pH_{\text{éq}}$ sont représentés sur les figures V.6 et V.7. La corrélation des logarithmes des coefficients de distribution du E et du $pH_{\text{éq}}$ présente une linéarité qui s'exprime par la relation :

$$\log E_{La} = -1.76 + 1.2 pH_{\text{éq}} \quad (1)$$

$$\log E_{Ce} = -3.9 + 2 pH_{\text{éq}} \quad (2)$$

$$\log E_{Nd} = -1.5 + 0.8 pH_{\text{éq}} \quad (3)$$

Chapitre V. Etude de l'extraction liquide-liquide des cations La(III), Ce(III), Nd(III), Sm(III) et Eu(III) en milieu nitrate par l'acide aminoocetyl diméthylène diphosphonique

$$\text{Log } E_{\text{Sm}} = -1.19 + 0.5\text{pH}_{\text{éq}} \quad (4)$$

$$\text{Log } E_{\text{Eu}} = -2.9 + 2 \text{ pH}_{\text{éq}} \quad (5)$$

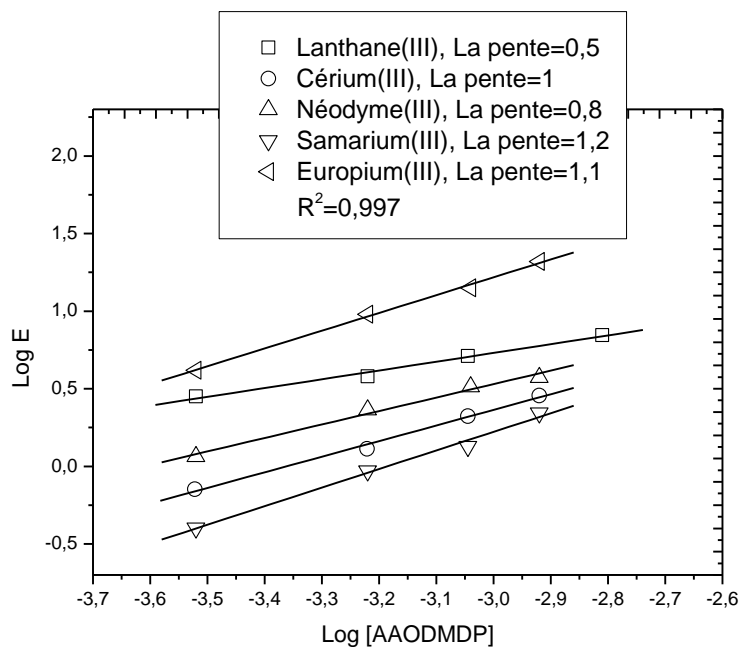


Figure V.6. Effet de la concentration en extractant sur le coefficient de distribution des cations Ln(III), $V_{\text{Aq}}/V_{\text{Org}}=3$, $[\text{Ln(III)}]=10^{-4}\text{M}$, $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$.

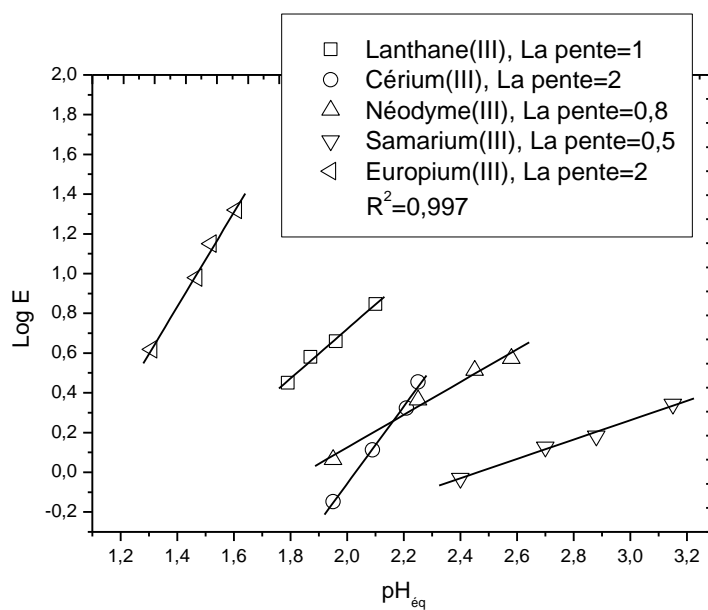


Figure V.7. Effet du pH d'équilibre sur le coefficient de distribution des cations Ln(III), $V_{\text{Aq}}/V_{\text{Org}}=3$, $[\text{Ln(III)}]=10^{-4}\text{M}$, $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Chapitre V. Etude de l'extraction liquide-liquide des cations La(III), Ce(III), Nd(III), Sm(III) et Eu(III) en milieu nitrate par l'acide aminoctyldiméthylène diphosphonique

Les relations entre $\text{Log}E_{(\text{La/Ce/Nd/Sm/Eu})}$ et la concentration en l'AAODMDP obtenue pour chaque cation lanthanide étudié sont données comme suit :

$$\text{Log } E_{\text{La}} = 1.9 + 0.5 \text{ Log}[AODMDPA] \quad (6)$$

$$\text{Log } E_{\text{Ce}} = 3.4 + \text{Log}[AODMDPA] \quad (7)$$

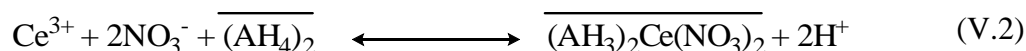
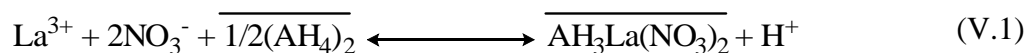
$$\text{Log } E_{\text{Nd}} = 3.1 + 0.8 \text{ Log}[AODMDPA] \quad (8)$$

$$\text{Log } E_{\text{Sm}} = 3.8 + 1.1 \text{ Log}[AODMDPA] \quad (9)$$

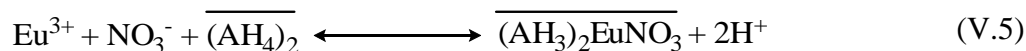
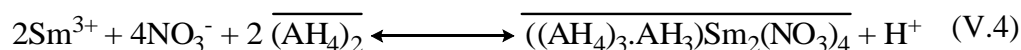
$$\text{Log } E_{\text{Eu}} = 4.1 + 1.1 \text{ Log}[AODMDPA] \quad (10)$$

Par analyse des pentes des deux droites représentées sur les figures V.6 et V.7, nous avons pu établir l'équation d'équilibre d'extraction. La pente de la droite $\text{Log } E$ versus $\text{Log } [AAODMDP]$ est égale à 0.5 et celle de $\text{Log } E$ versus $\text{pH}_{\text{éq}}$ est de 1.

Ainsi, l'équation d'équilibre d'extraction pour une solution aqueuse du La(III) en contact avec une solution organique de l'acide aminoctyldiméthylène diphosphonique peut être écrite comme suit :



$$(\text{V.3})$$



AH_4 représente l'acide aminoctyldiméthylène diphosphonique et le surlignage désigne les espèces en phase organique.

A partir de ces résultats, nous remarquons que le cation Europium(III) représente un caractère acide prononcé, qui se traduit lors de nos investigations par des rendements d'extraction les plus élevés et un nombre de protons échangé le plus grand pour les différents paramètres étudiés.

V.8. Effet de la nature du milieu

On a jugé intéressant de voir l'influence de quelques ajouts sur l'extraction des cations en question. Dans un premier temps nous avons étudié l'effet de la force ionique sur le rendement d'extraction, après nous avons examiné l'effet de la concentration des H⁺ présents dans la phase aqueuse.

V.8.1. Effet de l'ajout des nitrates de potassium sur le rendement d'extraction

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 l'acétate de sodium.

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

$$\mu_i = \frac{1}{2} \sum_i (C_i Z_i^2) \quad (11)$$

Avec : μ_i : la force ionique de la phase aqueuse.

C_i : la concentration de l'ion "i" ; Z_i : sa charge.

L'étude de l'effet de la force ionique a été étudiée dans la gamme des concentrations en KNO₃ ajouté de 0.5 M à 1 M, [Ln(III)] = 10⁻⁴M en variant la concentration de l'AAODMDP au travers des rapports molaires. La figure--représente les principaux résultats obtenus.

L'étude de ce facteur a été menée en modifiant la force ionique de la phase aqueuse par ajout de nitrate de potassium. Les concentrations étudiées sont : 0.1M, 0.5M et 1M, les autres paramètres sont pris fixes comme précédemment. Les résultats d'extraction obtenus sont rassemblés sur les figures V.8, V.9, V.10, V.11 et V.12. Les conditions opératoires sont fixées comme précédemment.

Chapitre V. Etude de l'extraction liquide-liquide des cations La(III), Ce(III), Nd(III), Sm(III) et Eu(III) en milieu nitrate par l'acide aminooctyldiméthylène diphosphonique

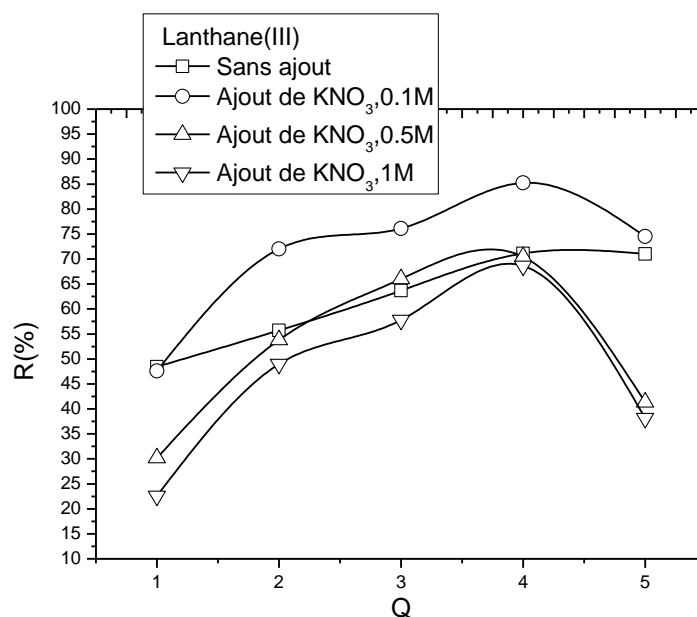


Figure V.8. Effet de la force ionique sur le rendement d'extraction du Lanthane(III), $[La(III)] = 10^{-4} M$, $V_{aq}/V_{org} = 3$, $T = 25\text{ }^{\circ}C$

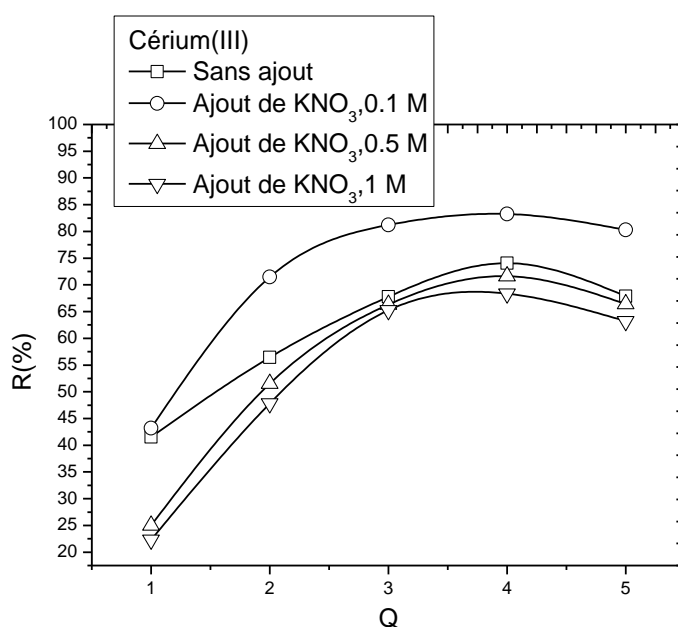


Figure V.9. Effet de la force ionique sur le rendement d'extraction du Cérium(III), $[Ce(III)] = 10^{-4} M$, $V_{aq}/V_{org} = 3$, $T = 25\text{ }^{\circ}C$

Chapitre V. Etude de l'extraction liquide-liquide des cations $La(III)$, $Ce(III)$, $Nd(III)$, $Sm(III)$ et $Eu(III)$ en milieu nitrate par l'acide aminoocetyl diméthylène diphosphonique

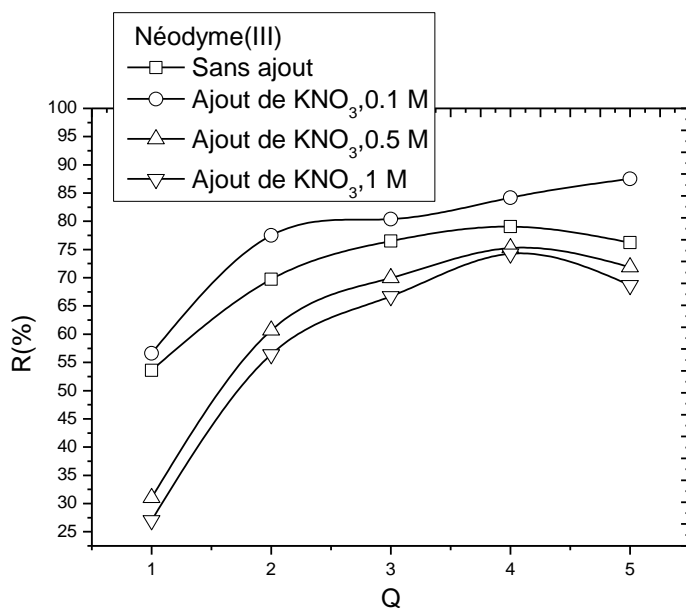


Figure V.10. Effet de la force ionique sur le rendement d'extraction du Néodyme(III), $[Nd(III)] = 10^{-4} M$, $V_{aq}/V_{org} = 3$, $T = 25\text{ }^{\circ}C$

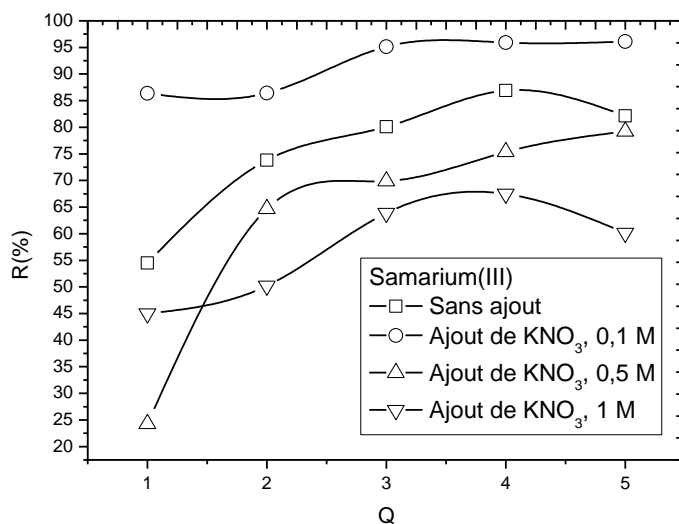


Figure V.11. Effet de la force ionique sur le rendement d'extraction du samarium (III), $[Sm(III)] = 10^{-4} M$, $V_{aq}/V_{org} = 3$, $T = 25\text{ }^{\circ}C$

Chapitre V. Etude de l'extraction liquide-liquide des cations La(III), Ce(III), Nd(III), Sm(III) et Eu(III) en milieu nitrate par l'acide aminooctyldiméthylène diphosphonique

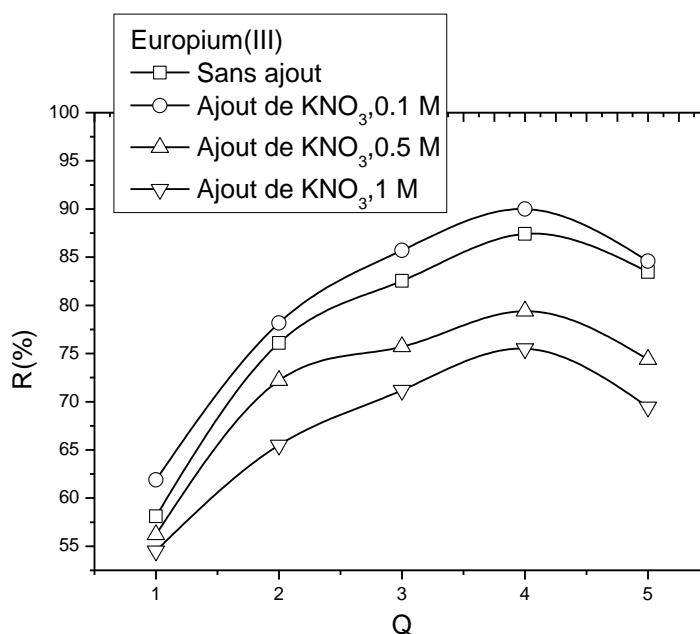


Figure V.12. Effet de la force ionique sur le rendement d'extraction de l'Europium(III), $[Eu(III)] = 10^{-4} M$, $V_{aq}/V_{org} = 3$, $T = 25^{\circ} C$

Nous constatons que la force ionique influence le rendement d'extraction des cations lanthanides trivalents étudiés à une concentration de 0.1M. Nous notons d'après une analyse globale des résultats représentés sur les cinq figures V.8, V.9, V.10, V.11 et V.12, qu'une élévation de la concentration des nitrates de potassium à 0.5 M aura un effet antagoniste sur le rendement d'extraction.

Nous remarquons l'existence d'une concentration seuil à partir de laquelle toute augmentation de la quantité de KNO₃ ajoutée au système aura l'effet de diminuer le rendement d'extraction. Une concentration en KNO₃ de 0.1 M, améliore le rendement d'extraction pour chaque cation lanthanide(III).

Pour bien interpréter l'effet de la force ionique sur les rendements d'extractin des cations lanthanides trivalents, la connaissance des propriétés des cations lanthanides hydratés est d'une importance fondamentale pour une meilleure compréhension de la chimie des lanthanides trivalents en solution aqueuse.

Du fait que plusieurs sels des éléments f sont relativement très solubles dans l'eau ce qui se traduit par une forte interaction entre les cations métalliques et les molécules d'eau. En revanche il y aura lieu à une compétition entre cette forte hydratation et la complexation par l'extractant, qui entraîne le déplacement des molécules d'eau de la sphère d'hydratation par l'extractant [1].

Chapitre V. Etude de l'extraction liquide-liquide des cations $La(III)$, $Ce(III)$, $Nd(III)$, $Sm(III)$ et $Eu(III)$ en milieu nitrate par l'acide aminooctyldiméthylène diphosphonique

Pour un cation en solution aqueuse, Rizkalla et Choppin [1] ont proposé un modèle qui utilise 4 zones structurellement différentes pour illustrer quelques aspects importants la figure V.13 illustre ces 4 zones.

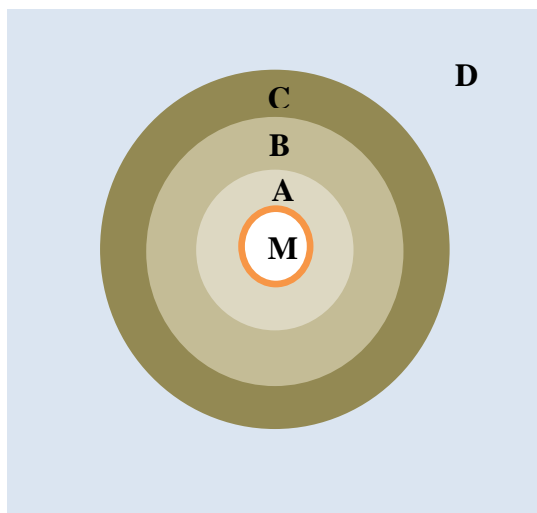


Figure V.13. Les zones d'hydratation d'un cation métallique en solution aqueuse, M : Cation métallique ; Zone A : sphère d'hydratation primaire ; Zone B : sphère d'hydratation secondaire ; Zone C : les molécules d'eau en désordre ; Zone D : les molécules d'eau dans la solution bulk.

