



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE



L'UNIVERSITE
BELKAID- TLEMCEN
FACULTE DES SCIENCES
Laboratoire des Technologies de Séparation et de Purification (LTSP)
DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de

MASTER

Option : Science séparative et environnement

Thème

**Extraction liquide - liquide du Cadmium(II) et de l'ion uranyle
par l'acide octadecyle phosphonique**

Présenté par
Mme BENYAHIA Kamila
Soutenu le 20/06/2012

Devant les membres de jury:

Président

M. Didi Mohamed Amine

Professeur à l'Université de Tlemcen

Examineurs

M. Belkhouche Nasr-Eddine

M. Oukabdene Khalil

Maitre de conférences à l'Université de Tlemcen

Maitre de conférences à l'Université de Tlemcen

Rapporteur

M. Abderrahim Omar

Maitre de Conférences à l'Université de Tlemcen

REMERCIEMENTS

Avant d'exposer les résultats de cette étude, je tiens à rendre grâce à DIEU qui m'a donné la force et les capacités pour réaliser ce travail, et à exprimer ma profonde et sincère gratitude à tous ceux qui, de près ou de loin, ont œuvré pour la réalisation de cet ouvrage.

Ce travail a été effectué au Laboratoire des Technologies de Séparation et de Purification (LTSP) de L'université Abou Bakrbelkaid Tlemcen, sous la direction M^R le professeur Mohammed Amine Didi, professeur à l'université Abou Bakr Belkaid. Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de ma profonde gratitude pour l'accueil qu'il nous a réservé dans son laboratoire et la sollicitude constante qu'il nous a témoigné lors de l'accomplissement de ce travail.

Ma gratitude s'adresse à mon encadreur Mr Abderrahim omar Maître de Conférences à L'université Abou Bakr Belkaid Tlemcen, je tiens à vous remercier Monsieur d'avoir pris en charge, avec efficacité et ténacité, le suivi de ce travail, je vous exprime ma profonde gratitude pour le soutien scientifique que vous m'avez accordé, mais surtout pour votre disponibilité toutes les fois que le besoin se faisait sentir, pour l'écoute consentie et la clarté de vos relations humaines.

Que le Dr Belkhouche Nasreddine, Dr Oukabdene Khalil reçoivent par ces mots, tous mes remerciements d'avoir accepté de juger ce travail. Je vous prie de croire à ma très respectueuse reconnaissance pour l'intérêt que vous avez bien voulu porter à ce travail, qu'ils trouvent ici mon profond respect.

Je remercie, tous les enseignants du laboratoire «LTSP», pour la sympathie qu'ils nous ont témoignée pendant ces deux années d'études de master. Je vous dois une grande considération pour votre franche collaboration et votre esprit de convivialité présent dans nos relations le long de ces études.

Un grand merci à tous ceux que j'ai côtoyé de près ou de loin et que j'ai involontairement oublié.

A tous ceux que la recherche du savoir a conduits loin des leurs...je vous suis infiniment reconnaissante.

SOMMAIRE

Introduction générale	01
Chapitre I	
Partie Théorique	
A- Technique d'extraction	
1. Introduction	03
2. Procédés de séparation	03
3. Les différentes techniques de séparation	03
4. Extraction liquide-liquide	04
4.1. Généralités	04
4.1.1. L'extractant	04
4.1.1. a. Classification des extractants	05
4.1.1. b. Choix de l'extractant	06
4.1.2. Le solvant	06
4.1.3. Phase aqueuse	07
4.2. Domaine d'application de l'extraction liquide-liquide	07
4.3. Principe physico-chimique de l'extraction liquide-liquide	08
4.4. Paramètres d'une extraction liquide - liquide	08
4.4.1. Coefficient de distribution	09
4.4.2. Rendement d'extraction	10
4.4.3. Aspect cinétique	10
4.5. Mécanismes de l'extraction liquide - liquide	11
4.5.1. Extraction par solvation	11
4.5.2. Extraction par échange cationique	11
4.5.3. Extraction par échange anionique	12
4.5.4. Extraction par solvation	12
4.5.5. Phénomène de synergisme	13
5. Etude de la complexation des cations métalliques	13
5.1. Lois générale d'équilibre	14
5.1.1 la loi d'action de masse	14
B- Extractants organophosphorés	
1. Introduction	15
2. Aperçu sur le phosphore	15
3. Aperçu général sur les extractants organophosphorés	15
4. Distribution d'un extractant entre deux phases liquides non miscible	15
5. Les grandes familles des composés organophosphores	16
5.1. Les acides alkyl phosphoniques	16
5.2. Les phosphines	16
5.3. Les esters phosphoriques	16
5.4. Les pyroesters	16
5.5. Les phosphonates	16
C- Métaux lourds	
1. Généralités	17
2. Origine de la contamination des sols par les métaux lourds	18
3. Distribution et impact sur l'environnement	18
3.1. Contamination des sols	18
3.2 Contamination de l'air	19
3.3 Contamination de l'eau	19

Le Cadmium		
1. Généralités		20
2. Utilisations		20
3. Effet sur la santé		21
L'uranium		
1. Généralités		21
2. Obtention		22
3. Toxicité chimique		22
4. Radiotoxicité		22
L'europlum		
1. Généralités		23
2. Abondance		23
3. Toxicité		23
4. Application		23
Le Thorium		
1. Généralités		24
2. Applications		25
3. Toxicité		25
D- Technique d'analyse		
1. Introduction		26
2. Techniques d'analyse		26
3. Dosage par spectrophotométrie UV/Visible		26
3.1 Spectroscopie d'Absorption UV/Visible, Fondements théoriques et Application		26
3.1.1. La loi de Beer Lambert		27
3.1.2. Le matériel		29
3.1.2. a. Spectrophotomètres mono-faisceau		29
3.1.2. b. Spectrophotomètres à double faisceau		30
3.2. Dosage du Cd(II) par le PAR		30
3.2.1. Le complexant 4-(2-pyridylazo) resorcinol		30
3.2.2. Dosage de l'uranyle par l'ArzénazoIII		32
3.2.2. a. Propriétés de l'ArzénazoIII		33
3.2.2. b. Réactions de complexation de avec l'ArzénazoIII		33
3.2.2. b.1. Effet du pH sur la complexation		33
Chapitre II		
Partie expérimentale		
1. Introduction		36
Partie A		36
Partie B		36
Partie C		37
2. Réactifs et produits utilisés		37
3. Instruments et appareils de mesure		37
4. Méthode d'analyse		38
4.1. Analyse du cadmium		38
4.2. Analyse de l'uranyle		38
4.3. Analyse de Thorium(IV) et de l'Europlum(III)		38
5. Préparation des solutions		39
5.1. Préparation de la solution mère de CdSO_4 , $(1,0 \cdot 10^{-2}) \text{ mol.L}^{-1}$		39
5.2. Préparation de la solution mère de $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$		39

5.3. Préparation de la solution l'acide octadecyl phosphonique ($C_{18}H_{39}PO_3$) $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$	39
5.4. Préparation de la solution de PAR $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$	39
5.5. Préparation de la solution d'ArzenazoIII $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$	40
5.6. Préparation de la solution de Th(IV) $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$	40
5.7. Préparation de la solution Eu(III) $6,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$	40
5.8. Préparation de la solution tampon de pH =2,07	40
5.9. Préparation de la solution HCl 9N	40
6. Procédé d'extraction	40
7. Etude paramétrique	42
7.1. Effet de la concentration initiale	42
7.2. Effet du temps d'agitation	42
7.3. Effet de pH	42
7.4. Effet de rapport molaire extractant	42
7.5. Effet de la force ionique	43
7.6. Effet de la température	43
7.7. Comparaison avec les cations Th(IV) et Eu(III)	43
CHAPITRE III	
Résultats et discussion	
1. Introduction	44
2. Dosage par spectrophotométrie UV/Visible de Cd(II)	44
3. Dosage par spectrophotométrie UV/Visible de l'ion uranyle	46
4. Dosage par spectrophotométrie UV/Visible de l'ion thorium(IV)	48
5. Dosage par spectrophotométrie UV/Visible de l'ion europium(III)	48
6. Extraction du Cadmium(II)	48
6.1. Introduction	48
6.2. Effet du pH de la phase aqueuse	49
6.3. Effet du temps d'agitation	52
6.4. Effet de la concentration de Cd(II)	53
6.5. Effet de la concentration de l'extractant	53
6.6. Effet du rapport molaire extractant/cadmium	55
6.7. Conclusion sur la partie A	55
7. Extraction de l'ion uranyle	56
7.1. Introduction	56
7.2. Effet du pH de la phase aqueuse	56
7.3. Effet du temps d'agitation	58
7.4. Effet de la concentration de l'uranyle	59
7.5. Effet de la concentration de l'extractant	60
7.6. Effet du rapport molaire extractant/uranyle	61
7.7. Effet de la force ionique	62
7.8. Effet de la température	63
7.9. Paramètres thermodynamique	64
8. Application de l'acide phosphonique dans l'extraction du thorium(IV) et de l'euporium(III)	66
Conclusion générale	
Bibliographie	
	68
	70

Abréviation

$a_{i, \text{aq}}$ et $a_{i, \text{org}}$: L'activité de l'espèce i dans la phase aqueuse et organique,
 $C_{i, \text{org}}$: Concentration de l'espèce i dans la phase organique,
 $C_{i, \text{aq}}$: Concentration de l'espèce i dans la phase aqueuse,
 R : Constante des gaz parfaits,
 T : Température,
 $\mu_{i, \text{aq}}$ et $\mu_{i, \text{org}}$: Potentiel chimique du soluté dans la phase aqueuse et organique.
 P : Constante thermodynamique d'équilibre,
 γ : Facteur d'activité,
 D : Coefficient de distribution,
 V_{aq} : Volume de solution aqueuse,
 V_{org} : Volume de solution organique,
 C_i : Concentration initiale,
 C_f : Concentration finale,
 R_{dt} : rendement d'extraction,
 A_i : Absorbance initiale,
 A_f : Absorbance finale,
 $\overline{\text{Ex}}$: l'extractant en phase organique,
 M^{+m} : L'ion métallique à extraire,
 $\overline{\text{EX}_n\text{MX}_m}$: complexant métal extractant,
 K : constante d'équilibre,
 N : coefficient stœchiométrique,
 D_{L1} et D_{L2} : coefficients de distribution de l'extraction d'un métal pour extractant n°01, extractant n°02,
 L_1 , L_2 : extractant n°01, extractant n°02,
 I_0 : Intensité de la lumière initiale,
 I : Intensité de la lumière,
 L : Epaisseur de la cuve (1 cm),
 ε : Coefficient molaire d'absorption ($\text{dm}^3, \text{mol}^{-1}, \text{cm}^{-1}$)
 C : Concentration de la solution ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$),
 T : Transmittance(%),
 λ_{max} : Longueur d'onde maximale (nm),
 PAR : 4-(2-pyridylazo) resorcinol,
 $[\text{Cd}]^{2+}$: Concentration de Cadmium dans la phase aqueuse.
 Q : Rapport molaire,
 ΔH : L'enthalpie libre,
 ΔS : L'entropie,
 ΔG : Variation dans la fonction de Gibbs,
 K : Coefficient de partage de l'ion uranyle entre les deux phases à l'équilibre,
 T : la température,
 $[\overline{\text{UO}_2^{2+}}]$: Concentration de l'uranyle dans la phase organique,
 $[\text{UO}_2^{2+}]$: Concentration de l'uranyle dans la phase aqueuse,
 R : Coefficient de corrélation.

Introduction générale

La pollution de l'environnement constitue depuis les années 60 une préoccupation majeure de notre société moderne. Le problème de la pollution est aujourd'hui très préoccupant pour les pays industrialisés et émergents. La pollution de l'environnement est le résultat de l'urbanisation croissante, de l'explosion démographique et du développement des activités industrielles et agricoles et, qui sont particulièrement accélérée au cours du XIXe siècle. Parmi les différents types de pollution (organique, minérale, radioactive, ...) le problème posé par la pollution due aux métaux lourds est tout à fait singulier.

La présence des métaux lourds dans les sols est particulièrement problématique en raison de leur non – biodégradabilité par rapport à une partie de la pollution organique et de leur toxicité. Si certains métaux lourds sont essentiels à la vie (zinc, cuivre, ...) à faible concentration, ils sont toxiques à fortes doses alors que d'autres sont toxiques même à très faibles doses (plomb, cadmium, mercure,...).

Ces dernières années, le développement de techniques efficaces pour décontaminer les sites pollués et/ou recycler les métaux utilisés sont devenus indispensables. Parmi les procédés physico-chimiques de séparation et de préconcentration est l'extraction liquide - liquide. Elle s'est considérablement développée dans l'industrie depuis quelques années. Basée sur la différence de solubilité des substances entre plusieurs liquides (non miscibles), cette méthode est, en général, plus économique que les procédés purement chimiques, qui nécessitent souvent des produits coûteux. L'extraction liquide - liquide est une des techniques séparatives les plus courantes. Si l'hydrométallurgie représente son domaine de prédilection (extraction et purification, à partir des jus de lixiviation des minerais, de métaux tels que le nickel, le cobalt, les lanthanides ou encore les platinoïdes), ses applications dans d'autres domaines ne sont pas moins fameuses: le nucléaire (purification de l'uranium, retraitement des combustibles usés), la pétrochimie (séparation d'hydrocarbures aromatiques et aliphatiques, raffinage des huiles de graissage) ou encore l'environnement (recyclage de métaux tels que le chrome à partir de déchets, ou d'acides à partir de bains usés de traitement de surface,

L'emploi des ligands phosphorylés tels les extractants organophosphorés, dans l'extraction liquide - liquide, n'a pas cessé de croître vu l'affinité importante du phosphore vis-à-vis des métaux de transition et des terres rares. Les extractants organophosphorés, dont les formes acides sont les plus utilisés, présentent une bonne efficacité, une excellente sélectivité pour les

terres rares surtout les métaux stratégiques, une grande performance dans le traitement des effluents aqueux contaminées par des métaux lourds et sont facilement régénérables.

Dans ce travail nous nous sommes intéressés à l'extraction liquide - liquide de quatre cations métalliques, le Cd(II), l'ion uranyle, le thorium(IV) et l'euporium(III) par un extractant synthétisé (acide octadécyle phosphonique).

