



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABOU BEKR BELKAID-TLEMCCEN
FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE CHIMIE

Mémoire de fin d'études
En vue de l'obtention du diplôme de Master

En
Sciences Séparatives et Environnement

Présenté par
Talbi Abdelhakim

THEME

**Extraction liquide-liquide du Th(IV)
par l'acide Laurique, le TBP et leur
mélange**

SOUTENU : LE 20 JUIN 2012

Devant le jury

<i>Président</i>	Mr Abderrahim Omar	MCA à l'université de Tlemcen
<i>Examineurs</i>	Mr Belkhouche Nasr Eddine	MCA à l'université de Tlemcen
	Mr Oukebdanne Khalil	MCA à l'université de Tlemcen
<i>Rapporteur</i>	Mr Didi Mohamed Amine	Pr. à l'université de Tlemcen

Année universitaire 2011 - 2012

DEDICACES

Je dédie ce modeste travail

*À ma très chère **Mère** Hadjri Yamina et à mon cher **Père** MOHAMMED Belhadj en témoignage et en gratitude de leur dévouement et de leur soutien permanent durant toutes mes années d'études, pour tout cela et pour ce qui ne peut être dit.*

***A** mes frères et sœur, (Samad, Téma, Mahdi et Hamza)*

***A** toute la famille,*

***A** tous mes collègues de ces 5 belles années d'études*

***A** mes deux meilleurs amis d'enfance Mimid et Raad-Dida*

***A** tous mes amis,*

***A** tous ceux qui me sont chers.*



REMERCIEMENTS

J'adresse mes plus sincères remerciements à mon directeur de thèse, Monsieur **DIDI MOHAMED AMINE** Professeur et Directeur de recherche à la Faculté des Sciences, Université Abou Bakr Belkaid de Tlemcen. Je tiens à lui exprimer ma profonde gratitude pour avoir accepté de m'encadrer et pour sa présence, son aide et sa patience. Ses qualités, tant scientifiques qu'humaines, m'auront largement encouragé pendant ces années d'études, son inlassable activité, son enthousiasme, auront fortement contribué à ma formation scientifique. Je ne saurai trouver les mots pour lui exprimer toute ma gratitude.

Je remercie respectueusement Monsieur Omar Abderrahim, maître de conférences à l'Université de Tlemcen, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant la présidence du jury de cette thèse.

J'adresse mes plus vifs remerciements à M^r Belkhouche Nasr Eddine et à M^r Oukebdane Khalil, maîtres de conférences à l'Université de Tlemcen, qui ont bien voulu accepter de juger ce travail.

Ma reconnaissance va également à mes collègues du laboratoire pour les témoignages de sympathie et l'aide morale que j'ai pu trouver auprès d'eux.

Enfin, j'adresse mes remerciements les plus sincères à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la concrétisation de ce travail.

Introduction générale

Les méthodes d'extraction sont parmi les plus utilisées en analyse immédiate. Elles sont utilisées depuis de nombreuses années à des fins de séparation et de purification au laboratoire et dans les domaines de l'industrie chimique, pharmaceutique et nucléaire.

Dans le cas où on extrait un soluté dans une solution par un solvant, on parle d'extraction liquide-liquide. C'est une méthode de séparation physico-chimique qui connaît un développement important. C'est une méthode simple, rapide, de mise en œuvre facile et s'appliquant à de très nombreuses substances. En outre, ce procédé peut être utilisé tant pour l'isolement des quantités importantes de substance, que pour celui de traces infimes. Enfin cette méthode connaît un nouvel essor dans le domaine de l'hydrométallurgie, consécutif à la hausse des coûts des matières premières et du souci généralisé de protection de l'environnement.

L'effet combiné d'extractants a connu un développement important durant ces dernières années, car il a permis d'améliorer par effet synergique les procédés d'extraction.

L'un des principaux objectifs de ce mémoire se situent dans ce cadre. Ainsi, nous nous proposons de faire l'extraction par l'acide laurique, le TBP et leur mélange.

I. Principe

L'extraction liquide-liquide est une méthode de séparation des substances chimiques, présentes dans une phase liquide donnée, par transfert sélectif dans une autre phase liquide non

miscible à la première. Dans le cas, où la substance chimique à séparer est un sel ou un acide minéral, l'une des phases est en général une solution aqueuse, l'autre une solution organique non soluble ou peu soluble dans l'eau. Le principe de l'extraction, consiste alors à rendre soluble le sel ou l'acide minéral, dans un solvant organique, en le complexant avec un composé ayant un groupement hydrophile et des radicaux hydrophobes. Le processus de complexation a lieu à l'interface entre les deux liquides mis en contact. L'interface entre les deux phases se caractérise par une forte concentration des molécules d'agents complexants dont les groupements hydrophiles trempent dans la phase aqueuse; il se forme ainsi un front interfacial très polarisé qui a pour effet d'attirer de la phase aqueuse les molécules (cations + anions) des sels ou d'acides.

[1-4]

II. Introduction

L'extraction liquide-liquide permet des applications industrielles importantes, telles que la purification des solutions concentrées, la séparation, la récupération et la concentration d'éléments métalliques. Elle est d'une grande importance aussi bien pour la valorisation des éléments extraits que pour la protection de l'environnement. L'industrie nucléaire fait un usage très efficace de l'extraction liquide-liquide dans le traitement des minerais d'uranium, dans la purification de l'uranium et dans la séparation uranium-plutonium-produits de fission au moment du traitement des combustibles irradié. L'extraction liquide-liquide est particulièrement adaptée aux procédés nécessitant des débits importants. Pour cette raison, le procédé est souvent utilisé dans l'industrie pétrolière. En général l'extraction liquide-liquide ne consomme que peu d'énergie, mais souvent, la régénération du solvant met en œuvre une étape plus consommatrice d'énergie qui dépend de la nature des composés et de la difficulté de leur séparation.

III. Définitions

III.1. Extraction: L'extraction liquide-liquide est un procédé physico-chimique de séparation qui a connu un grand développement en particulier dans les industries nucléaires, pharmaceutiques, pétrolières et pétrochimiques.

Elle est basée sur le principe de transfert de matière d'une ou plusieurs espèces métalliques dites « soluté » entre deux phases liquides non miscibles.

Le système comprend :

- 1- Une solution aqueuse de cations métalliques qui selon la nature et la composition de la phase aqueuse peuvent exister sous forme d'ions libre, de composés chargés ou de complexes neutres.
- 2- Une phase organique constituée par un extractant ou un extractant dissous dans un diluant.

Pour réaliser cette extraction liquide-liquide deux opérations distinctes doivent être effectuées :

- Le mélange intime de deux phases par brassage (agitation).
- La séparation des deux phases par décantation.

La durée de l'agitation est régie par la cinétique de transfert du soluté pour atteindre une concentration d'équilibre, tandis que la durée de décantation est conditionnée par le temps de séparation des deux phases non miscibles.

A l'équilibre, la phase aqueuse est dite « raffinat » et la phase organique « extrait ».

III.2. Solvant : C'est un composé organique capable de donner des combinaisons avec le soluté métallique soluble dans la phase organique. Il présente des propriétés physico-chimiques lui permettant de former une phase organique continue, non miscible à la phase aqueuse.

III.3. Extractant :

L'extractant possède le pouvoir de former avec le soluté métallique de la phase aqueuse un composé organométallique soluble dans la phase organique.

Les critères que doit vérifier l'utilisation d'un bon extractant sont qu'il est **[5,6]** :

- Relativement pas cher,
- Présente une faible solubilité dans la phase aqueuse,
- Ne forme pas d'émulsions stables lors du mélange avec la phase aqueuse,
- Présente une grande stabilité surtout lors d'un recyclage en continu,
- Dispose d'une grande capacité de chargement du métal,
- Sa purification est facile après l'extraction,
- Se caractérise par une grande solubilité dans les diluants aliphatiques et aromatiques.

Ce produit inflammable, non volatil et non toxique, est dissous ou dilué dans un hydrocarbure de haute inertie chimique. Ses propriétés physiques sont favorables à l'écoulement des liquides et à la décantation.

III.4. Diluant : C'est un composé qui ne possède aucune affinité pour le soluté à extraire et qui au grand avantage de former une phase organique continue non miscible avec une solution aqueuse. On l'emploie généralement pour solubiliser les extractants, diluer les solvants et surtout pour stabiliser les propriétés physico-chimiques de la phase organique.

Suivant la nature chimique de l'extractant et la composition de la phase aqueuse ; les phénomènes d'extractions peuvent être classés en quatre catégories essentielles :

- ✓ Echange d'anions : extractant basique.
- ✓ Echange de cations : extractant acide.
- ✓ Solvatation : extractant neutre.
- ✓ Chélation : agent chélatant.

Toutefois une cinquième catégorie existe mais elle est peu utilisée dite « extraction par substitution ».

IV. Classification des systèmes d'extraction

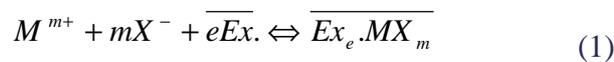
IV.1. Extraction par solvatation

Un composé organique est dit solvant s'il possède un atome d'oxygène, de soufre, de phosphore ou d'azote susceptible d'engager un doublet électronique dans une liaison.

L'extractant agit par le biais de son pouvoir donneur, c'est une base de Lewis hydrophobe donnant lieu à des interactions de type accepteur-donneur avec les espèces métalliques neutres de la phase aqueuse. L'espèce extraite se trouve solvatée sous forme moléculaire électriquement neutre.

Les composés solvants les plus utilisés sont les éthers, les cétones, les alcools, les composés phosphorylés.

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



où \overline{Ex} : le composé organique extractant.
 M^{+m} : l'ion métallique à extraire.
 X^- : l'anion qui lui est associé.

Le coefficient de distribution du métal "M" s'écrit sous la forme :

$$\log E = m \log [X^-] + e \log [Ex] + Cte \quad (2)$$

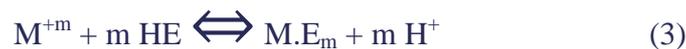
L'étude pratique de cette relation permet de déterminer les coefficients stoechiométriques à l'équilibre.

IV.2. Extraction par échange de cations

Certains acides organiques forment avec les cations métalliques des sels organosolubles. Ce sont essentiellement des acides possédant une acidité suffisante comme les acides carboxyliques, sulfoniques et phosphoriques.

L'extraction se produit par simple réaction de l'acide organique avec les cations métalliques de la phase aqueuse, en échangeant ces derniers avec les propres protons de l'acide.

L'extraction peut être décrite par l'équilibre général suivant :



et la relation suivante en appliquant le logarithme :

$$\log E = \log K + m \log HE + m \text{pH} \quad (4)$$

Si on appelle α_{MN} le coefficient de séparation de deux métaux M et N on aura:

$$\alpha_{MN} = \frac{E_M}{E_N} \quad (5)$$

D'où :

$$\text{Log } \alpha_{MN} = \text{Log} (K_M / K_N) + (m - n) \text{Log HE} + (m - n) \text{pH} \quad (6)$$

Avec : m et n représentant les valences des deux métaux.

Pour $m = n$, la séparation ne dépend que des constantes d'équilibre d'extraction et de la différence des rayons ioniques des cations concernés, le moins volumineux étant le mieux extrait. L'extraction sera d'autant mieux réalisée que le pH sera plus élevé quand m est différent de n.

IV.3. Extraction par échange d'anions

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



Avec : $n > m$

Ces entités ne sont extraites qu'en présence d'un extractant possédant un anion pouvant être échangé contre l'anion métallique, soit :



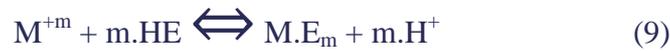
Les principaux extractants qui relèvent de ce mécanisme sont les cations ammonium et arsonium. Les plus utilisés restent les sels d'ammonium quaternaires et les amines tertiaires à longues chaînes carbonées[7].

IV.4. Extraction par chélation

Dans ce cas, la molécule d'extractant fonctionne comme échangeur de cations et comme solvant. Il s'agit d'un composé comportant un groupement fonctionnel acide d'une part et un atome donneur de doublets électroniques d'autre part.

L'hydrogène acide est échangé avec le cation métallique ce qui neutralise ses charges; le groupement donneur solvate le cation et sature ses sites de coordination.

En général, si on est en présence d'un extractant acide ou chélate, on a le même équilibre :



V. Evaluation du pouvoir d'extraction

Pour évaluer le degré d'extraction d'une espèce pour un système d'extraction donné, on fait appel au coefficient de partition " P " ou de distribution " E ". Sur le plan pratique, la notion la plus utilisée est celle du rendement d'extraction " R " .

V.1. Coefficient de partition

Le coefficient de partition " P " est donné par la relation suivante :

$$P = \frac{a_{i\ aq}}{a_{i\ org}} = e^{(\Delta\mu_i/RT)} \quad (10)$$

où

$\Delta\mu_i$: représente l'énergie de transfert du soluté " i " d'une phase à l'autre.

a_i : l'activité de l'espèce i.

La relation entre l'activité et la concentration est donnée par la relation :

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

avec:

γ : coefficient d'activité.