Zone A : c'est la sphère d'hydratation primaire, dans laquelle les molécules d'eau sont directement liées au cation métallique. Le nombre de molécules d'eau dans cette zone définit le nombre d'hydratation primaire.

Zone B : représente la sphère d'hydratation étendue dans laquelle un nombre de molécules d'eau additionnel est par la densité de charge du cation. Le nombre des molécules d'eau dans cette zone est désigné par H est fortement lié à la densité de charge du cation.

La zone C, est zone en désordre dans laquelle les molécules d'eau orientées par le cation métallique sont en compétition avec la structure de la solution Bulk (La zone D).

La zone externe D, les molécules d'eau ont des structures influencées par la formation des liaisons hydrogène.

Peu de résultats expérimentaux sur l'hydratation des cations lanthanides ont été reportés dans la littérature. Ces données ont été collectées par mesures DRX par Habenschuss et Spedding [2-4]. Les résultats d'expérimentations ont montrés la présence de trois zones

Chapitre V. Etude de l'extraction liquide-liquide des cations La(III), Ce(III), Nd(III), Sm(III) et Eu(III) en milieu nitrate par l'acide aminooctyldiméthylène diphosphonique

distinctes à : 2.5, 3.0 and 5.0 Å° correspondant aux interactions cation Ln(III)-H₂O, H₂O-H₂O et anion-H₂O respectivement.

A partir de nos résultats, l'extraction sera favorisée par ajout d'un agent de relargage, qui va modifier l'activité des espèces présentes dans le système d'extraction. L'effet de relargage est dû à une diminution de l'activité de l'eau et l'augmentation de l'activité thermodynamique des chélates métalliques extraits [5-7] avec l'augmentation de la concentration des ions NO₃⁻.

L'explication la plus commode dans notre cas, révèle que l'effet de la force ionique (*salting out* ou le *relargage*) résulte tout simplement de la réduction de l'activité des molécules d'eau libres, qui est due à la présence du nitrate de potassium en solution. Dans notre cas nous assistons à une réduction de la concentration des molécules d'eau lors de l'ajout d'un sel.

Si on considère aussi que le potassium(I) est un cation hexahydrate, qui à son tour subit aussi l'hydratation par les molécules d'eau en solution aqueuse (ignorant l'hydratation des ions NO₃⁻), la concentration des molécules d'eau libres en solution aqueuse sera ainsi réduite et très inférieure à la concentration initiale.

Or, cette réduction aura l'effet d'améliorer la vitesse de déplacement des molécules d'eau de la sphère d'hydratation du cation lanthanide trivalent. Autrement dit, une diminution du degré d'hydratation des cations Ln(III) facilite leur extraction par l'AAODMDP.

Le deuxième effet de l'ajout du nitrate de potassium, est observé par la formation des complexes stables extractibles quand l'activité des molécules d'eau est réduite.

Dans ces conditions les anions en présence sont plus capables de former des complexes des Ln(III) extractibles. Donc la minimisation des interactions cation lanthanide(III)-molécules d'eau permet d'améliorer l'extraction liquide-liquide des cations investigués par l'AAODMDP.

V.8.1.1. Espèces extraites et équations d'équilibres d'extraction

Afin de déterminer les coefficients stœchiométriques des équations d'équilibre d'extraction des cations lanthanides trivalents étudiés, on porte LogE *versus* Log[AAODMDP] et LogE *versus* pH_{éq} dont les pentes représentent le nombre de molécules dimères de l'extractant et le nombre de protons échangés lors de l'extraction. Ces droites présentées sur les figures V.14, V.15 correspondent à un ajout de nitrate de potassium à une concentration de 0.1 M.

Chapitre V. Etude de l'extraction liquide-liquide des cations La(III), Ce(III), Nd(III), Sm(III) et Eu(III) en milieu nitrate par l'acide aminooctyldiméthylène diphosphonique

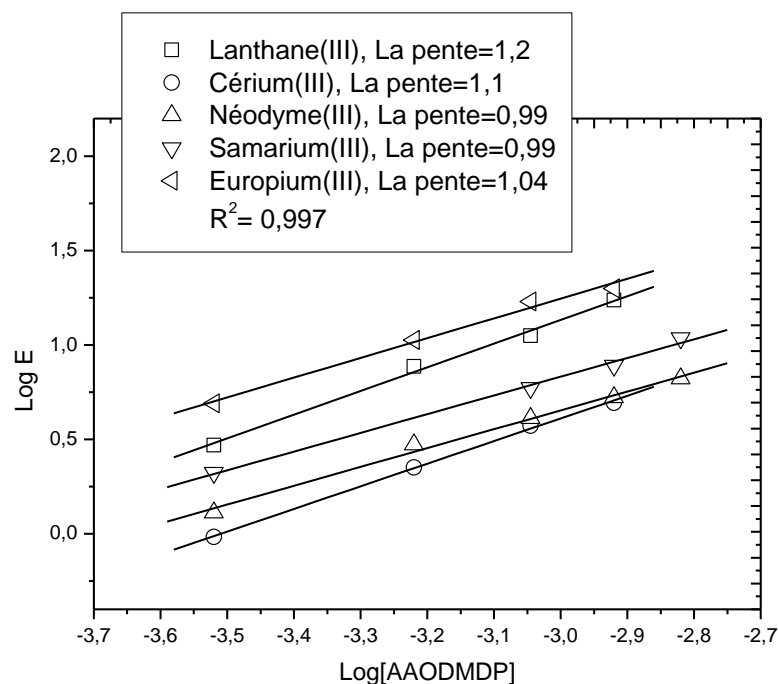


Figure V.14. Effet de la concentration en extractant sur le coefficient de distribution du Ln(III) après ajout du KNO_3 0.1 M, $V_{Aq}/V_{Org}=3$, $[Ln(III)]=10^{-4}M$, $T=25$ °C.

Les relations entre le coefficient de distribution E (La/Ce/Nd/Sm/Eu) et la concentration en l'AAODMDP sont données par :

$$\text{Log } E_{La} = 4.6 + \text{Log}[AODMDPA] \quad (12)$$

$$\text{Log } E_{Ce} = 4.2 + 1.1\text{Log}[AODMDPA] \quad (13)$$

$$\text{Log } E_{Nd} = 3.6 + 0.99\text{Log}[AODMDPA] \quad (14)$$

$$\text{Log } E_{Sm} = 3.8 + 0.99\text{Log}[AODMDPA] \quad (15)$$

$$\text{Log } E_{Eu} = 3.9 + \text{Log}[AODMDPA] \quad (16)$$

Chapitre V. Etude de l'extraction liquide-liquide des cations La(III), Ce(III), Nd(III), Sm(III) et Eu(III) en milieu nitrate par l'acide aminoocetyl diméthylène diphosphonique

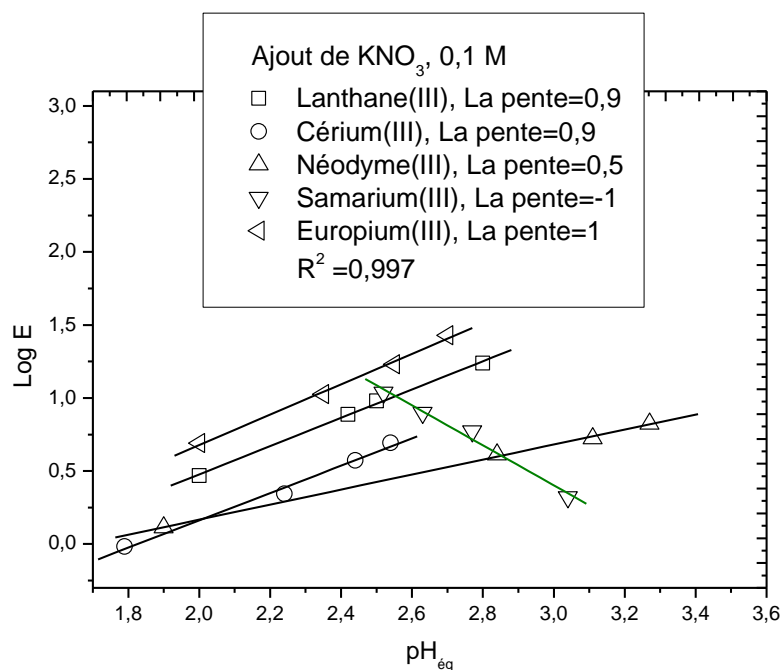


Figure V.15. Effet du pH d'équilibre sur le coefficient de distribution du Ln(III) après ajout du KNO₃ 0.1 M, V_{Aq}/V_{Org}=3, [Ln(III)]=10⁻⁴M, T=25 °C.

Lorsque nous analysons les pentes des droites des Log E versus. pH_{éq} représentés sur la figure, nous établissons les relations entre le coefficient de distribution E_(La/Ce/Nd/Sm/Eu) la concentration en l'AAODMDP et le pH d'équilibre.

$$\text{Log } E_{\text{La}} = -1.9 + \text{pH}_{\text{éq}} \quad (17)$$

$$\text{Log } E_{\text{Ce}} = -1.7 + 0.9\text{pH}_{\text{éq}} \quad (18)$$

$$\text{Log } E_{\text{Nd}} = -0.8 + 0.5\text{pH}_{\text{éq}} \quad (19)$$

$$\text{Log } E_{\text{Sm}} = 4.5 - 1.3\text{pH}_{\text{éq}} \quad (20)$$

$$\text{Log } E_{\text{Eu}} = -1.8 + \text{pH}_{\text{éq}} \quad (21)$$

Ce qui nous amène aux résultats suivant : il y aura libération d'une trois protons par une molécule dimère de notre extractant, lors de l'extraction du samarium(III) ([Sm(III)]=10⁻⁴M) à partir de 0.1M de KNO₃. Les équations d'équilibre d'extraction proposées pour les cinq cations lanthanides, pour sont représentées par les réactions ci-dessous :

Chapitre V. Etude de l'extraction liquide-liquide des cations La(III), Ce(III), Nd(III), Sm(III) et Eu(III) en milieu nitrate par l'acide aminooctyldiméthylène diphosphonique

(V.6)

(V.7)

(V.8)

(V.9)

(V.10)

Les equations d'équilibres d'extraction proposées pour chaque cation lanthanide montrent que les espèces extraites ont la même composition pour les cations : La(III), Ce(III), Sm(III), Eu(III) sauf pour le Cation Nd(III) qui présente une structure différente.

Les nombres de coordination des cations lanthanides trivalents peuvent atteindre 6,8 ou 12, dans ce cas là on peut dire que l'acide aminooctyldiméthylène diphosphonique extrait les cations lanthanides trivalents par un mécanisme de chélation.

V.8.2. Effet de la concentration des H⁺ dans le milieu

Le pH de la phase aqueuse est l'un des paramètres déterminants dans les procédés d'extraction liquide-liquide, puisqu'il affecte directement la complexation du métal ainsi que son extraction dans la phase organique. Pour vérifier l'influence de la variation du pH du milieu sur le rendement d'extraction des cations La(III), Ce(III), Nd(III), Sm(III), Eu(III) nous avons étudié l'effet de l'ajout de l'acide nitrique (ayant un ion commun avec la phase aqueuse), des modifications ont été apportées à la phase aqueuse, en variant le pH de cette dernière avec celle de l'acide nitrique.

Les différents ajouts de l'acide nitrique sont pris pour ajuster les pH de la phase aqueuse à 3, 4,5 respectivement. Sur les figures V.16, V.17, V.18, V.19, V.20 sont représentés les différents résultats d'extraction des cations La(III), Ce(III), Nd(III), Sm(III), Eu(III) respectivement.

Chapitre V. Etude de l'extraction liquide-liquide des cations $La(III)$, $Ce(III)$, $Nd(III)$, $Sm(III)$ et $Eu(III)$ en milieu nitrate par l'acide aminoocetyl diméthylène diphosphonique

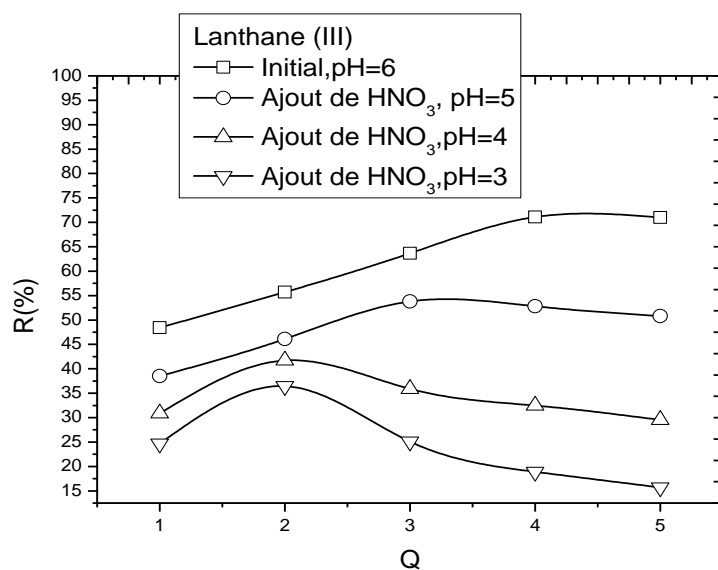


Figure V.16. Effet de l'ajout de HNO_3 sur l'extraction du Lanthane(III),

$$[La(III)] = 10^{-4} M, t = 25^{\circ}C$$

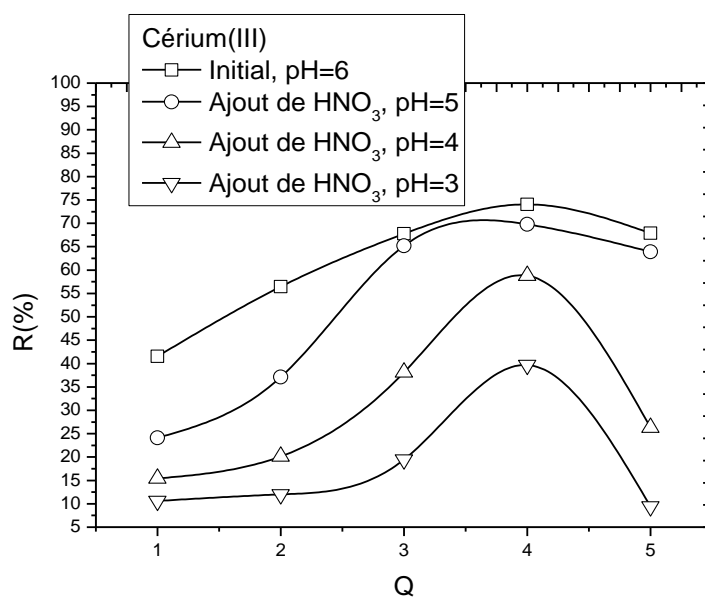


Figure V.17. Effet de l'ajout de HNO_3 sur l'extraction du Cérium (III),

$$[Ce(III)] = 10^{-4} M, t = 25^{\circ}C$$

Chapitre V. Etude de l'extraction liquide-liquide des cations La(III), Ce(III), Nd(III), Sm(III) et Eu(III) en milieu nitrate par l'acide aminoocetyl diméthylène diphosphonique

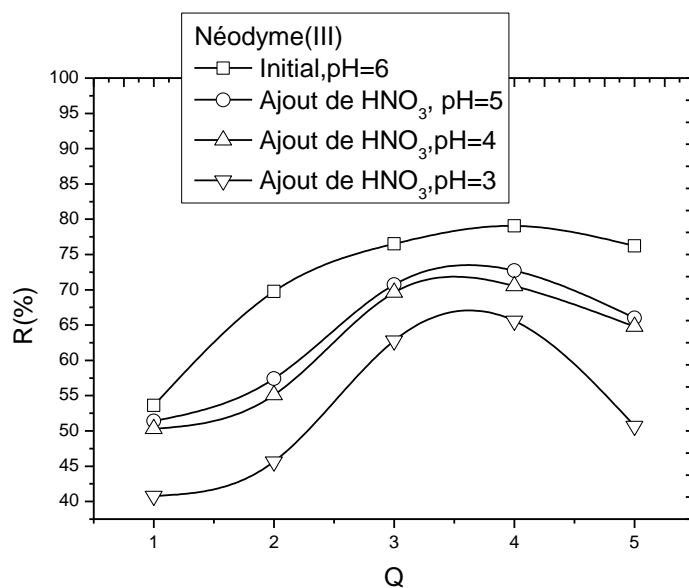


Figure V.18. Effet de l'ajout de HNO₃ sur l'extraction du Néodyme (III), [Nd(III)] = 10⁻⁴M, t = 25°C

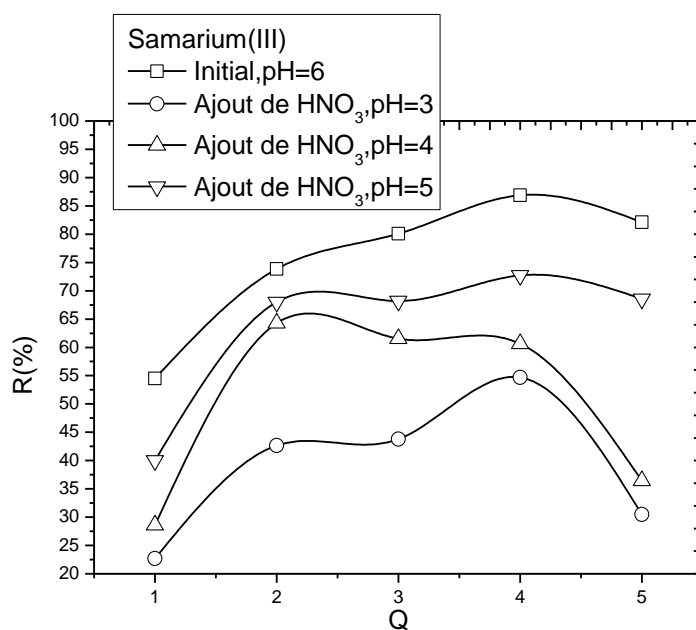


Figure V.19. Effet de l'ajout de HNO₃ sur l'extraction du Samarium(III), [Sm(III)] = 10⁻⁴M, t = 25°C

Chapitre V. Etude de l'extraction liquide-liquide des cations La(III), Ce(III), Nd(III), Sm(III) et Eu(III) en milieu nitrate par l'acide aminooctyldiméthylène diphosphonique

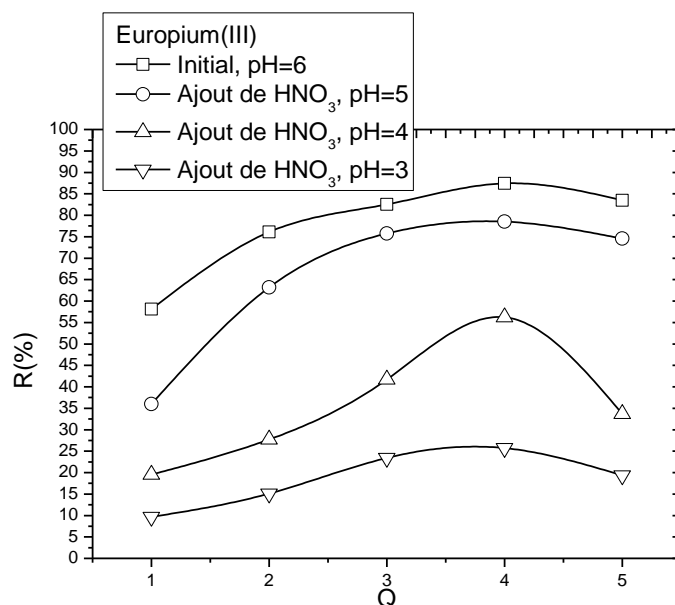


Figure V.20. Effet de l'ajout de HNO₃ sur l'extraction de l'Europium (III), [Eu(III)] = 10⁻⁴M, t = 25°C

Il ressort des résultats obtenus que l'augmentation de la concentration des H⁺ dans la phase aqueuse jusqu'à atteindre un pH acide égale à 2, défavorise l'extraction des cations lanthanides. La figure montre que le rendement diminue graduellement avec l'augmentation de la concentration des H⁺ dans la phase aqueuse, pour atteindre un minimum de (%) pour un pH=2.