Dans le premier chapitre nous donnons des généralités sur les procédés de séparations en insistant surtout sur l'extraction liquide –liquide, un aperçu sur les métaux étudiés (propriétés physico-chimiques, abondance, toxicité et utilisations), une synthèse bibliographique sur les composés organophosphorés et sur la technique adoptée pour suivre quantitativement le changement dans la concentration des métaux traités. Dans le deuxième chapitre nous présentons les protocoles expérimentaux suivies pour mener à bien notre travail de laboratoire ainsi que le matériel et réactifs utilisés. Le dernier chapitre (troisième) est consacré à la présentation des résultats obtenus ainsi qu'aux discussions qui s'imposées une conclusion générale clôture ce mémoire.

CHAPITRE I

A- Techniques d'extraction

1. Introduction

Dans la chimie et le génie chimique, un procédé de séparation est employé pour séparer un mélange de substances dans des produits en des constituants distincts. Les produits séparés diffèrent par leurs propriétés chimiques et/ou physiques, telles que la taille, la température d'ébullition, et autres.

Un procédé de séparation est équivalent à un processus de transfert de masse. La classification des procédés de séparation peut être basée sur la nature du moyen de la séparation, physique ou chimique. Le choix de la technique de la séparation dépend du pour et du contre de chacune. Les techniques physiques de séparations sont favorisées en raison de leurs faibles coûts. Les systèmes qui ne peuvent pas être séparés par des moyens purement physiques (par exemple le pétrole brut), la séparation chimique est nécessaire. Les mélanges, en général, sont des combinaisons de n'importe quels deux états ou plus: solide-solide, solide-liquide, solide-gaz, liquide-liquide, liquide-gaz, gaz-gaz, mélange de solide-liquide-gaz, etc.

Selon la nature des mélanges, divers processus peuvent être utilisés pour séparer les constituants. Dans certain cas deux ou plus de ces processus sont nécessaire pour obtenir la séparation désirée.

2. Procédés de séparation

Avec le développement de la chimie dans tous les domaines (métallurgie, agroalimentaire, colorant,.....etc.) et la diversification de polluants en quantité et qualité, le développement de nouvelles méthodes plus sélectives et plus efficaces est devenu donc nécessaire. Plusieurs procédés se sont développés. Parmi les procédés les plus utilisés, on cite:

Adsorption, centrifugation, chromatographie, cristallisation, décantation, coagulation-floculation, distillation, séchage, électrophorèse, évaporation, lixiviation, extraction: (extraction liquide-liquide, extraction solide-liquide, extraction liquide-solide), congélation partielle, filtration (microfiltration, ultrafiltration, nano-filtration, osmose inverse, dialyse), précipitation, recristallisation, tamisage, sublimation etc[1].

3. Les différentes techniques de séparation

Il existe plusieurs méthodes d'extraction dont certaines ont été développées par les artisans

parfumeurs bien avant l'essor de la chimie moderne telles que: L'hydro distillation, L'enfleurage, Macération, L'infusion, La décoction, L'extraction par solvant, etc, et d'autres techniques plus récentes telles que: Séparation par flottation, séparation par neutralisation, séparation par électrolyse, séparation par précipitation, séparation par filtration, **séparation par complexation**, séparation par membrane, **séparation par nano-filtration**, **séparation par adsorption**, **séparation par chromatographie**, séparation par échange ionique, séparation par résine échangeuse d'ions, **séparation par partage**, séparation par cristallisation, **extraction par un solide et extraction solide – liquide**, etc[1].

4. Extraction liquide - liquide

4.1. Généralités

C'est une technique qui permet d'extraire une ou plusieurs espèces chimiques, d'une phase aqueuse vers une phase organique. La phase organique est constituée par un agent complexant ou une molécule extractante spécifique dissoute dans un diluant.

L'extraction liquide - liquide a connu au cours de la seconde moitié du XX^{ème} un essor considérable notamment avec le développement de l'énergie nucléaire. Ses applications touchent des domaines variés comme l'hydrométallurgie, la pharmacie ou le traitement des effluents industriels [2]. Elle permet d'extraire et de séparer une grande variété de solutés (métaux, acides, molécules organiques telles que le phénol ou les colorants) à partir de solutions aqueuses (jus de lixiviation, effluents industriels, ...). Elle repose sur la différence de solubilité du soluté entre deux phases non miscibles.

Dans ce travail deux métaux, le cadmium(II) et l'ion uranyle sont extraits d'une phase aqueuse synthétique par extraction liquide – liquide en utilisant un complexant organophosphoré soluble dans le chloroforme.

L'extraction liquide – liquide nécessite la présence de:

4.1.1. L'extractant

Composé possédant le pouvoir de former avec le soluté métallique de la phase aqueuse un composé organométallique soluble dans la phase organique, Le choix de l'extractant pour un procédé d'extraction liquide - liquide constitue une étape cruciale pour réaliser une extraction efficace. Généralement il est déterminé suite à un compromis entre des considérations technico-économiques et propriétés physico-chimiques, cependant il est impératif que l'extractant présente un certain nombre de caractéristiques, parmi lesquels on peut citer [3]:

- ❖ Avoir un fort coefficient de distribution vis-à-vis du soluté à extraire,
- ❖ Une faible solubilité ou pratiquement une insolubilité dans l'eau (si celle-ci représente la solution d'alimentation), ceci dans le but de minimiser la perte en extractant dans la phase raffinat et éviter que l'opération se transforme en un simple transfert de pollution,
- ❖ Une différence de masses volumiques de l'ordre de 10% entre les phases en présence (organique et aqueuse) est requise. Ceci dans le but d'assurer une décantation aisée. Souvent, un deuxième élément est introduit dans la phase organique (diluant) afin d'en modifier la masse volumique de l'extractant (en l'augmentant ou en l'abaissant suivant son rapport à la masse volumique de l'eau),
- ❖ Une viscosité faible moins que 3.10^{-3} Pascal. Seconde, la valeur de cette dernière conditionne la quantité d'énergie qu'il faudra fournir au système (agitation, pompes...) pour assurer une dispersion des phases favorable au transfert de matière,
- ❖ La tension interfaciale joue un rôle important puisque elle détermine l'efficacité de la dispersion, une tension interfaciale trop élevée est défavorable à la dispersion réciproque des phases et par conséquent à un contact efficace. Par contre une valeur trop basse de la tension interfaciale conduit à la formation d'émulsion stable : la décantation devient alors quasiment impossible,
- ❖ Une stabilité physico-chimique, l'extractant ne devra pas se dégrader sous l'effet d'une oxydation, d'une augmentation de la température ou de pH, il ne devra pas non plus participer à des réactions non réversibles avec les solutés,
- ❖ Pour la mise en œuvre du procédé, la toxicité, l'inflammabilité et la volatilité doivent être pris en considération. L'extractant utilisé doit être non toxique et non corrosif et pour éviter des pertes importantes, seules, les extractants peu volatil qui sont utilisés dans un appareillage ouvert,
- ❖ Un extractant de point de congélation assez bas, afin qu'il ne cristallise ni ne précipite au cours de l'extraction.

4.1.1.a. Classification des extractants

Les interactions rencontrées lors d'une extraction liquide - liquide sont diverses. Cette diversité est le fruit de types de réactions gouvernant le transfert de soluté. Lo, Baird et Hanson classifient les phénomènes d'extraction en quatre catégories principales [4]:

- ❖ Les extractants solvatants,
- ❖ Les extractants échangeurs de cations,

- ❖ Les extractants chélatants.
- ❖ Les extractants échangeurs d'anions.

4.1.1.b. Choix des extractants

Le choix de l'extractant est important et dépend du type de métal à extraire [5]. Les métaux sont classés en trois catégories [6] selon le principe HSAB (Hard and Soft Acids and Bases) établi par Pearson (Tableau 01) [7]. Ces catégories diffèrent par la nature du métal ainsi que des interactions ligand (extractant)/métal:

➤ Groupe I: les métaux durs. Ils englobent les métaux alcalins et alcalino-terreux (Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , Sn^{4+}). Ils réagissent préférentiellement via des interactions électrostatiques avec des ligands possédant des atomes d'oxygène (ligands durs),

➤ Groupe II: les métaux intermédiaires. Comme leur nom l'indique, ils ont un caractère intermédiaire aux métaux mous et durs, ils possèdent donc des affinités pour les deux types de ligands (mous et durs). Cette catégorie comprend le Cu^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} et le Pb^{2+} ,

➤ Groupe III: les métaux mous. Ils forment des liaisons covalentes avec les ligands intermédiaires (atome d'azote) et mous (atome de soufre). Parmi ces métaux mous se trouvent les cations Cd^{2+} , Cu^+ , Hg^{2+} . Il est donc possible de définir un ordre d'affinité en considérant la nature du métal et les fonctionnalités du ligand. Pour les métaux mous, l'ordre est $\text{O} < \text{N} < \text{S}$; il est inversé pour les métaux durs. Dans le cas d'un ligand bidenté, l'ordre va dépendre des deux fonctions : $(\text{O}, \text{O}) < (\text{O}, \text{N}) < (\text{N}, \text{N}) < (\text{N}, \text{S})$ pour un métal mou, l'ordre étant également inversé pour le groupe I. Les compétitions entre métaux ont lieu entre les groupes I et II ou II et III.

Tableau 01: Classification des acides selon le principe HSAB de Pearson

Durs	Doux
H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+	Cu^+ , Ag^+ , Au^+ , Tl^+ , Hg^+
Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}	Pd^{2+} , Cd^{2+} , Pt^{2+} , Hg^{2+}
Al^{3+} , Sc^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} , La^{3+}	CH_3^+Hg , $\text{Co}(\text{CN})_5^{2-}$, Pt^{4+}
Gd^{3+} , Lu^{3+} , Cr^{3+} , Co^{3+} , Fe^{3+} , As^{3+}	Te^{4+} , Br^+ , I^+
Si^{4+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} , Hf^{4+} , Th^{4+} , U^{4+}	
Pu^{4+} , Ce^{4+} , WO^{4+} , Sn^{4+}	
UO^{2+} , VO^{2+} , MoO^{3+}	
INTERMÉDIAIRES	
Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} ,	
Sn^{2+} , Sb^{3+} , Bi^{3+} , Rh^{3+} , Ir^{3+} , $\text{B}(\text{CH}_3)_3$	

4.1.2. Le solvant

Souvent les extractant purs ne peuvent être utilisés seuls dans un procédé d'extraction liquide-liquide car leurs propriétés ne correspondent pas totalement ou en partie aux critères mentionnés précédemment. Dans ce cas l'utilisation d'un solvant est nécessaire. **C'est un composé qui ne doit posséder aucune affinité pour le soluté à extraire, qu'il soit non miscible dans la solution aqueuse et stabilise les propriétés physico-chimiques de la phase organique (viscosité, densité, ...). Les solvants les plus utilisés sont les hydrocarbures aliphatiques (Kérosène, Hexane....) et aromatiques (Benzène,) et leur dérivés halogénés (CCl_4 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$,).**

4.1.3. Phase aqueuse

C'est la phase dans laquelle se trouve l'analyte, en général un cation métallique qu'on cherche à concentrer ou à éliminer [8].

Le mélange des deux phases, organique et aqueuse, peut parfois aboutir à la formation d'émulsions stables qui compliquent la séparation des phases et entraînent des pertes d'extractants dues à la solubilisation de celui-ci ainsi qu'à l'effet d'entraînement en phase aqueuse [9]. Pour remédier à cette éventualité, différents chercheurs ont proposé soit d'ajouter des agents chimiques qui déstabilisent l'émulsion (alcool lourds tel que l'octanol-2) ou d'adsorber l'extractant sur des supports solides tels que les polymères (extraction liquide – solide).

4.2. Domaine d'application de l'extraction liquide - liquide

L'extraction liquide – liquide a plusieurs applications telles que [10]:

- ❖ La séparation des composés à températures d'ébullition voisines (séparation de certains hydrocarbures aromatiques et aliphatiques),
- ❖ La séparation des azéotropes tel que l'eau avec les acides minéraux,
- ❖ La séparation de composés thermosensibles ou instables (obtention des antibiotiques),
- ❖ La concentration et la purification des solutions diluées, opérations souvent plus économiques que la distillation (cas des solutions diluées de sels métalliques tels que cuivre, uranium, vanadium),
- ❖ La substitution à la cristallisation fractionnée (séparation tantale- niobium) 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),

- ❖ Les séparations devant être effectuées de manière automatisée dans un environnement hostile (traitements des combustibles nucléaires irradiés).

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

4.3. Principe physico-chimique d'une extraction liquide - liquide

L'extraction liquide-liquide est une opération qui permet la séparation d'un ou plusieurs constituants par l'utilisation de leur distribution inégale dans deux liquides pratiquement non-miscibles [10].

En pratique l'utilisation d'un procédé liquide - liquide requiert deux opérations successives: une mise en contact intime des deux liquides durant un temps suffisant à l'obtention de l'équilibre pendant lequel le ou les solutés sont transférés de la phase d'alimentation (eau) vers le solvant organique. A l'équilibre, le rapport des concentrations du soluté dans la phase aqueuse et la phase organique, appelé coefficient de distribution ou de partage, donne une mesure de l'affinité relative du soluté pour les deux phases.

Pour réaliser une extraction liquide - liquide, les étapes distinctes suivantes doivent être effectuées:

- ❖ **Préparation de la phase aqueuse contenant le métal sous forme cationique libre ou sous forme de complexe cationique, anionique ou neutre selon la nature de cette phase,**
- ❖ **Préparation de la phase organique contenant le système extractant (extractant, solvant et si nécessaire un déstabilisant d'émulsion) non miscible avec la phase aqueuse. L'extractant est une molécule capable de réagir avec une espèce métallique dans la phase aqueuse et le complexe formé est transféré vers la phase organique,**
- ❖ Réalisation d'un mélange intime entre les deux phases par agitation,
- ❖ Faire la séparation des deux phases par décantation, sous l'effet de la gravité naturelle. Dans certain cas, on doit ajouter d'autres forces telles qu'une force centrifuge ou électriques [10].

La durée de l'agitation (temps d'agitation) est régie par la cinétique de transfert du soluté entre les deux phases jusqu'atteindre une concentration d'équilibre, tandis que la durée de décantation est conditionnée par le temps de séparation des deux phases non miscibles. L'efficacité de l'extraction peut être améliorée par le bon choix du solvant organique, du

contre- ion et du pH. Beaucoup de recherches sont consacrés pour trouver de nouveaux ligands (extractants) sélectives ou spécifiques pour les ions métalliques.