C_i : concentration de l'espèce i.

$$P = \frac{a_{i\ aq}}{a_{i\ org}} = \frac{(\gamma_i \cdot C_i)_{aq}}{(\gamma_i \cdot C_i)_{org}} \quad (12)$$

En solution très diluée, le coefficient d'activité est proche de l'unité et le coefficient de partition peut être confondu avec le rapport des concentrations :

$$P = \frac{C_{i\ aq}}{C_{i\ org}} \quad (13)$$

Remarque: si l'élément métallique n'a pas la même forme chimique dans les deux phases, la loi de partition ne s'applique qu'à l'espèce chimique commune aux deux phases.

V.2. Coefficient de distribution

Dans le domaine pratique, on utilise de préférence le coefficient de distribution " E " qui ne tient compte que de la concentration globale de l'élément métallique " M " dans les deux phases :

$$E = \frac{C_{M\ aq}}{C_{M\ org}} = \frac{m_i - m_f}{m_f} \times \left(\frac{V_{aq}}{V_{org}} \right) \quad (14)$$

Avec :

$$C_M = \sum n_j C_j \quad (15)$$

Où "j" représente une des formes chimiques de M, C_j sa concentration, n_j coefficient stoechiométrique, m_i et m_f étant les masses initiale et finale du métal.

Le coefficient de distribution " E " dépend de plusieurs facteurs: la température, le rapport des volumes V_{aq} / V_{org}, la concentration de l'extractant, le pH, la concentration initiale du métal dans la phase aqueuse et la forme de complexation du métal dans les deux phases.

V.3. Rendement

Le rendement d'une extraction " R " est la fraction de la quantité totale d'un élément, initialement dans un volume (V_{aq}) de solution aqueuse, qui est passée dans un volume (V_{org}) de solution organique.

$$R = \frac{(m_i - m_f)}{m_i} \times 100 \quad (16)$$

soit:

$$R = \frac{C_{M\ org} \cdot V_{org}}{C_{M\ aq} \cdot V_{aq} + C_{M\ org} \cdot V_{org}} \times 100 \quad (17)$$

La relation entre E et R est donnée comme suit:

$$E = R / 100 \times (m_i / m_f) (V_{aq} / V_{org}) \quad (18)$$

VI. Etude théorique sur l'équilibre d'extraction

L'extraction liquide-liquide peut être représentée par un seul équilibre, ne faisant intervenir que les espèces majoritaires [5, 8, 9]. On la représente d'une façon générale par l'équilibre:



Remarque: les symboles surlignés désignent les paramètres ou les espèces chimiques de la phase organique. Cette convention sera constamment utilisée dans ce qui va suivre.

où:

- M : l'élément métallique étudié en phase aqueuse.
- L : une espèce aqueuse (éventuellement chargée).
- Ex : l'extractant dans la phase organique.

D'où l'équation d'équilibre :

$$\text{Log } E = i \text{ Log } [L] + e \text{ Log } [Ex] + \text{Cte} \quad (20)$$

En portant par exemple $\text{Log } E = f(\text{Log } [Ex])$, le coefficient stoechiométrique « e » de l'espèce Ex est déterminé; c'est une méthode largement employée pour accéder aux mécanismes d'extraction et à la nature des espèces présentes en phase organique.

VII. Phénomène de synergisme

VII.1. Définitions

En considérant deux extractants \overline{Ex}_1 et \overline{Ex}_2 pour lesquels les coefficients de distribution d'un métal dans des conditions bien déterminées sont respectivement E_1 et E_2 .

Si dans les mêmes conditions le mélange des deux extractants \overline{Ex}_1 et \overline{Ex}_2 produit une extraction où $E_{(1+2)}$ est supérieur à la valeur de $(E_1 + E_2)$, on dit qu'il y a alors synergisme.

TAUBE **[10]** définit la synergie positive en extraction liquide-liquide comme étant l'augmentation du coefficient de distribution d'un métal par utilisation d'un mélange d'extractants et synergie négative ou antagonisme par la diminution du coefficient de distribution.

On quantifie ce phénomène en déterminant le coefficient de synergie C_S .

$$C_S = \frac{E_{1+2}}{E_1 + E_2} \quad (21)$$

E_1 , E_2 sont les coefficients de distribution du métal avec les extractants \overline{Ex}_1 et \overline{Ex}_2 pris séparément.

E_{1+2} est le coefficient de distribution obtenu du mélange $\overline{Ex}_1 + \overline{Ex}_2$.

C_S : c'est un coefficient qui représente donc un écart à l'additivité du phénomène d'extraction.

On aura:

- $C_S > 0$ synergie positive.
- $C_S < 0$ synergie négative.
- $C_S = 0$ pas d'effet.

Il est généralement admis que le phénomène de synergisme est lié à l'apparition d'un complexe mixte en phase organique, complexe comprenant l'espèce métallique et des molécules des deux extractants **[11,12]**.

L'utilisation d'une combinaison judicieuse de deux extractants dans l'extraction liquide-liquide d'un métal est intéressante pour au moins deux raisons **[13,14]**:

- L'emploi de deux extractants permet d'élargir la gamme des paramètres que l'on peut étudier.
- La combinaison judicieuse de deux extractants permet parfois d'augmenter considérablement les rendements d'extraction.

VII.2. Système synergique

HEALY **[15]** propose, selon la nature des deux extractants, six types de systèmes synergiques :

1. Extractant échangeur de cations / Extractant neutre.
2. Extractant échangeur de cations / Extractant échangeur d'anions.
3. Extractant échangeur d'anions / Extractant solvant.
4. Deux extractants échangeurs de cations.
5. Deux extractants échangeurs d'anions.
6. Deux extractants solvants.

Le mélange d'un extractant acide chélatant ou non " HE " et d'un extractant solvant "S "est le système synergique le plus étudié.

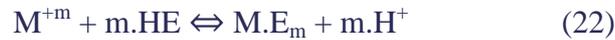
Ce système répond à plusieurs critères proposés par IRVING et al **[16]** pour prévoir la synergie:

- Un extractant acide est capable de neutraliser la charge du cation métallique.
- Le second se substitue à l'eau de coordination du complexe métallique, le rendant ainsi plus lipophile. Donc il est moins fortement lié que le premier extractant.
- La coordination du métal est favorable.

- La géométrie des extractants n'entraîne pas d'encombrement stérique qui puisse empêcher l'extraction.

Les équilibres qui décrivent l'extraction d'un métal M dans un tel système sont les suivants:

* l'équilibre où l'extractant acide travaille seul s'écrit:



* l'équilibre dans le cas du mélange est de la forme:



De ces deux équilibres découle l'équilibre synergique.



Bibliographies:

- [1] W. W. Schulz, J. D. Navratil, Ed. CRC Press, Vol. 1, P. 3, Florida, USA, (1984).
- [2] J. F. Flagg, Ed. Academic Press, New York, (1963).
- [3] G. S. Laddha, T. E. Degaleasant, Ed. Mc Graw-Hill, New Delhi, (1976).
- [4] A. Oubouzar, Thèse de magister, USTHB-Alger, (1983).
- [5] A. Hamdi, Thèse de magister, USTHB-Alger, (1985).
- [6] D.S FLETT, D.R.Spink, Hydrometallurgy, 1, 207, (1974).
- [7] J. A. Adam, E. Booth and, J.D.H. Strickland, Anal . chem. Acta, 6, 462 (1952).
- [8] F.Habaschi, Gordon and Breach, New york, (1970).
- [9] G. M. Ritcey, A. W. Ashbook, Part I (1984).
- [10] M .Taube, Siekierskis, Nucléonica 6, 489, (1961).
- [11] C. A .Blake, J.R .Baes, KB .Brown, C.F.Coleman, Proc. second. Intern. Conf. Peacefuluses, Atomic energy 28, 289-298 (1958).
- [12] P. Pascal, G.Dupont, F.R Jacques, E. Bogнар, " *Techniques de l'Ingenieur* ", J2550 - 2 (1965).
- [13] J.G. Cunnigham, Scargillid, H. Willish. Brit. Rept.AERE/C/M, 215 (1954).
- [14] B.A .Diantouba, thèse doctorat de l'U.L.P, Strasbourg (1988).
- [15] T.V .Healy, Gmelin handbuch, Band 21 Teil D2 . N° 21, Springer Verlag Berlin, P.360 (1975).
- [16] N .Irving, D. N .Dincton, J. Inorg. Nuc. Chem. 15, 158 (1960).

I. Introduction

Les systèmes d'extraction chélatants sont largement utilisés dans les laboratoires analytiques et industriels. Si les procédés d'extraction pour le retraitement des combustibles nucléaires étaient largement développés grâce à l'utilisation des extractants acides organophosphoriques, les systèmes d'extraction qui utilisaient des composés acides carboxyliques restaient impopulaires [1].

II. Caractéristiques

Plusieurs acides carboxyliques sont connus pour leur capacité à former des sels avec un certain nombre de métaux, incluant les alcalins et les alcalino-terreux[1-3].

Ces sels sont souvent faiblement solubles en solution aqueuse mais montrent une solubilité accrue dans certains liquides organiques.

Les sels d'acides avec plus de cinq atomes de carbone au niveau de la chaîne sont insolubles dans l'eau [1]. Dans les solvants organiques apolaires, les acides carboxyliques forment également des dimères [2,3].

On suppose que l'augmentation de cette dimérisation avec la longueur des chaînes est due à une interaction hydrophobe provenant de l'entrelacement des chaînes alkyles.

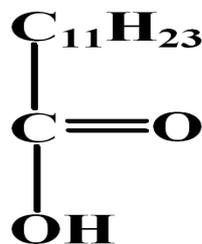
La formation d'espèces extraites dimérisées a d'abord été mise en évidence lors de l'extraction du cuivre (II).

Ces systèmes d'extraction carboxyliques sont quelque peu similaires aux systèmes alkylphosphoriques [3].

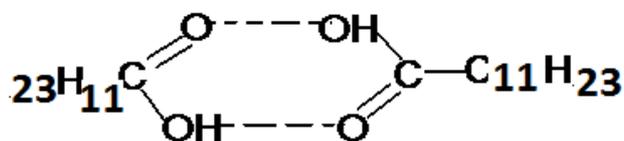
Puisqu'un anion carboxylate dissocié, $R-COO^-$, a une charge négative et deux atomes d'oxygène, on pourrait supposer que les sels de métal sont des complexes chélates stables [3].

En ce qui nous concerne, on a choisi comme acide gras l'acide Laurique.

L'acide Laurique a comme structure :



Dans les solvants apolaires, il se présente souvent dans sa forme dimère :



II. Applications

Les acides gras sont commodément utilisés dans l'extraction d'un certain nombre d'ions métalliques.

Le premier exemple dans l'extraction liquide-liquide, faisant intervenir un carboxylate métallique, apparaît comme étant l'extraction du scandium avec l'acide benzoïque pour la détermination colorimétrique [4].

Au début des années 1950, il fut proposé différentes procédures mettant en jeu les acides carboxyliques pour la séparation de métaux tels que le cuivre et le béryllium [5-7].

Après les applications analytiques du système d'extraction carboxylate, HOK-BERNSTROM a publié une série de travaux ayant pour objet l'analyse quantitative de l'équilibre d'extraction traitant les carboxylates métalliques [6].

Depuis lors, l'extraction de carboxylate métallique a été étudiée, et le sujet a été revu de temps en temps par les auteurs suivants: ASHBROOK [8], MILLER [9], RICE [10] et ROZYCKI [11]. MATINOV a élaboré une compilation de valeurs de l'extraction de métaux avec des acides organiques incluant les acides carboxyliques [12].

Les acides carboxyliques, tels les acides naphthénique et versatique, ont trouvé des applications commerciales dans les procédés hydro métallurgiques de métaux de base. Par exemple, ils ont été employés pour la séparation du Ni(II) et de Co(II), les terres-rares et la récupération du Gallium (III) et de l'Indium(III) [13].

III. L'acide Laurique

Un de ces acides gras c'est l'acide laurique (appelé aussi acide n-dodécanoïque) qui est un acide gras saturé dont la formule semi-développée est $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$.

III.1. Description et application

C'est le principal acide gras de l'huile de coprah (huile du cocotier), et il est supposé avoir des propriétés antimicrobiennes. Il est aussi retrouvé dans le lait de vache ainsi que dans le lait humain. Ses propriétés antimicrobiennes seraient très importantes pour les nourrissons puisque leur système immunitaire n'est pas complètement développé.

L'acide laurique, bien que légèrement irritant pour les muqueuses, possède une très faible toxicité et est par conséquent utilisé dans de nombreux savons et shampoings. Le lauryl sulfate de sodium est le dérivé de l'acide laurique le plus fréquemment utilisé pour cet usage. Du fait que la molécule d'acide laurique a une queue non-polaire hydrocarbonée et une tête polaire carboxylique, il peut réagir avec les solvants polaires (dont le plus important est

l'eau) aussi bien qu'avec les graisses, ce qui permet à l'eau de dissoudre les graisses. Ceci explique l'aptitude des shampooings à dégraisser les cheveux.

Comme l'acide laurique est peu coûteux, se conserve bien, est non toxique et sans danger à manipuler, il est souvent utilisé en laboratoire pour mesurer les températures de fusion. L'acide laurique est solide à température ambiante mais fond aisément dans l'eau bouillante ; il peut donc être combiné sous forme liquide avec des solutés variés et utilisé pour déterminer leur masse moléculaire. La réduction de l'acide laurique donne le dodécane-1-ol.