Cette diminution est peut-être due à une compétition entre l'acide et le cation à extraire. A cause de la nature basique des groupements phosphoryles P=O présents dans notre acide, ce dernier peut extraire HNO₃ dans la phase organique [8]. Ce comportement est presque toujours rencontré avec quelques extractants de la famille des organophosphorés [9-11]. L'extraction de l'acide nitrique en concurrence par AODMDPA est sûrement responsable de la faible extraction des cations en question.

V.9. Interprétations des principaux résultats

Il est à signaler que les résultats obtenus sont presque similaires pour chaque deux cations lanthanides (III) adjacents, i.e. les rendements d'extraction du La(III) et ce(III) sont proches et les rendements d'extraction du Sm(III) et Eu(III) sont aussi proches, il reste le Nd (III) qui exhibe un rendement d'extraction plus grands que celui du La(III) et plus petit que celui de l' Eu(III) .on en conclu La taille du cation Ln(III) en solution joue un rôle très important lors de sa complexation par les ligands en solution.

Chapitre V. Etude de l'extraction liquide-liquide des cations La(III), Ce(III), Nd(III), Sm(III) et Eu(III) en milieu nitrate par l'acide aminoocetyl diméthylène diphosphonique

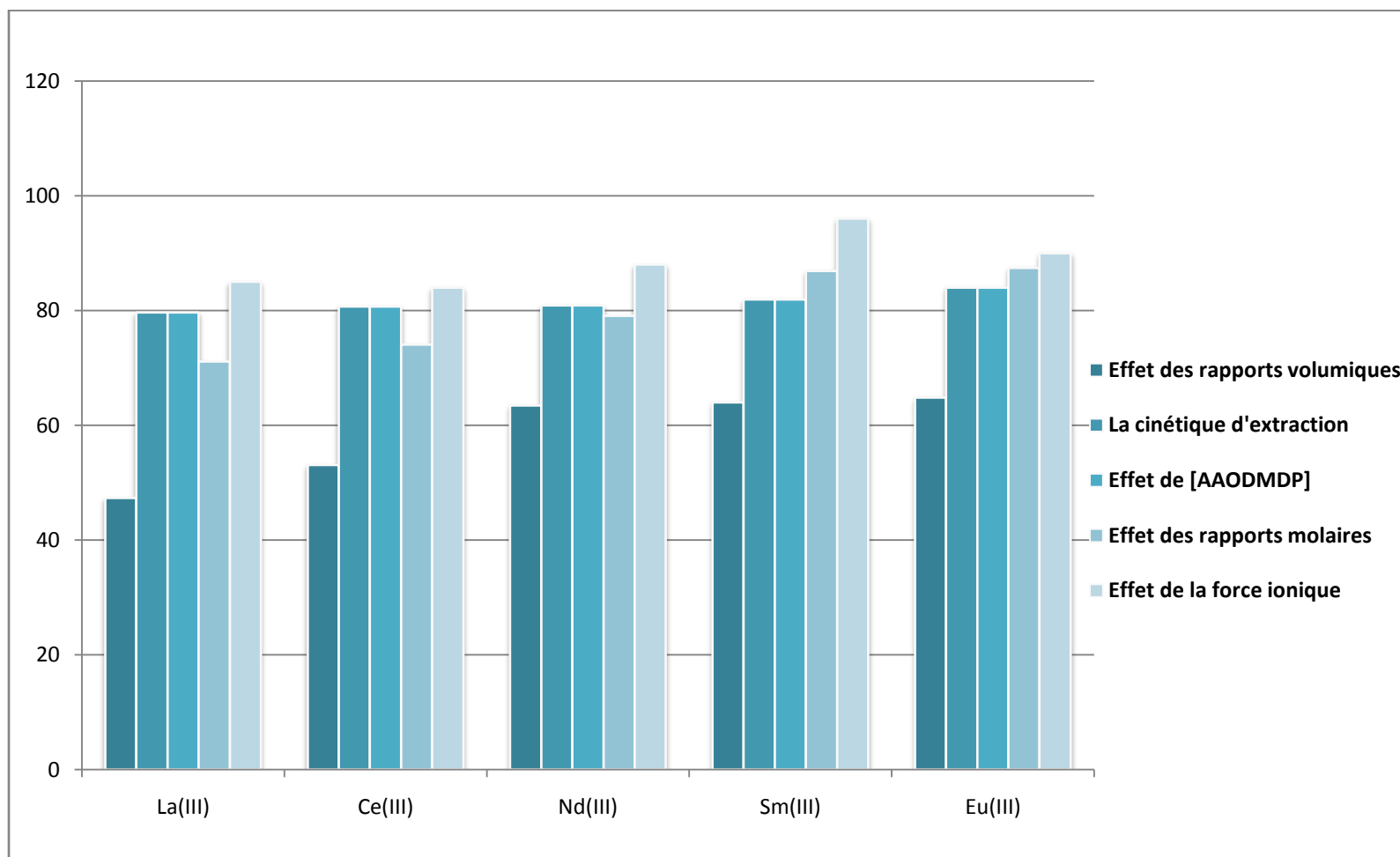
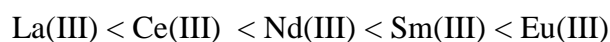


Figure V.21. Récapitulatif des rendements d'extraction des cations étudiés

pour différents facteurs investigés, $[Ln(III)] = 10^{-4} M$, $T = 25\text{ }^{\circ}C$.

Chapitre V. Etude de l'extraction liquide-liquide des cations La(III), Ce(III), Nd(III), Sm(III) et Eu(III) en milieu nitrate par l'acide aminooctyldiméthylène diphosphonique

En ce basant sur ces résultats représentés sur la figure V.21, nous pouvons établir un ordre d'extrahibilité des cations lanthanides(III) par 10^{-3} M de l'AAODMDP dans le chloroforme. L'extrahibilité du système augmente dans l'ordre suivant :



L'augmentation du rendement d'extraction du Lanthane à l'Europium ; est due en faite à une augmentation de l'acidité de ces éléments, qui est liée à une diminution systématique dans le rayon ionique des cations lanthanides(III), connu sous le phénomène de la contraction lanthanidique qui augmente avec l'augmentation du numéro atomique. Le tableau V.5 indique les rayons ioniques des cations lanthanides(III).

Tableau V.5. Valeurs des rayons atomiques et ioniques des cations Ln(III) étudiés [12].

Structure électronique			Rayon (pm)	
M	M	M ⁺³	M	M ⁺³
La	6s ² 5d ¹	6s ⁰ 5d ⁰	183	117
Ce	6s ² 5d ⁰ 4f ²	6s ⁰ 5d ⁰ 4f ¹	182	115
Nd	6s ² 5d ⁰ 4f ⁴	6s ⁰ 5d ⁰ 4f ³	181	112
Sm	6s ² 5d ⁰ 4f ⁶	6s ⁰ 5d ⁰ 4f ⁵	180	110
Eu	6s ² 5d ⁰ 4f ⁷	6s ⁰ 5d ⁰ 4f ⁶	208	109

Ce résultat est presque toujours rencontré lors de l'étude de l'effet de la taille du cation lanthanide(III) sur l'extrahibilité de l'extractant, or on est en bonne concordance avec les résultats des travaux déjà publiés dans la littérature. Le terme "la contraction lanthanidique" est utilisée pour dénoter la baisse considérable et graduelle dans la taille d'atomes et d'ions avec l'augmentation du nombre atomique dans la série des lanthanides et ce à partir du lanthane jusqu'au lutétium.

Donc, comme indiqué dans le Tableau V.6, le lanthane a le plus grand rayon et l'europium a le plus petit. La cause de cette contraction est à l'origine d'un effet écran imparfait d'un électron par un autre dans la même sous-couche. En allant du lanthane à l'europium, la charge nucléaire et le nombre d'électrons 4f augmentent pour chaque élément. Dépendant de la forme de l'orbitale, l'écrantage d'un électron 4f par un autre est très imparfait et déformé.

Le noyau atomique est pauvrement écranté par les électrons 4f très directionnels et, par conséquence, à chaque augmentation du nombre atomique, la charge nucléaire effective exercée augmente par l'élévation des électrons 4f, résultant en une réduction dans la taille ou une contraction entière de la sous-couche 4f.

En ce déplaçant le long de la série des lanthanides, de telles contractions s'accumulent donnant lieu à la fameuse « contraction lanthanidique ». Hsiang-Chien *et col.* [13] ont trouvé le même comportement dans leur étude effectuée, sur l'extraction des cations Lanthane(III) et

Chapitre V. Etude de l'extraction liquide-liquide des cations La(III), Ce(III), Nd(III), Sm(III) et Eu(III) en milieu nitrate par l'acide aminoctyldiméthylène diphosphonique

Néodyme(III). Dans une autre étude très récente, Y.A. El-Nadi, a rapporté que l'extraction des cations Nd(III) sera meilleure que l'extraction des cations La(III), en utilisant des extractants organophosphorés et Nos résultats sont en bonne concordance avec les résultats recensés dans la littérature [14-16].

V.10. Conclusion

En employant l'acide aminoctyldiméthylène diphosphonique, on a réussi à palier les inconvénients associés aux faibles rendements d'extraction obtenus avec l'AABDMDP et l'AADDMDP en ayant recours à un procédé simple et qui utilise une faible quantité en extractant, l'extraction est réalisée sans avoir recours à plusieurs cycles.

L'AAODMDP est un ligand donneur polydentate formera des complexes plus stables qu'un ligand donneurs monodentate, car l'effet chélate se manifeste par une diminution de l'entropie lors de la formation du complexe. Le premier atome donneur se lie au cation lanthanide(III), il causera une restriction de liberté de mouvement des autres atomes donneurs autour du cation ce qui se traduit par diminution de leur entropie comparé à un nombre équivalent de ligands monodentates. En plus le déplacement des molécules d'eau d'hydratation sera facile en employant un ligand polydentate, en fait, dans notre cas l'AAODMDP agit sous sa forme dimère lors de l'extraction, augmentant ainsi le nombre des sites donneurs durs ce qui assure une meilleure extraction des cations lanthanides étudiés.

De cette étude, on peut conclure que l'acide aminoctyldiméthylène diphosphonique est capable d'extraire quantitativement les cations La(III), Ce(III), Nd(III), Sm(III), Eu(III) en milieu nitrates sous des conditions opératoires bien définis, il pourrait être utilisé pour le traitement des effluent industriel aqueux et apporte une contribution à la protection de l'environnement.

Chapitre V. Etude de l'extraction liquide-liquide des cations La(III), Ce(III), Nd(III), Sm(III) et Eu(III) en milieu nitrate par l'acide aminoctyldiméthylène diphosphonique

Références bibliographiques du chapitre V

- [1] Emil N. RIZKALLA and Gregory R. CHOPPIN, Lanthanides and actinides hydration and hydrolysis, Chapter 127, In: K.A. Gschneidner, Jr., L. Eyrin, G.R. Choppin and G.H. Lander, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Vol. 18 - Lanthanides/Actinides: Chemistry, , 1994 Elsevier Science B.V.
- [2] Habenschuss, A., and EH. Spedding, 1979, *J.Chem. Phys.* 70, 2797.
- [3] Habenschuss, A., and EH. Spedding, 1979, *J.Chem. Phys.* 70, 3758.
- [4] Habenschuss, A., and EH. Spedding, 1980, *J.Chem. Phys.* 73, 442.
- [5] Yizhak Marcus; *Salting-In and Salting-Out in: G. Kreysa et al. (eds.), Encyclopedia of Applied Electrochemistry*, Springer Science+Business Media New York, 2014.
- [6] *Theory of salting out from aqueous solutions dependence of salting out on characteristics of ions of salting-out agent; O. Ya. Samoilov UDC541.130, N. S. Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Academy of Sciences of the USSR Translated from Zhurnal Strukturnoi Khimii, Vol. 11, No. 6, pp. 990-993, November-December, 1970. Original article submitted April 21, 1970.*
- [7] Kenneth L. NASH, *Separation chemistry for lanthanides and trivalent actinides*, Chapter 121, In : K.A. Gschneidner, Jr., L. Eyring, G.R. Choppin and G.H. Lander, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Vol. 18- Lanthanides/Actinides: Chemistry, 1994, Elsevier Science B.V.
- [8] Junmei Zhao, Shulan Meng & Deqian Li (2004): *Liquid-Liquid Extraction of Cerium(IV) from Nitric Acid Media by Di-(2-Ethylhexyl) 2-Ethylhexyl Phosphonate (DEHEHP)*, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 22:3, 429-447
- [9] S. Radhika, B. Nagaphani Kumar, M. Lakshmi Kantam, B. Ramachandra Reddy, *Liquid-liquid extraction and separation possibilities of heavy and light rare-earths from phosphoric acid solutions with acidic organophosphorus reagents*, *Separation and Purification Technology* 75 (2010) 295-302
- Fengyun Zhang, Wenyuan Wu , Xue Bian, Wensai Zeng, *Synergistic extraction and separation of lanthanum (III) and cerium (III) using a mixture of 2-ethylhexylphosphonic mono-2-ethylhexyl ester and di-2-ethylhexyl phosphoric acid in the presence of two complexing agents containing lactic acid and citric acid*, *Hydrometallurgy* 149 (2014) 238-243
- [10] Koen Binnemans, Peter Tom Jones , Bart Blanpain , Tom Van Gerven , Yongxiang Yang , Allan Walton , Matthias Buchert, *Review Recycling of rare earths: a critical review*, *Journal of Cleaner Production* 51 (2013) 1-22
- [11] Chunhui Huang, *Rare Earth Coordination Chemistry: Fundamentals and Applications*; 2010 John Wiley & Sons (Asia).
- Hsiang-Chien Kao, Pei-Shin Yen, Ruey-Shin Juang , *Solvent extraction of La(III) and Nd(III) from nitrate solutions with 2-ethylhexylphosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester*, *Chemical Engineering Journal* 119 (2006) 167-174
- [13] C.A. Morais, V.S.T. Ciminelli, *Process development for the recovery of high-grade lanthanum by solvent extraction* , *Hydrometallurgy* 73 (2004) 237-244

Chapitre V. Etude de l'extraction liquide-liquide des cations La(III), Ce(III), Nd(III), Sm(III) et Eu(III) en milieu nitrate par l'acide aminooctyldiméthylène diphosphonique

- [15] Y.A. El-Nadi, Lanthanum and neodymium from Egyptian monazite: Synergistic extractive separation using organophosphorus reagents, *Hydrometallurgy* 119–120 (2012) 23–29
- [16] D. Fontana, L. Pietrelli, Separation of middle rare earths by solvent extraction using 2-ethylhexylphosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester as an extractant, *J. Rare. Earth.*, 27, 830-833 (2009).

Chapitre **VI**

Extraction par point de trouble des cations : Gd(III), Tb(III) et Dy(III) par le Tx-100 et l'acide aminoocetyl diméthylène diphosphonique

VI. Extraction par point de trouble des cations : Gd(III), Tb(III) et Dy(III) par le Tx-100 et l'acide aminoctyldiméthylène diphosphonique

VI.1. Introduction

Afin de parfaire le procédé d'extraction liquide-liquide en employant l'acide aminoctyldiméthylène diphosphonique nous nous sommes intéressés à l'extraction dans un système micellaire aqueux biphasique. Le but du chapitre présent est de réaliser l'extraction des cations Ln(III) dans un système aqueux /aqueux en employant le triton x-100 et l'acide aminoctyldiméthylène diphosphonique. Le recours à l'extraction par point de trouble ou l'extraction micellaire permet ainsi de varier le système d'extraction et d'éviter l'utilisation de solvants organiques, souvent toxiques, inflammables et de coût élevé. Cette démarche est en bon accord avec les douze principes de la chimie verte, développés par Paul Anastas [1] qui recommandent notamment la réduction des volumes de solvants utilisés (principe n°5), l'utilisation de réactifs renouvelables (principe n°7) et le développement d'une chimie plus sûre et benigne (principe n°12).

Ce domaine de recherche, en pleine expansion, a prouvé son efficacité en pratique mais la compréhension des phénomènes mis en jeu reste un vaste domaine à explorer.

Ce dernier volet de nos travaux de thèse sur l'extraction des cations lanthanides trivalents par point de trouble, s'articulent autour de deux axes :

1. L'étude de la faisabilité de l'extraction micellaire des cations Ln(III) dans des micelles mixtes constituées de : Tx-100 et l'acide aminoctyldiméthylène diphosphonique.
2. L'étude de la complexation des cations Gd(III), Tb(III) et Dy(III) en milieu micellaire lors de la variation de paramètres tels que la concentration en surfactant, la concentration en agent chélatant et la modification de la force ionique et du pH du milieu qui influent fortement les systèmes d'extraction micellaire.

VI.2. L'emploi de l'acide aminoctyldiméthylène diphosphonique dans l'extraction micellaire

Dans le chapitre précédant nous avons trouvé que l'acide aminoctyldiméthylène diphosphonique extrait les cations lanthanides trivalents par un mécanisme de chélation, cette propriété de chélation est attribuée à la présence de deux moitiés d'acide phosphonique et à la fonction amine. Généralement ces groupements augmentent le caractère hydrophobe des chélates formés, ce qui rend l'emploi de l'acide aminoctyldiméthylène diphosphonique utile et intéressant dans l'extraction par point de trouble dans des micelles mixtes.

VI.3. Le choix du surfactant

Lors de l'optimisation d'un procédé d'extraction micellaire, il est indispensable de choisir un surfactant efficace et de bonnes performances pour un tel procédé, ce choix est primordial et souvent délicat. Bien évidemment, ils doivent assurer également un compromis entre les caractéristiques physico-chimiques, les aspects technico-économiques et les aspects environnementaux.

Il est important de mentionner que, entre les surfactants non ioniques, on peut déjà éliminer l'emploi d'autres surfactants [2,3] en raison d'un point de trouble très élevé, ce qui pour la mise en oeuvre d'un procédé industriel est souvent défavorable du point de vue opérationnel. Dans notre étude, le choix de Triton x-100 était dû à sa disponibilité, son point de trouble relativement bas (67 °C), haute densité de la phase surfactant-riche et car il est non toxique [4].