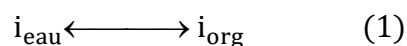
4.4. Paramètres d'une extraction liquide - liquide

4.4.1. Coefficient de distribution

L'extraction liquide - liquide repose sur la différence de solubilité d'un soluté dans le solvant organique et dans la phase aqueuse. En considérant les deux phases dans l'ordre extrait (org) et raffinat (aq) à l'équilibre, le coefficient de distribution (ou de partage) se définit comme un paramètre expérimental, à une température donnée, qui exprime le rapport des teneurs (massiques ou molaires), $C_{i,org}$ et $C_{i,aq}$ d'une espèce i entre ces deux phases lorsque l'équilibre est réalisé. Cette grandeur mesure l'affinité du soluté pour les deux phases et dépend généralement de nombreux facteurs: nature et concentration du soluté, température, pH et composition du solvant.

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 [11]. Ce principe est la loi fondamentale en extraction liquide - liquide. Lorsqu' une espèce i est distribué entre deux phases (aqueuse et organique) et est à l'équilibre avec $C_{i,aq}$ et $C_{i,org}$ les concentrations dans la phase aqueuse et la phase organique respectivement, le potentiel chimique de l'espèce i dans les deux phases est le même quand l'espèce i est en équilibre entre les deux phases:

Soit le soluté A solubilise dans l'eau, l'ajout d'une phase organique produit l'équilibre suivant:



$$\mu_{i,aq} = \mu_{i,org} \quad (2)$$

Par définition:

$$\mu_{i,aq} = \mu_{i,aq}^0 + RT \log(a_{i,aq}) \quad (3)$$

$$\mu_{i,org} = \mu_{i,org}^0 + RT \log(a_{i,org}) \quad (4)$$

Donc

$$\mu_{i,aq}^0 + RT \log(a_{i,aq}) = \mu_{i,org}^0 + RT \log(a_{i,org}) \quad (5)$$

avec

R: constante des gazes parfaits, T: température, $a_{i,aq}$ et $a_{i,org}$: l'activité de l'espèce i dans la phase aqueuse et organique, $\mu_{i,aq}$ et $\mu_{i,org}$: potentiel chimique du soluté dans la phase aqueuse et organique.

A partir de cette égalité on peut écrire

$$\frac{a_{i,org}}{a_{i,aq}} = e^{-\frac{\Delta\mu^0}{RT}} = P = \frac{\gamma_{i,org}}{\gamma_{i,aq}} \times \frac{C_{i,org}}{C_{i,aq}} \quad (6)$$

Le P est une constante thermodynamique d'équilibre (coefficient de partage en fonction de l'activité).

Pour des solutions trop diluées le facteur d'activité (γ) tend vers 1, donc $\frac{\gamma_{i,org}}{\gamma_{i,aq}} \longrightarrow 1$ et le coefficient de partage en fonction de l'activité devient D avec l'expression suivante:

$$D = \frac{C_{i,org}}{C_{i,aq}} = \frac{C_{i,aq}(\text{initial}) - C_{i,aq}(\text{final})}{C_{i,aq}(\text{initial})} \times \left(\frac{V_{aq}}{V_{org}}\right) \quad (7)$$

4.4.2. Rendement d'extraction

Le rendement d'une extraction "Rdt, %" est le pourcentage de la quantité totale d'un élément, initialement dans un volume (V_{aq}) de solution aqueuse, qui est passée dans un volume (V_{org}) (équation 8).

$$\text{Rdt, \%} = \left(\frac{C_i - C_f}{C_i}\right) \times 100\% \quad (8)$$

et comme l'absorbance est une fonction linéaire de la concentration (lois de Beer-Lambert) on peut remplacer la notion concentration par absorbance d'où l'expression du rendement devient (équation 9).

$$\text{Rdt, \%} = \left(\frac{A_i - A_f}{A_i}\right) \times 100\% \quad (9)$$

A_i et A_f sont les absorbances initiale et final (avant et après traitement) en visible.

4.4.3. Aspect cinétique

Conventionnellement dans l'extraction liquide-liquide, le passage d'un soluté d'une phase à une autre est considéré comme un processus de transfert de matière entre deux phases et qui dépend des étapes successives suivantes [10]:

- ❖ La convection et la diffusion du soluté dans tout le volume de la phase d'alimentation,

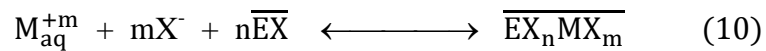
- ❖ La diffusion à travers des films d'interface et l'interface,
- ❖ La convection et la diffusion du soluté dans tout le volume de la phase extractante.

4.5. Mécanismes de l'extraction liquide - liquide

Suivant la nature chimique de l'extractant et la composition de la phase aqueuse, les phénomènes d'extraction peuvent être classés en quatre catégories essentielles selon Y. MARCUS et al [12,13]:

4.5.1. Extraction par solvation

La solvation de l'espèce à extraire par les molécules d'extractant, est due à la présence de doublets électroniques libres sur hétéroatomes (O, N, P, S,). Le mécanisme d'extraction s'écrit de la façon suivante:



ou les formes surlignés désignent les espèces et les paramètres de la phase organique. Cette convention sera utilisée par la suite.

\overline{EX} : l'extractant en phase organique, M^{+m} : l'ion métallique à extraire et X^- : l'anion qui lui est associé.

La constante d'équilibre s'écrit sous la forme:

$$K = \frac{\overline{EX_nMX_m}}{[M]^{+m} \times [X^-]^m \times [\overline{EX}]^n} \text{ avec } D = \frac{\overline{EX_nMX_m}}{[M]^{+m}_{\text{aq}}} \quad (11)$$

La combinaison des deux équations donne l'expression de D:

$$K = D \times \frac{1}{[X^-]^m \times [\overline{EX}]^n} \Rightarrow D = K \times [X^-]^m \times [\overline{EX}]^n \quad (12)$$

$$\text{Log}D = m\text{Log}[X^-] + n\text{Log}[\overline{EX}] + \text{Cste} \quad (13)$$

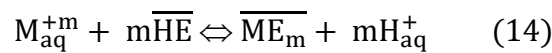
Le coefficient stœchiométrique n de l'espèce EX peut être déterminé en portant $\text{Log}D = f(\text{Log}[Ex])$ en gardant la concentration en métal constante.

4.5.2. Extraction par échange cationique

Cette extraction fait intervenir l'échange d'un ou de plusieurs protons entre l'extractant acide et un cation métallique présent dans la phase aqueuse.

Cette extraction concerne les ligands comportant une ou plusieurs fonctions acides carboxyliques lipophiles caractérisés par un groupement échangeur de proton (-COOH, SO₃H, -SH, PO₃H₂, ...). Tout ou une partie des protons de l'extractant (HE)_m sont échangeables avec le cation métallique M^{m+} puisque l'électro neutralité du complexe formé est assurée par la déprotonation du ligand.

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



La constante conditionnelle d'extraction reliant les diverses espèces en présence est :

$$K = \frac{[\overline{\text{ME}}_m] \times [\text{H}^+]_{\text{aq}}^m}{[\text{M}^+]_{\text{aq}} \times [\overline{\text{HE}}]^m} \quad (15)$$

Le coefficient de distribution devient dans ce cas :

$$D = \frac{[\overline{\text{ME}}_m]}{[\text{M}^+]_{\text{aq}}} = K \frac{[\overline{\text{HE}}]^m}{[\text{H}^+]_{\text{aq}}^m} \quad (16)$$

donc

$$\text{Log}D = \text{Log}K + m\text{Log}[\overline{\text{HE}}] + m\text{pH} + \text{Cste} \quad (17)$$

Sachant que $\text{pH} = -\text{Log}[\text{H}^+]$, le coefficient stœchiométrique m de l'espèce H^+ peut être déterminé en portant $\text{Log}D = f(\text{pH})$ et en gardant la concentration de l'extractant, dans la phase organique, constante.

4.5.3. Extraction par échange anionique

Cette extraction fait intervenir l'échange de l'anion de l'extractant contre un anion présent dans la phase aqueuse.

Ce mode d'extraction intervient avec les extractants basiques, les amines et les sels d'ammonium.

4.5.4. Extraction par chélation

Dans ce cas, l'extractant possède un groupement fonctionnel acide proche d'un atome donneur de doublet électronique. La molécule d'extractant fonctionne à la fois comme échangeur de cation et comme solvant.

Dans un système d'extraction par chélation, l'extractant agit souvent à la fois comme un solvant et comme un échangeur de cation. Il est possible à un groupement fonctionnel acide faible (-OH ou -SH) se trouvant au voisinage d'un groupement donneur contenant les atomes d'oxygène ou d'azote susceptibles de se coordonner avec le métal. Celui-ci est alors extrait sous forme d'un chélate métallique [14].

4.5.5. Phénomène de synergisme

Dans l'extraction liquide - liquide d'un métal, l'utilisation de deux extractants à la fois dans la phase organique est intéressante. Elle permet parfois d'augmenter les rendements d'extraction considérablement. On pose D_{L1} et D_{L2} respectivement les coefficients de distribution de l'extraction d'un métal par deux extractants L_1 et L_2 . Si dans les mêmes conditions d'extraction, le mélange des deux extractants produit une extraction de coefficient D_{L1+L2} supérieure à $D_{L1}+D_{L2}$, on dit qu'il y a un phénomène de synergie [15].

Les mélanges d'extractants chélatants et d'extractants échangeurs neutres sont les plus susceptibles de provoquer des synergies et sont aussi les plus étudiés. Les complexes métalliques mixtes extraits peuvent être plus stables que les complexes métalliques formés par chacun des extractants ou avoir des constantes de distribution plus élevées que ces complexes. Dans le cas où $D_{L1+L2} < D_{L1} + D_{L2}$, on parle de phénomène antagoniste encore appelé synergie négative.

5. Etude de la complexation des cations métalliques

En chimie, plus particulièrement en chimie inorganique, un complexe est un édifice polyatomique constitué d'un ou de plusieurs cations (le plus souvent métallique) entouré de plusieurs ligands qui sont des molécules ou des ions qui délocalisent une partie de leur densité électronique sur le cation, formant ainsi des liaisons chimiques avec celui-ci.

D'une importance considérable dans un grand nombre de phénomènes biologiques, les réactions de complexation sont largement utilisées en chimie pour titrer certaines solutions, extraire les constituants d'un mélange, modifier ou masquer les propriétés physiques ou chimiques d'un corps [16].

Dans les solutions de sels métalliques, les ions sont toujours solvatés, les molécules de solvant pouvant être toute fois plus ou moins solidement liées à l'ion central. La gaine de solvant constitue une partie très importante de l'ion métallique en solution, et il convient de noter que l'énergie de solvatation de nombreux cations est de l'ordre de plusieurs centaines de kilocalories.

La formation d'un complexe correspond donc au remplacement d'une ou de plusieurs molécules de solvant par d'autres groupes d'atomes. La réaction de complexation d'un ion métallique en solution aqueuse s'exprime par l'équation suivante:



M indique le métal ou le cation métallique et L indique le ligand, L pouvant être une molécule ou un ion chargé, d'autres groupes L peuvent remplacer progressivement les H₂O restante jusqu'à la formation du complexe ML_n.

5.1. Lois générales d'équilibre

5.1.1. La loi d'action de masse

En chimie tous les calculs des concentrations à l'équilibre sont basés sur la loi d'action de masse. Sous sa forme très élémentaire cette loi implique que, pour une réaction de complexation:



Les concentrations des constituants en solution et à l'équilibre sont reliées par

$$K_{M_m L_n} = \frac{[L]^n [M]^m}{[M_m L_n]} \quad (20)$$

Où les termes entre crochets désignent les concentrations en moles par litre et K la constante de dissociation du complexe.

B- Composés organophosphorés

1. Introduction

De nos jours, la chimie du phosphore offre un large champ d'applications scientifiques, elle est devenue une science à part entière. Sa technologie et ses applications scientifiques sont nombreuses, variées et en plein essor surtout durant ces dernières années et dans des domaines tels que: la biologie, l'agroalimentaire, l'énergie, la métallurgie,...etc.

2. Aperçu sur le phosphore

Le phosphore est un élément du groupe V_A et de la troisième période, de numéro atomique 15, de structure électronique $[\text{Ne}] 3s^2 3p^3$ et de masse atomique 30,974. Son électronégativité est intermédiaire (2,1). Ses oxydes sont à fort caractère acide [17].

Le phosphore a une chimie très riche. Il se combine avec presque tous les éléments sauf le Sb, Bi et les gaz rares, en donnant des phosphures. Le phosphore blanc est très réactif et réagit spontanément à l'air avec le dioxygène ou les halogènes.

Les modes de coordination sont très variés (de 0 à 9). Le phosphore, contrairement à l'azote a tendance à la caténation (car trois liaisons simples P-P sont plus stables qu'une liaison triple).

Une catégorie de dérivés du phosphore sont les composés organophosphorés, actuellement utilisés dans de nombreux domaines comme: huiles additives, insecticides, agents plastifiants, agents de flottation, additifs dans les carburants, stabilisateurs, antioxydants, agents ignifuges, agents complexant ou extractant,etc.

3. Aperçu général sur les extractants organophosphorés

L'importance des composés organophosphorés dans la vie moderne ne cesse de croître, ils offrent un large champ d'applications scientifiques et technologiques. Parmi ces multiples applications, l'extraction et l'enrichissement des solutions contenant des métaux rares occupent une place prépondérante au vu de leurs grandes sélectivités [18]. Les composés organophosphorés extractants présentent une grande stabilité thermique [18]. Ils sont caractérisés par un centre actif formé d'un atome de phosphore entouré soit par des atomes d'oxygène et/ou par des groupements organiques ramifiés par des groupes alkyles. Ils agissent par échange cationique ou par complexation.

4. Distribution d'un extractant entre deux phases liquides non miscible

Il est établi que les composés organophosphorés acides se présentent principalement sous formes de dimères dans les solvants organiques non polaires ou faiblement polaires, dû à la formation de fortes liaisons hydrogènes intermoléculaires. Par contre dans un milieu aqueux, ces composés se présentent sous formes de monomères vu que les liaisons hydrogènes intermoléculaires entre les acides sont détruites et remplacées par des liaisons hydrogène plus fortes avec l'eau.

5. Les grandes familles des composés organophosphorés

Les composés organophosphorés peuvent être classés dans quatre familles [19]:

5.1. Les acides alkyl phosphoniques

Ce sont des corps cristallisés, incolores et très solubles dans l'eau, les principaux composés appartenant à cette famille sont: les acides phosphoriques et les pyrophosphiniques. A titre d'exemple, l'acide diéthyl pyrophosphinique est un puissant extractant.

5.2. Les phosphines

Ce sont des composés organophosphorés de formules générale R_3P . Ce sont des gaz ou des liquides insolubles dans l'eau, à odeur désagréable et toxique.