III.2. Propriétés physico-chimiques

C'est un solide blanc pulvérulent avec une faible odeur d'huile de laurier.

Il est stable, combustible, incompatible avec les bases et les agents réducteurs ou oxydants. Bien que l'acide laurique puisse brûler, il tend à fondre et à se vaporiser à moins d'être en contact avec un agent oxydant. Ces propriétés physico-chimiques sont résumés dans le tableau qui suit.

Formule brute	$C_{12}H_{24}O_2$
Masse molaire	$200,3178 \pm 0,0119 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ C 71,95 %, H 12,08 %, O 15,97 %
T° de fusion	44 à 46 °C
T° d'ébullition	225 °C à 100 mm Hg
Masse volumique	6,91 (vapeur) , 0,883 à 25 °C(liquide)
Pression de vapeur saturante	1 mm Hg à 121°C 50 mm Hg à 210°C

Bibliographies:

- [1] Christine Schoesser-Becker, Thèse doctorat, Université Louis Pasteur, Strasbourg(1991).
- [2] Y. Hiromichi, T. Yoshihiro, W. Hiroko, Talanta, 41(4), 573-579 (1994).
- [3] D. Dyrssen, Acta chem. Scand. 11, 1771 (1957).
- [4] Johnson, S.EJ, Unpublished work, cited by E.B Scandell. P.801.Wiley (Interscience), New York, (1959).

- [5] S. Barnerjee, A. K. Sundaram, H. D. Sharma, Anal . Chim. Acta, 10, 256, (1954).
- [6] G. F. Mills, H. B. Whetsel, J.Am.Chem.Soc, 77, 4690(1955).
- [7] A. K. Sundaram, S. Barnerjee, Anal Chim.Acta, 8, 526, (1953).
- [8] A. W. Ashbrook, Miner, Sci. Eng, 3, 169 (1973).
- [9] Miller, F. Talanta, 21 ,685 (1974).
- [10] N. M. Rice, Hydrometallurgy, 3 ,111 (1978).
- [11] Z. Brzoka, C. Rozycki, Chem. Ana. (Warsaw) 25, 3 (1980).
- [12] Martinov, Atomizdat, Moscow (1978).
- [13] H. Abe, J. Min. Metall. Inst, Japan, 98, 561-565 (1982).

I. Généralités

Le tributylphosphate est un agent extractant de métaux, particulièrement, très utilisé dans les procédés de séparation et de purification de l'uranium, du plutonium, d'autres actinides et des lanthanides. Le pouvoir d'extraction du TBP pour les actinides a été déjà découvert depuis 1944 par les chercheurs du projet Wartime Manhattan (U.S.A.). Durant les années 50, plusieurs procédés utilisant le TBP comme agent extractant ont vu le jour dans plusieurs pays industrialisés, notamment les U.S.A., le Royaume Uni et la France. Le TBP est

également utilisé dans le domaine médical comme agent conservant de certains vaccins, dans les tests servant à la détermination des effets de défoliation, de dessiccation et de décoloration du bois des plantations tropicales. C'est aussi un produit ignifuge, stable à la lumière et un anti-moussant efficace, utilisé pour doper les lubrifiants [1-5]

Le TBP occupe une position unique parmi les extractants de métaux. Tous les grands procédés et la plupart des petits procédés de recyclage du combustible nucléaire usé l'emploient dans la séparation des produits de fission de l'uranium et du plutonium, aussi bien que dans la purification de ces derniers. De même, il est utilisé, mais beaucoup moins, dans le recyclage du combustible contenant le thorium, il existe encore plusieurs applications du TBP entrant dans:

- La production de l'uranium de degré nucléaire.
- La séparation du plutonium.
- La séparation des fractions actinide/lanthanide à partir des recyclages des déchets.

En dehors du domaine nucléaire, le TBP est utilisé en chimie minérale dans:

- La séparation individuelle des terres rares.
- La séparation du zirconium et de l'Hafnium.
- L'élimination du fer des solutions chlorées de cuivre, nickel et cobalt.

II. Propriétés

II.1. Propriétés Physiques

Le TBP est un liquide incolore, d'aspect huileux, non volatile et ininflammable à la température ambiante. C'est une substance toxique; une quantité de 5 ppm est déjà suffisante pour entraîner, par contact, des irritations des yeux et des membranes des muqueuses [1,4-7].

D'autres propriétés physiques du TBP sont présentées aussi dans le tableau 1.

Tableau 1. Propriétés physiques du TBP

Propriétés	Valeurs
Masse moléculaire (g/ mole)	266,32
température d'ébullition (°C) à 1 atm	284

température de fusion (°C)	< - 80
Masse volumique (g/ mol)	0,9727
Indice de réfraction de la raie D du Na à 25 °C	1,4225
tension de surface (mN/ m) à 20°C	27,55
Constante diélectrique à 25°C	8,05-8,13
point d'éclair (°F)	295
Viscosité (c. poise)	3,32
moment dipolaire (debyes)	3,1

Par ailleurs, le TBP est peu miscible à l'eau mais soluble dans l'alcool, l'éther et dans la majorité des solvants organiques.

II.2. Propriétés chimiques

Le TBP est un composé qui se dégrade par chauffage et sous l'action de certaines substances comme les acides et le POCl_3 . Il est stable pour des températures inférieures à 100 °C. Il se décompose thermiquement en formant 1,2 % d'acide orthophosphorique pendant 70 heures à 178 °C et 8,4 % en 2 heures à 240 °C. La pyrolyse du TBP a lieu aux environs de 300-350 °C; elle engendre la décomposition du TBP en composés acides du phosphore et en hydrocarbures non saturés (oléfines) [8-12].

L'action des acides minéraux sur les alkylphosphates se manifeste par l'obtention des produits de moins en moins estérifiés. Le TBP s'hydrolyse (rupture de la liaison P-O) ou subit une désalkylation (rupture de la liaison C-OP) pour former des acides mono- et dibutylphosphoriques et orthophosphorique et du butanol. La décomposition du TBP est généralement catalysée par les acides précités, formés dans le milieu réactionnel. La désalkylation est favorisée par les milieux fortement acides tandis que l'hydrolyse se produit plutôt dans les solutions acides diluées [5]. L'attaque des esters par les acides à haute température cause la fission de la liaison C-OP; le produit intermédiaire, un ion carbonium primaire ou un complexe π , peut engendrer un ion carbonium secondaire et par élimination de proton, il se forme des isomères cis ou trans butènes [13-16].

La vapeur d'eau ou l'oxygène influent sur le taux de décomposition du TBP en acides; le barbotage de l'oxygène dans le TBP, multiplie la quantité d'acide par un coefficient de 20, comparativement au cas de l'azote [12].

Le pouvoir extractant du TBP est dû principalement au groupement phosphoryle. Le TBP est considéré comme toxique car 5PPm, peuvent entraîner des irritations des yeux et des membranes de la muqueuse [17, 18, 19].

II.3. Solubilité

Le TBP est miscible dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther et dans la majorité des solvants organiques. La solubilité dans les solutions aqueuses est déterminée par la technique des traceurs [20].

III. Principe de l'extraction des éléments par le TBP

Comme l'application principale de TBP consiste dans l'extraction d'éléments en solution aqueuse, il a été jugé nécessaire d'énoncer, ne serait-ce que sommairement le principe général de la combinaison du TBP avec ces éléments. L'extraction du nitrate d'uranyle en est l'exemple significatif. Son mécanisme peut se résumer aux réactions suivantes:



La détermination des coefficients stoechiométriques confirme ce mécanisme. En fait les constantes de distribution de ces systèmes sont juste proportionnelles au carré de la concentration en acide.

Dans le cas des systèmes d'acétate, phosphate et sulfate d'uranyle, l'ion uranyle, se combinerait à l'anion de la phase aqueuse puisque le taux de distribution est juste constant dans les zones où les concentrations en acide sont faibles.

En ce qui concerne l'extraction des acides minéraux, l'efficacité du TBP varie dans le sens suivant:



Il est intéressant de noter que cet ordre est lié à celui des énergies d'hydratation des anions respectifs. Cet ordre peut être déterminé par différentes méthodes parmi lesquelles on peut citer l'effet d'électrostriction, qui est la contraction du volume d'une solution après dissolution d'un électrolyte.

Le principe d'extraction de l'acide nitrique par exemple est établi comme étant :



Ce mécanisme peut être généralisé à d'autres acides, le principe étant le même et consiste dans la formation de combinaisons telles HCl-TBP, H₂SO₄-TBP, HClO₄-TBP, etc...

IV. Application

Le domaine d'utilisation privilégié du TBP reste celui de l'extraction des métaux et en particulier de l'uranium à partir des solutions de lixiviation du minerai contenant cet élément.

Jusqu'aux années 40, les américains, les britanniques et les canadiens préféraient l'hexone de formule chimique CH₃CO (i-C₄H₉), le Butex ou dibuthyle carbitol (C₄H₉O-(CH₂)₂-OC₄H₉) et le Trigly (Cl(CH₂)₂O(CH₂)₂-O(CH₂)₂-O(CH₂)₂Cl) au TBP. Par exemple, l'hexone et le Butex furent utilisés avec succès dans certaines installations telles celles de Hanford (U.S.A.) (1952-1966) et Windscale (6.B.1952-1964). Le Trigly quant à lui, fut utilisé, bien avant dans des unités moins importantes comme celle de Chark River du Canada entre 1948 et 1954. D'autres substances comme le HTTA (U.S.A.), le dibutyle éther dans du tétrachlorure de carbone en URSS, l'acétophénone, la méthylcyclohexanone et le penta-éther seul ou mélangé avec le dibutyl éther furent testées dans l'extraction de certains éléments.

Les avantages que présente le TBP font que cette substance soit préférée à d'autres dans de nombreux procédés.

Parmi ces avantages on peut citer:

- ★ Bonnes propriétés physiques (densité, viscosité, point éclair).
- ★ Stabilité acceptable à l'acide nitrique.
- ★ Pouvoir extractant convenable.
- ★ L'utilisation de sels neutres n'est pas nécessaire.
- ★ Bonne décontamination des produits de fission.
- ★ dans des conditions plus sévères (échelle industrielle):

- a. La précipitation est évitée.
 - b. Les procédés ne nécessitent pas de grandes quantités de liquides.
 - c. La corrosion est minimisée.
 - d. La dégradation des solvants est minimisée.

Evidemment, ces derniers avantages sont étroitement liés à certaines contraintes technologiques, telles le pH, la concentration des solutions traitées etc...

C'est ce qui détermine dans la plupart des cas certains inconvénients dans l'utilisation du TBP:

1* La décontamination n'est pas parfaite pour l'obtention de l'uranium et du plutonium de haute pureté.

2* Le TBP et ses diluants sont souvent soumis à une radiolyse et une dégradation chimique.

L'état des connaissances actuelles sur le TBP permettent de conférer au TBP une place qui ne pourrait être contestée par aucun autre agent extractant.

Pour récapituler, il est relativement aisé de mettre en relief les principaux domaines d'application du TBP. Outre l'extraction et la purification d'éléments tels l'U, le Pu, le Th, les actinides et les terres rares, l'extraction des acides minéraux occupe une place non négligeable.

De plus le TBP est souvent employé en spectroscopie comme agent complexant et dans le domaine médical comme agent conservant de certains vaccins. Il est également utilisé dans les tests servant dans la détermination des effets de défoliation, de dessiccation et de décoloration du bois des plantations tropicales. Parmi une série de composés, une efficacité maximale a été attribuée au TBP.

D'autres utilisations pratiques lui confèrent le rôle de solvant pour certaines huiles. Par ailleurs, il est intéressant de noter que le TBP est ignifuge, stable à la lumière et que c'est un anti-moussant efficace utilisé pour doper les lubrifiants.

V. Procédures de synthèse du TBP

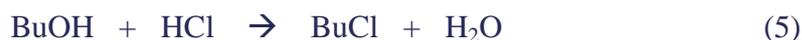
Les procédures de synthèse du TBP sont multiples; nous en donnerons ici, d'une manière succincte, les réactions les plus couramment utilisées.

Action de l'oxychlorure de phosphore sur le butanol ou le butoxyde de sodium

La réaction de synthèse du TBP par action de l'oxychlorure de phosphore sur un alcool est connue depuis très longtemps (1867). Elle se déroule en trois étapes en substituant le chlore du POCl_3 par le groupement butoxyde BuO de l'alcool, selon le schéma réactionnel suivant:



L'acide chlorhydrique qui se forme dans les trois étapes du schéma réactionnel, peut réagir avec le produit (TBP) et avec l'alcool butylique (réactions 4 et 5).



L'eau dans le mélange réactionnel réagit aussi avec le dibutylchlorophosphate (réaction 6).



Selon ces réactions, la présence de l'acide chlorhydrique dans le mélange réactionnel de synthèse affecte le rendement en TBP. Cela explique l'utilisation courante des bases, comme la pyridine, dans ce procédé de synthèse. La base permet de fixer l'acide HCl pour former du chlorure de pyridine qui est un solide blanc soluble dans l'eau et facilement séparable du mélange réactionnel [4, 5, 21, 22].