Le triton x-100, est une molécule appartenant à la famille des surfactants non-ioniques [5], dont la formule est représentée comme suit :

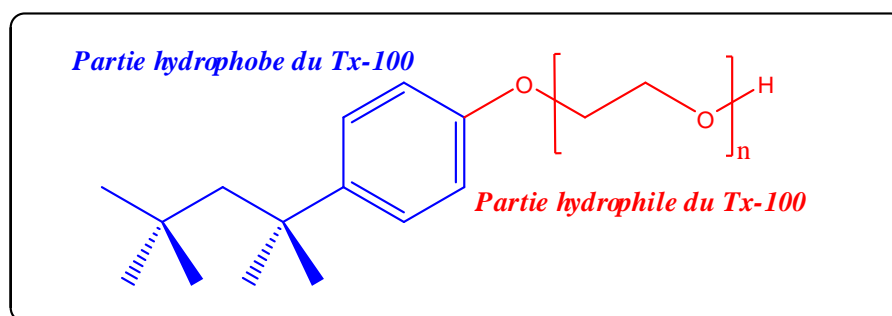


Figure VI.1. Présentation du Triton x-100

Ou $n=9.6$ pour le triton X-100, fut nommé Selon les règles de nomenclature de l'IUPAC, mais le triton x-100 est le nom le plus courant et le plus rencontré dans la littérature. Les séries du Triton-X constitue une classe de surfactants versatiles très reconnu, ces surfactants amphiphiles nonionique sont très utilisés dans les détergents industriels résistants et sont de bons émulsifiants. Le Tx100 a un point de trouble $t=67^{\circ}\text{C}$, et une concentration micellaire critique $\text{CMC}=0,27 \text{ mM}$ avec un nombre d'agrégats égal à 139 dans l'eau, à température ambiante [6, 7].

VI.4. Propriétés physicochimiques du Triton x-100

D'après une recherche bibliographique, nous avons rassemblé les propriétés du Triton-x100, qui sont illustrées dans le tableau VI.1.

Il est compatible avec tous les autres types de surfactants. Généralement disponible comme matière active 100% libre d'électrolyte. Ils peuvent être résistant à l'eau dure, les cations métalliques polyvalents, et les électrolytes à haute concentration, soluble à l'eau et les solvants organiques y compris les hydrocarbures. Les surfactants non ioniques POE sont d'excellents agents dispersants.

Chapitre VI. Extraction par point de trouble des cations Gd(III), Tb(III) et Dy(III) par le Tx-100 et l'AAODMDP

Cependant, ces surfactants sont des liquides ou des pâtes, très visqueux rarement solides. Les dérivés du polyoxyde d'éthylène montrent l'effet inverse de la température avec la solubilité dans l'eau, ils peuvent devenir insolubles dans l'eau en chauffant.

Tableau VI-1. Propriétés physico-chimiques typiques du Tx-100[8]

Etat physique	Liquide transparent	
Odeur	Inodore	
Masse molaire $g.mol^{-1}$	625.1	
Rapport molaire	9.5	
Point de trouble ($^{\circ}C$)	67	
CMC	0.22 à 0.24 mM*	
HLB	13.5*	
Pression de vapeur h Pa	< 0,01	
Densité $g.cm^{-3}$	1,07	
Viscosité	25 $^{\circ}C$	240
	60 $^{\circ}C$	43
	100 $^{\circ}C$	13
Solubilité	Très soluble	
Point d'ébullition ($^{\circ}C$)	270	
Pour Point ($^{\circ}C$)	7	
Point de flammabilité($^{\circ}C$)	288	
Specific gravity (25/25$^{\circ}C$)	1.065	

* : Sigma Aldrich data.

Selon le solvant dans lequel le surfactant est solubilisé, les agrégats micellaires du Tx-100, sont divisés en deux catégories : des micelles dites « directes » ou des micelles dites « inverses ».

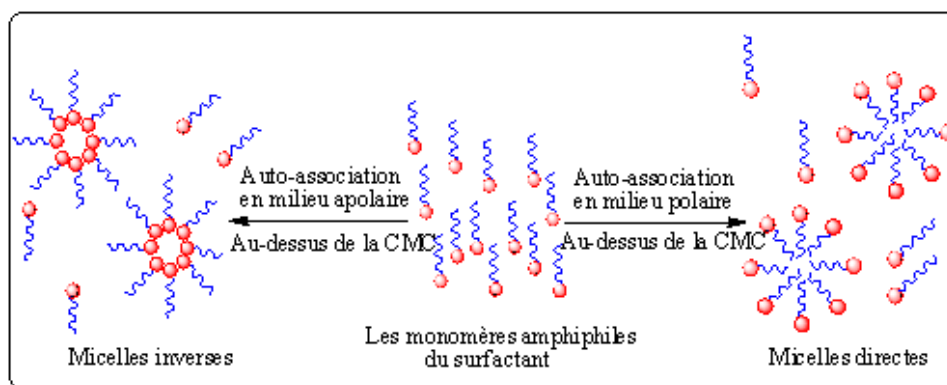


Figure VI.2. Micelles d'un surfactant non ionique formées en milieu polaire et apolaire

Dans un solvant polaire tel que l'eau, les micelles sont dites « directes » et correspondent à un système micellaire possédant un cœur hydrophobe et une couronne hydrophile. A l'opposé, les micelles dites « inverses » sont formées dans des solvants non polaires. La localisation des groupements est ainsi inversée, le groupement hydrophobe constitue la couronne et le groupement hydrophile forme le cœur micellaire (figure VI.2).

VI.5. Procédure d'extraction par point de trouble

Les solutions aqueuses, contenant le Gadolinium (III), le Terbium(III) et le Dysprosium(III) avec une concentration égale à 10^{-4} M, TX-100 à différentes concentrations volumiques en présence d'un agent chélatant l'acide aminooctyldiméthylène diphosphonique à de concentration 10^{-3} M), ont été préparées à partir de solutions mères.

La solution a été chauffée pendant 10 min à une température pour laquelle il aura formation des agrégats micellaires, le système est maintenu à cette température pendant 10 minutes, les deux phases se séparent. La séparation est rendu facile grâce à la centrifugation à 3500 rpm pendant 5 min, après avoir refroidi l'échantillon à 18°C.

La phase aqueuse supérieure a été enlevée alors, et la concentration des cations Gd(III), Tb(III) et Dy(III) dans cette phase a été déterminée spectrophotométriquement. Toutes les valeurs rapportées sont les moyennes de trois essais.

La réalisation de l'extraction par coacervat (figure. VI.3.), passe par les principales étapes suivantes :

- (i) Ajout du surfactant à la solution aqueuse renfermant le métal à extraire
- (ii) Chauffage de la solution et séparation des deux phases : la phase riche en surfactant et la phase aqueuse appauvris en métal.

La figure VI.3 représente la procédure expérimentale de l'extraction par point de trouble. (a) la solution aqueuse initiale contient les polluants à extraire, (b) l'addition du surfactant à solution aqueuse et formation de la solution micellaire, (c) formation de chélates insoluble dans l'eau et (d) séparation des deux phases après chauffage. La procédure générale de l'extraction par point de trouble est souvent schématisée comme suit :

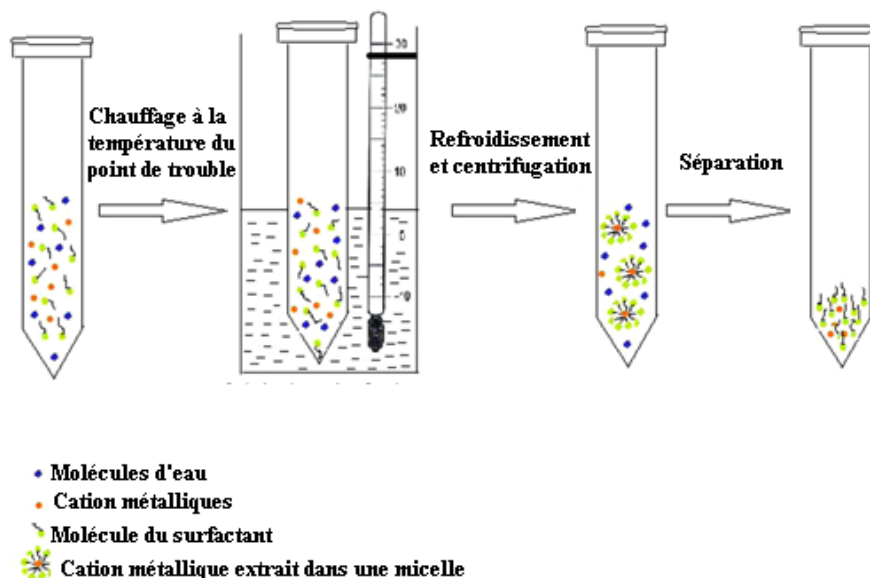


Figure VI.3. Illustration de la technique d'extraction par point de trouble.

VI.6. Détermination des Températures du point de trouble

La température du point de trouble des solutions micellaires étudiées dans cette partie, a été mesurée pour chaque échantillon pour tous les paramètres investigués. Le point de trouble est déterminé visuellement par chauffage des solutions micellaires des échantillons dans des tubes à essais immergés dans un bain thermostaté.

La température augmente graduellement jusqu'au début de trouble cette température était notée. Pour un surfactant non ionique telque le Tx-100, la température pour laquelle le trouble disparaît a été prise comme étant la température du point de trouble du système.

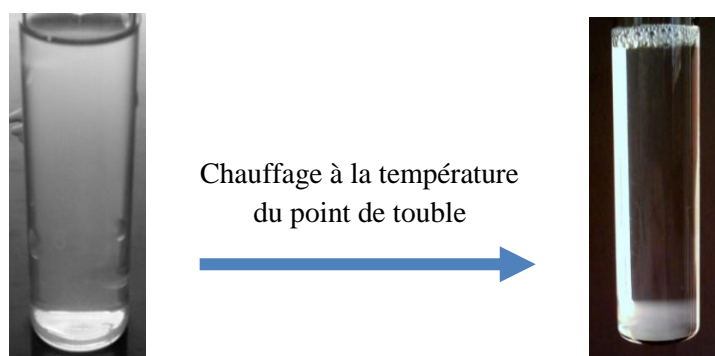


Figure VI.4. Repérage de la température du point de trouble

VI.7. Droites d'étalonnage des cations Gd(III), Tb(III) et Dy(III)

Les droites d'étalonnage des trois cations investigués dans cette dernière partie, sont présentées ci-dessous.

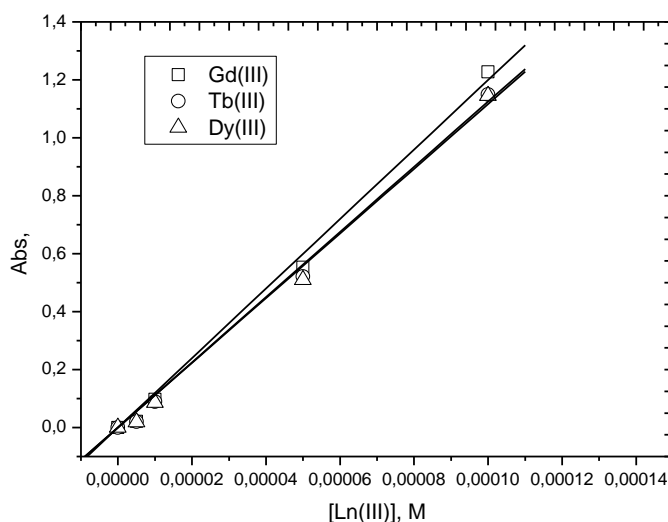


Figure VI.5. Droites d'étalonnage du Gadolinium(III), Terbium(III) et le Dysprosium(III)

VI.8. Effet de concentration en Triton X-100 sur l'extraction par point de trouble du Gd(III), Tb(III) et Dy(III)

Afin d'optimiser l'extraction par coacervat, nous avons fait une étude sur l'effet de la concentration initiale en surfactant sur le pouvoir d'extraction du système micellaire aqueux constitué du Tx-100 et l'acide aminooctyldiméthylène diphosphonique. Nous avons réalisé la variation de la concentration en Tx-100 en termes de concentration volumique [9-11].

Ce paramètre peut aussi jouer un rôle décisif lors de la mise en œuvre du procédé. La plage de concentration en surfactant va de 0.1 à 2.75 % (v/v) tandis que la concentration en l'AAODMDP et des cations terres rares sont prises fixes et égales à $10^{-3}M$ et $10^{-4}M$ respectivement.

La figure VI.6 nous présente l'évolution du rendement d'extraction par point de trouble en fonction de la concentration en Tx-100 pour les cations : Gd(III), Tb(III) et Dy(III).

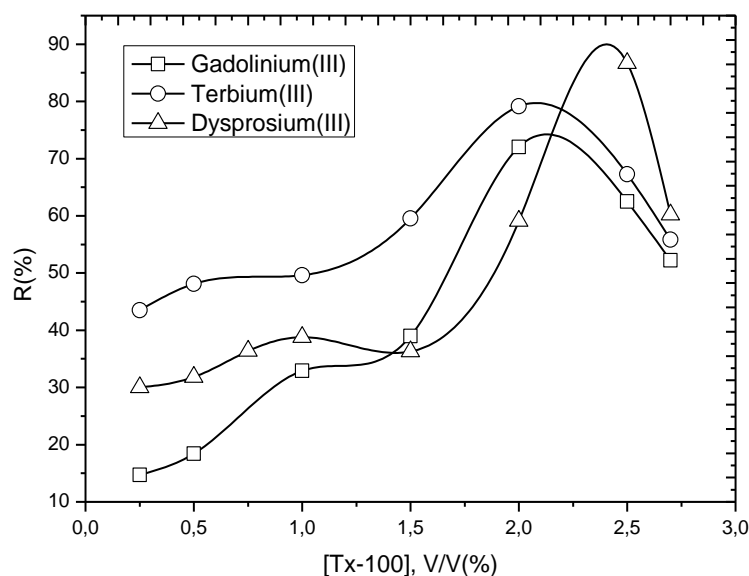


Figure VI.6. Effet de la concentration en Tx-100 sur l'extraction par point de trouble des trois cations lanthanides, $[Gd(III)] = Tb(III) = Dy(III) = 10^{-4}M$, $[AAODMDP] = 10^{-3}M$

Une analyse de la figure VI.6 nous conduit à quelques commentaires. Tout d'abord, on observe que, dans les conditions opératoires utilisées, l'extrahibilité du système augmente rapidement avec l'augmentation de la concentration en Tx-100 (% , v/v).

Le meilleur rendement est de 72% pour le Gd(III) et de 79 % pour le Tb(III) à une concentration en Tx-100 égale à 2% (v/v), au delà de cette concentration le rendement d'extraction diminue pour ces deux cations, par conséquent une concentration en Tx-100 de 2%(v/v) a été fixée pour les cations Gd(III) et Tb(III).

Chapitre VI. Extraction par point de trouble des cations Gd(III), Tb(III) et Dy(III) par le Tx-100 et l'AAODMDP

Dans le cas du cation Dy(III), nous remarquons que le meilleur rendement d'extraction est de 86% à une concentration en surfactant égale à 2.5 % (v/v).

À des concentrations basses en Tx-100, l'efficacité d'extraction a été très basse, ce qui est due probablement à la présence des structures micellaires inadéquates incapables de piéger et extraire les chélates hydrophobes formés [12,13].

De plus à des concentrations élevées en Tx-100 la phase riche en surfactant devient plus visqueuse et moins sensible d'où une faible affinité pour les chélates à extraire [14,15, 16].

Cependant, à ce stade de l'étude, il est encore trop tôt pour tirer de conclusions plus précises sur la performance du procédé en fonction de la quantité initiale en surfactant; il est ainsi préférable d'attendre l'analyse des autres paramètres. Il est à mentionné que le choix de la concentration optimale en Tx-100 joue aussi un rôle important non seulement en terme d'efficacité d'extraction, mais aussi en terme du volume de la phase riche en surfactant.

VI.8.1. Courbes de température de point de trouble fonction de la concentration en Tx-100

Les températures du point de trouble déterminés pour les cations Gd(III), Tb(III) et Dy(III) ont été mesurées après un chauffage suffisant, dès qu'il y ait séparation de phase de la solution micellaire initiale en deux phases non miscible, cette température a été notée comme température de point de trouble. La figure VI.7 représente l'effet qu'aura la concentration en Tx-100 sur la température du point de trouble.

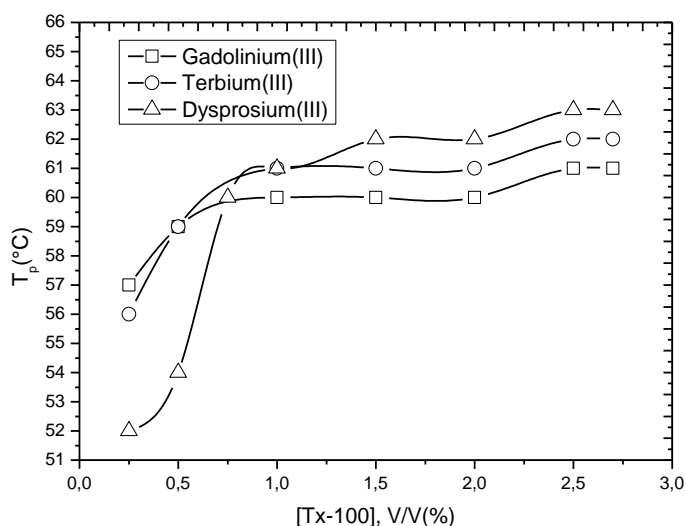


Figure VI.7. Effet de la concentration en Tx-100 sur la température du point de trouble des trois cations lanthanides, $[Gd(III)] = Tb(III) = Dy(III) = 10^{-4}M$, $[AAODMDP] = 10^{-3}M$

D'après les courbes de point de trouble correspondant à l'effet de la concentration en Tx-100, dans le cas du gadolinium et du terbium le point de trouble du maximum d'extraction à $[Tx-100]=2\%$ (v/v) est de 61, 62 °C respectivement. Pour le cation Dy(III) le meilleur

Chapitre VI. Extraction par point de trouble des cations Gd(III), Tb(III) et Dy(III) par le Tx-100 et l'AAODMDP

rendement d'extraction obtenu, est atteint à une concentration en Tx-100 de 2.5% (v/v), avec un point de trouble égale à 63°C.

D'après la courbe du point de trouble, on en conclut qu'à des concentrations élevées la micellisation et la séparation de phases nécessitera un apport d'énergie important, car ce dernier va intervenir dans la déshydratation des liaisons micelle-eau, de ce fait plus la concentration en surfactant augmente plus les interactions micelle-eau seront importantes plus l'apport d'énergie pour minimiser ses interactions sera grand.

VI.9. Effet de la concentration de l'agent chélatant l'AAODMDP sur l'extraction par point de trouble du Gd(III), Tb(III) et Dy(III)

Dans cette partie, l'AAODMDP a été utilisé comme agent chélatant dû à la nature hydrophobe de ses complexes avec les cations Lanthanides(III). L'efficacité d'extraction fonction de la concentration en l'AAODMDP est illustrée sur la figure VI.8.

Les concentrations en extractant sont variées de 5×10^{-7} M jusqu'à 10^{-3} M, $[Gd(III)] = [Tb(III)] = [Dy(III)] = 10^{-4}$ M.