5.3. Les esters phosphoriques

Ce sont des substances liquides, d'aspect huileux, à grandes stabilités chimiques et thermique, soluble dans la plupart des solvants organiques, de formule chimique générale $(RO)_{3-n}(OH)_nP=O$ avec $0 \leq n \leq 3$, L'acide di-2-éthylhexyl phosphorique (D2EHPA) est l'un des extractants le plus polyvalent qui permet d'extraire la plupart des métaux.

5.4. Les pyroesters

L'obtention directe des pyroesters est basée sur la réaction classique, à chaud, entre un sel métallique de l'acide considéré et un halogène d'alkyle.

5.5. Les phosphonates

Une autre classe de composés organophosphorés de structure générale: $(RO)_2P(O)-R$, la forme acide de ce type de composé $((HO)_2P(O)-R)$.

C- Métaux lourds

1. Généralités

Le terme ‘métaux lourds’ possède de nombreux synonymes, tels que : « éléments traces » ; « éléments en traces » ; « éléments rares » ; « oligoéléments » ; « éléments essentiels, non essentiels » ; etc....

Dans sa classification des éléments à faible teneur, Vinogradov (1959) définit les « éléments rares » comme étant les éléments dont la quantité totale dans la croûte terrestre est très faible $< 1\mu\text{g/g}$, exemple le mercure (Hg) [20].

Dans la classification de Shaw (1964), sont appelés « éléments mineurs », les éléments dont la quantité dans la croûte terrestre est comprise entre 1000 et $10.000\mu\text{g/g}$, exemple baryum (B) ; titane (Ti) ; chrome (Cr) ; etc.....

Sont appelés « éléments traces », les éléments dont la teneur dans la croûte terrestre est $< 1000\mu\text{g/g}$.

Les « éléments traces essentiels » sont des corps chimiques existant dans le sol en quantité extrêmement petites et intervenant dans la nutrition de la plante à des doses infinitésimales mais indispensables (Borovik, 1990 ; Juste, 1994). Il y a en six principaux : Fe ; Mn ; Co ; Cu ; Mo et Zn; auxquels s'ajoutent B ; F ; I, qui ne sont pas des métaux

Les « éléments traces non essentiels », ainsi dénommés, n'ont aucun rôle vital dans le métabolisme végétal. A ce groupe appartiennent : Pb ; Hg ; Cd ; Ni ; Br ; As ; Sr ; Be ; etc.

Certains auteurs considèrent qu'éléments traces est un terme obsolète, à remplacer par oligoéléments.

Le terme d'oligoélément a été introduit par Bertrand Gabriel pour désigner les éléments trouvés en petites proportions, mais d'une manière constante à l'analyse chimique des organismes vivants. Le mercure, plomb et le cadmium se distinguent parmi les métaux souvent considérés comme des oligo-éléments pouvant être utiles.

Quant au terme de métaux lourds:

D'un point de vue purement chimique, les éléments de la classification périodique formant des cations en solution sont des métaux.

Le terme «métal lourd» se rapporte à n'importe quel élément métallique qui a relativement une haute densité et une toxicité même à faibles concentrations [20].

D'un point de vue physique, le terme «métaux lourds» désigne les éléments métalliques naturels, métaux ou dans certains cas métalloïdes (environ 65 éléments caractérisés par une forte masse volumique supérieure à 5 g.cm^3 [21], de numéro atomique élevé et présentant un danger pour l'environnement et/ou pour l'homme et une capacité à former des cations polyvalents...).

Selon Impens et al. (1979), sont appelés métaux lourds la plupart des éléments trace essentiels ou non indispensables au métabolisme des végétaux, exemple : Cd ; Cr ; Co ; Fe ; Hg ; Mn ; Mo ; Ni ; Pb ; Sn ; Zn ; etc.

Pour Godin, (1983), le terme de « métaux lourds » désigne, probablement, les éléments qui ne sont pas utiles à la production végétale.

Les métaux lourds ont en commun les propriétés suivantes [22] :

- Structure cristalline à température ambiante, à l'exception du mercure qui est liquide,
- Aspect brillant,
- Ductilité, malléabilité,
- Électrons de conduction faiblement liés, d'où une propension à former des cations et des liaisons ioniques,
- Bonne, voire excellente conductivité thermique et électrique.

L'appellation métaux lourds est cependant une appellation courante qui n'a ni fondement scientifique, ni application juridique.

Les métaux lourds sont présents dans tous les compartiments de l'environnement, mais en général en quantités très faibles. On dit que les métaux sont présents “ en traces ”. Ce terme est aussi utilisé pour décrire ces mêmes éléments, car ils se retrouvent souvent en très faible quantité dans l'environnement (Baker et Walker, 1989).

Les métaux lourds, en général, sont: Arsenic (As), Cadmium (Cd), Chrome (Cr), Cuivre (Cu), Mercure (Hg), Nickel (Ni), Plomb (Pb), Sélénium (Se), Zinc (Zn). Les premiers sont tous très toxiques (effets sur le système nerveux) et ont une durée de vie très grande et une conductivité électrique élevée. Les métaux ne posent pas seulement un problème pour la pollution de l'air, mais aussi pour celle de l'eau et des sols.

2. Origine de la contamination des sols par les métaux lourds

Le problème principal avec les métaux lourds comme le plomb, le cadmium et le mercure est qu'ils ne peuvent pas être biodégradés, et donc persistent pendant de longues périodes dans des sols. Leur présence dans les sols peut être naturelle ou anthropogénique.

3. Distribution et impact sur l'environnement

3.1. Contamination des sols

Les surfaces concernées par la pollution métallique sont estimées, en France, à 200 000 ha le long des axes routiers et à 400 000 ha à proximité des sites industriels. Les métaux peuvent être soit fixés dans les roches et les sédiments, soit mobiles. Dans le premier cas, les quantités disponibles sont infimes et ils n'ont aucune signification sur l'environnement. Mais lorsque les conditions changent de telle manière que les métaux redeviennent solubles, l'augmentation de la concentration devient alors une menace directe pour l'environnement du fait de l'augmentation de leur disponibilité pour les plantes. En outre, depuis quelques années, les pluies acides augmentent la mobilité des métaux dans le sol et causent donc une augmentation de leur concentration dans les produits agricoles [22].

3.2. Contamination de l'air

Les principales sources de métaux dans l'air sont des sources fixes. De nombreux éléments se trouvent à l'état de traces dans des particules atmosphériques provenant de combustions à haute température, de fusions métallurgiques, des incinérateurs municipaux, des véhicules, etc. Les effets biologiques, physiques et chimiques de ces particules sont fonction de la taille des particules, de leur concentration et de leur composition

3.3. Contamination de l'eau

Il est assez difficile de prévoir l'évolution des métaux dans l'environnement, car ils peuvent subir un grand nombre de transformations (oxydation, réduction, complexation, etc.), et car cette évolution dépend fortement du milieu. En effet, la migration des métaux lourds vers la nappe phréatique est fonction de nombreux paramètres [22]:

- la forme chimique initiale du métal,
- la perméabilité du sol et du sous-sol,
- la porosité du sol,
- le pH: dans un milieu acide, les métaux risquent de se solubiliser, alors que dans un milieu alcalin, ils peuvent former des hydroxydes métalliques,
- l'activité biologique: certains micro-organismes ont la capacité d'ingérer des métaux, alors que d'autres les solubilisent par acidogénèse,
- le potentiel redox du sol,
- la composition minéralogique du sol: il peut y avoir formation de composés,

- la teneur en matières organiques du sol: (complexation des métaux par les substances humiques).

Les principales sources de contamination de l'eau sont les suivantes: les eaux usées domestiques et industrielles, la production agricole, les polluants atmosphériques, les anciennes décharges, l'utilisation de substances dangereuses pour l'eau, la navigation, etc.

Le Cadmium

1- Généralités

Le cadmium est un métal peu répandu à l'état naturel, et présent à l'état d'impuretés dans divers minerais, notamment le zinc, le plomb et le cuivre. Il est présent dans la croûte terrestre à des concentrations d'environ 1 à 2 ppm, les minéraux les plus importants contenant du cadmium sont la greenockite (CdS), très souvent associée à la sphalérite (ZnS), et l'otavite (CdCO₃) et le monteponite (oxyde) [23].

Le cadmium (Cd) est un élément chimique appartenant au groupe IIB des métaux de transition dans le tableau périodique des éléments de Mendeleïev, a la structure électronique [Ar] 4p⁶ 5s² 4d¹⁰, avec un numéro atomique 48 et une masse atomique d'environ 112,4 g/mol [23]. La masse volumique est d'environ 8,7 g/cm³, le classant de ce fait dans le groupe anciennement dénommé « métaux lourds » défini par une masse volumique supérieure à 5 g/cm³.

Le cadmium dans l'environnement n'est quasiment jamais trouvé à l'état métallique, mais dans son état d'oxydation +2, le cadmium se combine très facilement avec le soufre minéral et organique. Dans l'eau, le cadmium métallique n'est pas soluble, ses sels le sont plus ou moins (la solubilité dépendant du contre - ion et du pH). En milieu aquatique, le cadmium est relativement mobile et peut être transporté sous forme de cations hydratés ou de complexes organiques ou inorganiques. Dans les sols, le cadmium est assez mobile, néanmoins il a tendance à s'accumuler dans les horizons supérieurs du sol, riches en matière organique. Le cadmium et ses composés ne sont pas ou sont très peu volatils [24].

2. Utilisations

Environ 80% du cadmium est utilisé sous forme de cadmium métallique, comme électrode négative, notamment des batteries d'accumulateurs rechargeables Ni-Cd ou de piles électriques alcalines. Environ 10% du cadmium est utilisé comme pigments de couleur rouge foncée et jaune de peintures, de verres, d'émaux ou de matières plastiques. Ces pigments à base de cadmium sont extrêmement résistants à hautes températures. Le cadmium est

également déposé par des procédés électrolytiques ou par trempage (cadmiage) sur des métaux afin de leur conférer un revêtement anticorrosion. Le cadmium peut être utilisé pour réduire les points de fusion de certains alliages, notamment dans des baguettes de soudure ou de brasure, dans la fabrication de roulements à billes, de câbles électriques, de cellules photoélectriques et de semi-conducteurs. Il est également présent comme stabilisateur dans certains polymères, comme le polychlorure de vinyle, afin de leur conférer une plus grande résistance à la chaleur et aux rayonnements ultraviolets [25].

3. Effet sur la santé

Les deux principales sources d'exposition au cadmium de la population générale sont l'alimentation et le tabagisme. Le cadmium est présent de façon importante dans certains aliments, comme les fruits de mer, les abats, certaines céréales (riz, blé,), les champignons et les légumes et, dans une moindre mesure, dans le poisson, les fruits et la viande.

D'autres expositions importantes peuvent se produire chez les personnes qui vivent près des sites de déchets dangereux ou des usines qui relâchent du cadmium dans l'air et chez les personnes qui travaillent dans l'industrie du raffinage des métaux. Quand on respire du cadmium, cela peut sérieusement endommager les poumons.

Le cadmium est d'abord transporté jusqu'au foie par le sang. Là, il se lie aux protéines pour former des complexes qui sont transportés jusqu'aux reins. Le cadmium s'accumule dans les reins, où il endommage les mécanismes de filtration. Cela entraîne l'excrétion de protéines essentielles et de sucre hors de l'organisme et d'autres dommages aux reins. Il faut beaucoup de temps pour que le cadmium qui s'est accumulé dans les reins soit excrété du corps. Les autres problèmes que le cadmium peut provoquer sont [26]:

- Diarrhée, douleurs d'estomac et vomissements importants,
- Fracture des os,
- Echec de reproduction et même infertilité,
- Problèmes au système nerveux central,
- Problèmes au niveau du système immunitaire,
- Désordre psychologique,
- Probable altération de l'ADN ou développement de cancer.

L'uranium

1. Généralités

L'uranium naturel est présent dans pratiquement tous les milieux naturels : roches et eau. Il y a en effet 3 mg/tonne d'uranium dans l'eau de mer ce qui représente tout de même 4,5 milliards de tonnes d'uranium dans les océans. L'uranium est relativement répandu dans l'écorce terrestre, notamment dans les terrains granitiques et sédimentaires. La concentration d'uranium dans ces roches est de l'ordre de 3 g/tonne. L'uranium est un métal gris blanc malléable et ductile de densité de 18,7 et dont le point de fusion est de 1130°C. Il est fortement électropositif et donc très réactif à l'oxygène. Sous forme de fines particules, l'uranium est pyrophorique à température ambiante. Lorsqu'il brûle, il donne formation à des oxydes mixtes U_xO_y [27].

La structure électronique de l'uranium ($[Rn] 5f^3 6d^1 7s^2$, numéro atomique 92) met en évidence six électrons capables de participer à des liaisons chimiques. En plus du degré d'oxydation 0 correspondant à l'uranium métallique, seuls les degrés d'oxydation de +III à +VI sont connus [28].

L'uranium est un radioélément qui possède trois principaux isotopes naturels (^{234}U , ^{235}U et ^{238}U) qui se désintègrent principalement par rayonnement alpha. Il possède également plusieurs isotopes artificiels. L'uranium 235 est le seul nucléide naturel qui soit fissile [29].

2. Obtention

Le minerai d'uranium est broyé aux abords de la mine par concassage puis il est concentré lors de diverses opérations chimiques:

- ❖ attaque chimique (oxydation, lixiviation),
- ❖ extraction du métal (échange d'ions, extraction par solvant),
- ❖ extraction de l'uranium (précipitation puis lavage, séchage et emballage).

Le résultat est une pâte jaune nommée yellowcake dont la teneur en uranium est de 750 kg/tonne.

3. Toxicité chimique

L'uranium est un toxique à la fois chimique et radiologique. Le passage de l'uranium dans le sang est beaucoup plus efficace par les voies respiratoires ou les blessures que par le tractus digestif. Quelles que soient les voies d'entrées, l'uranium pénètre dans la circulation sanguine et se complexe aux ligands du plasma que sont les carbonates, les acides organiques ou les protéines comme la transferrine. La disparition de l'uranium du compartiment sanguin provient de sa filtration au niveau des glomérules rénaux et de sa fixation osseuse, il remplace le calcium dans les cristaux d'hydroxyapatite [30].

4. Radiotoxicité

La radioactivité spécifique de l'uranium naturel est faible. Il est donc généralement considéré qu'en présence de cet uranium naturel, l'effet des radiations ionisantes est négligeable par rapport à l'effet chimique. Cependant, comme l'élément est capable de remplacer durablement le calcium dans les structures osseuses, il peut apparaître des dommages sur le long terme à ce niveau [30].