La réaction du butoxyde avec l'oxychlorure de phosphore peut être utilisée aussi pour synthétiser le TBP (réaction 7).



L'avantage de cette méthode est qu'il ne se forme pas d'acide chlorhydrique et le chlore qui se dégage se fixe sur le sodium du butoxyde [4, 5, 21].

VI. Procédures de purification

Le tributylphosphate de synthèse, de régénération ou commercial peut contenir diverses impuretés comme les acides mono- et dibutylphosphoriques, l'acide orthophosphorique et les réactifs de synthèse (alcool) qui n'ont pas réagi.

La purification du TBP peut être réalisée par lavage avec des solutions basiques, telles que le carbonate de sodium 5% et l'hydroxyde de sodium 1%. Le produit est ensuite lavé à l'eau, séché sous vide et enfin distillé sous vide afin d'éviter sa dégradation; les premières (10%) et dernières (10%) fractions sont éliminées du produit distillé [23].

Une autre méthode, consiste à laver successivement le TBP avec un volume égal de soude 1N, d'acide nitrique 0,1 N et finalement avec de l'eau. Le TBP est ensuite séché à l'aide d'une lampe infrarouge à 100 °C durant trois minutes sous pression réduite, puis sous atmosphère d'azote à une pression de 1 atm (méthode de Liem) [24].

La purification du TBP à utiliser dans le domaine biologique peut s'effectuer aussi par l'une des méthodes citées précédemment mais avec addition de l'éthylène glycol qui joue le rôle d'agent de co-oxydation permettant de faire augmenter la pureté du produit [25].

Il existe d'autres méthodes de purification du TBP comme celle d'Alcock et ses collaborateurs qui procèdent par reflux en utilisant une solution d'hydroxyde de sodium 0,5% [26].

VII. Techniques d'analyse du TBP

Le TBP peut être caractérisé par les méthodes physico-chimiques couramment utilisées pour l'analyse des substances organiques [1, 5, 27, 28]. Il existe aussi d'autres méthodes spécifiques d'analyse du TBP comme celles basées sur sa conversion en phosphates inorganiques, par attaque acide ou par fusion alcaline, suivies d'analyses gravimétrique ou colorimétrique.

VII.1. Spectrophotométrie infrarouge

Les bandes infrarouges caractéristiques du TBP sont celles des allongements P-O-C et P=O observées, respectivement à 1030 et 1280 cm^{-1} [1].

La bande correspondant à la vibration d'allongement de la liaison P=O recèle un intérêt notable dans la caractérisation des ligands phosphorylés. La position exacte de cette bande varie avec la somme des effets électronégatifs et de la masse des groupements constituant ou attachés à la molécule du ligand phosphorylé [29-32].

VII.2. Gravimétrie

Le dosage du TBP par cette méthode est réalisée par pesé du complexe phosphomolybdate de quinoléine insoluble $(\text{C}_9\text{H}_7\text{NH})_3(\text{PO}_4 \cdot 12 \text{ MoO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$, formé à partir du produit (TBP). La formation de ce complexe à partir du TBP, implique diverses réactions; la première concerne l'oxydation du TBP en acide orthophosphorique par action d'un mélange d'acides sulfurique et nitrique. La solution obtenue, est diluée avec l'eau, puis acidifiée par une solution d'HCl et enfin traité par une solution de molybdate de sodium pour former le complexe phosphomolybdate de sodium $\text{Na}_3(\text{PO}_4 \cdot 12 \text{ MoO}_3)$. C'est ce dernier, qui est traité à chaud par une solution d'hydrochlorure de quinoléine pour former le complexe à peser (phosphomolybdate de quinoléine) permettant le dosage du TBP [4, 33].

VII.3. Volumétrie

Cette méthode est basée sur le fait que le TBP forme des produits d'addition, $\text{TBP} \cdot \text{HNO}_3$, au contact de l'acide nitrique. L'acide nitrique extrait, est titré par la suite afin de déterminer indirectement la quantité de TBP.

La procédure consiste à mettre en contact par agitation un échantillon de TBP dans le kérosène avec un même volume d'une solution d'acide nitrique 8 M; cette opération doit être refaite deux fois, après séparation des phases aqueuse et organique. Pour une meilleure séparation, la phase organique doit être séparée encore par passage à travers un papier filtre qui doit être lavée après l'opération pour évacuer la totalité du produit. La phase organique est ensuite diluée dans l'eau (100 ml) puis titrée par une solution d'hydroxyde de sodium 0.1-0.2 M en présence du bleu de bromothymol comme indicateur coloré [34].

VII.4. Méthode de fusion d'alcali

Cette méthode est basée sur la conversion, par fusion d'alcali, du TBP en phosphate inorganique qui sera dosé par la suite par titrage avec une solution standard de perchlorate de bismuth.

La procédure consiste à chauffer une solution de TBP dans un solvant organique (kérosène:~2 ml) en présence d'une poudre d'hydroxyde de sodium jusqu'à l'obtention d'une phase homogène qui, après refroidissement, est dissoute puis neutralisée par une solution d'acide perchlorique 6 %. La solution obtenue est ensuite titrée par une solution standard de perchlorate de bismuth en présence d'un indicateur coloré (solution de diallyldithiocarbamidohydrazine dans le chloroforme); le nombre de moles du TBP correspond au nombre de moles de BiPO_4 [4, 35, 36].

Conclusion

La présente étude a permis de tirer certaines conclusions très importantes qui consistent en une série d'informations de base. Ainsi, il en est ressorti que le phosphate de tri-n-butyl est un corps assez instable du point de vue chimique. Parmi les différentes causes de son instabilité, figurent l'élévation de la température (la décomposition du TBP ne devient appréciable qu'à partir de températures supérieures à 120°C), la présence de certaines impuretés telles le POCl_3 , la vapeur d'eau et l'oxygène ou bien l'irradiation de cette substance par les rayons gamma. Ainsi, le TBP se dégrade thermiquement bien avant d'atteindre son point d'ébullition. Ceci pose des problèmes de distillation dont la seule voie nécessite le vide.

Ces produits de dégradation sont surtout des acides mono- et di-butyl phosphates et des oléfines tel le butène, ainsi que l'acide phosphorique. La distribution de tels produits est souvent étroitement liée à la température et au temps de chauffage. Dans le cas de la pyrolyse, les oléfines sont représentées essentiellement par le butène-1.

Le phénomène d'acidolyse contribue également à la dégradation du TBP, mais dans ce cas, les produits de décomposition sont autres que ceux issus des autres cas de décomposition de la substance: des esters plus ou (et) moins alkylés que le tri-n-butyl phosphate.

Le mode d'action de ce phénomène reste mal connu de nos jours.

Le TBP est une substance immiscible à l'eau, il est par contre miscible avec la majorité des solvants organiques. Il est soluble dans l'alcool, l'éther et le toluène. De plus, le TBP est stable à la lumière.

De tous les procédés servant à produire le TBP, celui au POCl_3 est généralement le plus retenu en raison de son rendement convenable et de certaines considérations énergétiques. Sur ce point de vue, une autre méthode, celle basée sur les phosphites, est plus tentable si ce n'est qu'elle nécessite deux étapes. Quant aux méthodes de purification, dans la plupart des cas, la littérature de spécialité cite celle d'Alcock et ses collaborateurs, probablement en raison de sa simplicité et de la disponibilité des substances nécessaires à sa réalisation.

Bibliographies

- [1] M. Attou, , Thèse de magister, CEN-Alger, (1986).
- [2] M. Bénédicte, T. Pigford, H. Levi, Toxicol Lett 158, 176-185 (1981).
- [3] T. Ishihara et K. Owada, J. Nucl. Sci. Technol. 3(2), 67-71, (1966).
- [4] A. Azzouz, M. Attou, L. Seridi et A. Berrak, Ed. OPU, 1-7, Alger, Algérie, (1984).
- [5] W. Wallace, W. Schulz et J. D. Navratil, "Science and Technologie of TBP", Ed. CRC Press, Vol. (1), Boca Raton (Florida, USA), (1984).
- [6] B. Pavlov et A. Terentiev, "Chimie Organique", Ed. Mir, Moscou, (1974).
- [7] C. Lorrain, Ed. Techniques de l'ingénieur, J33, 2755, (1983).
- [8] H. E. Baumgarten, R. A. Setterquist, J. Am. Chem. Soc, 79, (1957).
- [9] C. E. Higgins, W. H. Baldwin, J. Org. Chem. 26, 846, (1961).
- [10] C. E. Higgins, W. H. Baldwin, J. Org. Chem. 30(9), 3230, (1965).
- [11] G. Berti, J. Am. Chem. Soc. 76, 1213, (1954).
- [12] C. Bruneau, L. Vernique, A. C. Gerard, S. Noal, Inis Atomindex, 12(19), (1981).
- [13] J. Turkevich, R. K. Smith, J. Chem. Phys. 16, 466, (1948).
- [14] E. Cherbuliez, G. Gordahi, Helv. Chim. Acta. 42, 590, (1959).
- [15] E. Cherbuliez, J. P. Leber, Helv. Chim. Acta., 35, 644, (1952).
- [16] C. E. Higgins, W. H. Baldwin, J. Org. Chem., 30(9), 3173, (1965).
- [17] B. Pavlov, A. Terentiev, Chimie organique, ed.MIR. Moscou. 1975, 120-124.
- [18] C. Lorrain, Techniques de l'ingénieur J33-1983, 2755.

- [19] Hand Book of Solvent extraction. J. Wiley. New York. 1983, 631.
- [20] A. Azzouz, M. Attou, L. Seridi, A. Berrak. OPU, Alger 1984 19-23.
- [21] D. P. Evans, W. C. Davies, J. Chem. Soc. 1310, (1930).
- [22] L. F. Fiezer, M. Fiezer, "Advanced Organic Chemistry", Reinhold Publishing Corporation, Chapman and Hall Ltd. London, (1965).
- [23] J. A. Riddick, W. B. Bunger, "Technique of chemistry-Organic solvents", Vol. II, Ed. Wiley Interscience (3^{ème} éd.), New York, (1970).
- [24] C. J. Hardy, al., Trans. Faraday Soc, 60, (1926).
- [25] U. S. Sant, H. D. Sanhar, Anal. Chim. Acta. 12, 6, (1955).
- [26] Y. I. Taradin, Obraztsy Tovarnye Znaki, Anal. Chem. 26, 97, (1979).
- [27] G. Clanquis, G. Descotes, J. C. Martin, Masson, Cie. Paris, (1968).
- [28] M. Harol, M.C. Nair, "Basic gaz chromatography", Ed. Aerograph, Paris, (1975).
- [29] L. I. Katzin, G. W. Mason, D. F. Peppard, Spectrochimica Acta, 34 A, 57-61, (1978).
- [30] L. W. Daasch, D.C. Smith, Anal. Chem. 23, 853, (1951).
- [31] T. C. Gore, Disc Faraday Soc. 9, 138, (1950).
- [32] J. R. Ferraro, J. Inorg. Nucl. Chem. 10(3-4), 319-322, (1959).
- [33] P. G. Report 443 (S), Chemical and metallurgical Service, United Kingdom Atomic Energy Authority, Lancashire, (1963).
- [34] G. M. Ritcey, A. W. Ashbrook. Vol. 1, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, Netherlands, 90, (1984).
- [35] U. S. Sant, H. D. Sanhar, Anal. Chim. Acta. 19, 202, (1958).
- [36] D. H. Liem, Acta. Chim. Scan. 22, 753-772, (1968).

I. Historique :

Lors de la mise en route de l'énergie nucléaire, les cycles ont d'abord été fondés sur la filière uranium-plutonium car l'uranium est le seul élément chimique à l'état naturel possédant un isotope fissile.

Néanmoins, comme l'uranium, le thorium possède un isotope présent dans la nature dit fertile c'est à dire susceptible de produire un noyau fissile artificiel par capture d'un neutron suivie de deux désintégrations, il s'agit du ^{232}Th .

Dans les années 60 à 70, dans un contexte d'économie des ressources naturelles en uranium, un vif intérêt pour l'utilisation de combustible thorium avait déjà conduit à la construction de plusieurs réacteurs. L'arrêt des études dans les années 70-80 est principalement dû aux difficultés liées à l'installation du cycle à cause des émissions gamma et aux moindres performances en terme de régénération en cycle fermé en comparaison du cycle uranium. Dans les années 90, des publications prouvant la minimisation des déchets à vie longue du cycle thorium ont relancé cette filière.

II. Définition

Le thorium est un élément chimique, un métal de la famille des actinides, de symbole Th et de numéro atomique 90, Le thorium est un élément radioactif qui se produit naturellement à de faibles concentrations (environ 10 parties par million) dans la croûte terrestre. Il est environ trois fois plus abondant que l'uranium et à peu près aussi abondant que le plomb ou le molybdène.

Le thorium dans sa forme pure est un blanc argenté métal lourd qui est à peu près aussi dense que le plomb. Dans la nature, presque tout thorium est thorium-232, bien que plusieurs isotopes supplémentaires puissent être présents en petites quantités, c'est un métal doux, malléable qui est pyrophorique sous forme de poudre. Lorsqu'il est chauffé à l'air, les tournures de thorium s'enflamment et brûlent brillamment avec une lumière blanche. Le thorium est généralement un danger pour la santé que s'il est pris dans le corps.