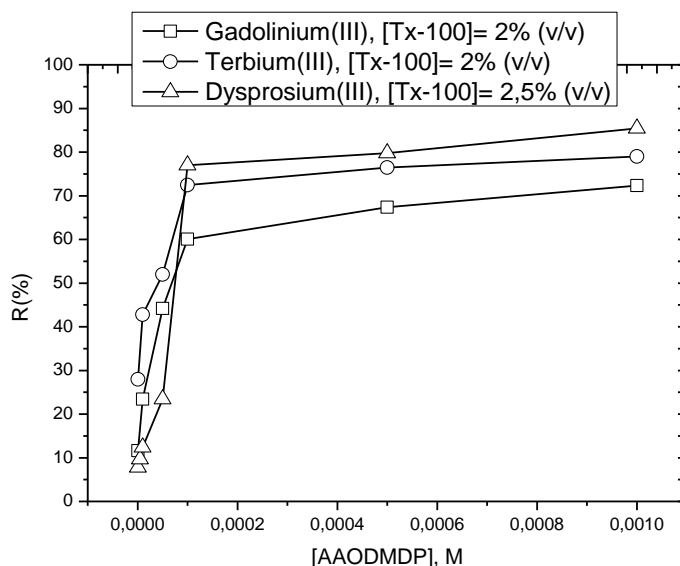


Figure VI.8. Effet de la concentration en l'AAODMDP sur le rendement d'extraction des trois cations lanthanides, $[Gd(III)] = [Tb(III)] = [Dy(III)] = 10^{-4}M$, $[AAODMDP] = 10^{-3}M$

Tout d'abord, nous pouvons constater d'après la figure VI.8 que le rendement d'extraction augmente considérablement lorsque la concentration en l'AAODMDP s'élève. Au vu de nos résultats, les rendements maximum sont atteints pour une concentration en l'AAODMDP égale à $10^{-3}M$.

A cet optimum, la concentration en cations Gd(III), Tb(III) et Dy(III) dans la phase aqueuse après extraction est minimale, avec des rendements d'extraction de 72%, 79% et 86% respectivement.

Chapitre VI. Extraction par point de trouble des cations Gd(III), Tb(III) et Dy(III) par le Tx-100 et l'AAODMDP

Cette constatation nous conduit à conclure que l'agent chélatant fonctionne comme cosurfactant. Autrement dit les cations Gd(III), Tb(III) et Dy(III) sont extraits dans des micelles mixtes et qu'on assiste à un phénomène de synergisme entre le Tx-100 et l'AAODMDP.

Cette interprétation semble être valide puisque on observe des rendements d'extraction très bas pour les cations métalliques lorsqu'on utilise l'AAODMDP à une concentration de 10^{-6} M. La région d'extraction la plus favorable est donc la région de plus grande concentration en l'AAODMDP. Par conséquent, une concentration en l'AAODMDP de 10^{-3} M a été fixée pour les autres expérimentations.

VI.9.1. Courbes de température de point de trouble fonction de la concentration en l'AAODMDP

La concentration en l'AAODMDP influe fortement la température du point de trouble, pour présenter cet effet on porte T_p en fonction de la concentration en l'AAODMDP, les résultats sont illustrés sur la figure VI.9.

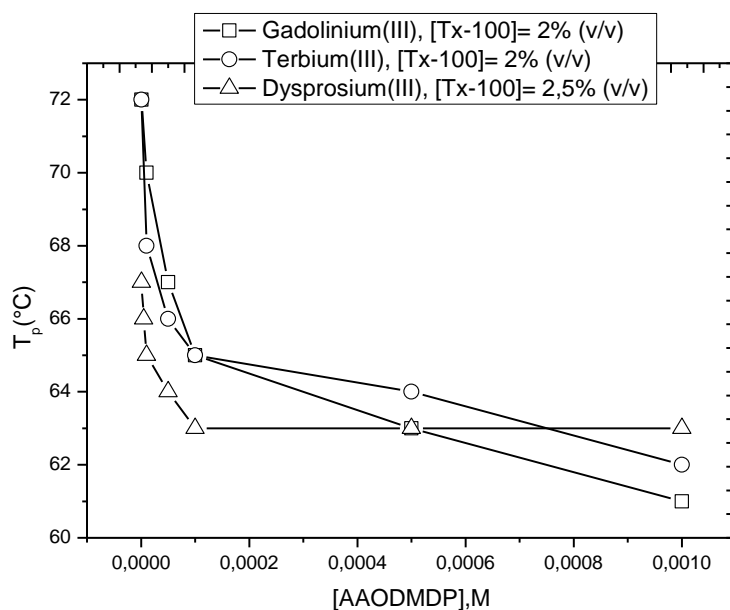


Figure VI.9. Effet de la concentration en l'AAODMDP sur la température du point de trouble des trois cations lanthanides, $[Gd(III)] = Tb(III) = Dy(III) = 10^{-4}$ M, $[AAODMDP] = 10^{-3}$ M

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

VI.10. Effet d'additifs sur le point de trouble du système micellaire aqueux/aqueux

D'après les travaux antérieurs déjà réalisés ; lors de l'extraction par point de trouble dans un système aqueux biphasique, il est possible de modifier la température du point de trouble des surfactants non ioniques dans le sens d'une élévation ou d'une diminution. Cette modification pourra être possible en ajoutant au système un électrolyte, un additif organique comme les alcools ou bien un autre surfactant. Selon le cas, l'additif va principalement modifier la structure de l'eau et/ou interagir avec les agrégats micellaires. C'est pourquoi l'étude sur le point de trouble du Tx-100 en présence des additifs est une pratique courante avant leur application dans divers procédés industriels. Nous donnons dans ce qui suit une étude sur le comportement de système d'extraction micellaire, la variation de la température du point de trouble ainsi que le rendement d'extraction pour chaque cation lors de l'ajout des électrolytes.

VI.10.1. Effet de l'ajout de chlorure de potassium sur l'extraction par point de trouble du Gd(III), Tb(III) et Dy(III)

Dans les méthodes d'extraction, la solubilité des analytes diminue en augmentant force ionique [17- 20]. La force ionique change la température de trouble, et facilite la séparation des deux phases car elle provoque le changement dans la densité. Pour étudier l'effet de l'addition d'un électrolyte sur le rendement d'extraction par point de trouble des cations Gd(III), Tb(III) et Dy(III), l'ajout de KCl a été étudié dans la gamme des concentrations de 0.01 à 1M. Les conditions opératoires sont fixées comme précédemment. Les résultats obtenus sont rassemblés dans la figure VI.10.

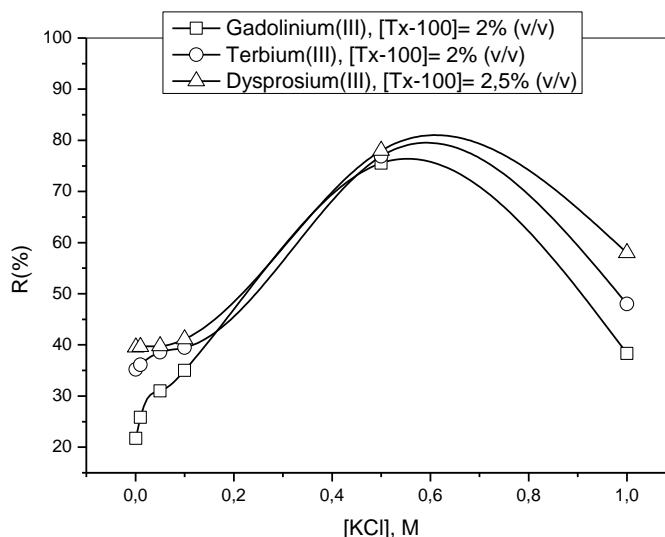


Figure VI.10. Effet de l'ajout de KCl sur l'extraction par point de trouble des trois cations lanthanides, $[Gd(III)] = Tb(III) = Dy(III) = 10^{-4} M$, $[AAODMDP] = 10^{-3} M$

A des concentrations de 10^{-5} à $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, le rendement augmente graduellement. Le meilleur rendement des cations Gd(III), Tb(III) et Dy(III) 71,2%, 76,9% et 78 % pour une

Chapitre VI. Extraction par point de trouble des cations Gd(III), Tb(III) et Dy(III) par le Tx-100 et l'AAODMDP

concentration en KCl ajoutée égale à 0.5M. La légère diminution du rendement d'extraction peut être attribuée aux effets des cations potassium(I) qui peuvent être soit extraits par les agrégats micellaires en concurrence avec l'extraction des cations Gd(III), Tb(III) et Dy(III), soit complexés par les atomes d'oxygène des unités oxyde d'éthylène du Tx-100.

VI.10.1.1. Courbes de température de point de trouble

Les courbes de la température du point de trouble des cations Gd(III), Tb(III) et Dy(III), correspondant à la variation de la force ionique par ajout de KCl sont représentées sur la figure VI.11.

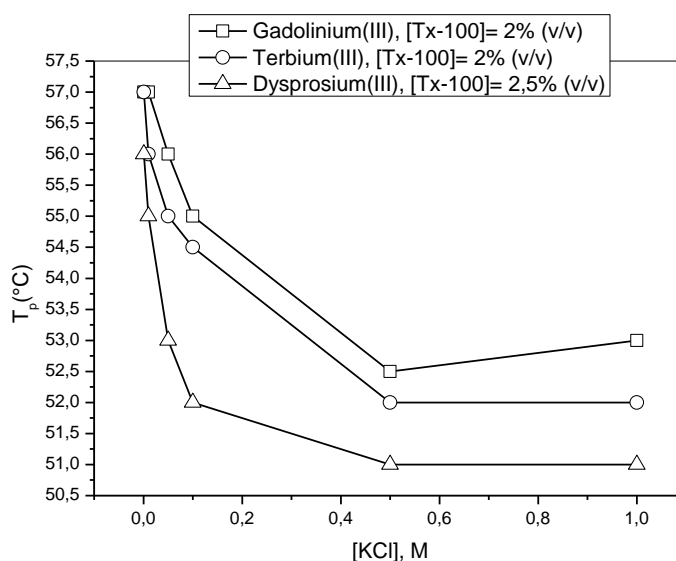


Figure VI.11. Effet de l'ajout de KCl sur la température du point de trouble des trois cations lanthanides, $[Gd(III)] = Tb(III) = Dy(III) = 10^{-4}M$, $[AAODMDP] = 10^{-3}M$

La courbe du point de trouble présentée par la figure VI.11, indique que l'élévation de la concentration en KCl ajoutée, aura pour effet d'abaisser la température du point de trouble. Cette diminution est étroitement liée à la diminution d'interaction surfactant-eau et augmentation des interactions surfactant-électrolyte.

De cette analyse, il découle que les anions structurants ont tendance à déshydrater les unités oxyde d'éthylène et à relarguer le surfactant, en abaissant ainsi son point de trouble. En résumé, lorsqu'on travaille dans une solution aqueuse, l'augmentation de la salinité diminue l'activité de l'eau et, par conséquent, l'affinité des tensioactifs pour la phase aqueuse.

Les figures VI.10 et VI.11 nous révèlent que malgré l'abaissement de la température provoqué par l'ajout du chlorure de potassium, il n'y a pas d'amélioration du rendement d'extraction. Cette remarque est le reflet des effets simultanés provoqués par l'anion et le cation.

Sur la figure VI.11 nous pouvons constater nettement que les électrolytes lyotropes (ex. NaCl et KCl) abaissent la température de trouble du système d'extraction micellaire en raison

Chapitre VI. Extraction par point de trouble des cations Gd(III), Tb(III) et Dy(III) par le Tx-100 et l'AAODMDP

de la déshydratation des chaînons oxyde d'éthylène. Ces électrolytes ont des propriétés structurantes de l'eau, la rendant ainsi moins disponible pour hydrater les agrégats micellaires [21].

Ce phénomène connu sous le nom d'effet de relargage (salting-out) impose donc un affaiblissement des liaisons hydrogène entre les unités oxyde d'éthylène du Tx-100 et l'eau d'hydratation. A la lumière des valeurs des rendements d'extraction et des courbes du point de trouble représentés sur les figures VI.10 et VI.11, nous pouvons conclure que la température du point de trouble au point de trouble des trois cations lanthanides étudiés sera améliorée par addition d'électrolytes.

VI.10.2. Effet de l'ajout de KSCN sur l'extraction par point de trouble du Gd(III), Tb(III) et Dy(III)

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

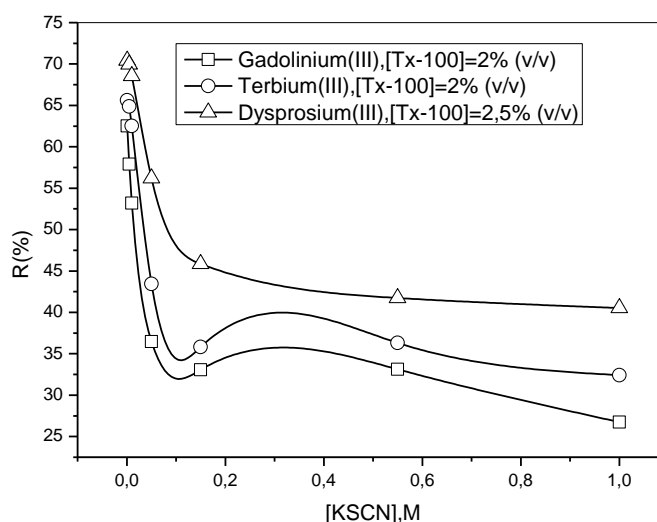


Figure VI.12. Effet de l'ajout de KSCN sur l'extraction point de trouble des trois cations lanthanides, $[Gd(III)] = Tb(III) = Dy(III) = 10^{-4}M$, $[AAODMDP] = 10^{-3}M$

D'après la figure VI.12, pour une concentration croissante en KSCN, le rendement d'extraction diminue graduellement. Ceci pourrait être expliqué par les propriétés destructurantes de l'eau qu'aura le système par la présence des K^+ et SCN^- rendant les molécules d'eau plus disponible pour hydrater les agrégats micellaires.

Ce qui défavorise les l'extraction des cations lanthanides, en plus il est probable que le cation potassium en concurrence avec les cations étudiés diminue l'affinité des agrégats micellaires pour les cations lanthanides trivalents.

VI.10.2.1. Courbes de température de point de trouble

Les courbes de températures de point de trouble correspondantes aux variations de la force ionique par ajout de KSCN pour différentes concentrations sont illustrées par la figure *figure VI.13*. En ajoutant KSCN à différentes concentrations, la température du point de trouble diminue progressivement avec l'augmentation de la concentration en KSCN.

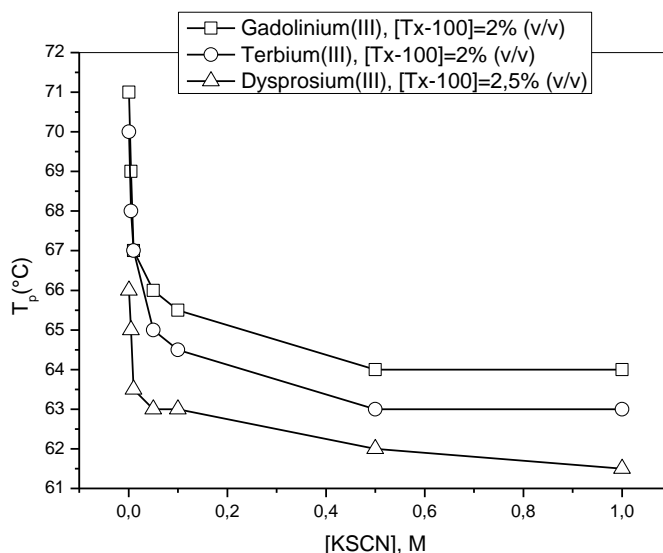


Figure VI.13. Effet de l'ajout de KSCN sur la température du point de trouble des trois cations lanthanides, [Gd(III)] = Tb(III) = Dy(III) = 10⁻⁴M, [AAODMDP] = 10⁻³M

L'ajout d'un électrolyte à une solution d'un surfactant non ionique, généralement altère la température du point de trouble à cause de l'effet de relargage (Salting out effect). Cependant ce n'est pas le cas toujours pour certains électrolytes qui présentent l'effet contraire [22].

Par ailleurs, nous pouvons voir également que les électrolytes hydrotropes (ex.NaSCN et KSCN) élèvent la température de trouble du système micellaire en raison de leurs propriétés destructurantes de l'eau, la rendant ainsi plus disponible pour hydrater les micelles [21].

Autrement dit, l'augmentation de la solubilité des micelles dans l'eau est attribuée à la formation de liaisons hydrogène entre sa partie polaire (oxydes d'éthylène) et les molécules d'eau d'hydratation. Ce phénomène est couramment appelé "salting-in".

Enfin, Nous pouvons donc conclure que les électrolytes lyotropes et hydrotropes modifient le point de trouble d'une solution aqueuse du Tx-100 lorsqu'ils favorisent ou perturbent la structuration des molécules d'eau [23, 24].

VI.11. Effet du pH du milieu

Puisque le pH est l'un des facteurs critiques qui affect directement la complexation des cations métalliques et leur extraction, ainsi que la formations des chélates hydrophobes extractibles par les agrégats micellaires ; il à été indispensable de déterminer la dépendance du système d'extraction micellaire au pH du milieu.

Dans cette perspective nous avons étudié l'effet de la variation du pH qui a été étudiée dans le domaine de 1 à 10.

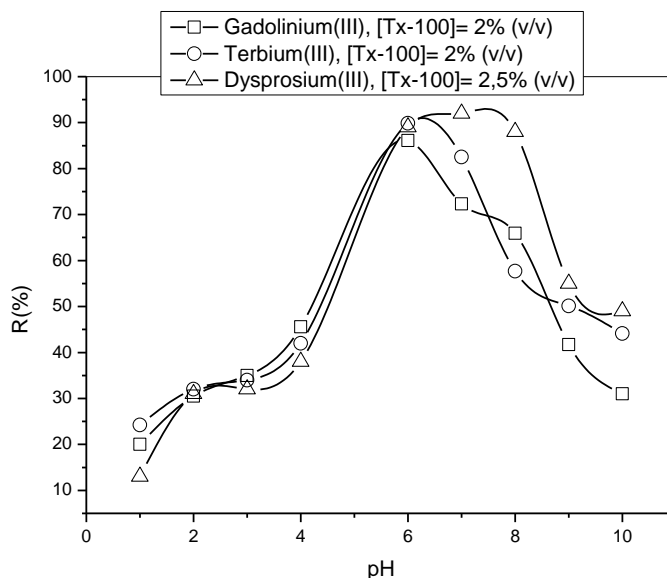


Figure VI.14. Effet du pH du milieu sur l'extraction au point de trouble des trois cations lanthanides, $[Gd(III)] = Tb(III) = Dy(III) = 10^{-4}M$, $[AAODMDP] = 10^{-3}M$

Le rendement maximal est atteint à un pH=7, R=92%, pour le cation Dy(III), tandis que les rendements d'extraction sont de 86 et 90% pour le Gd(III) et le Tb(III) respectivement à un pH=6. Dans la gamme des pH de 6 à 7 le ligand sera déprotoné, et de ce fait il se comporte comme une molécule hydrophile.

Ce comportement facilite sa solubilisation dans les agrégats micellaires, améliorant ainsi le rendement d'extraction des trois cations Gd(III), Tb(III) et Dy(III). À des valeurs de pH basses, le ligand est protoné entraînant une augmentation de son caractère ionique se qui diminue sa solubilisation dans les micelles hydrophobes [25-29].

Pour les trois cations lanthanides le rendement est amélioré, accède 85-95% lorsque $6 \leq pH \leq 7$. Nous devons aussi prendre en considération que l'augmentation de pH peut résulter en l'hydrolyse des cations lanthanides avec leur complexation.