L'euporium

1. Généralités

C'est un métal argenté de dureté semblable au plomb et assez ductile, élément relativement mou et s'oxyde aisément dans l'air et l'eau. Étant un membre typique de la série de lanthanide, l'euporium assume habituellement l'état d'oxydation +3, mais l'état d'oxydation +2 est également commun. L'euporium n'a pas un rôle biologique significatif et est relativement non-toxique en comparaison avec d'autres métaux lourds. La structure électronique de l'euporium ($[Xe] 4f^7 6s^2$, numéro atomique $Z = 63$ et met en évidence neuf électrons capables de participer à des liaisons chimiques [31].

2. Abondance

Quelles que soient les teneurs en euporium des milieux, les abondances entre les deux isotopes formant l'euporium naturel sont approximativement les mêmes:

^{151}Eu (47,8%) et ^{153}Eu (52,2%). Il existe aussi deux autres isotopes mais artificiels, ^{150}Eu et ^{152}Eu . L'euporium-152, euporium-154, et euporium-155 sont produits principalement comme produits de fission, euporium-152 peut également être produit par l'activation neutronique des barres de commande des réacteurs nucléaires [31].

3. Toxicité

L'euporium représente une toxicité limitée dans les déchets de classe C mais est largement étudié en tant qu'analogie trivalent des actinides.

L'euporium est principalement dangereux sur le lieu de travail, car on peut alors en respirer les vapeurs et les gaz avec l'air. Ce qui peut provoquer des embolies pulmonaires, surtout lors de longues expositions. L'euporium et les terres rares en général ont tendance à s'accumuler dans le foie lorsqu'ils sont absorbés [32].

4. Application

Les applications commerciales de l'euporium sont limitées:

- Dans l'industrie, l'euporium sert surtout à activer le phosphore, qui donne la couleur rouge sur les écrans de télévision. On en retrouve aussi dans les écrans des appareils à rayons X, dans les alliages super-conducteurs et dans les lasers, dont il est l'un des matériaux de fabrication,
- Il est utilisé pour doper certains plastiques afin de faire des lasers,
- Grâce à sa bonne capacité à absorber les neutrons, on a aussi étudié son utilisation dans les réacteurs nucléaires. Majoritairement les barres de contrôle des réacteurs nucléaires des sous-marins russes utilisent l'euporium,
- L'euporium est utilisé en géochimie: il se concentre préférentiellement dans les feldspaths plagioclases calciques,
- L'euporium et ses dérivés peuvent être utilisés pour modifier le déplacement chimique de certains noyaux en RMN (Résonance Magnétique Nucléaire), après fixation sélective sur des atomes de type bases de Lewis par exemple. Ceci permet de déterminer des structures moléculaires complexes de produits organiques naturels ou de synthèse [31].

Le Thorium

1. Généralités

C'est un métal stable à l'air, mou et très ductile, gris-blanc qui conserve son lustre pendant plusieurs mois, grâce à l'oxyde qui le protège. Il est extrait de nombreux minerais: la thorianite, la thorianite, la pilbarite, la chérialite, la monazite etc...

La structure électronique de Th ($[Rn] 6d^2 7s^2$, numéro atomique (90) met en évidence quatre électrons capables de participer à des liaisons chimiques. Le Th 232 est le chef de file d'une des grandes familles de radio-isotopes naturels et sa période radioactive est de $1,4 \cdot 10^{10}$ an [33]. 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 est un métal, dont certaines propriétés physiques et chimiques le rapprochent du titane, du cérium ou du plutonium. Il est réputé avoir la même toxicité chimique que l'uranium, mais une radiotoxicité supérieure à cause de ses descendants, émetteurs alpha et bêta. En solution, le thorium n'existe qu'au degré d'oxydation IV et présente une chimie qualitativement proche de celle des actinides tétravalents comme Pu^{4+} . Le thorium se lie

préférentiellement aux atomes donneurs d'oxygène et aux bases fortes.

2. Applications

Le thorium a de nombreuses applications industrielles:

- Electrode (cathode): le thorium est utilisé dans les électrodes des tubes à décharge, en revêtement des filaments de tungstène, ainsi que pour les cathodes de nombreux dispositifs électroniques,
- verres optiques: dans la fabrication de lentilles de qualité pour les appareils photo et des instruments scientifiques,
- manchon à incandescence: on utilise la très mauvaise conductivité thermique de l'oxyde de thorium pour augmenter la température des manchons d'éclairage,
- Produit réfractaire (creuset): Pour les applications à haute température de matériau céramique, par addition d'oxyde de thorium, on obtient un type de porcelaine très dure et résistante aux températures élevées,
- Comme agent d'alliage dans les structures en acier. On l'utilise également pour faire des électrodes de soudage, en alliage de tungstène qui a le plus grand point de fusion connu, près de 4000 °C,
- Il est utilisé dans l'industrie électronique comme détecteur d'oxygène,
- Il est utilisé en chimie comme catalyseur dans la transformation de l'ammoniac en acide nitrique, dans l'industrie pétrolière pour le cracking et l'extraction d'hydrocarbures de carbone, et pour la production industrielle d'acide sulfurique,
- L'oxyde de thorium a été utilisé dans les années 1930 et 1940 pour préparer le thorostrast, une suspension colloïdale injectable utilisée comme produit de contraste en radiologie à cause de ses qualités d'absorption des rayons X.

3. Toxicité

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. L'absorption du thorium se fait essentiellement par inhalation si l'empoussièrage 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 [33].

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 radios nucléides.

D- Techniques d'analyse

1. Introduction

Les métaux peuvent être analysés par des méthodes chimiques (volumétriques et gravimétriques) et/ou par des méthodes instrumentales (méthodes spectroscopiques,).

Les méthodes spectroscopiques sont des techniques d'analyse qui permettent de connaître la composition chimique beaucoup plus rapidement que les dosages classiques. Elles permettent des analyses simultanées de divers composants avec une grande rapidité, sur une faible quantité d'échantillon, récupérable si nécessaire, et avec un coût relativement faible [34].

2. Techniques d'analyse

a- Les techniques classiques les plus utilisées sont:

- ❖ Dosage par complexométrie,
- ❖ Dosage par Colorimétrie visuelle [35],
- ❖ Dosage par potentiométrie [35].

b- Les techniques modernes

Les techniques modernes les plus utilisées actuellement sont: L'UV/Visible, la spectrométrie d'émission atomique à plasma induit,(Inductively-Coupled-Plasma/Atomic-Emission-Spectrometry) (ICP/AES), la spectrométrie de masse à source plasma,(Inductively-Coupled-Plasma/Mass- Spectrometry), (ICP/MS), la spectroscopie optogalvanique, la fluorescence en four de graphite, l'analyse par activation neutronique (NAA), la voltampérométrie d'adsorption impulsionsnelle à redissolution cathodique (Differential Pulse Adsorption Cathodic Stripping Voltammetry) (DPACSV), la spectrométrie d'absorption atomique électrothermique (SAAE), la spectrométrie d'absorption atomique à flamme (SAAF) et la Polarographie [18].

3. Dosage par spectrophotométrie UV/Visible

3.1 Spectroscopie d'Absorption UV/Visible, Fondements théoriques et Application

La spectrophotométrie UV/Visible repose sur l'interaction du rayonnement électromagnétique et la matière dans le domaine s'étendant du proche UV au très proche IR soit entre 180 et 1100 nm. Cette partie du spectre est relativement pauvre en informations sur la structure des composés moléculaires. En revanche, l'absorbance des composés dans le proche UV et le visible est exploitée en analyse quantitative par application de la loi de Beer-Lambert. La méthode s'applique non seulement aux composés qui présentent une absorption mais également aux composés dont un dérivé obtenu par une réaction chimique présente une telle absorption.

Le domaine spectral concerné est subdivisé en trois plages appelées proche UV, visible et très proche IR (185 - 400; 400 - 800; 800 - 1100 nm; (Figure. 01). La plupart des spectrophotomètres commerciaux recouvrent la gamme allant de 190 à 950 nm.

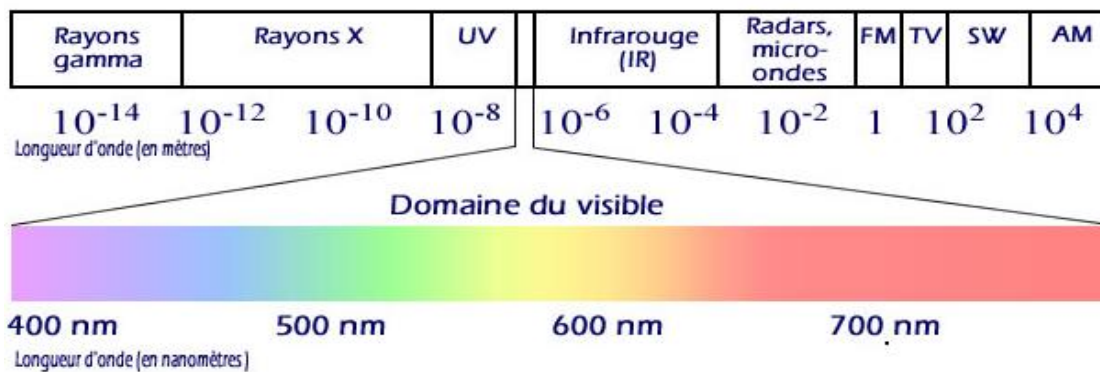


Figure 01: Le spectre électromagnétique

3.1.1. La loi de Beer Lambert

De nouvelles techniques basées sur la spectroscopie d'absorption ont commencé à se développer depuis une dizaine d'année, et subissent aujourd'hui un regain d'intérêt grâce aux riches possibilités qu'elles offrent. Elles sont basées sur une loi toute simple appelée loi de Beer-Lambert qui lie linéairement le taux d'absorption à la concentration de l'espèce absorbante. Cependant, cette linéarité est conditionnée en pratique par la résolution du spectromètre ainsi que par le produit de la concentration par la longueur d'absorption. L'écart par rapport à certaines valeurs de ces deux paramètres conduit à la déviation de la loi d'absorption par rapport à sa linéarité [36].

Si un faisceau de photon d'intensité initiale I_0 traverse une cuve de longueur L (généralement 1 cm) contenant une solution de concentration C (mol.L⁻¹), l'intensité I une fois la cuve traversée aura comme relation [36]:

$$I = I_0 e^{(-\epsilon LC)} \quad (21)$$

ε est appelé le coefficient molaire d'absorption.

L'intensité lumineuse n'est pas toujours l'information la plus intéressante à traiter, c'est pourquoi on définit la transmittance (T), souvent exprimée en pourcentage est définie comme suite:

$$T = I/I_0 \quad (22)$$

C'est la grandeur que l'on retrouve en ordonnée des spectres IR.

On rencontre aussi l'absorbance, unité utilisée en spectrophotométrie UV-visible, définie par:

$$A = \log (I_0/I) = -\log T \quad (23)$$

L'absorbance peut donc s'écrire sous la forme:

$$A = \varepsilon \cdot L \cdot c \quad (24)$$

Où A est l'extinction, l'absorbance ou densité optique, L = épaisseur de la cuve toujours exprimé en cm, et ε est le coefficient d'extinction molaire ou d'absorption molaire, C'est une grandeur intrinsèque d'un composé dans des conditions données, dépend de la nature du corps absorbant, de la longueur d'onde, de la température et indépendant du solvant il s'exprime en $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ et C est la concentration de l'analyte exprimée en $mol \cdot L^{-1}$.

- Si ε et L sont donnés, l'absorbance est en principe proportionnelle à la concentration. Deux facteurs peuvent modifier cette proportionnalité: la concentration et la sensibilité du détecteur,
- Si la solution est trop concentrée, il peut y avoir des interactions soluté-solvant voire soluté-soluté,
- La loi n'est vérifiée que dans un domaine limité de l'absorbance, entre 0 et 2,
- utilisée pour de nombreux dosages d'espèces chimiques colorés. Pour des composés incolores, il est parfois possible de préparer des complexes colorés.

A une longueur d'onde donnée, et en faisant la mesure avec des cuves de même épaisseur (L), on aura une proportionnalité entre l'absorbance mesurée et la concentration du corps absorbant.

La loi de Beer- Lambert n'est vérifiée rigoureusement que sous les conditions suivantes:

- ❖ La lumière utilisée doit être monochromatique,
- ❖ La concentration de la substance absorbante ne doit pas être trop élevée (risque d'avoir réflexion de lumière),
- ❖ Solutions sans troubles et non fluorescentes,
- ❖ La dilution ne déplace pas l'équilibre de la réaction (un échantillon coloré est un complexe et sa réaction est réversible),
- ❖ L'analyse est déterminée par comparaison à une courbe d'étalonnage déterminée expérimentalement.

On choisira toujours la longueur d'onde qui correspond à une absorption maximale. Tous les corps en solution absorbent la lumière, aussi bien que le verre des cuves. Il est donc nécessaire de déterminer cette absorption parasite par un essai à blanc dans lequel on mesure l'absorption d'une solution contenant tous les constituants sauf le corps à analyser. Les conditions d'analyse doivent être les mêmes (température, pH, manipulateur,.....).

3.1.2. Le matériel

3.1.2.a. Spectrophotomètres mono-faisceau

Il existe dans le commerce différents modèles de spectrophotomètres. Tout d'abord les spectrophotomètres de type mono-faisceau dont un schéma de principe est représenté sur la figure 02 [37].

Lorsqu'une espèce chimique est solubilisée dans un solvant et placée dans une cellule de mesure, l'absorption mesurée correspond à trois absorptions différentes :

- l'absorption due à la cellule qui peut être en verre, en quartz ou en polymère,
- l'absorption due au solvant,
- l'absorption due à l'espèce chimique dissoute.

Les deux premières absorptions ne sont pas dues à l'espèce analysée. Il faut donc les retrancher. Pour ce faire, on mesure l'absorbance de la cellule avec du solvant et on soustrait l'absorbance ainsi obtenue (le blanc) à l'absorbance mesurée avec l'espèce que l'on veut étudier. Ceci est rendu possible par l'additivité des absorbance.

Il est nécessaire de faire un blanc lorsqu'on utilise un appareil mono-faisceau.