III. Caractéristiques du Thorium [1-8]

Il est extrait de nombreux minerais: la thorite, la thorianite, la pilbarite, la chéralite, la monazite etc...

Le thorium présente un intérêt important du fait de ses nombreuses qualités. La Thorine possède des propriétés céramiques remarquables (densité égale à 10. point de fusion à 3300 C°). Le thorium peut être associé au magnésium dans la composition de certains alliages, leur conférant une solidité et une résistance exceptionnelle aux fortes températures, d'où un débouché dans l'industrie aérospatiale civile et militaire.

Le ^{232}Th est le chef de file d'une des grandes familles de radio-isotopes naturels et sa période radioactive est de $1,4 \cdot 10^{10}$ ans. Sa filiation comprend 11 éléments. Avec en moyenne 12 ppm soit 12 gr/tonne, il est quatre fois plus abondant que l'uranium dans la croûte terrestre, mais moitié moins abondant que le plomb.

Le thorium manipulé dans l'industrie ne peut être considéré comme "naturel". Ce thorium est en effet broyé, concassé, traité chimiquement et enfin concentré. Il ne s'agit pas d'un produit naturel car il a été démontré [6] qu'il n'y a pas d'équilibre entre le ^{232}Th et le ^{228}Th . De plus on y trouve des quantités non négligeables de ^{230}Th n'appartenant pas à la filiation du ^{232}Th .

IV. Abondance et ressources

La croûte terrestre comprend en moyenne de l'ordre de 6000 ppb (1000 ppb = 1 ppm) en masse de thorium contre 1800 ppb d'uranium [9]. Le thorium est présent sous diverses formes minérales dont la plus courante est l'oxyde de thorium (thorite). Les réserves de thorium sont principalement situées en Australie, en Inde, en Norvège, aux Etats-Unis, au Canada, en Afrique du Sud et au Brésil [10]. Toutefois, ces masses sont à comparer à la quantité de thorium réellement accessible.

En effet, il n'est pas sûr que les ressources de thorium accessibles soient supérieures à celle de l'uranium. Les incertitudes concernant les ressources en thorium restent donc assez élevées et ce critère d'abondance ne saurait être un critère déterminant pour le choix du combustible thorium.

V. Propriétés physico-chimiques

Nombre atomique	90
Masse atomique(g)	232,0381
Densité (g / Cm ³) pour un cristal	11,72
Isotope stable	228, 229, 230, 231, 232,233 et 234
Point de fusion (°C)	1750
Point d'ébullition (°C)	4788
Enthalpie de fusion (kJ mol ⁻¹)	19,2
Enthalpie d'évaporation (kJ mol ⁻¹)	513.67
Potentiel d'ionisation (ev): 1 ^{ère} / 2 ^{ème} / 3 ^{ème} / 4 ^{ème}	6,3067 / 11,9 / 20,0 / 28,8

Electronegativité	1,3
Rayon atomique (Å°)	1,79
Conductivité thermique à $W.m^{-1}.K^{-1}$	54
Conductivité électrique $S.m^{-1}$	$6,53 \cdot 10^6$

VI. Métabolisme et toxicité

VI.1. mode d'absorption.

Bien que le thorium terrestre soit relativement abondant, sa concentration dans la biosphère est très faible et sa contribution à l'exposition naturelle de l'homme est considérée comme négligeable.

L'absorption se fait essentiellement par inhalation si l'empoussiérage au niveau du sol est suffisant, ou par ingestion. Une partie est éliminée par les selles et les urines. Le reste sera fixé dans l'organisme en fonction de la forme chimique absorbée. On estime que les tissus les plus concernés par cette fixation sont les os (de l'ordre de 85 %) et les poumons mais aussi le rein et le foie.

VI.2. Toxicité. [5]

Il présente une double toxicité: chimique et radiologique.

Du point de vue chimique, il s'agit d'un métal lourd et sa toxicité est comparable à celle de l'uranium. C'est l'ingestion de composés hydrosolubles qui est à l'origine de sa néphrotoxicité.

Du point de vue radiologique, sa toxicité est supérieure à celle de l'uranium. Le thorium 232 est classé dans le groupe 2 (forte radio toxicité) de la classification radio toxicologique des radio nucléides; le thorium 228 est classé dans le groupe 1 (très forte radio toxicité). On estime que 12 g / tonne de ^{232}Th correspond à une activité de 49 Bq/kg.

Par ailleurs, comme cela fût démontré à partir des électrodes au tungstène thorié, on ne doit pas perdre de vue que ce thorium est accompagné non seulement par plusieurs descendants émetteurs alpha, mais aussi par des émetteurs bêta et gamma.

VI.3. Cancérogène.

Plusieurs études [6] montrent le caractère cancérogène du thorium lors d'exposition professionnelle.

- Pollednak, à travers l'étude de 3039 ouvriers dans une usine de thorium de l'Illinois entre 1940 et 1973, met en évidence une incidence importante des cancers de tout type (SMR=1.75). et une augmentation significative des cancers du pancréas (SMR=4.13).
- Zhiyuan, analysant une cohorte de 3796 ouvriers dans une usine de production de thorium, confirme une augmentation de la mortalité par cancer, et en particulier par cancer du pancréas.

VI.4. Génotoxicité:[6]

Dans la littérature, de nombreuses études argumentent en faveur de la production d'anomalies génétiques chez les travailleurs de la filière "thorium", de même que dans la population ayant subi des explorations vasculaires avec injection de thorostrast.

Hoegeman montre une augmentation du taux d'aberrations chromosomiques dans une enquête sur 47 ouvriers américains de cette filière. Mais il n'établit pas de lien entre le taux d'aberrations et la durée du travail. De même au Brésil, des études cytogénétiques portant sur 146 employés dans une usine exploitant la monazite, ont montré qu'il n'y avait pas de corrélations entre la fréquence des aberrations chromosomiques et le temps d'exposition au risque.

VII. Le cas du Thorotrast

VII.1. Historique

Le dioxyde de thorium en solution colloïdale renfermant 20 à 25 % de thorium métallique avec des grains de 16 millimicrons en moyenne a été largement utilisé en Europe, en Asie, et aux Etats Unis, en raison de son opacité aux rayons X ; ce qui permettait d'obtenir d'excellentes images. Le thorostrast est le produit commercial le plus connu mais il existe bien d'autres préparations telles que le Toriofanina en Italie ou l'Umbrathor en Allemagne.

VII.2. Pathogénie. [1]

Les premières manifestations induites par ce produit de contraste furent, dans un délai de quelques années après l'administration par voie artérielle, veineuse ou endocavitaire, l'apparition de "thorostrastomes". Il s'agit de tumeurs granulomateuses survenant au point d'injection, donnant lieu parfois à une dégénérescence maligne.

Plusieurs dizaines d'années se sont écoulées avant de voir apparaître des cancers touchant surtout le foie et le rein. Le thorostrast se fixe au niveau organique par l'intermédiaire du système réticulo-endothélial. Il induit un cancer primitif hépatique à type d'hémangio-

endothéliome. Ce sont des sarcomes vasculaires constitués de cellules montrant des propriétés phagocytaires à l'égard, par exemple, d'hématies ou d'éléments nécrosés.

Le tableau clinique de ce cancer est caractérisé par un début soudain, et une évolutivité rapide (quelques semaines à quelques mois) vers une insuffisance hépatique fatale. Ces tumeurs restent exceptionnelles.

Outre ces angiosarcomes, on retrouve dans la littérature des cholangiocarcinomes [11], dus à une prolifération cellulaire de type biliaire, et des hépatocarcinomes développés à partir de cellules hépatiques.

VII.3. Mécanisme toxique.

Les pathologies néoplasiques induites par le thorotrast s'expliquent par l'accumulation de grains colloïdaux de thorium métallique dans les organes concernés, qui agressent ces derniers en les soumettant pendant de nombreuses années à une forte irradiation alpha.

VII.4. Littérature récente

De nombreux auteurs se penchent actuellement sur les effets tardifs du thorotrast.

- ❖ En 1997, Srinivasan [12] publie deux cas d'angiosarcome hépatique après administration de thorotrast. Le premier a vu l'apparition d'un angiosarcome hépatique métastasé après une latence de 43 ans après l'injection. Le second a présenté un granulome hépatique 22 ans après l'exposition, puis un angiosarcome au bout de la 28^{ème} année. L'auteur concluait sur l'exposition à une irradiation alpha chronique comme origine aux complications du thorotrast.
- ❖ En 1997 aussi, Winberg [11] décrit le cas d'une femme de 49 ans ayant développé simultanément, 22 ans après une exposition au thorotrast, un cholangiocarcinome et un angiosarcome du foie.
- ❖ En 1999, Martling [13] s'intéresse à la mortalité à long terme chez des patients exposés 40 ans auparavant au thorotrast. Il note une augmentation de la mortalité dans la population étudiée, que ce soit chez l'homme ou la femme. Au premier plan apparaissent les décès dus à des affections hématologiques, des affections vasculaires cérébrales et des cancers. Il conclut à un effet cumulatif de l'irradiation dans le temps, exposant davantage aux risques des affections et cancers relevés.

- ❖ Enfin Van Kaick [14] en 1999, au cours d'une étude en Allemagne sur la relation entre l'exposition au thorotrast et l'induction de cancer du foie, conclut à une corrélation entre la dose accumulée et l'incidence du cancer du foie.

VIII. Inventaire des risques professionnels

Les utilisations du thorium ont fait l'objet d'une classification par Laroche [8], en tenant compte des données de la littérature sur la description des postes de travail :

Utilisations industrielles dont le risque peut être défini	Utilisations industrielles dont le risque est mal défini	Risque potentiel
<p>1. Risque d'exposition interne</p> <ul style="list-style-type: none"> - Electrodes en tungstène thorié. - Manchons pour becs de gaz à incandescence. <p>2. Risque d'exposition externe</p> <ul style="list-style-type: none"> - Lentilles optiques. - Impuretés dans les verres optiques. - Lentilles d'appareil photo ou vidéo - Démarreur de lampes à fluorescence. <p>3. Risque d'exposition mixte</p> <p>Alliages magnésium-thorium.</p> <p>Mines et usines de terres rares.</p> <ul style="list-style-type: none"> - Expositions dues aux centrales thermiques fonctionnant au charbon. - Expositions dues aux utilisations industrielles de produits phosphatés. 	<p>Applications nucléaires du ^{232}Th.</p> <ul style="list-style-type: none"> - Produits contenant du zirconium. - Les couvertes : émail dont est revêtue la faïence, la porcelaine. - Les verreries, l'émail sur verre dans la fabrication de creusets destinés à la coulée de métaux à haut point de fusion, et comme constituant des résistances de four à haute température. - Dans l'industrie chimique, en tant que catalyseur, cracking des pétroles, production d'acides nitriques et sulfuriques... - Le corindon. - Certains traceurs utilisés en agriculture. - Certaines peintures anciennes contenant du radium et du thorium. - Déchets induits par la fabrication de pierres à briquet. - Cathode des tubes de magnétron dans les fours à micro-ondes. - Cellules photoélectriques, lampes solaires, démarreurs de certains tubes à rayons X. - Certains radars et traceurs de 	<ul style="list-style-type: none"> - Prothèses dentaires. - La concentration en thorium a été calculée autour de 1,7 ppm. - Dosimètre individuel neutrons (l'activité de ce dosimètre est de 370 Bq pour le ^{232}Th et 9 Bq pour l'^{235}U). - Détecteur Geiger Muller (37 Bq de ^{232}Th). - Certaines laines de verre.

IX. Radio-toxicité des résidus miniers

L'oxyde de thorium se trouve dans des phosphates de terres rares appelés monazites. Comparativement à ceux de l'extraction de l'uranium, les risques potentiels à long terme par ingestion dus à l'extraction de l'oxyde de thorium sont relativement faibles. Cette radio toxicité décroît en effet au même rythme que ^{228}Ra de la filière thorium, cet isotope possède une période de 5,7 ans.

Les isotopes de la filière uranium responsables de cette décroissance, ^{230}Th ou ^{236}Ra selon les cas, possèdent des périodes beaucoup plus longues (respectivement 80000 ans et 1600 ans). Par ailleurs, un autre avantage des résidus miniers du thorium est l'absence de ce qu'on appelle l'effet radon due à son exhalation: la période de l'isotope (^{220}Rn) du radon qui intervient dans la chaîne du thorium est trop courte (56 s) pour lui permettre de migrer à travers les résidus miniers. L'isotope (^{222}Rn) présent dans l'uranium a quant à lui une période suffisante (3,8 jours). Concernant la radio toxicité du combustible, l' ^{232}U formé essentiellement à partir de l' ^{233}U mais aussi à partir du ^{232}Th et ^{230}Th , possède un impact radiologique à court terme non négligeable étant donné que par décroissances alpha et par désintégration β^- , il conduit à l'isotope ^{208}Tl émetteur de rayonnements gamma de haute énergie. Quelque soit la forme du combustible thorié produit, un blindage des chaînes de fabrication est nécessaire.