L'augmentation brusque de l'efficacité d'extraction des cations étudiés pour un pH entre 6 et 7, indique que l'extraction par point de trouble des hydroxydes des trois cations $(Ln(H_2O)_n(OH)_m^{3-m})$ sera plus efficace que l'extraction des paires ioniques $Ln^{3+}(NO_3^-)_3$.

Chapitre VI. Extraction par point de trouble des cations Gd(III), Tb(III) et Dy(III) par le Tx-100 et l'AAODMDP

La baisse du rendement d'extraction avec l'augmentation du pH au-delà de 7 pour les trois lanthanides étudiés, indique que la déprotonation supplémentaire des complexes correspondants diminue leur affinité à la phase pseudo-micellaire dû à leur hydrophobicité diminuée [30, 31, 6].

Donc, l'efficacité d'extraction des solutions micellaires du Tx-100 et l'AAODMDP présentent une certaine dépendance au pH lors de l'extraction des cations Gd(III), Tb(III) et Dy(III), qui est moyenne en milieu peu acide, élevée en milieu neutre et négligeable en milieu alcalin.

VI.11.1. Courbe de température de point de trouble

L'évolution des températures de point de trouble pour les trois cations lanthanides étudiés, est illustrée par la figure VI.15.

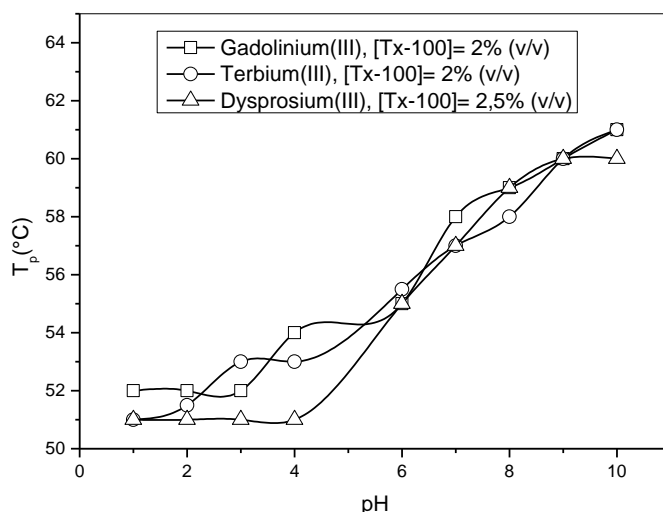


Figure VI.15. Effet du pH du milieu sur la température du point de trouble des trois cations lanthanides, $[Gd(III)] = Tb(III) = Dy(III) = 10^{-4} M$, $[AAODMDP] = 10^{-3} M$

L'analyse des courbes de température du point de trouble montre que les meilleurs rendements d'extraction du Gadolinium(III) et du Terbium(III) sont obtenus à des températures de point de troubles égales à 55 et 55.5 °C respectivement pour un pH=6 et de 55°C pour le Dysprosium (III) à un pH = 7. Cette baisse de la température du point de trouble pour chaque cation est associée à la formation des espèces facilement extraites dans la phase pseudo-micellaire.

VI.12. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié le comportement d'un système micellaire constitué d'un surfactant non ionique et un agent chélatant l'acide aminoctyldiméthylène diphosphonique en vue de l'extraction par point de trouble des cations Gadolinium(III), Terbium(III) et Dysprosium(III).

Chapitre VI. Extraction par point de trouble des cations Gd(III), Tb(III) et Dy(III) par le Tx-100 et l'AAODMDP

L'efficacité d'extraction par point de trouble augmente dans l'ordre suivant : Gd(III) < Tb(III) < Dy(III), ce comportement est en concordance avec celui rencontré avec l'extraction liquide-liquide des cations lanthanides(III) par des agents chélatants comme les béta dicétones [32], 8-quinolines [33], et les extractants organophosphorés [34,35] sans emploi de surfactant.

Puisque la température du point de trouble du Triton X-100 est de 67°C, il était indispensable, au départ de chauffer la solution micellaire à une température au-dessus de 67°C, généralement à t=85°C. Dans notre cas, on a obtenu un résultat très prometteux, nous avons pu altérer la température du point de trouble par ajout de KCl à des températures égales à 52,5, 52 et 51°C pour le Gd(III) Tb(III) et Dy(III) respectivement.

Une meilleure amélioration du procédé d'extraction par point de trouble des cations lanthanides en question, a été assurée lorsque $6 \leq \text{pH} \leq 7$, avec des rendements quantitatifs de 85-95% à une température du point de trouble égale à 55°C d'où la réduction en consommation de l'énergie. Les cations Gd(III) Tb(III) et Dy(III) peuvent être extraits à partir des effluents industriels aqueux sans avoir recours à l'utilisation des solvants organiques.

Chapitre VI. Extraction par point de trouble des cations Gd(III), Tb(III) et Dy(III) par le Tx-100 et l'AAODMDP

Références bibliographiques du chapitre VI

- [1] P. T. Anastas and J. C. Warner, *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press, Oxford, 1998.
- [2] K.S. Birdi, *Handbook of surface and colloid chemistry*, 2nd Ed, 2003, CRC Press LLC.
- [3] Goodwin, James W., *Colloids and interfaces with surfactants and polymers.*, 2nd ed., 2009 John Wiley & Sons Ltd.
- [4] A. Safavi, H. Abdollahi, M.R.H. Nezhad, R. Kamali, *Cloud point extraction, preconcentration and simultaneous spectrophotometric determination of nickel and cobalt in water samples*, *Spectrochim Acta, Part A* 60 (2004) 2897–2901.
- [5] N. Dharaiya, P. Bahadur, *Phenol induced growth in Triton X-100 micelles: Effect of pH and phenols' hydrophobicity* *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 410 (2012) 81–90.
- [6] A. Mustafina et al. ,*Cloud point extraction of lanthanide(III) ions via use of Triton X-100 without and with water-soluble calixarenes as added chelating agents**Talanta* 68 (2006) 863–868.
- [7] Xiaoying Feng, Jianling Zhang, Siqing Cheng, Chaoxing Zhang, Wei Li and Buxing Han; *a new separation method: combination of CO₂ and surfactant aqueous Solutions*, *the Royal Society of Chemistry, Green Chemistry*, 2008, 10, 578–583.
- [8] Vaughn M. Nace, *Nonionic Surfactants Polyoxyalkylene Block Copolymers*, 1996, Marcel Dekker.
- [9] Akira Ohashi , Takuma Hashimoto, Hisanori Imura, Kousaburo Ohashi, *Cloud point extraction equilibrium of lanthanum(III), europium(III) and lutetium(III) using di(2-ethylhexyl)phosphoric acid and Triton X-100*, *Talanta* 73 (2007) 893–898.
- [10] Xiaodong Wen, Liqing Ye, Qingwen Deng, Li Peng, *Investigation of analytical performance for rapidly synergistic cloud point extraction of trace amounts of copper combined with spectrophotometric determination*, *Spectrochimica Acta Part A* 83 (2011) 259–264.
- [11] Mei Sun, Qianghua Wu, *Determination of trace bismuth in human serum by cloud point extraction coupled flow injection inductively coupled plasma optical emission spectrometry*, *Journal of Hazardous Materials* 192 (2011) 935–939.
- [12] Ghaedi, M.; Shokrollahi, A.; Ahmadi, F.; Rajabi, H. R.; Soylak, M. J. *Hazard. Mater.* **2008**, 150, 533.
- [13] D.L.G. Borges, M.A.M.S. Veiga, V.L.A. Frescura, B. Welz, A.J. Curtius, *Cloud-point extraction for the determination of Cd, Pb and Pd in blood by electrothermal atomic absorption spectrometry, using Ir or Ru as permanent modifiers*, *J. Anal. Atom. Spectrom.* 18 (2003) 501–508.
- [14] C.G. Pinto, J.L.P. Pavon, B.M. Cordero, *Cloud point preconcentration and flame atomic absorption spectrometry: application to the determination of cadmium*, *J. Anal. Atom. Spectrom.* 11 (1996) 37–44.
- [15] H. Tani, T. Kamidate, T. Watanabe, *Micelle-mediated extraction*, *J. Chromatogr. A* 780 (1997) 229–241.
- [16] A. Shokrollahi, M. Ghaedi, S. Gharaghani, M.R. Fathi, M. Soylak, *Cloud point extraction for the determination of copper in environmental samples by flame atomic*

Chapitre VI. Extraction par point de trouble des cations Gd(III), Tb(III) et Dy(III) par le Tx-100 et l'AAODMDP

- absorption spectrometry, *Quimica Nova* 31 (2008) 70–74.
- [17] C.C. Nascentes, M.A.Z. Arruda, Cloud point formation based on mixed micelles in the presence of electrolytes for cobalt extraction and preconcentration, *Talanta* 61(2003) 759–768.
- [18] L. Marszall, Effect of aromatic hydrotropic agents on the cloud point of mixed ionic–nonionic surfactant solutions, *Langmuir* 6 (1990) 347–350.
- [19] Ibrahim M.M. Kenawy, Magdi E. Khalifa, Mohamed M. Hassani, Mohamed M. Alnagar Application of mixed micelle-mediated extraction for selective separation and determination of Ti(IV) in geological and water samples, *Microchemical Journal* 124 (2016) 149–154.
- [20] N. Pourreza, S. Rastegarzadeh, A. Larki, micelle-mediated cloud point extraction and spectrophotometric determination of rhodamine B using Triton X-100, *Talanta* 77 (2008) 733.
- [21] Nogueira Duarte, Extraction a deux phases aqueuses a l'aide D'alcools polyethoxyles en vue de l'elimination de polluants organiques et d'ions metalliques, thèse de doctorat, 2005, Institut national polytechnique de toulouse.
- [22] W.L. Hinze, E. Pramauro, A critical review of surfactant-mediated phase separations (cloud-point extractions): theory and applications, *Crit. Rev. Anal. Chem.* 24 (1993) 133–177.
- [23] Schott, H.; Royce, A.E.; Han, S.K. (1984) Effect of Inorganic Additives on Solutions Nonionic Surfactants. VI. Further Cloud Point Relations. *J. Pharm. Sci.*, 73(6), 793–799.
- [24] Schott, H. Effect of Inorganic Additives on Solutions Nonionic Surfactants. X. Micellar Properties. *J. Colloid Interface Sci.*, (1995) 173, 265–277.
- [25] Mehrorang Ghaedi, Khodabakhsh Niknam, Ebrahim Niknam and Mustafa Soylak, Application of Cloud Point Extraction for Copper, Nickel, Zinc and Iron Ions in Environmental Samples, *Journal of the Chinese Chemical Society*, 2009, 56, 981–986
- [26] M. Ghaedi, A. Shokrollahi, F. Ahmadi, H.R. Rajabi, M. Soylak, Cloud point extraction for the determination of copper, nickel and cobalt ions in environmental samples by flame atomic absorption spectrometry, *J. Hazard. Mater.* 150 (2008) 533–540.
- [27] A. Afkhami, M. Abbasi-Tarighat, H. Khanmohammadi, Simultaneous determination of Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} and Zn^{2+} ions in foodstuffs and vegetables with a new Schiff base using artificial neural networks, *Talanta* 77 (2009) 995–1001.
- [28] E.K. Paleologos, D.L. Giokas, M.I. Karayannis, Micelle-mediated separation and cloud point extraction, *Trends Analyt. Chem.* 24 (2005) 426–436.
- [29] N. S. Atıroğlu, C. Arpa, Cloud point extraction for the determination of trace copper in water samples by flame atomic absorption spectrometry, *Microchim. Acta* 162 (2008) 107–112.
- [30] M.M. Abraham, *Chem. Soc. Rev.* 22 (1993) 73.
- [31] Niels De Jong, Micheline Draye, Alain Favre-Réguillon, Gérard LeBuzit, Gérard Cote, Jacques Foos, Lanthanum(III) and gadolinium(III) separation by cloud point extraction, *Journal of Colloid and Interface Science* 291 (2005) 303–306.
- [32] S. Satake, S. Tsukahara, N. Suzuki, synergistic extraction equilibrium of lanthanoids

Chapitre VI. Extraction par point de trouble des cations Gd(III), Tb(III) et Dy(III) par le Tx-100 et l'AAODMDP

- (III), *Solvent Extr. Ion Exch.* 17 (1999)259.
- [33] J. Noro, T. Sekine, *Solvent Extraction of Lanthanum(III), Europium(III), and Lutetium(III) with 5,7-Dichloro-8-quinolinol into Chloroform in the Absence and Presence of Tetrabutylammonium Ions or Trioctylphosphine Oxide*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 66 (1993) 2564.
- [34] D.F. Peppard, G.W. Mason, J.L. Maier, W.J. Driscoll, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 4 (1957) 334.
- [35] G.W. Mason, D.N. Metta, D.F. Peppard, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 38 (1976)2077.

Conclusions générales et perspectives

Conclusions générales et perspectives

Du fait d'avoir déjà présenté des conclusions partielles à la fin de chaque chapitre, nous nous proposons de résumer dans ce qui suit les résultats les plus significatifs obtenus au cours de cette thèse.

Ce travail s'intéressant en premier lieu à la synthèse des acides aminodiphosphoniques, la synthèse de ces acides fonctionnalisés a été mise au point sous chauffage non conventionnel par irradiation microondes, cette dernière a largement amélioré nos synthèses, que ce soit par réduction des réactifs utilisés ou du temps de la réaction ou par élévation des rendements de synthèse et de l'efficacité atomique.

Nos synthèses ont donné les produits désirés avec des rendements satisfaisants, ainsi leurs caractérisations ont été effectuées par : IR, RMN H¹, RMN C¹³, RMN P³¹.

Après, nous avons étudié l'extraction liquide-liquide du cation lanthane (III) en milieu chlorure par trois extractants : l'acide aminobutyldiméthylène diphosphonique, l'acide aminoocetyl diméthylène diphosphonique et l'acide aminododécyl diméthylène diphosphonique. L'AAODMDP s'est révélé être un bon extractant pour les cations lanthane (III) et le meilleur rendement était de 68%, Q=5 pour une cinétique de 25 minutes.

Par conséquent, l'extraction des cations lanthanides a pu être proposée. Dans notre cas l'extraction procède via un mécanisme de chélation. Car cet acide complexe le cation métallique par échange cationique en remplaçant les protons échangés par le cation métallique et par solvatation par création des liaisons donneur de pair d'électron avec le cation métallique afin de compléter la sphère de coordination. Cette dernière peut atteindre un nombre de coordination élevé, variant de 6 à 12 pour un atome central lanthanide.

Afin de juger le pouvoir extractant de l'acide aminoocetyl diméthylène diphosphonique vis-à-vis les cations La(III), Ce(III), Nd(III), Sm(III), Eu(III), dans le chapitre V, une analyse des différents résultats d'extraction liquide-liquide de ces cations en milieu nitrate par le système acide aminophosphonique-chloroforme ont été présentés. Nous avons constaté que les rendements d'extraction sont améliorés à une concentration de 0.1M en KNO₃ ajoutée.

L'augmentation de la concentration des H⁺ du milieu induisait une diminution remarquable du rendement d'extraction cette dernière peut être interprétée par l'extraction de l'acide nitrique par les groupements phosphoryle comme déjà indiqué. Dans le chapitre VI de nos travaux expérimentaux, et d'après une étude bibliographique approfondie sur l'extraction

Conclusions générales et perspectives

micellaire, nous avons développé et mis en œuvre un procédé d'extraction par point de trouble en vue de l'élimination des cations : Gadolinium(III), Terbium(III), et le Dysprosium(III).

Comme point de départ de la mise en œuvre de l'extraction micellaire, nous avons étudié les deux premiers paramètres : l'effet de la concentration en Tx-100 ; et en l'acide aminoocetyl diméthylène diphosphonique.

Ces deux paramètres nous ont amené à conclure que lors de l'extraction par point de trouble des cations Gadolinium(III), Terbium(III), et le Dysprosium(III) dans un système micellaire constitué des micelles du Tx-100 et de l'acide aminoocetyl diméthylène diphosphonique, le système d'extraction montre une certaine altération du pouvoir d'extraction dans le cas de la diminution de la concentration de chaque constituant (Tx-100 et l'AAODMDP) une telle sensibilité du système micellaire est certainement liée à un phénomène de synergisme entre le surfactant et l'agent chélatant employés.

Par la suite, nous avons étudié l'effet d'additifs variés sur le point de trouble de notre système. Du fait que la température du point de trouble peut être altérée par modification de quelques paramètres chimiques tel que la concentration en surfactant, l'agent chélatant, la force ionique et le pH. Les meilleurs rendements d'extraction sont atteints de 85-95% lorsque $6 \leq \text{pH} \leq 7$, à une température du point de trouble égale à 55°C.

Nous avons souligné à ce niveau l'intérêt que peut revêtir l'introduction de nouvelles techniques d'extraction vertes comme alternatives intéressantes. Ceci prouve, entre autres, le bien-fondé de la démarche de l'emploi du système micellaire Tx-100-acide aminoocetyl diméthylène diphosphonique pour le traitement des effluents industriels chargés en cations terres rares.

La possibilité d'améliorer le procédé d'extraction par point de trouble restera toujours sous investigation. Parmi les voies de recherches futures, une étude permettant une description plus précise de la mécanistique d'extraction par point de trouble paraît être inévitable. Le développement des systèmes d'extraction à deux phases aqueuses permettra de trouver une.

L'avantage de l'extraction micellaire réside dans la diversité des systèmes extractants ; on peut ainsi imaginer différentes compositions de systèmes en réalisant des micelles mixtes.

A cette fin, il est à noter qu'une étude économétrique reste ainsi à faire à propos de l'emploi des systèmes micellaires mixtes dans l'extraction des cations actinides et lanthanides. La compréhension approfondie de la structure des agrégats micellaires, la complexation et l'extraction des cations lanthanides et actinides dans un système micellaire à base d'un surfactant non ionique et l'acide aminoocetyl diméthylène diphosphonique, sera le sujet majeur d'étude dans les travaux à venir et auquel ce travail de thèse ouvre la voie, permettront de concevoir des systèmes d'extraction micellaires plus performants et adaptés aux problématiques industrielles actuelles.