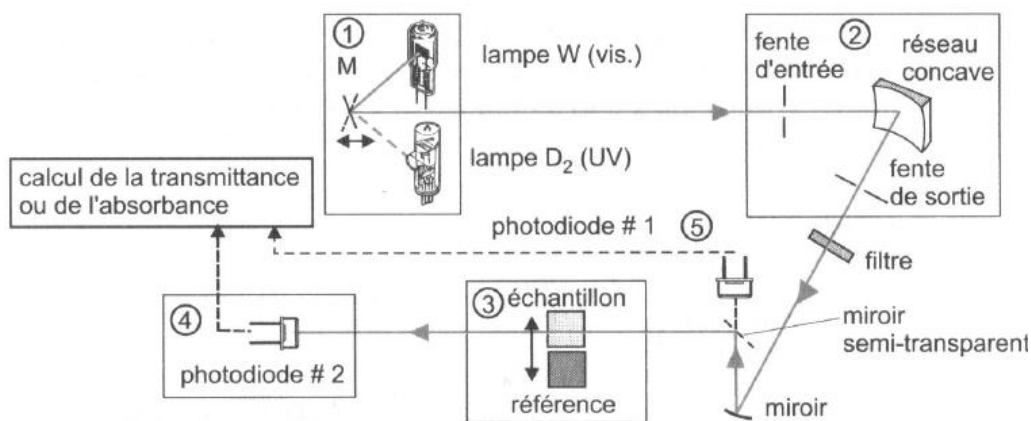


Figure 02: Représentation schématique d'un spectrophotomètre de type monofaisceau à monochromateur

3.1.2.b. Spectrophotomètres à double faisceau

Les spectrophotomètres à double faisceau (Figure. 03), avec lesquels il n'est pas nécessaire de faire des blancs ou des lignes de bases, sont les plus répandus [37]. Un faisceau traverse le compartiment échantillon et le second le compartiment référence. La soustraction du blanc est faite automatiquement par le logiciel de traitement.

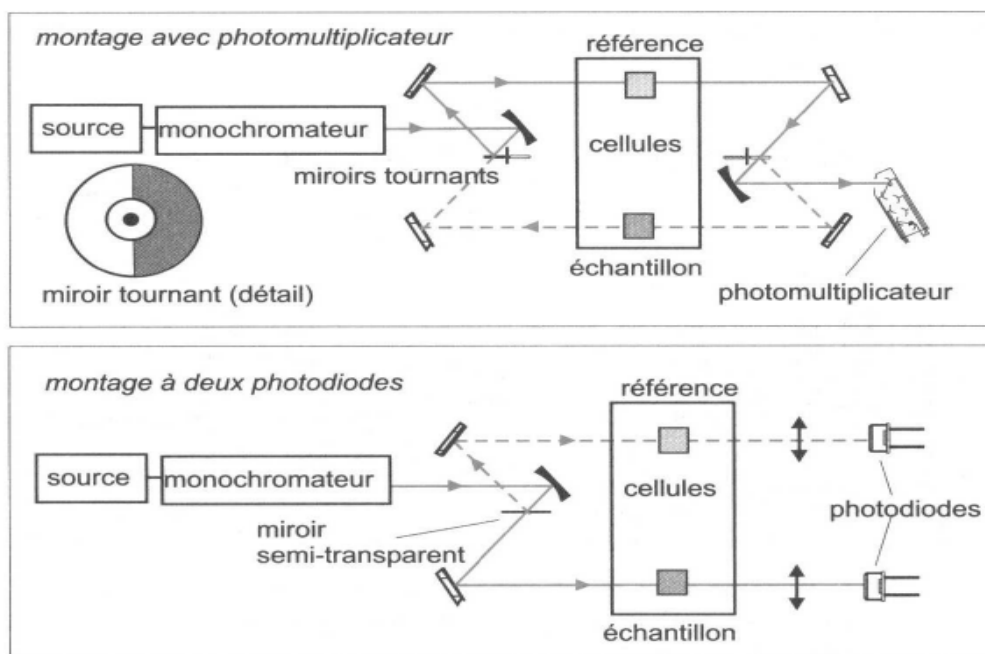


Figure 03: Représentations schématiques de spectrophotomètres de type double faisceau

3.2. Dosage du Cd(II) par le PAR

3.2.1. Le complexant 4-(2-pyridylazo) resorcinol

Le 4-(2-pyridylazo) resorcinol (PAR) est un produit organique stable de pouvoir oxydant fort, sa formule semi développée est la suivante (Figure 04) [38]:

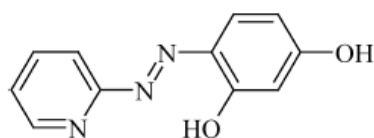


Figure 04: Structure développée du complexant PAR

C'est un produit irritant en cas de contact avec la peau ou par inhalation, il peut causer l'endolorissement secondaire ou la rougeur des yeux et des membranes muqueuses.

Les caractéristiques générales du 4- (2-pyridylazo) resorcinol (PAR) sont résumées dans le tableau suivant:

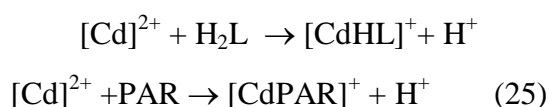
Tableau 02: Informations générales sur le PAR

Formule moléculaire	C ₁₁ H ₉ N ₃ O ₂
Etat physique	Poudre orange
Masse molaire (g/mole)	215.21
Température de fusion (C°)	194-200
λ _{max} (nm)	520
ε	43000

Le PAR a les groupes réactifs suivants: groupe d'azote hétérocyclique, groupe azoïque et groupe hydroxyles disponibles pour la coordination avec un ion métallique. Il est utilisé pour l'analyse spectrophotométrique du Cd(II), ceci est dû à sa rapidité dans la formation de complexes avec le Cd(II) en phase aqueuse et sa sensibilité au Cd(II). Cependant, le PAR peut aussi être utilisé pour doser d'autres métaux tels que le cobalt, le cuivre, l'argent, le mercure, Le nickel le plomb et le zinc. Pour pouvoir lier l'absorbance à la concentration, on doit faire un étalonnage, où on trace une courbe qui donne l'évolution de l'absorbance d'une phase aqueuse en fonction de sa concentration en analyte (Cd(II)) en présence du complexant PAR.

les propriétés acide-base du PAR, indique que dans un mélange d'eau et de solvant organiques, Le PAR existe dans quatre espèces chromophores à savoir H₃L⁺, H₂L, HL⁻ et L²⁻ montrant l'absorption maximum à 420, 392, 414 et à 502 nm, respectivement [39].

Le chélatant PAR (H₂L) réagit rapidement avec le Cd(II) pour donner un complexe stable en solution aqueuse de pH ≈ 5,5 de formule générale Cd(HL) suivant la réaction [39]:



Le spectre du complexe PAR- Cd(II) dépend du pH, à pH ≈ 5,5 la solution présente une absorbance maximale à λ= 525 nm.

A l'exception du Chrome (VI), les métaux lourds, en solution aqueuse, n'absorbent pas en UV/visible, mais avec le PAR, ils forment des complexes colorés. Les spectres des complexes PAR-Métal, en solution aqueuse, sont pratiquement identiques et seules les méthodes d'analyses multi variables qui sont capables de déterminer les concentrations individuelles de chaque métal.

3.2.2. Dosage de l'uranyle par l'ArzénazoIII

Les complexes azotés dérivés de l'acide chromotropique sont largement répandus comme réactifs pour la détermination photométrique de divers éléments. Particulièrement utiles et universellement applicables sont les réactifs contenant le groupe arsénieux ($-\text{AsO}_3\text{H}_2$). Parmi ces réactifs, en 1941, a été synthétisé l'ArzénazoIII (Figure 05) [40]. Plusieurs analogues de l'ArzénazoIII ont été synthétisés; tels l'ArzénazoIII qui est une double molécule d'ArzénazoIII et l'ArzénazoIII qui est un complexe bis-diazo basé sur l'acide chromotropique et l'acide o-aminophenylarsonique et de nom systématique: Acide 1,8-dihydroxynaphthalene-3,6-disulphonique acide-2,7-bis[(azo-2)-phenylarsonique] [40]. Ce dernier est particulièrement approprié à la détermination de l'uranium, thorium, zirconium, et de quelques autres éléments par UV-Visible.

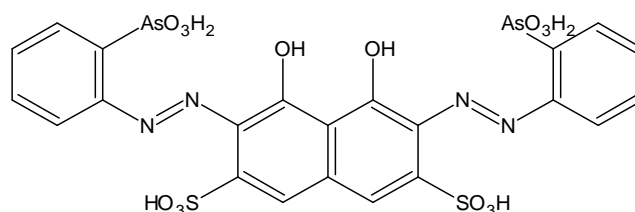


Figure 05: Structure de l'Arzénazo(III)

L'avantage de l'utilisation de l'ArzénazoIII réside dans la grande stabilité de ses complexes et sa possibilité de détecter plusieurs éléments. La détermination spectrophotométrique de l'uranium par l'ArzénazoIII est simple et sélective et a été largement étudiée. L'ArzénazoIII sodique a montré une grande sensibilité que d'autres analogues tels que le thorane, pour la détermination de l'uranium présent dans divers matériaux. Sa bonne réactivité réside dans la complexation des métaux à des pH spécifiques, d'où son utilisation sélective. Il est soluble dans l'eau et les acides minéraux dilués. Diverses procédures approfondies et complexes ont été rapportées pour la détermination de l'uranium dans les milieux organiques et acides minéraux. L'ArzénazoIII continue toujours à être un réactif par excellence pour la détermination de l'uranium par spectrophotométrie UV/Visible [40,42].

3.2.2.a. Propriétés de l'ArzénazoIII

L'ArzénazoIII est généralement obtenu sous la forme d'un sel cristallin disodique. Il a une coloration rouge foncée, soluble dans l'eau et les acides faibles; et insoluble dans les acides concentrés, les solutions saturées de chlorure de sodium, l'acétone et l'éther diéthylique. Le réactif est stable à sec, aussi bien que sous sa forme dissoute. Ses propriétés ne s'altèrent pas même lorsqu'il est stocké durant de longues années. Les agents d'oxydation (H_2O_2 , Cl_2 , Br_2) et de réduction forts (Na, S, O, Ti (III)) attaquent le réactif; c'est pourquoi les solutions dans lesquelles des éléments doivent être dosés doivent être exempt d'agents d'oxydation et de réduction.

La couleur d'une solution aqueuse d'ArzénazoIII dépend du pH. Elle est rosâtre ou rouge cramoisie selon la concentration, en milieu acide chlorhydrique 4 à 10 N et qui est la condition habituelle pour la détermination de la plupart des éléments. A pH = 5 et plus, la couleur devient bleue ou violette, la couleur est verte en milieu acide sulfurique concentré.

3.2.2.b. Réactions de complexation de avec l'ArzénazoIII

3.2.2 b.1. Effet du pH sur la complexation

Le spectre UV visible d'une solution du complexe ArzénazoIII - uranyle est fortement lié au pH. A pH = 0,5, le spectre d'une solution ArzénazoIII-uranyle (1:1) est identique au spectre d'ArzénazoIII libre, ce qui indique que la complexation ne se produit pas dans ces conditions. Par une augmentation du pH, la quantité complexée augmente avec des pics du complexe atteignant leur intensité maximale à pH 2,0 - 2,4. Le spectre se compose alors de deux pics à 603 nm et à 651 nm, le deuxième pic possède une intensité plus grande.

Pour des pH >2,4, l'intensité de ces deux pics décroît et conduisant ainsi à une large bande à 625 nm. Seuls de petits changements de la bande du complexe se produisent pour un pH compris entre 5,0 et 11,0. La variation du rapport molaire de l'ion uranyle/ArzénazoIII à pH de 5,0 à 10,0 montre que la complexation se produit toujours [40,41].

Le graphe de la figure 05 montre la variation de l'absorbance à des longueurs d'ondes choisies en fonction du pH. Ces courbes sont expliquées par la formation d'un complexe 1:1 à pH 0,5 - 2,2 avec la libération de deux protons, tandis que les changements consécutifs de l'absorbance de pH 2,2 à 11,0 produit une dissociation successive des protons singuliers du complexe. Cela indique que le complexe 1:1 possède quatre états différents de protonation, respectivement à pH 2,2; 5,0; 7,8 et >10,0.

La réaction de l'Arzénazo(III) avec certains éléments donne diverses colorations (tableau 03). Du fait de leurs stabilités en fonction du pH, les complexes formés peuvent être dosé par UV-Visible.

La sensibilité des colorations est d'un degré suffisamment élevé (0,01 - 0,1 µg/ml de l'élément à doser). La sensibilité est grande pour la détermination du thorium, zirconium uranium et les éléments de terre rare; mais moins sensible pour le plomb, le bismuth, le fer, le cuivre, le calcium et baryum.

Tableau 03: Coloration de divers complexes formés avec l'ArzénazoIII

Elément	Condition de dosage	Couleur du complexe	Eléments interférents
réactif à blanc	HCl 4 - 10 N	Rosâtre-cramoisie	-
Th	HCl 0,01 - 10 N	Vert	Zr ^I
La et les lanthanides	pH = 3 - 4	Vert	Th, Zr, U, Ca et Cu
Bi	pH = 1,5 - 4,5	Violet-bleu	Plusieurs éléments
Pb	pH = 4 - 5	Bleu	Plusieurs éléments
Fe(III)	pH = 1,5 - 3	Lilas-violet	Plusieurs éléments
Cu	pH = 4 - 5	Bleu	Plusieurs éléments
Ba	pH = 4,5 - 5	Violet-bleu	Plusieurs éléments
Ca	pH = 4 - 5	Bleu	Plusieurs éléments
Eu	pH = 2,8	Bleu	Plusieurs éléments
UO ₂ ²⁺	pH = 2,0	Bleu	Plusieurs éléments

L'uranyle forme avec l'ArzénazoIII à des pH de la phase aqueuse différents quatre espèces comme le montre la figure 06 suivante [43]:

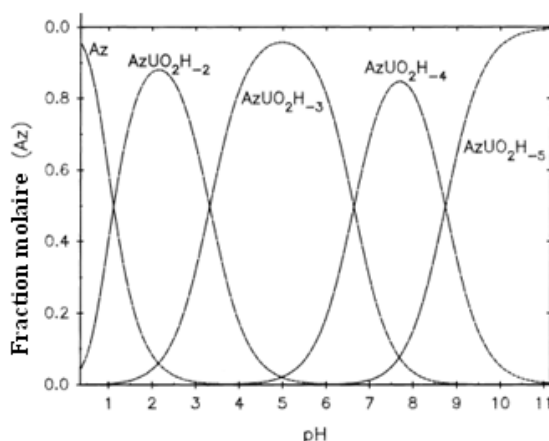


Figure 06: Types de complexes formés entre l'ArzénazoIII et l'ion uranyle en fonction du pH de la phase aqueuse

L'absorbance d'une espèce tel que ($AzUO_2-2H$) dépend énormément du pH (figure 07). Pour notre étude, on a choisit un tampon de pH = 2,07 pour obtenir une absorbance maximale à $\lambda = 651$ nm [43].