X. Applications

Une étude comparative entre la sorption du Th (IV) et U (VI) sur une résine modifiée imprégnée contenant le quinizarin (1,4-dihydroxyanthraquinone, QNZ) sur Amberlite XAD-16, après nitration des cycles benzéniques présents dans sa structure, a été menée par Mohamad saeid et collaborateurs.

Une étude sur l'enrichissement sélectif de U (VI), Th (IV) et La (III) en milieu acide en utilisant un nouveau chélateur échangeur d'ions sur une matrice polymère, en utilisant l'Amberlite XAD-16 comme -(AXAD-16)-N a été menée par M. Akhila Maheswari et collaborateurs.

Une autre étude sur l'adsorption du Th (IV) en utilisant des solutions aqueuses de poly (acide méthacrylique) greffé chitosane/bentonite, le processus de conception et d'études de l'équilibre d'où une matrice de nouveaux composites, le poly (acide méthacrylique) greffé composite/bentonite.

(PMMA-g-RTC/B) a été préparé par réaction de copolymérisation par greffage de l'acide méthacrylique et du chitosane en présence de bentonite et N,N-méthylènebisacrylamide comme réticulant. Ce travail a été mené par Thayyath Sreenivasan Anirudhan et collaborateurs.

Une application à la chromatographie d'extraction pour la séparation du thorium et l'uranium dissous dans une solution de concentration élevée en sel utilisant la résine UTEVA (pour l'uranium et des actinides tétravalents pour la séparation de Th et U), à été menée par Asako Fujiwara et collaborateurs.

Une détermination de l'Uranium et du Thorium dans les eaux naturelles avec une concentration élevée en utilisant la matrice extraction en phase solide couplée à un spectromètre de masse à plasma inductif, en utilisant une résine d'extraction des actinides spécifiques (TRU-SPEC), à été menée par Emily R. Unsworth et collaborateurs.

Bibliographies

- [1] Circulaire DGS n° 94-443 du 30/09/94 relative aux risques liés à l'utilisation du thorium.
- [2] EM Crim, TD Bradeley, Health Phys. 1995, 68(5), 719-722
- [3] G Hee. Etude INRS, PER, n° C.4/1.005 du 1997.
- [4] DIRS - Travail et sécurité. 2000 Thorium : la CRAM Aquitaine.
- [5] JT Jankovic, WS Underwood, GM Googwin. Am. Ind. Hyg. Assoc. J. 1999, 60(3), 384-389.
- [6] P Laroche, A Cazoulat. Arch. Mal. Prof. 1998.59, 7, 469-479
- [7] P Laroche, A Cazoulat. Ann. Pharm. Fr, 1998, 56(3):123-133
- [8] B Leguen, P Bernard, P Laroche. EMC, Toxicologie - Patho. Prof. 10-016, 2000
- [9] F. Sendis, PhD thesis, U.F.R. scientifique d'Orsay, 2006. Paris.
- [10] D. Greneche, al. ICAPP, 2007. Nice, France.
- [11] CD Winberg, M Ranchod. Hum. Pathol. 1979 Jan, 10(1), 108-112.
- [12] R Srinivasan, J. Toxicol. Clin. 1997, 35(2), 199-202
- [13] U Martling, A Mattsson. Radiat. Res 1999, 151(3), 293-299
- [14] G Van Kaick, ML Bahner. Radiolose 1999, 39(8), 643-651

I. Introduction

Ce présent chapitre est consacré à la description de l'ensemble des expériences effectuées :

- Courbe d'étalonnage représentant la variation de l'absorbance en fonction de la concentration en Thorium,
- Cinétique d'extraction de Th(IV) effectuée par l'acide laurique,
- Tests d'extraction de Th(IV) à différentes concentrations en extractant,
- Etude de l'effet de pH,
- Etude de l'effet de sel,
- Etude de l'extraction de Th(IV) par le TBP, et par le mélange (AL+TBP),
- Etude de l'effet de la température,

II. Produits chimiques utilisés

Les réactifs et solvants utilisés dans les différentes étapes de cette étude sont :

- Nitrate de Thorium $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Fluka.
- Arzenazo (III), Alfa Aesar,
- Acide chlorhydrique HCl (36%), Organics,
- L'acide Laurique AL, Merck
- Le n-tributylphosphate (TBP), Aldrich,
- Le chloroforme, Sigma-Aldrich,
- Nitrate de potassium, Gerhard Buchmann,
- Acide nitrique, Sigma-Aldrich.

III. Appareils et verrerie utilisés

- pH mètre (Adwa) muni d'une électrode en verre combinée,
- Micropipette (Accumax),
- Balance analytique (KERN ABS),
- Spectrophotomètre UV-VISIBLE (Specord 210 plus),
- Plaque agitatrice thermostatée
- Agitateur magnétique multiposte (Kika-Werke),
- Verrerie ordinaire (bêcher, erlen-mayers,.....) et de mesure (fiolle jaugée, pipette,.....).

IV. Préparation des solutions

Solution de Thorium 10^{-3}M $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

La masse molaire de ce sel de Thorium est 552,12 g/mole. Pour préparer 100 ml de concentration 10^{-3} M, on calcule la masse qu'il faut peser et on procède comme suit:

$$C=0,001M, \quad V=100 \text{ ml}, \quad M=552,12 \text{ g/mol}$$

$$m = C \cdot M = 0,001 \cdot 552,12$$

$$= 0,55212 \text{ g} \rightarrow 1000 \text{ ml}$$

$$x \rightarrow 100 \text{ ml}$$

$$x = \frac{0,55212 \cdot 100}{1000} = 0,05521 \text{ g}$$

A l'aide d'une balance analytique on pèse une masse égale à 0,05521 g de sel de thorium, on l'introduit dans une fiole jaugée de 100 ml et on remplit la fiole à moitié avec l'eau distillée, on agite bien jusqu'à dissolution totale du sel et on ajuste jusqu'au trait de jauge.

Les solutions de concentrations inférieures sont obtenues par dilution de cette solution mère.

L'acide Laurique 10^{-3} M $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$

$$C=10^{-3}M \quad V=200 \text{ ml} \quad M=200,31 \text{ g/mol}$$

$$m = C \cdot M = 0,001 \cdot 200,31$$

$$= 0,20031 \text{ g} \rightarrow 1000 \text{ ml}$$

$$x \rightarrow 200 \text{ ml}$$

$$x = \frac{0,20031 \cdot 200}{1000} = 0,04006 \text{ g}$$

On met cette masse dans une fiole jaugée de 200 ml et on verse le chloroforme à moitié, on agite jusqu'à dissolution totale de l'acide laurique puis on ajuste jusqu'au trait de jauge.

Les solutions de concentrations inférieures sont obtenues par dilution de cette solution mère.

Le TBP 10^{-3} M n-tributylphosphate

$$C = 10^{-3}M \quad V = 100 \text{ ml} \quad M = 266,32 \text{ g/mol}$$

$$m = C \cdot M = 0,001 \cdot 266,32$$

$$= 0,26632 \text{ g}$$

$$0,26632 \text{ g} \rightarrow 1000 \text{ ml}$$

$$x \rightarrow 100 \text{ ml}$$

$$x = \frac{0,26632 \cdot 100}{1000} = 0,02663 \text{ g}$$

De la même manière on dissout le TBP liquide avec le minimum de chloroforme, puis on ajuste jusqu'au trait de jauge.

Les solutions de concentrations inférieures sont obtenues par dilution de cette solution mère.

L'arsenazo(III) $10^{-3}M$

Dans une fiole jaugée de 100 ml, introduire une masse d'arsenazo(III) = 0,0820g. Dissoudre dans un minimum d'éthanol puis compléter jusqu'au trait de jauge.

V. Procédé d'extraction

L'extraction liquide-liquide du thorium est réalisée dans des erlenmeyers de 25 ml. Un volume bien déterminé de la solution contenant l'élément à extraire (5ml de la solution de thorium) est mis en contact avec un volume bien déterminé de la phase organique (5 ml de la solution d'acide Laurique), c'est-à-dire un rapport de volume égal à 1 ($V_{aq}/V_{org} = 1$), durant un temps suffisant d'agitation maximale sur un agitateur magnétique multiposte afin qu'il y est un maximum d'extraction sous des conditions fixées (température ambiante et pression atmosphérique). Une fois l'équilibre atteint, les deux phases, aqueuse et organique, sont séparées par décantation à l'aide d'une ampoule à décanter. La phase aqueuse est analysée par spectrophotométrie Visible.

Dosage du thorium par UV-Visible

Le dosage de l'ion thorium, avant et après extraction, est effectué par spectrophotométrie Visible à une longueur d'onde spécifique au complexe Th-Arsénazo(III) (690 nm).

Il faut d'abord étalonner l'appareil par l'auto zéro, pour cela on introduit, dans deux cellules en quartz de 1 ml de traversée optique 1 cm, des proportions bien définies de mélange d'eau distillée, d'arsenazo(III) et de solution très concentré d'acide chlorhydrique (200 μ l arsenazo(III), 300 μ l HCl et 500 μ l eau) et on lance l'étalonnage.

Pour la mesure, on introduit dans la cellule de mesure les mêmes proportions mais en remplaçant l'eau distillée par la solution du thorium à analyser.

VI. Etude paramétrique

Afin de déterminer les conditions optimales pour l'extraction du thorium par l'acide Laurique, différents paramètres ont été étudiés:

VI.1. Etalonnage

Les rendements d'extraction seront déterminés en utilisant la droite d'étalonnage, représentant la variation de l'absorbance en fonction de la concentration en Thorium.

Pour cela on introduit, dans des erlens-mayers de 25 ml, 5 ml de l'acide laurique plus 5 mL de la solution de thorium à différentes concentrations allant de $5 \cdot 10^{-3} \text{M}$ à $5 \cdot 10^{-4} \text{M}$.

On récupère la phase aqueuse par décantation à l'aide d'une ampoule à décanter, la phase aqueuse sera en haut et la phase organique en bas puisque le solvant qu'on a utilisé a une densité plus grande que celle de l'eau donc il est plus lourd.

Et on fait l'analyse de ces échantillons par spectrophotométrie Visible.

VI.2. Cinétique d'extraction (effet du temps d'agitation)

L'étude cinétique correspond à la détermination du temps suffisant et nécessaire pour atteindre l'équilibre ou le maximum d'extraction. L'étude est faite pour la même concentration du thorium (10^{-3}M) et la même concentration d'acide (10^{-3}M). Pour cela, prendre des erlen-mayers dans lesquels on introduit 5 ml de la solution aqueuse et 5 ml de la solution organique. Mettre les erlen-mayers sous agitation sur un agitateur magnétique multipostes pendant une durée de temps déterminée et différente (allant de 2 à 60 minutes). Une fois les deux phases séparées, la phase aqueuse est analysée par le Visible.

PS : pour tout le long de notre travail on a utilisé un rapport de volume égal à 1 (5ml V_{aq} / 5ml $V_{org}=1$)

VI.3. Effet de la concentration en acide Laurique

Des solutions d'acide Laurique à différentes concentrations ($5 \cdot 10^{-3} \text{M}$, $2 \cdot 10^{-3} \text{M}$, 10^{-3}M , $8 \cdot 10^{-4} \text{M}$ et $5 \cdot 10^{-4} \text{M}$) ont été introduites dans des erlen-mayers de 25 ml auxquelles a été ajouté un volume de la solution aqueuse du thorium 10^{-3}M et mis sous agitation sur un agitateur magnétique multipostes durant 60 minutes. Après que le temps soit écoulé, séparer les deux phases par décantation puis on analyse la phase aqueuse par le Visible.

VI.4. Effet de pH

Dans des erlen-mayers de 25ml, on introduit 5ml de la phase aqueuse et on lui ajoute un volume (variant de 35 à 1705 μl) d'acide nitrique (HNO_3), puis on incorpore la phase organique qui contient 5 ml d'acide Laurique plus le même volume de chloroforme que celui de l'acide nitrique ; on mesure le pH initial de chaque phase aqueuse, puis on met le tous sous agitation sur un agitateur magnétique multipostes durant 60 minutes.

Une fois le temps écoulé, on sépare les deux phases par décantation à l'aide d'une ampoule à décanter puis on mesure le pH de la phase aqueuse et on procède à l'analyse par le Visible.

VI.5. Effet de sel

Dans cette manipulation on dissout, dans des erlen-mayers de 25 ml, des quantités de sel (nitrate de potassium) dans les 5ml de la phase aqueuse (0.5050g, 0.1010g, 0.0505g et 0.0101g pour avoir les concentrations des sels respectivement à $5 \cdot 10^{-3}$ M, 10^{-3} M, $5 \cdot 10^{-4}$ M, et 10^{-4} M), puis on incorpore 5ml de la phase organique qui est l'acide laurique, on met les erlen-mayers sous agitation pendant 60 minutes, on sépare les deux phases par décantation puis on analyse par spectrophotométrie Visible.

VI.6. Effet de TBP

L'étude sur le TBP est effectuée pour voir s'il y a oui ou non synergie, c'est-à-dire pour vérifier si l'incorporation de cet extractant sur notre acide qui est l'acide laurique augmentera le rendement de l'extraction de telle façon à avoir le rendement du mélange supérieur à la somme des deux rendements de ces extractants.