Annexes

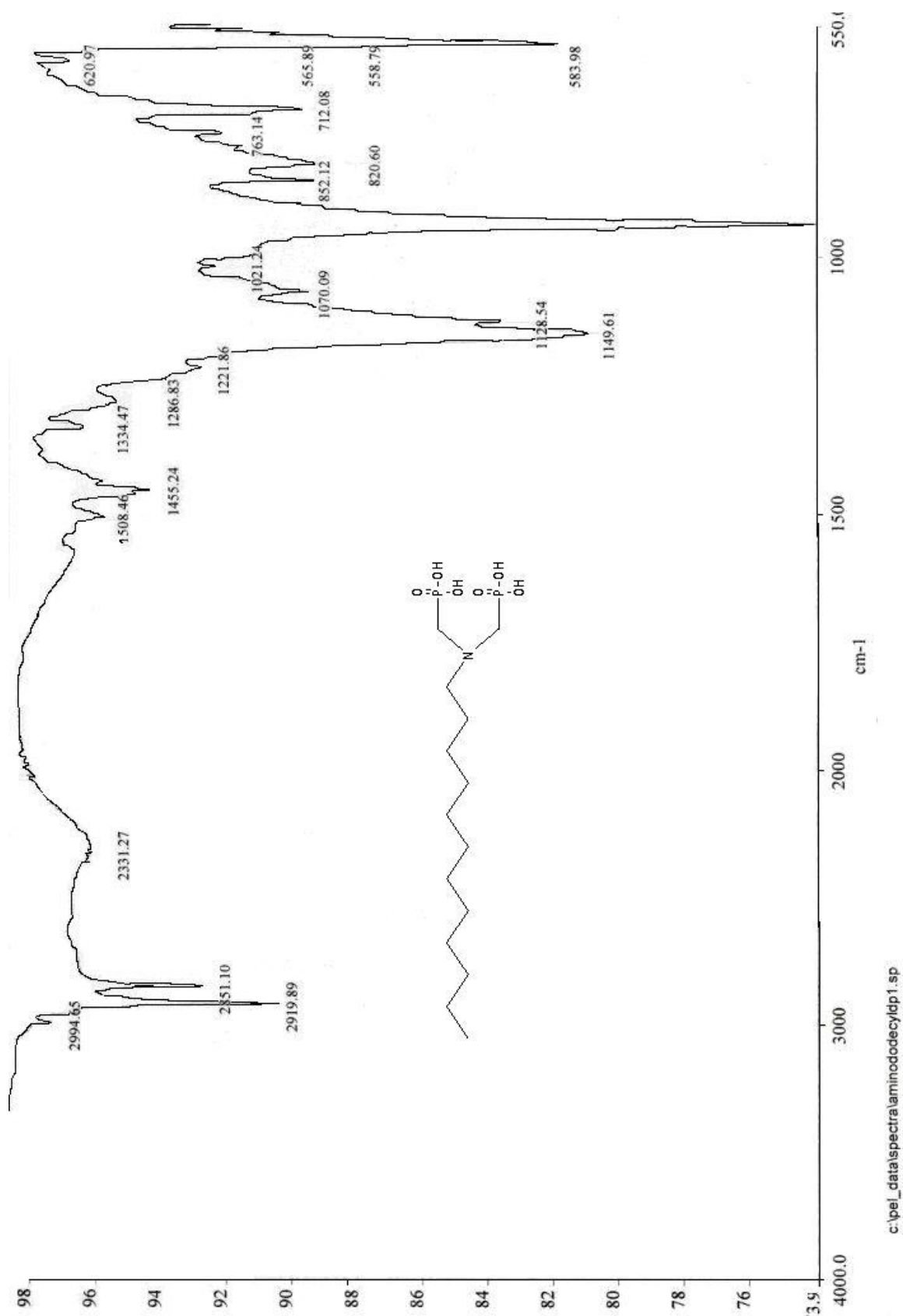


Figure 01. Spectre IR de l'AADDMDP



```

Current Data Parameters
NAME      Aaddm16
EXPNO    10
PROCNO   1

F2 - Acquisition Parameters
Date_    20040624
Time     12.09
INSTRUM  spect
PROBHD   5 mm QNP 1H/13
PULPROG  zgpg30
TD       32768
SOLVENT  D2O
NS       16
DS       0
SWH      4890.020 Hz
FIDRES   0.152283 Hz
AQ       3.2884036 sec
RG       724.1
DN       100.200 usek
TE       300.0
TE2      0.0
D1       2.00000000 sec
MCREST   0.00000000 sec
MCHRG    0.01500000 sec

***** CHANNEL f3 *****
NUC1      1H
P1        7.50 usek
PL1       -6.00 dB
SFO1     250.1319626 MHz

F2 - Processing parameters
SI       16384
SF       250.1300000 MHz
WDW      EM
SSB      0
LB       0.30 Hz
GB       0
PC       0.50
    
```

PROTON16 D2O E:\lcm16 16

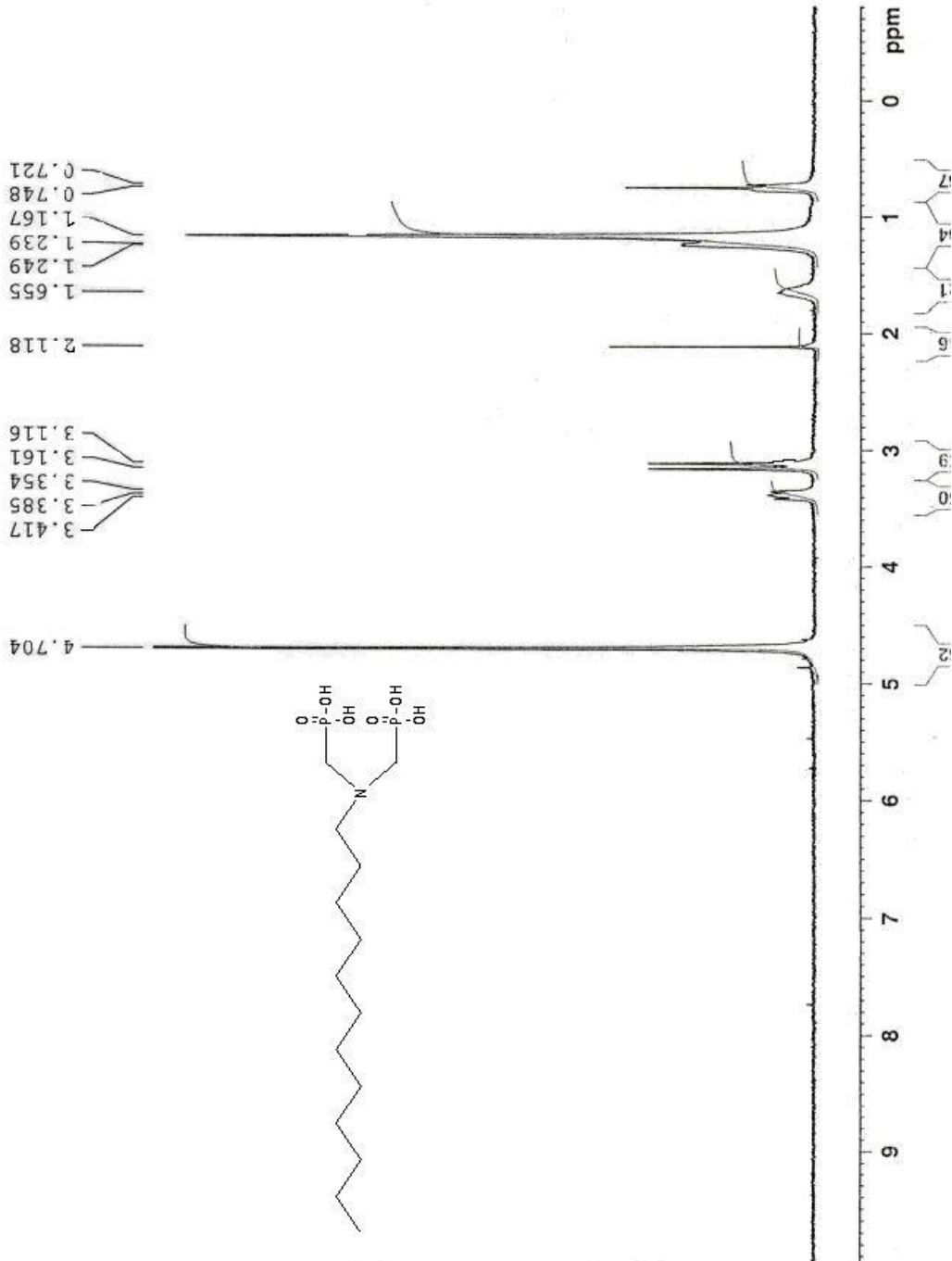


Figure 02. Spectre RMN ¹H de l'AADDMDP

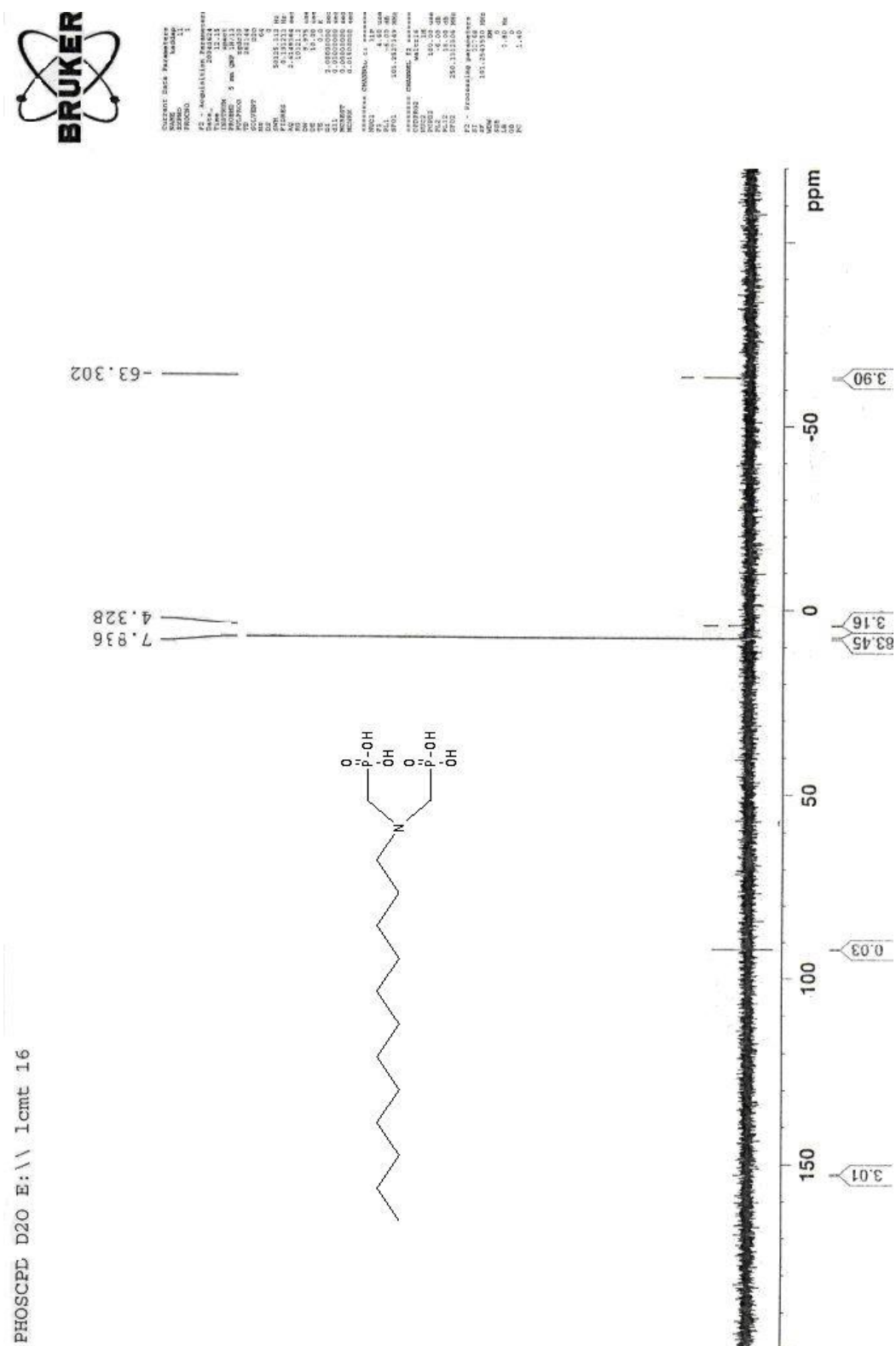


Figure 03. Spectre RMN du ³¹P de l'AADDMDP

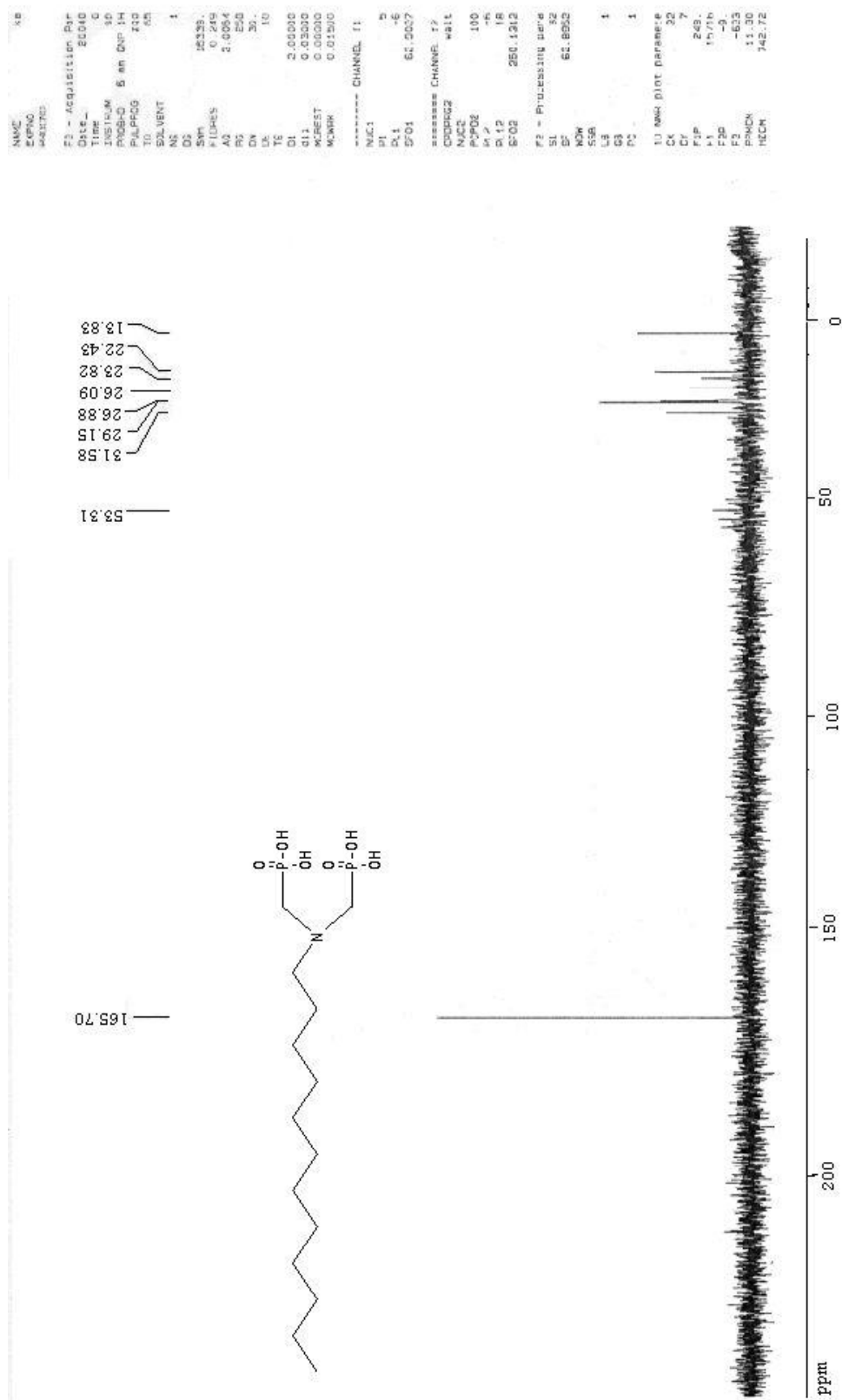


Figure 04. Spectre RMN ¹³C de l'AADDMDP
 -153-

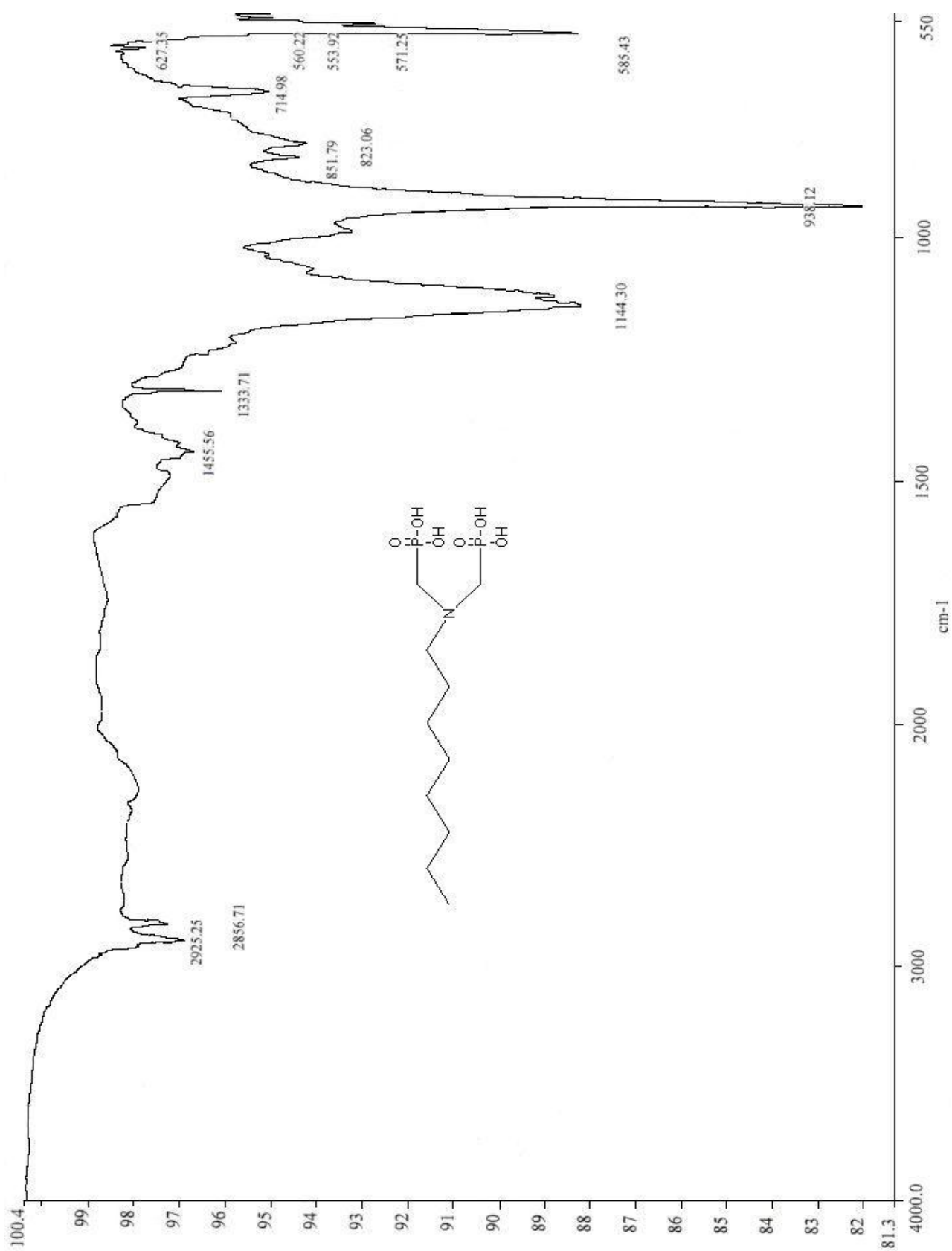


Figure 05. Spectre IR de l'AAODMDP



Current Data Parameters
 NAME Spectro 10
 EXPNO 10
 PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
 Date_ 20040228
 Time 13.11
 INSTRUM Spect
 PULPROG zgpg30
 TD 32768
 SOLVENT D2O
 NS 16
 DS 4
 SWH 4990.020 Hz
 FIDRES 0.152283 Hz
 AQ 3.2834016 sec
 RG 327.68
 DQ 100.000 usec
 DE 10.00 usec
 TE 0.0 K
 T1 0.000000 sec
 T2 0.000000 sec
 T3 0.000000 sec
 MCHRF 0.0150000 sec

===== CHANNEL f1 =====
 SFO1 250.131826 MHz
 P1 7.50 usec
 PL1 -6.00 dB
 SFO2 250.131826 MHz
 P2 7.50 usec
 PL2 -6.00 dB