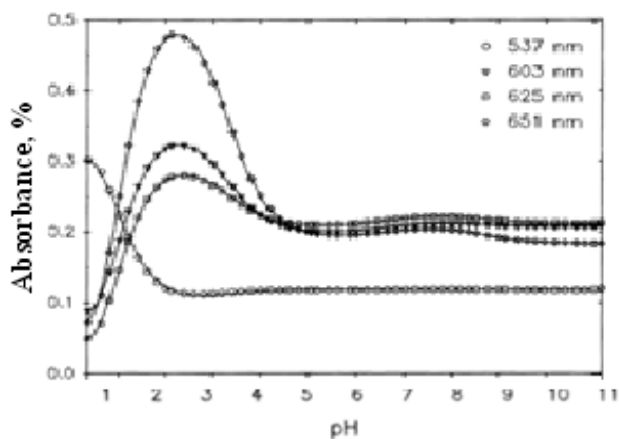


Figure 07: Variation de l'absorbance d'une espèce en fonction du pH de la phase aqueuse

La grande différence entre les couleurs du ligand et celles des complexes et leur stabilité permet d'atteindre des degrés élevés de dilution sans dissociation du complexe.

CHAPITRE II

Partie expérimentale

1. Introduction

Ce présent chapitre est consacré à la description de l'ensemble des expériences effectuées ainsi que les méthodes d'analyse utilisées, on s'est intéressé à l'extraction de deux métaux, le cadmium à partir d'une solution aqueuse de CdSO_4 et l'uranyle à partir d'une solution aqueuse de $\{\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2\}$ par un extractant synthétisé par le laboratoire de Mr Didier Villemin, professeur à ENSI-Caen-France, l'acide octadecyl phosphonique. La technique d'extraction utilisée est l'extraction liquide – liquide. Le Cd(II) et l'uranyle, en phase aqueuse, sont analysés par UV/visible.

Ce travail comporte trois parties:

Partie A

Plusieurs tests d'extractions sont réalisés pour optimiser les conditions d'extraction du Cd(II) tels que:

- ❖ Le temps d'agitation nécessaire pour atteindre l'équilibre d'extraction,
- ❖ La concentration initiale en Cd(II),
- ❖ Le pH de la phase aqueuse,
- ❖ Le rapport (Q) entre le nombre de mol d'extractant et le nombre de mol de Cd(II),
- ❖ La concentration de l'extractant,

Partie B

Plusieurs tests d'extractions sont réalisés pour optimiser les conditions d'extraction de UO_2^{2+} en fonction des paramètres suivant:

- ❖ Le temps d'agitation nécessaire pour atteindre l'équilibre d'extraction,
- ❖ La concentration initiale en $[\text{UO}_2]^{2+}$,
- ❖ Le pH de la phase aqueuse,
- ❖ Le rapport $Q = \text{nombre de mol d'extractant et nombre de mol de } [\text{UO}_2]^{2+}$,
- ❖ La concentration de l'extractant en phase organique,
- ❖ La concentration du sel NaNO_3 dans la phase aqueuse (force ionique),
- ❖ La température.

Partie C

Comparaison de l'efficacité de notre extractant envers quelques cations métalliques (Cd(II), UO_2^{2+} , Th(IV) et Eu(III))

2. Réactifs et produits utilisés

- ❖ Les réactifs et les solvants utilisés dans les différentes étapes de cette étude sont:
- ❖ Sulfate de cadmium hydraté ($\text{CdSO}_4 \cdot 8/3 \text{H}_2\text{O}$), Sigma - Aldrich,
- ❖ Acide octadécyl phosphonique ($\text{C}_{18}\text{H}_{39}\text{PO}_3$) (M : $334 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) synthétisé,
- ❖ Acétate d'éthyle ($\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$), *Riedel-de Haen*,
- ❖ Acide sulfurique (H_2SO_4) 98%, Prolabo,
- ❖ Acide chlorhydrique (HCL) 37%, Organics,
- ❖ Acide hyperchlorique, HClO_4 (60%), (Merck).
- ❖ Acide nitrique HNO_3 (60%), PANREAC,
- ❖ Ethanol (99%), (Merck),
- ❖ Hydroxyde de sodium (NaOH) 80%, Sigma - Aldrich,
- ❖ Nitrate de sodium (NaNO_3), Merck,
- ❖ Chloroforme (CHCl_3), Prolabo,
- ❖ Nitrate d'uranium hexahydraté, $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (M: $502,13 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$), Sigma - Aldrich
- ❖ Chlorure de potassium (KCL) 99,5%, PROLABO,
- ❖ Acide nitrique (HNO_3) 60%, PANREAC,
- ❖ Nitrate de thorium $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (M : $552,06 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) , Fluka,
- ❖ Carbonate d'Europium, $\text{Eu}_2(\text{CO}_3)_3$ 99,99%, Merck,
- ❖ ArzénazoIII, (M = $776,36 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$), Merck
- ❖ 4-(2-pyridylazo) resorcinol PAR (M: $215.21 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$), (99%), FLUKA,
- ❖ Octanol-2, Gerhard Buchmann GmbH.

3. Instruments et appareils de mesure

- ❖ Plaque chauffante agitatrice avec régulateur de température, IKA (Yellow Line),
- ❖ Plaque agitatrice magnétique multiposte, FALC,
- ❖ pH-mètre type AD 1030 avec une électrode en verre combinée,
- ❖ Balance analytique électronique, KERN,
- ❖ Micropipettes de volumes variables 5-.50, 20 - 200 et 100 - 1000 μl (Accumax),
- ❖ Centrifugeuse de marque SLW ultra 8TL,

- ❖ Spectrophotomètre UV-Visible de marque SPECORD 210 PLUS,
- ❖ Agitateur vortex, IKA (GENIUS 3),
- ❖ Verreries ordinaires (béchers, erlenmeyers,) et de mesure (pipettes, éprouvettes, fioles jaugées,

4. Méthode d'analyse

Le même procédé d'analyse est adopté pour les quatre métaux en changeant seulement le complexant et/ou le milieu tampon.

4.1. Analyse du cadmium

Le suivi de la concentration de Cd(II) avant et après extraction a été réalisée par La spectrophotométrie UV/Visible en utilisant le PAR comme agent complexant suivant le protocole ci-dessous:

Dans un tube à essai, On introduit,

- à l'aide d'une pipette, 2 mL de PAR (pH =5,5),
- à l'aide d'une micropipette (20 – 200) μL , 100 μL de la solution de Cd^{+2} à analyser,

et on mesure l'absorbance de la solution obtenue à $\lambda_{\text{max}} = 525 \text{ nm}$,

Comme solution de référence, on a utilisé une solution mélange de 2 mL de PAR et 100 μL d'eau distillée.

4.2. Analyse de l'uranyle

Le suivi de la concentration de l'ion uranyle en phase aqueuse avant et après extraction est réalisé par La spectrophotométrie UV/Visible en utilisant l'ArzénazoIII comme agent complexant et une solution tampon (pH = 2,07), l'analyse suit le protocole ci-dessous:

Dans un tube à essai, on introduit,

- à l'aide d'une pipette, 2 mL d'une solution tampon (pH = 2,07),
- à l'aide d'une micropipette (20–200) μL , on ajoute 100 μL de solution uranyle à analyser,
- à l'aide d'une micropipette, on ajoute 100 μL de solution d'ArzénazoIII,

et on mesure l'absorbance de la solution obtenue à $\lambda_{\text{max}} = 652 \text{ nm}$,

Comme solution de référence, on a utilisé une solution mélange de 2 mL de tampon, 100 μL d'eau distillée et 100 μL d'ArzénazoIII,

4.3. Analyse de Thorium(IV) et de l'Europium(III)

Le suivi de la concentration du Thorium et de l'Europium avant et après extraction est réalisé par La spectrophotométrie UV/Visible en utilisant l'ArzénazoIII comme agent complexant.

Pour le thorium le milieu est une solution d'acide chlorhydrique 9N, alors que pour l'euporium, on a utilisé une solution tampon de pH = 2,07. Le protocole utilisé est identique à celui de l'uranyle. Les absorbances des solutions de l'euporium sont mesurées à $\lambda_{\max} = 654\text{nm}$, alors que celles du thorium sont mesurées à $\lambda_{\max} = 665\text{nm}$.

5. Préparation des solutions

5.1. Préparation de la solution mère de CdSO_4 , $(1,0 \cdot 10^{-2}) \text{ mol.L}^{-1}$

Dans une fiole jaugée de (250 mL), On introduit (0,642 g) de sulfate de Cadmium hydraté ($\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$, M: 256,57 g.mol^{-1}). On dissout le sel dans l'eau distillé, puis le volume est complété avec l'eau distillée, jusqu'au trait de jauge.

Les solutions de concentrations inférieures sont obtenues par dilution.

5.2. Préparation de la solution mère de $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

Dans une fiole jaugée de (250 mL), On introduit (1,255 g) de Nitrate d'uranium hexahydraté, $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (M: 502,13 g.mol^{-1}). Le sel est dissout dans l'eau distillé, puis le volume est complété avec l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.

Les solutions de concentrations inférieures sont obtenues par dilution.

5.3. Préparation de la solution l'acide octadécyl phosphonique ($\text{C}_{18}\text{H}_{39}\text{PO}_3$) $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

L'acide octadécyl phosphonique ($\text{C}_{18}\text{H}_{39}\text{PO}_3$) a été synthétisé par le laboratoire du professeur Didier Villemin. Le produit est aussi commercialisé par la société Tocopharm Co., Lt.

Dans un bécher, on introduit $m_{\text{pesée}} = 0.0834 \text{ g}$ ($m_{\text{théo}} = 0.0835\text{g}$) d'extractant, on ajoute 100 mL de mélange chloroforme-octanol-2 (4:1) pour solubiliser l'extractant, on verse le mélange du bécher dans une fiole jaugée de 250 mL et on complète avec le mélange chloroforme-octanol-2 (4:1) jusqu'au trait de jauge.

5.4. Préparation de la solution de PAR $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

Dans une fiole jaugée de 250 mL, on introduit une masse égale à 0,0540 g de PAR (M: 215.21 g.mol^{-1}), on ajoute 125 mL d'éthanol pure pour solubiliser le complexant.

Dans un bécher, on dissout une masse de 8,00 g de NaOH dans l'eau distillée, et dans un autre on dilue 21,88 mL d'acide perchlorique HClO_4 avec l'eau distillée, de telle façon que le volume de mélange NaOH et HClO_4 ne dépasse pas 100 mL. On verse le mélange des deux béchers dans la fiole jaugée de 250 mL (solution de PAR) et on complète avec l'eau distillée

jusqu'au trait de jauge. Cette préparation donne une solution de PAR dans l'eau-éthanol (1:1), de concentration $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et de $\text{pH} \cong 5,5$.

5.5. Préparation de la solution d'ArzénazoIII $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

Pour préparer 50 mL d'ArzénazoIII ($M = 776,36 \text{ g.mol}^{-1}$) à $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, une masse de 0.0390 g est introduite dans une fiole jaugée de 50 ml et on complète avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.

5.6. Préparation de la solution de Th(IV) $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

Dans une fiole jaugée de 50 mL, on ajoute une masse de 0,2760 g de $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($M: 552,06 \text{ g.mol}^{-1}$), on complète jusqu'au trait de jauge par l'eau distillée.

Les solutions de concentrations inférieures sont obtenues par dilution.

5.7. Préparation de la solution Eu(III) $6,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

Dans une fiole jaugée de 50 mL, une masse de 0,1565 g de carbonate d'euprimum ($\text{Eu}(\text{CO}_3)_3$) est dissoute dans le minimum d'acide nitrique concentré (HNO_3), puis on complète jusqu'au trait de jauge par l'eau distillée. Cette solution est ensuite neutralisé avec de la soude caustique (NaOH) jusqu'à avoir un $\text{pH} \cong 4,50$.

Les solutions de concentrations inférieures sont obtenues par dilution.

5.8. Préparation de la solution tampon de $\text{pH} = 2,07$

Dans un bécher on introduit 1,05 mL d'acide chlorhydrique 37%, on dilue avec un peu d'eau distillée puis on ajoute 1.6828 g de chlorure de potassium. Le mélange est introduit dans une fiole jaugée de 250 mL et on complète, avec l'eau distillée, jusqu'au trait de jauge.

5.9. Préparation de la solution HCl 9N

Dans une fiole jaugée de 100 mL, on introduit 75,24 mL d'acide chlorhydrique (37%, $d=1,18$) et on ajoute l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.

6. Procédé d'extraction

L'extraction liquide-liquide des cations métalliques est réalisée dans des erlenmeyers. Un volume bien déterminé de la solution de l'élément à extraire est mis en contact avec un volume de la solution de l'extractant (acide octadécyl phosphonique), pendant le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre, sous des conditions fixées de pH initial, volume aqueux

et organique, concentration initial en métal dans la phase aqueuse, concentration de l'extractant dans la phase organique et la température. A la fin de l'extraction, les deux phases, liquides, sont séparées par décantation (centrifuger si nécessaire) et la teneur en métal dans la phase aqueuse est analysée par spectrophotométrie UV-Visible. Le procédé d'extraction est schématisé dans la figure 08 suivante.