Pour cela on effectue la manipulation comme celle de l'acide laurique, mais on le remplace par le tributylphosphate, avec les mêmes concentrations qu'on a prise pour l'acide, pour avoir les rendements correspondants, puis on procède à l'extraction par les deux extractants (2,5ml AL + 2,5ml TBP).

On met les erlens sous agitation pendant 60 minutes, puis on sépare les deux phases par décantation, et on fait l'analyse par le Visible.

VI.7. Effet de la température

Pour l'étude de ce paramètre, le même procédé opératoire est suivi. On met, dans un premier temps, en contact intime un volume d'acide Laurique (5ml) et le même volume de la solution de thorium (les deux solutions sont de concentration 10^{-3} M) et sous les mêmes conditions opératoires mais à différentes températures en utilisant une plaque agitatrice thermostatée.

Les températures prises sont 25, 40 et 50 °C. Le mélange est mis sous agitation pendant 60 minutes. Après la séparation des deux phases par décantation, une analyse de la phase aqueuse est effectuée sur le Visible.

Puis on procède de la même façon sauf qu'au lieu de prendre 5ml d'acide laurique on prend 2.5 ml d'acide et 2.5ml TBP (10^{-3} M), et on effectue l'analyse par le Visible.

Résultats et discussion

Introduction

On se propose dans cette étude de déterminer les conditions optimales d'extraction du Th(IV) par l'acide laurique, par le TBP ainsi que leur mélange.

On rappelle que certains acides organiques forment avec les cations métalliques des sels organosolubles. Ce sont essentiellement des acides possédant une acidité suffisante comme les acides carboxyliques, sulfoniques et phosphoriques.

L'extraction se produit par simple réaction de l'acide gras organique avec les cations métalliques de la phase aqueuse, en échangeant ces derniers avec les propres protons de l'acide.

L'extraction peut être décrite par l'équilibre général suivant :

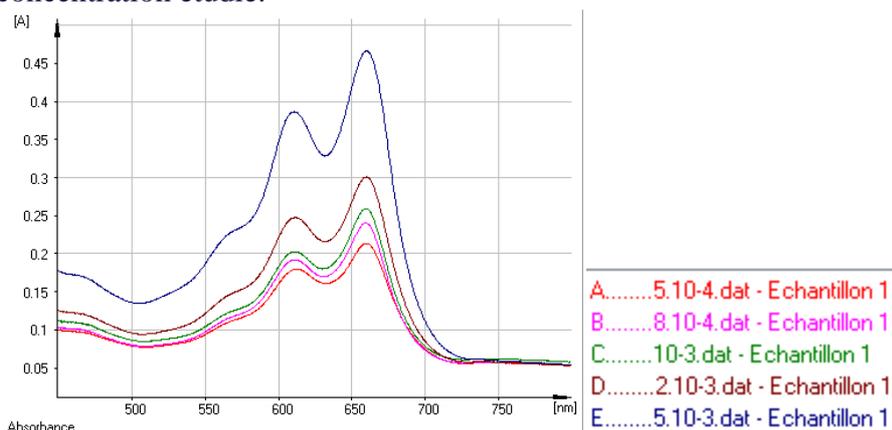


et la relation suivante en appliquant le logarithme :

$$\text{Log } E = \text{Log } K + m \text{ Log } HE + m \text{ pH} \quad (2)$$

I. Etalonnage

Du tableau 1 et la figure 1, on remarque que la loi de Beer Lambert est vérifiée dans le domaine de concentration étudié.



On observe dans le visible deux bandes maximales. Celle à 660 nm qui est utilisée.

Tableau 1. Variation de l'Absorbance en fonction de la concentration en thorium(IV)

[Th] (M)	5.10 ⁻⁴	8.10 ⁻⁴	10 ⁻³	2.10 ⁻³	5.10 ⁻³
Abs (λ _{max} = 660)	0,2138	0,2404	0,2593	0,3010	0,4664

nm)					
-----	--	--	--	--	--

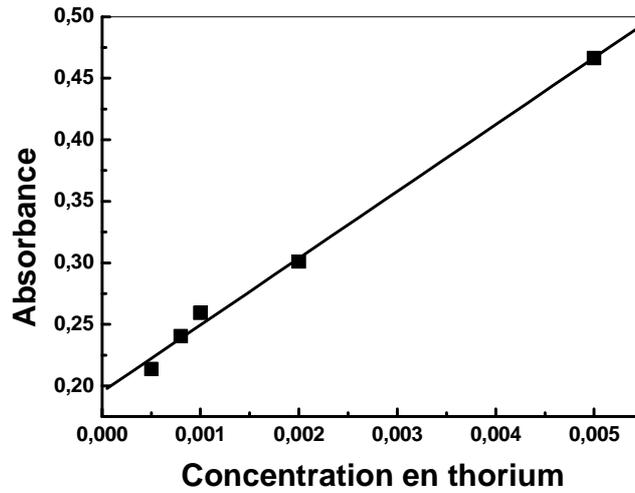


Figure 1. Droite d'étalonnage

La droite obtenue a pour équation: $[Abs] = 0.19518 + 54.30 [Th]$ avec $R = 0.99776$.

D'où : $[Th] = ([Abs] - 0.19518) / 54.30$

II. Cinétique d'extraction

Pour réaliser l'extraction liquide-liquide et pour connaître la durée d'agitation, on a effectué la cinétique de transfert du soluté d'une phase à l'autre jusqu'à atteindre l'équilibre.

La concentration du thorium (IV) est prise égale à 10^{-3} M. Les solutions thoriques ont été préparées dans l'eau distillée.

Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau 2 et la figure (2).

Tableau 2. Effet du temps d'agitation sur le rendement d'extraction

Temps (mn)	0	10	15	30	60
Abs ($\lambda_{max} = 680$ nm)	1,7725	0,4822	0,4804	0,4247	0,3312
Rendement (%)	-	81,80	81,91	85,44	91,37

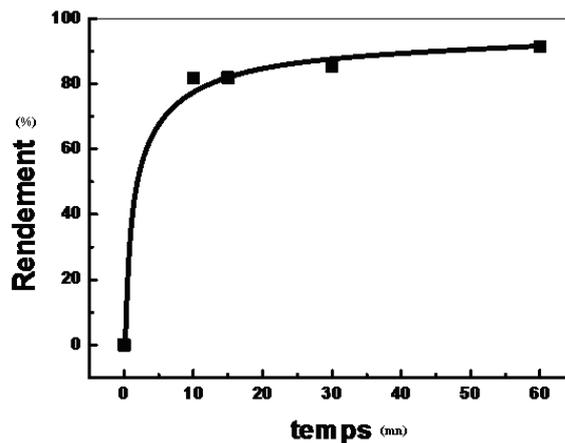


Figure 2. Cinétique d'extraction

Donc pour tous les cas à étudier, 60 minutes d'agitation est prise comme temps suffisant pour atteindre l'équilibre cinétique.

III. Effet de la concentration

Nous avons effectué des tests d'extraction du Thorium (IV) par l'acide laurique à différentes concentrations. La concentration de la solution thorique est de 10^{-3} M. On fait varier la concentration de AL de 5×10^{-4} M à 5×10^{-3} M. Les résultats sont donnés dans le tableau suivant :

Tableau 3. Evolution du rendement en fonction de la concentration en acide laurique

[AL] (M)	8.10^{-4}	10^{-3}	2.10^{-3}
Abs ($\lambda_{\max}= 690$ nm)	0,5542	0,4966	0,4088
Rendement (%)	77,23	80,9	86,45

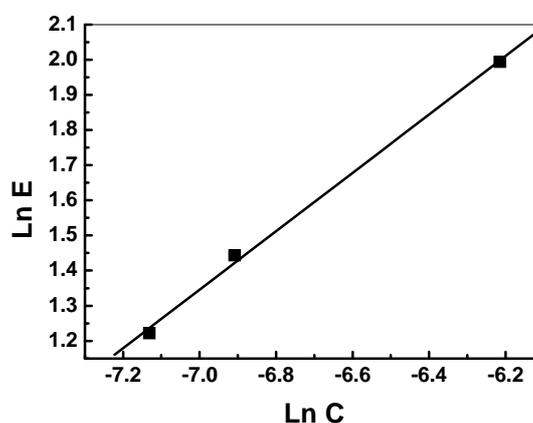
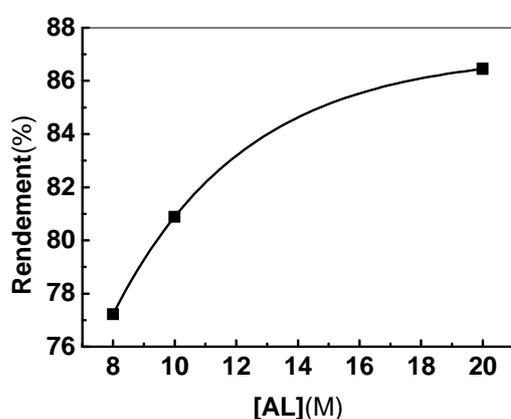


Figure 3. Effet de la concentration en AL C.

Figure 4. Variation de Ln E, fonction de Ln C

Au vu de la figure (3), les résultats obtenus montrent que l'acide laurique seul extrait le Th(IV) en milieu acide avec un rendement appréciable de l'ordre de 86,45%. Toutefois, pour améliorer d'avantage le rendement, une étude de l'effet de pH est nécessaire.

De Ln E en fonction de Ln de C, on remarque que la droite obtenue a pour équation :

$$\text{Ln E} = 7,16 + 0,831 \text{ Ln C} \quad \text{avec } R=0,9989 .$$

La valeur de la pente est proche de 1.

IV. Effet de pH

Afin de montrer si l'effet de pH est positif dans l'extraction du thorium, on a fait varier le pH initial de 3.09 à 1.32, avec une concentration initiale prise égale à 10^{-3} M. On remarque que le pH après extraction est plus petit, donc le milieu devient plus acide. Ceci prouve que le H^+ de l'acide carboxylique a bien relargué des protons et donc les a échangé avec le cation Th^{4+} . Du

tableau 4 on remarque qu'à pH= 2.77 le rendement a légèrement augmenté, passant de 80,9 à 81,25%.

Tableau. 4 Effet de pH sur l'extraction du thorium (IV)

pH _i	3,09	2,77	1,88	1,78	1,32
pH _e	3,03	2,61	1,60	1,47	1,08
Rendement (%)	80,9	79,95	78,23	78,56	77,21

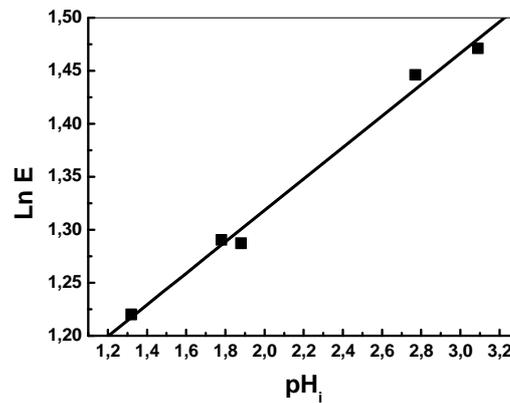
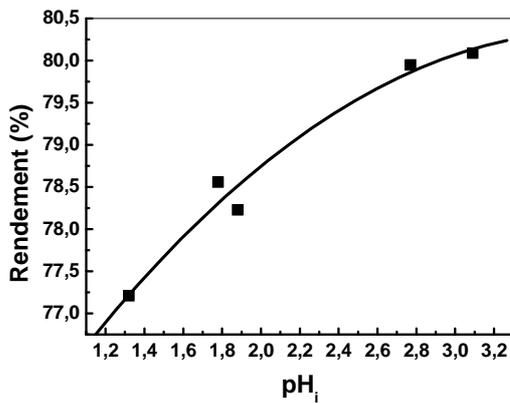


Figure 5. Variation du rendement en fonction du pH_i Figure 6. Variation de Ln E en fonction de pH_i

De Ln E en fonction de pH_i, on remarque que la droite obtenue a pour équation :

$$\text{Ln E} = 1,02172 + 0,827 \text{ pH}_i \quad \text{avec } R=0,99511$$

La valeur de la pente est proche de 1.

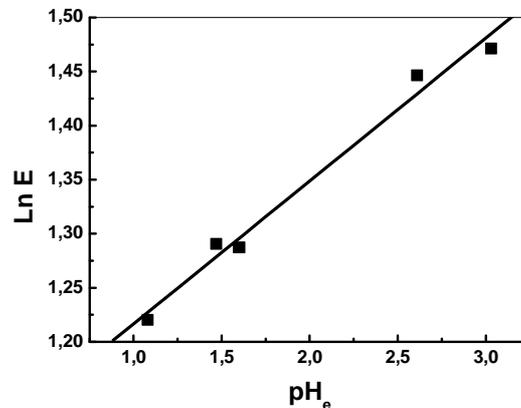
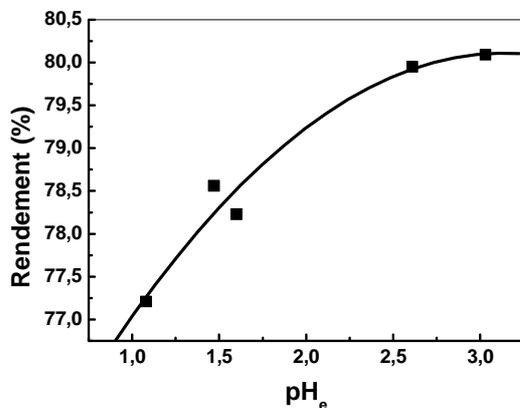


Figure 7. Variation du rendement fonction du pH_e Figure 8. Variation de Ln E en fonction de pH_e

De Ln E en fonction de pH_e, on remarque que la droite obtenue a pour équation :

$$\text{Ln E} = 1,08446 + 0,8613 \text{ pH}_e \quad \text{avec } R=0,99236$$

La pente est proche de 1.