F2 - Processing parameters
 SI 16384
 SF 250.1300000 MHz
 BW 8000
 LB 0.30 Hz
 GB 0
 PC 0.50

PROTON16 D2O E:\ \ lcmdt 15

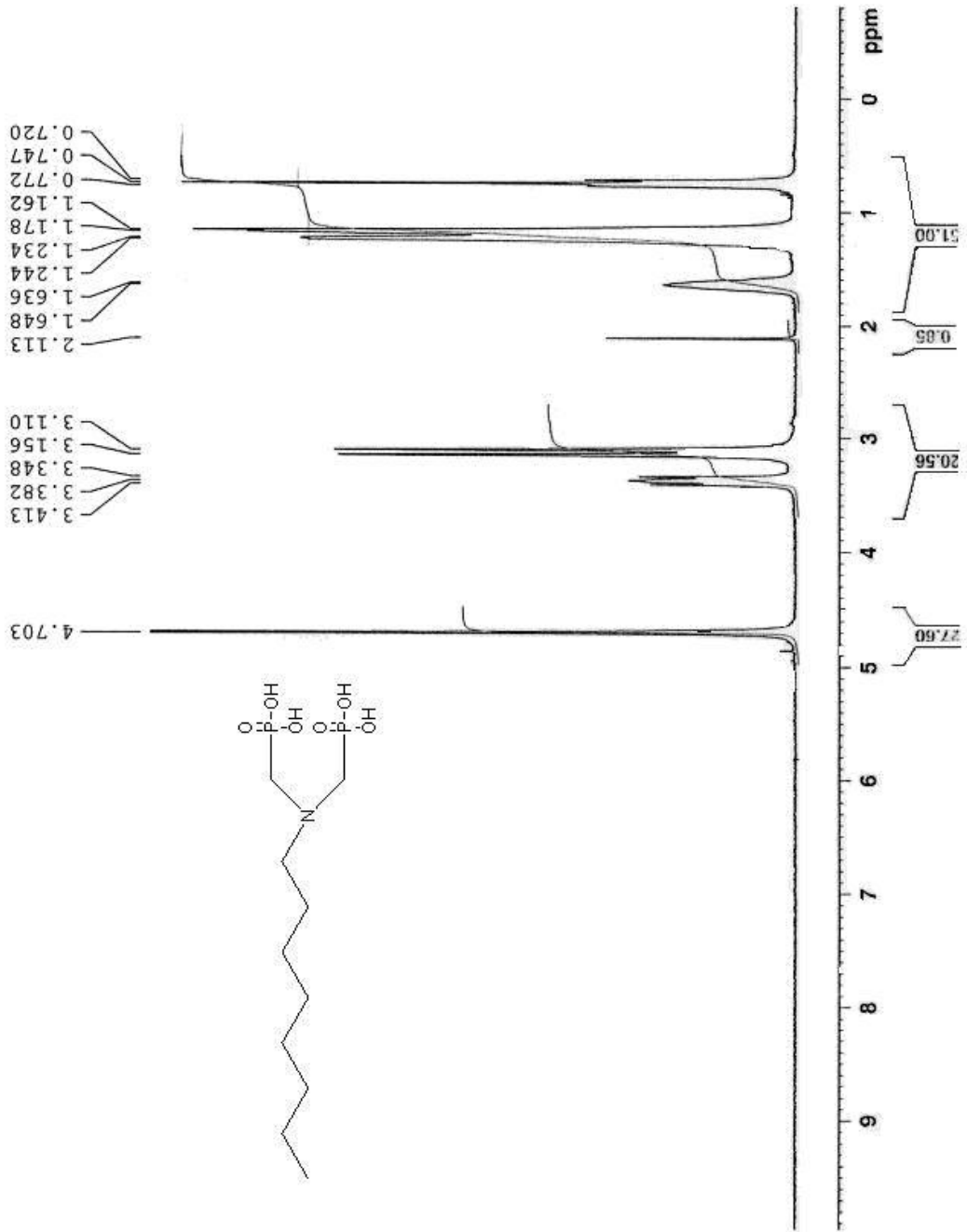


Figure 06. Spectre RMN ¹H de l'AAODMDP

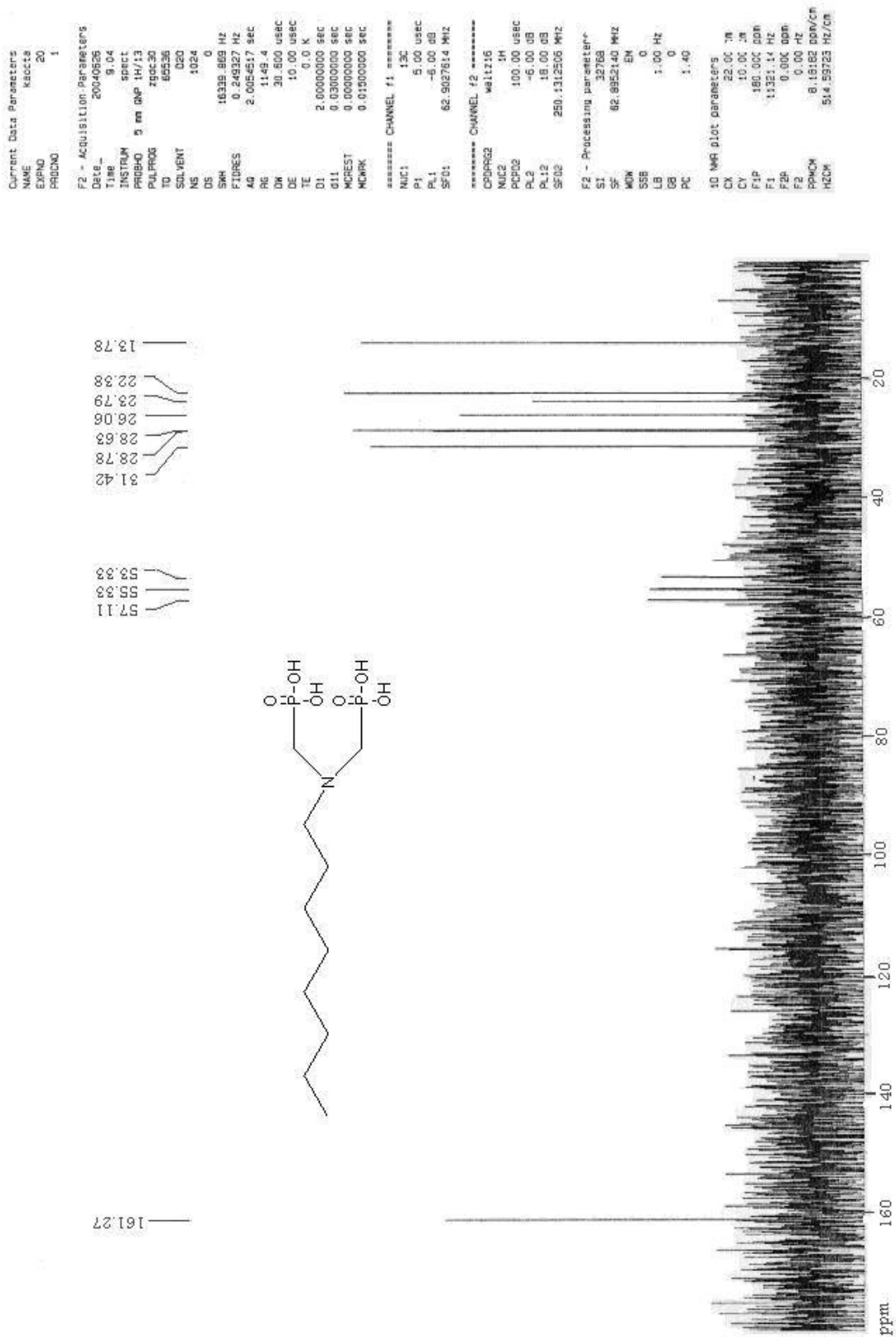


Figure 08. Spectre RMN ¹³C de l'AAODMDP

Annexes

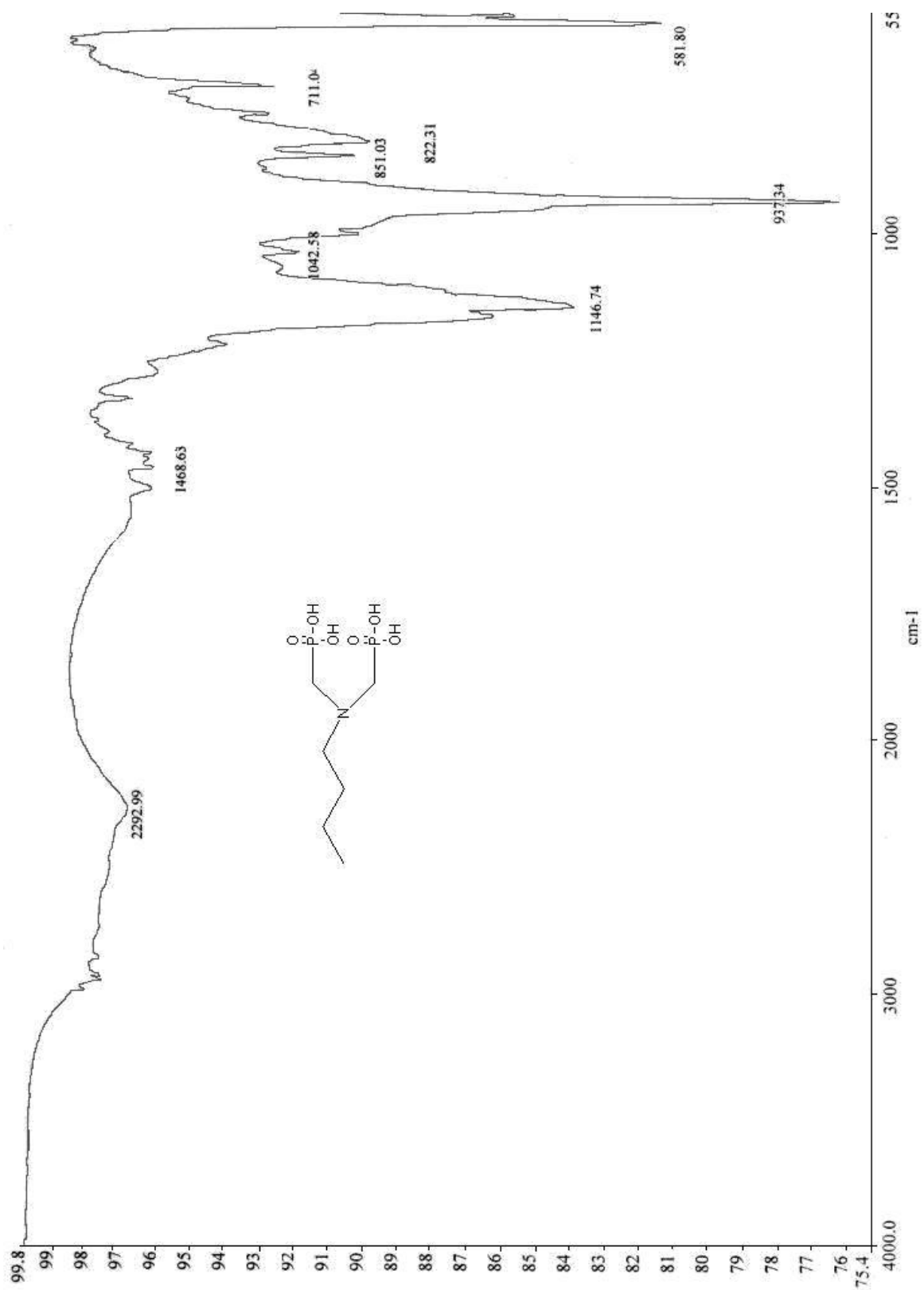


Figure 09. Spectre IR de l'AABDMDP

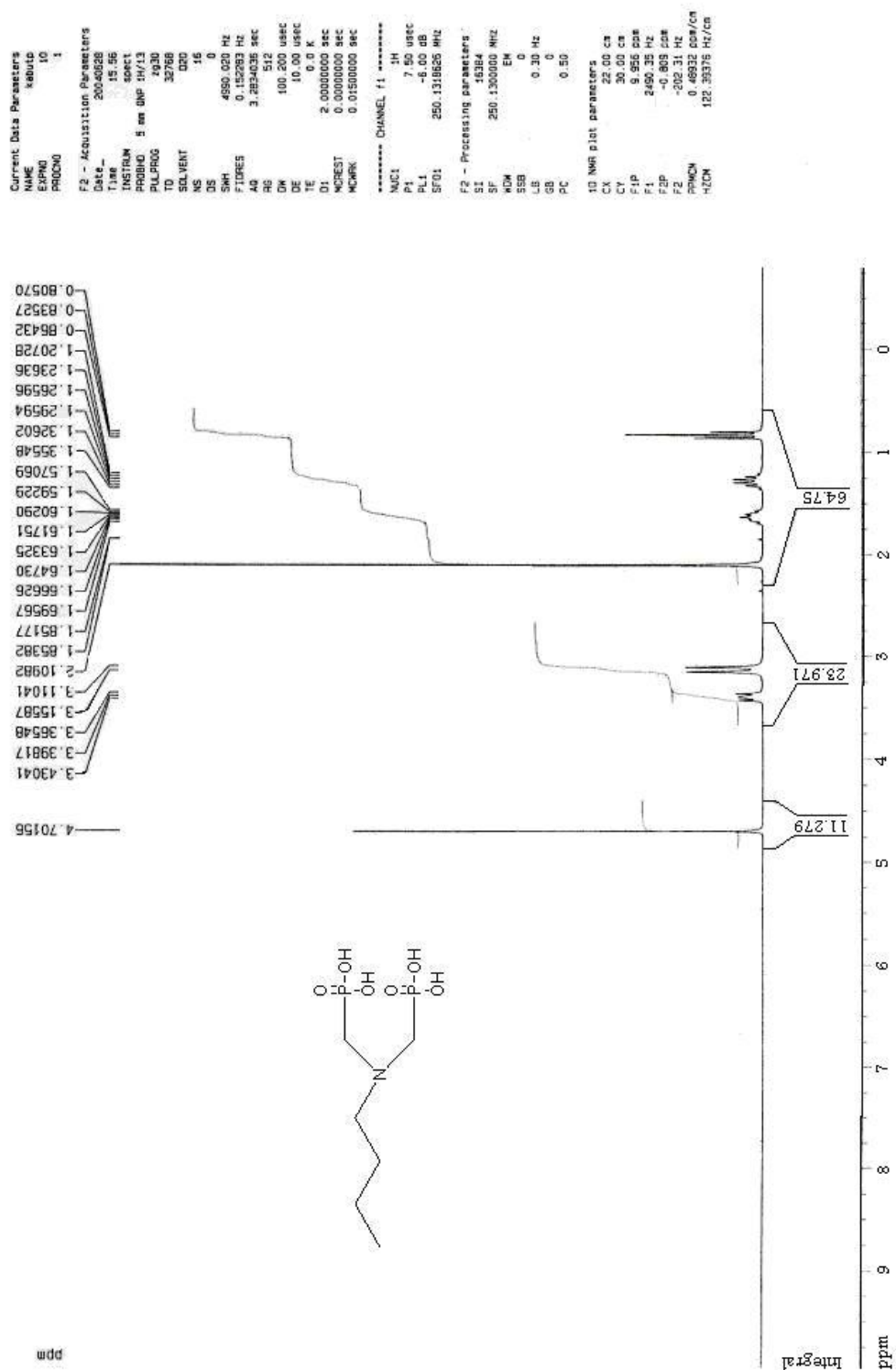


Figure 10. Spectre RMN ¹H de l'AABDMDP

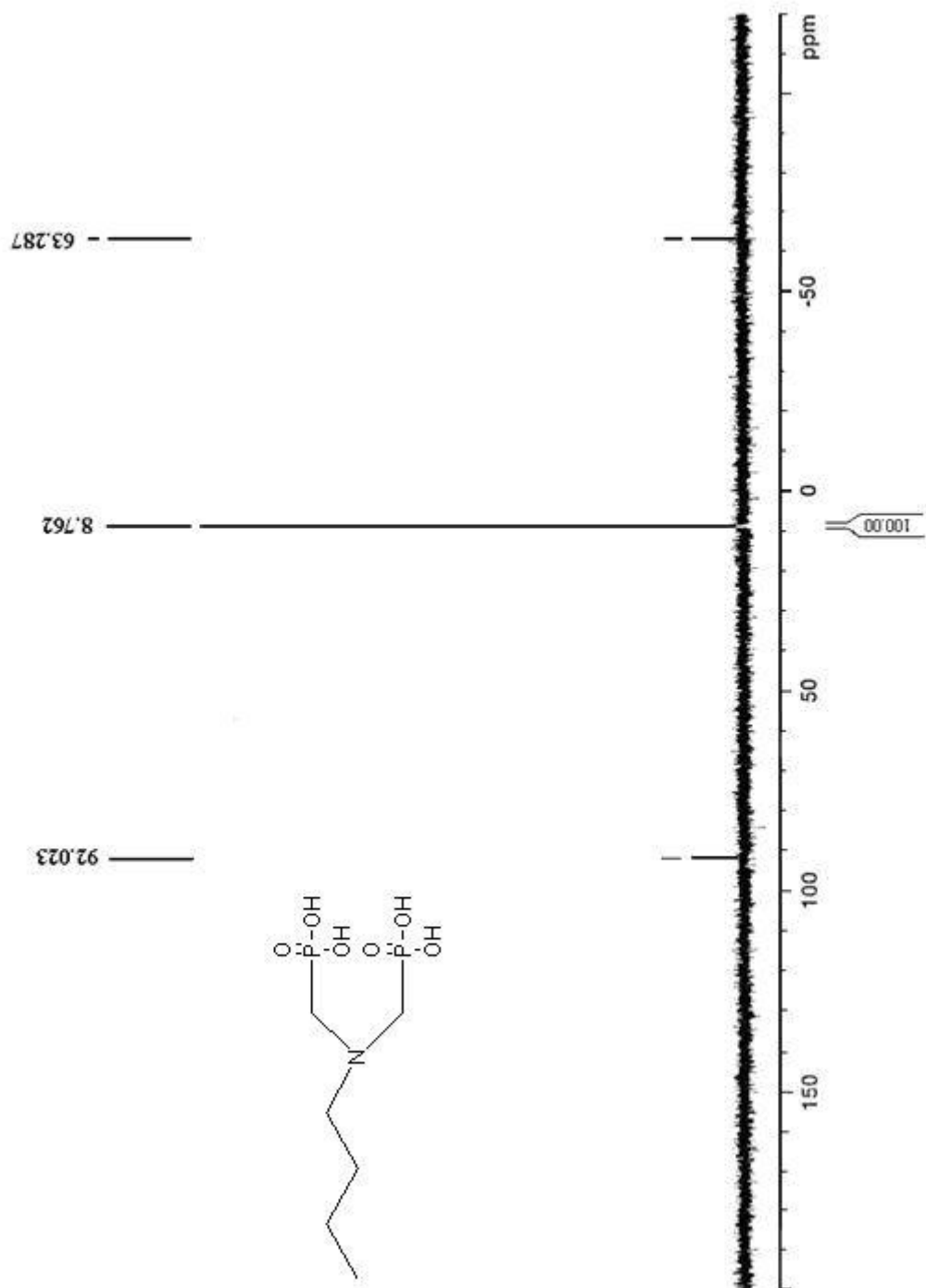


Figure 11. Spectre RMN du ^{31}P de l'AABDMDP