Ce qui nous permet d'écrire l'équation d'équilibre:



V. Effet de Sel

Le but de cette étude est de montrer l'influence de la force ionique par ajout d'un sel (KNO_3) sur l'extraction du thorium (IV) par AL.

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

$$\mu = 1/2 \sum C_i Z_i^2$$

avec:

μ : la force ionique de la phase aqueuse.

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

Z_i : sa charge.

Au vu des résultats obtenus lors de l'étude de l'effet de pH, on a remarqué une augmentation faible du rendement d'extraction. Pour cela on a gardé le pH à 3,09 (sans ajout de HNO_3) pour l'étude de l'effet de sel. On remarque du Tableau 5 que le rendement diminue par ajout de KNO_3 « 10^{-4} M - 5.10^{-3} M ». Les résultats obtenus sont décrits dans le tableau et la figure suivante :

Tableau .5 Effet de nitrate de potassium sur l'extraction du thorium (IV)

$[\text{KNO}_3]$ (M)	10^{-4}	5.10^{-4}	10^{-3}	5.10^{-3}
Abs ($\lambda_{\text{max}} = 685\text{nm}$)	0,5665	0,5639	0,5632	0,5604
Rendement (%)	76,45	76,62	76,66	76,84

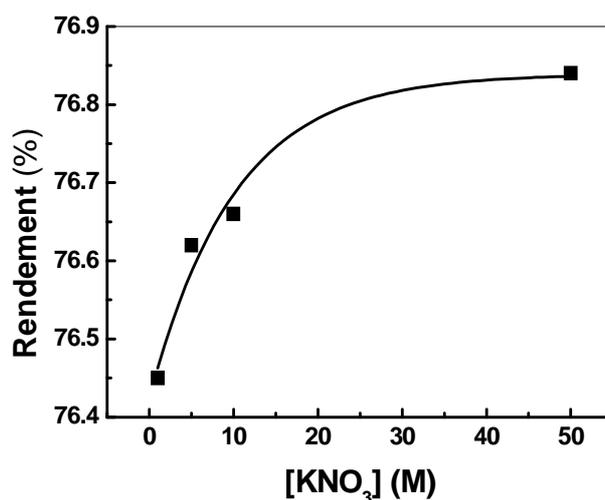


Figure 9. Variation du rendement d'extraction en fonction de la concentration en nitrate de potassium

VI. Effet de TBP

Pour tous les cas à étudier, 60 mn d'agitation est pris comme temps suffisant pour atteindre l'équilibre thermodynamique.

La concentration de Thorium (IV) est prise égale à 10^{-3} M sans ajout d'acide nitrique ni de sel KNO_3 . Pour le TBP les concentrations varient de $5 \cdot 10^{-5}$ M à 10^{-3} M.

Les résultats sont donnés dans le tableau 6 et la figure 10

Tableau 6. Variation du rendement en fonction de la concentration en TBP

[TBP] (M)	$5 \cdot 10^{-5}$	10^{-4}	$5 \cdot 10^{-4}$	10^{-3}
Abs ($\lambda_{\text{max}} = 685\text{nm}$)	0,5693	0,5647	0,5635	0,5614
Rendement (%)	76,28	76,57	76,64	76,70

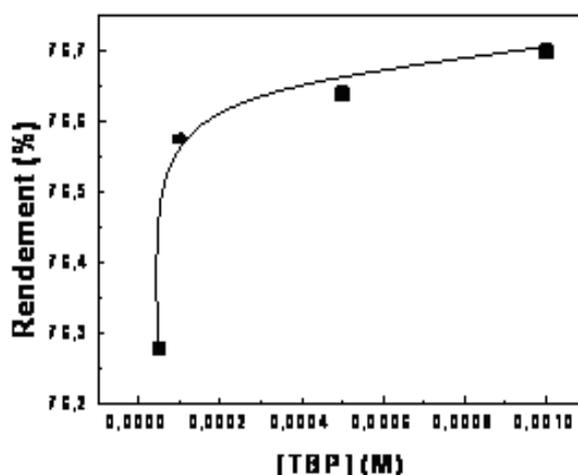


Figure 10. Effet de la concentration en TBP sur le rendement d'extraction

VII. Extraction du Thorium (IV) par le mélange (TBP + AL)

La concentration en Acide laurique a été maintenue à 10^{-3} M sans ajout d'acide nitrique ni de KNO_3 . Le résultat obtenu indique l'influence positive de l'addition de l'acide laurique au TBP, atteignant des rendements jusqu'à 84,1% (Figure 11).

Tableau 7. Variation du rendement en fonction de la concentration en mélange (TBP+AL).

[TBP] (M)	$5 \cdot 10^{-5}$	10^{-4}	10^{-3}
[TBP+ AL] (M)	$5,25 \cdot 10^{-4}$	$5,5 \cdot 10^{-4}$	10^{-3}
Abs ($\lambda_{\text{max}} = 685\text{nm}$)	0,5077	0,5052	0,4460
Rendement (%)	80,18	80,34	84,10

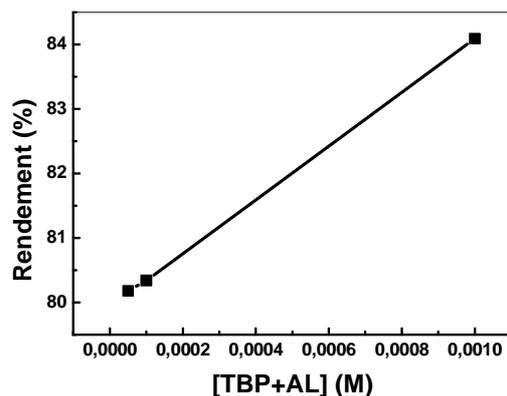


Figure 11. Effet de TBP sur l'extraction du thorium (IV)

VIII. Effet de la Température

L'effet de la température sur l'extraction du thorium $10^{-3}M$ sous la condition optimale de pH a été étudié et pour un temps d'agitation de 60 mn. Différents paramètres thermodynamiques ont été déterminés en utilisant l'équation de Van't Hoff dans la forme:

$$\log K_c = \frac{-\Delta H}{2.303RT} + \frac{\Delta S}{2.303R}$$

et $\Delta G = RT \ln K_c$

où ΔH , ΔS , ΔG , et T sont les enthalpie, entropie, l'énergie libre, et la température en Kelvin, respectivement. Les valeurs de la constante d'équilibre (K_c), a été calculée pour chaque température en utilisant la relation $K_c = F_e / (1 - F_e)$, où F_e est la fraction de Th(IV) extrait à l'équilibre.

Tableau 8. Variation du rendement en fonction de la température (TBP+AL)

Température (°K)	298.15	313.15	323.15
Rendement (%)	84.1	84,86	86,38

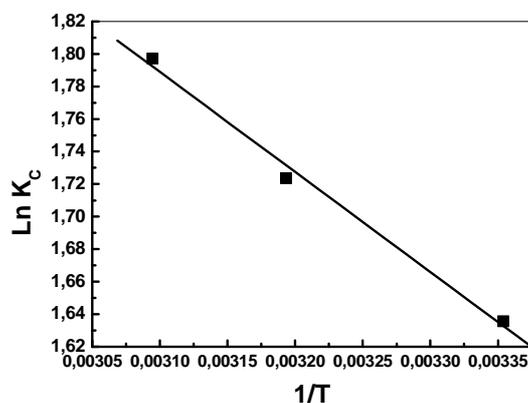
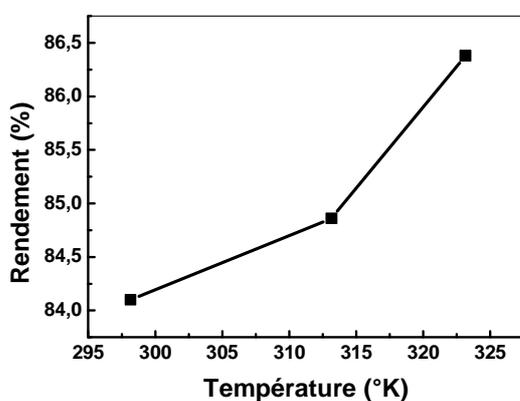


Figure 12. Variation du rendement fonction, de T Figure 13. Variation de Ln Kc en fonction de 1/T

De Ln K_c en fonction de 1/T, on remarque que la droite obtenue a pour équation :

$$\text{Ln}K_c = 3,69636 - 615,282 \cdot 1/T \quad \text{avec } R=0,99637$$

Tableau 9. Variation du rendement en fonction de la température pour (AL)

Température (K)	298.15	313.15	323.15
Rendement (%)	80.9	82.72	83.58

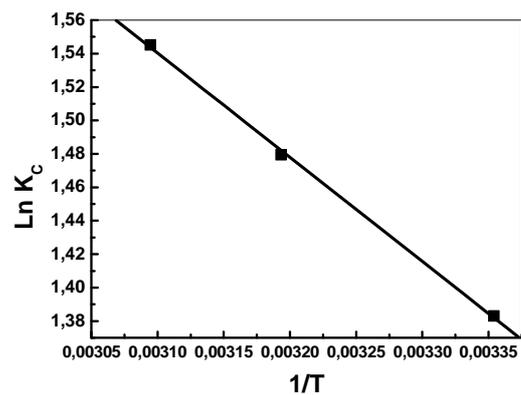
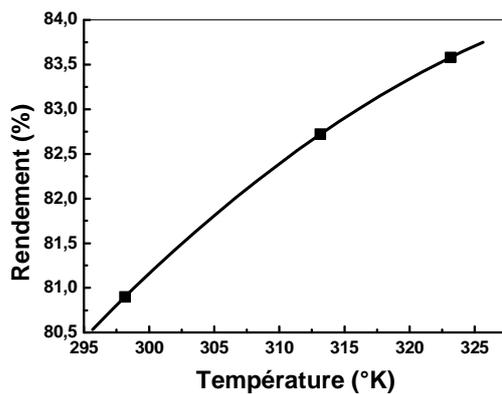


Figure 14. Variation du rendement, fonction de T Figure 15. Variation de Ln Kc en fonction de 1/T

$$R = 0,99961 \quad \text{Ln} K_c = 3,47059 - 622,69993 \cdot 1/T$$

Les valeurs numériques de ΔH et de ΔS sont calculées à partir de la pente et de la valeur à l'origine de la droite $\ln K_c = f(1/T)$. Les valeurs de l'énergie libre de Gibbs comme données dans le tableau 10 indique la nature spontanée de l'extraction du thorium (IV), cependant les valeurs positives de ΔH reflètent la nature endothermique de l'extraction.

Tableau 10. Valeurs Thermodynamiques de l'extraction du Th (IV) par AL et (AL+TBP).

	T (°K)	ΔH	ΔS	ΔG
AL	298,15	+5180,863	+28,875	-3428,3099
	313,15			-3861,43953
	323,15			-4150,19262
AL + TBP	298,15	+5119,146	+30,754	-4050,074
	313,15			-4511,380
	323,15			-4818,917

L'accroissement de l'entropie favorise la stabilité du complexe via une interaction covalente type chimisorption.

CONCLUSION GENERALE

Au terme de cette étude, les diverses observations tout au long des expériences effectuées nous ont permis de mettre en valeur les principales conclusions qui sont les suivantes:

En ce qui concerne l'extraction liquide-liquide de Th (IV), une étude systématique a été menée sur l'acide laurique, le TBP ainsi que sur leur mélange « TBP+ AL ». L'étude cinétique nous a permis de déterminer le temps d'équilibre pour l'acide laurique qui est de 60 minutes, avec un rapport V_{aq}/V_{org} pris égal à 1.

Pour que l'extraction de Th (IV) soit maximale, il faut que la concentration initiale en thorium ne dépasse pas $5 \cdot 10^{-3}$ M pour AL 10^{-3} M et 10^{-3} M pour le TBP.

L'addition d'acide nitrique à la phase aqueuse aux faibles concentrations n'a pas favorisé le rendement d'extraction du thorium (IV) par rapport au milieu moins acide. Aussi, l'addition de sel ne favorise pas l'amélioration du rendement d'extraction.

La droite $\text{Log}(E)$ en fonction du pHe présente une pente égale à ≈ 1 .

Le mécanisme d'extraction de Th(IV) par AL est régit par l'équation d'équilibre:



L'addition de TBP améliore sensiblement le rendement d'extraction mais l'effet synergique n'est pas observé.

Les valeurs de l'énergie libre de Gibbs indique la nature spontanée de l'extraction du thorium (IV), cependant les valeurs positives de ΔH reflètent la nature endothermique de l'extraction.

Enfin, l'acrosissement de l'entropie favorise la stabilité du complexe via une interaction covalente type chimisorption.