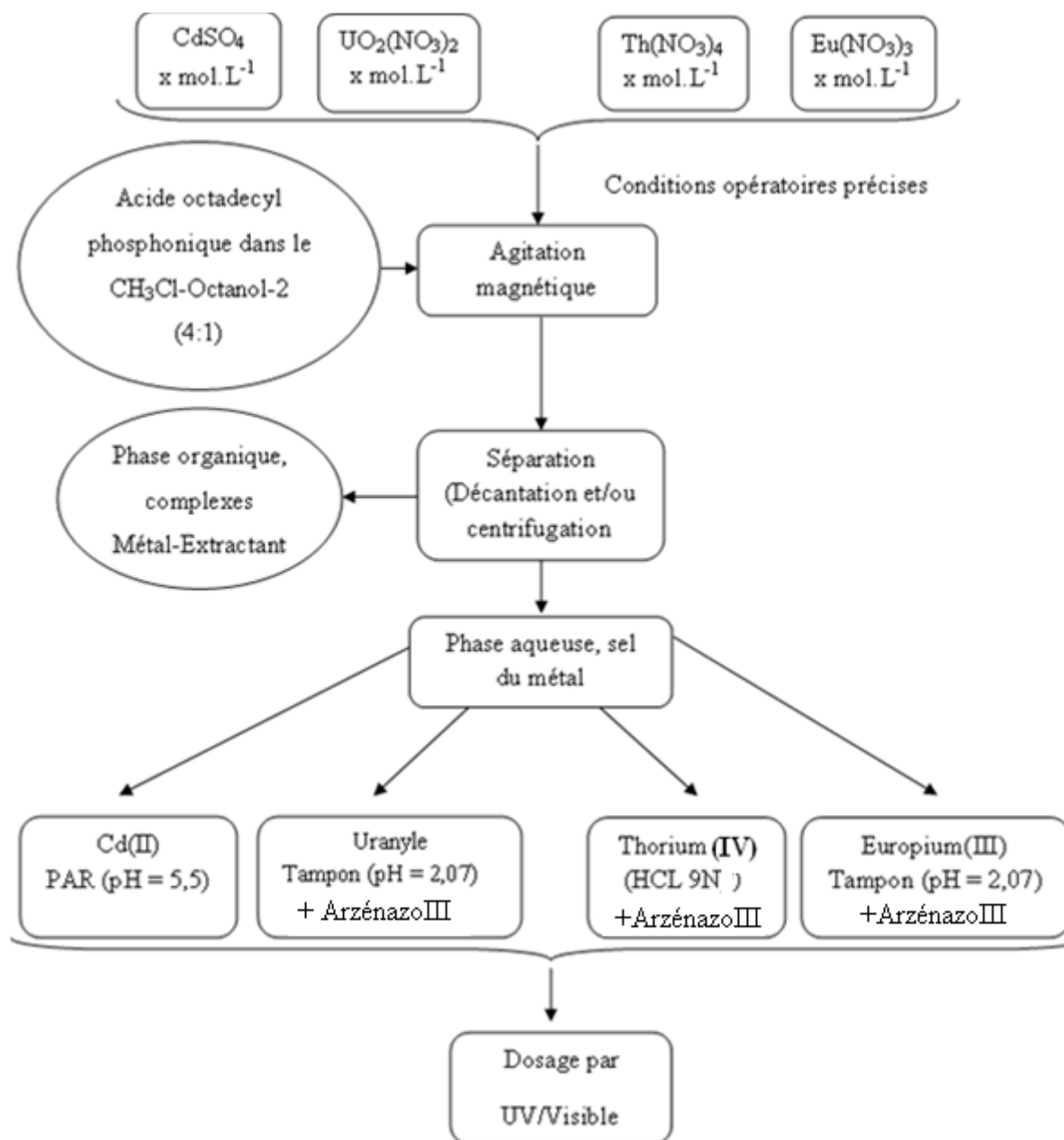


Figure 08: Procédé d'extraction Liquide - Liquide

7. Etude paramétrique

Dans cette étude on a suivit l'influence des paramètres concentration initiale de la solution aqueuse en Cd(II), le temps d'agitation, le pH initial de la phase aqueuse, la concentration d'extractant, le rapport molaire (n mol extractant/n mol Cd(II) sur l'extraction liquide – liquide du Cd(II) à partir d'une solution aqueuse de sulfate de cadmium(II). Concernant l'extraction de l'ion uranyle, en plus des paramètres cités ci-dessus, nous avons testé l'influence aussi de l'effet du rapport volumique (volume organique/volume aqueux) sur l'extraction liquide – liquide de l'uranyle à partir d'une solution aqueuse de nitrate d'uranium, l'ajout d'un sel (NaNO₃) et l'effet de la température.

7.1. Effet de la concentration initiale

L'étude de ce paramètre est réalisée en fixant tous les paramètres et on ne faisant varier que la concentration initiale en métal (Cd(II) et UO₂²⁺).

7.2. Effet du temps d'agitation

Dans des erlenmeyers, on mis en contact et sous agitation magnétique 4 ou 2 mL d'une solution de métal à des concentration précises avec le même volume(4 ou 2 mL) d'extractant (10⁻³ mol.L⁻¹) pendant des temps bien déterminé. A la fin du temps fixé on sépare les deux phases par décantation et/ou centrifugation et on dose la quantité de métal restante dans la phase aqueuse par UV/visible.

7.3. Effet de pH

L'extraction est réalisée à partir de plusieurs solutions de métal de même concentration, 10⁻³ mol.L⁻¹ mais à des pH initiaux différents. Le réglage de pH est effectué par ajout d'une solution de NaOH ou d'acide (H₂SO₄ ou HNO₃). Le temps d'agitation est celui déterminé en (b). Après ce temps les deux phases sont séparées et le métal est dosé, dans la phase aqueuse, par spectrophotométrie UV/visible.

7.4. Effet de rapport molaire extractant

L'étude de ce paramètre est réalisée en fixant tous les paramètres et on ne faisant varier que le rapport entre le nombre de mol de l'extractant dans la phase organique et le nombre de mol du métal dans la phase aqueuse. Le rapport volumique entre les deux phases est maintenu constant (1:1).

7.5. Effet de la force ionique

L'étude de ce paramètre est réalisée en fixant tous les paramètres, et on ne faisant varier que la force ionique de la phase aqueuse par l'ajout de quantités pesées de sel NaNO_3 dans la phase aqueuse avec le métal.

7.6. Effet de la température

L'étude de ce paramètre est réalisée en fixant tous les paramètres et on ne faisant varier que la température à laquelle est réalisée l'extraction.

7.7. Comparaison avec les cations Th(IV) et Eu(III)

Dans cette étude on a étudié l'affinité de notre extractant envers deux autres cations le thorium(IV) et l'euporium(III). L'étude n'a été faite qu'en fonction de la concentration initiale de ces deux cations en phase aqueuse.

CHAPITRE III

Résultats et discussion

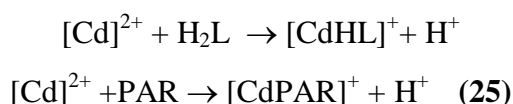
1. Introduction

Notre travail porte sur l'extraction des ions cadmium(II) et l'uranyle (UO_2^{2+}) à partir de solutions diluées, c'est la raison qui nous a poussé à adopter la spectrophotométrie UV/Visible en utilisant comme complexant le PAR (4-(2-pyridylazo) resorcinol) pour le Cd(II) et l'ArzénazoIII pour l'uranyle, méthode très sensible.

2. Dosage par spectrophotométrie UV/Visible de Cd(II)

a- L'ajout d'une solution de PAR sur une solution de Cd(II) donne formation du complexe l'ion 4-(2-pyridylazo)resorcinolate cadmium(II) en solution. Le complexe est très stable en milieu légèrement acide $\text{pH} \approx 5,5$ (mélange acide perchlorique et perchlorate de sodium), de couleur orange et qui absorbe dans le domaine visible à $\lambda_{\text{max}} = 525 \text{ nm}$

La réaction de formation du complexe de Cd(II) avec le PAR est donnée ci-dessous [39]:



La mesure de l'absorbance des solutions de Cd(II) de concentrations $0,05 \cdot 10^{-03}$, $0,12 \cdot 10^{-03}$, $0,50 \cdot 10^{-03}$ et $1,0 \cdot 10^{-03}$ dans les conditions suivantes:

➤ Mesure référence: Dans les deux cuves en quartz de 1 mL (référence et mesure), on introduit la solution formée du mélange 2,0 mL de solution PAR et 100 μL d'eau distillée.

➤ Mesure échantillon: Dans la cuve mesure, on introduit la solution formée du mélange 2,0 mL de solution PAR et 100 μL de la solution de Cd(II) soit avant extraction ou après, les résultats sont donnés dans la figure 09 et résumés dans le tableau 04.

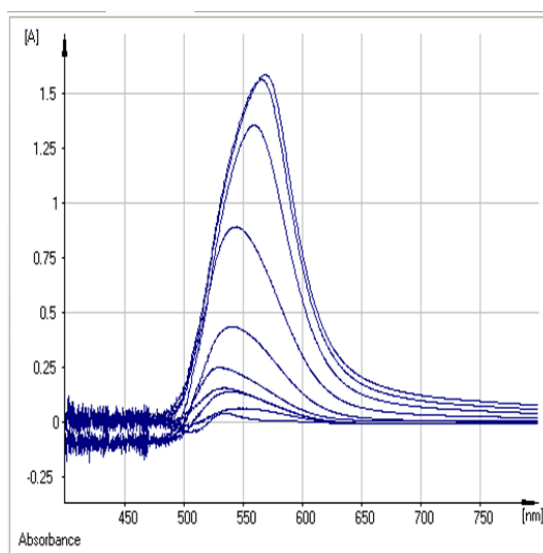


Figure 09: Evolution de l'absorbance des solutions de Cd(II), à différentes concentrations, allant de $0,01 \cdot 10^{-03} \text{ M}$ à $10 \cdot 10^{-03} \text{ M}$, en présence d'une solution de PAR

Tableau 04: Valeurs de l'absorbance des solutions de Cd(II), à différentes concentrations, en présence d'une solution de PAR

$[\text{Cd}^{2+}]$, mol.L ⁻¹	$0,05 \cdot 10^{-03}$	$0,12 \cdot 10^{-03}$	$0,50 \cdot 10^{-03}$	$1,00 \cdot 10^{-03}$
Absorbance, %	0,0386	0,1156	0,3690	0,7631

Les résultats obtenus sont représentés dans la figure 10 qui donne l'absorbance d'une solution de Cd(II) en fonction de sa concentration.

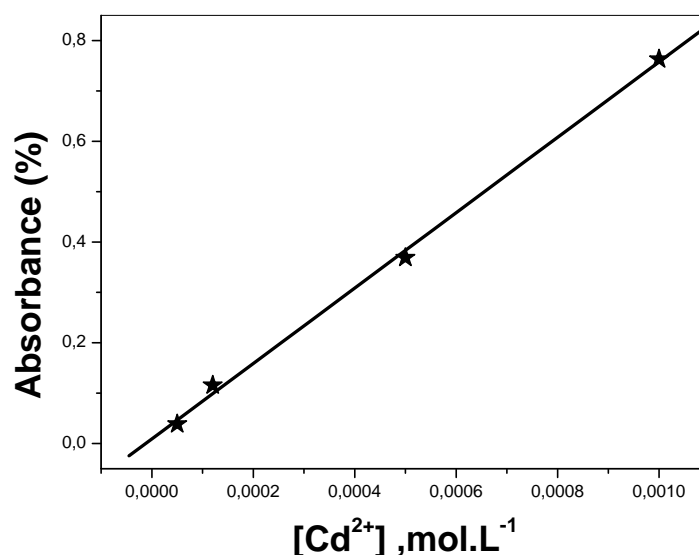


Figure 10 : Evolution de l'absorbance des solutions de Cd(II) en présence d'une solution de PAR

La courbe est une droite de coefficient de corrélation, $R = 0,9991$ dans le domaine de concentrations choisis, et où la loi de Beer-Lambert est respectée.

La droite a pour équation:

$$\text{Absorbance, \%} = 0,0091 + 748,44736[\text{Cd}^{2+}] \quad (26)$$

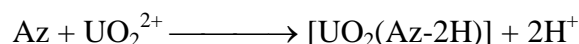
De cette équation, on tire la relation qui donne la concentration en fonction de l'absorbance. Cette relation sera utilisée dans la suite de notre travail pour déterminer la concentration en Cd(II) soit directement soit après dilution

$$[\text{Cd}^{2+}] = \frac{\text{Absorbance (\%)} - 0.0091}{748,44736}, \text{ mol. L}^{-1} \quad (27)$$

3. Dosage par spectrophotométrie UV/Visible de l'ion uranyle

b- L'ajout d'une solution d'ArzénazoIII sur une solution d'uranyle UO_2^{2+} donne formation du complexe Arzeniate d'uranyle(VI) en solution. Le complexe est très stable en milieu acide tampon $\text{pH} \approx 2.07$ (mélange acide chlorhydrique et chlorure de sodium), de couleur bleu et qui absorbe dans le domaine visible à $\lambda_{\text{max}} = 652 \text{ nm}$ [43].

La réaction de formation du complexe de l'uranyle avec l'ArzénazoIII est donnée ci-dessous.



La mesure de l'absorbance des solutions de l'uranyle de concentrations $0,05 \cdot 10^{-03}$, $0,10 \cdot 10^{-03}$, $0,50 \cdot 10^{-03} \text{ mol.L}^{-1}$ dans les conditions suivantes:

➤ Mesure référence: Dans les deux cuves en quartz de 1 mL (référence et mesure), on introduit la solution formée du mélange 2,0 mL de solution tampon (2,07) et 100 μL d'eau distillée et 100 μL de solution d'ArzénazoIII.

➤ Mesure échantillon: Dans la cuve mesure, on introduit la solution formée du mélange 2,0 mL de solution tampon (2,07) et 100 μL de la solution d'uranyle et 100 μL d'ArzénazoIII soit avant extraction ou après. les résultats sont donnés dans la figure 11 et résumés dans le tableau 05.

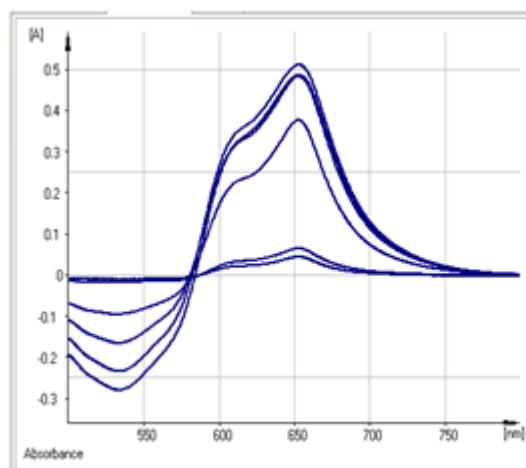


Figure 11: Evolution de l'absorbance des solutions d'uranyle, à différentes concentrations, en présence d'une solution d'ArzenazoIII

Tableau 05: Valeurs de l'absorbance des solutions de l'uranyle, à différentes concentrations, en présence d'une solution d'ArzenazoIII

$[\text{UO}_2^{2+}]$, mol.L ⁻¹	$0,05 \cdot 10^{-03}$	$0,10 \cdot 10^{-03}$	$0,50 \cdot 10^{-03}$
Absorbance, %	0,1259	0,1541	0,4575

Les résultats obtenus sont représentés dans la figure 12 qui donne l'absorbance d'une solution de l'uranyle en fonction de sa concentration.

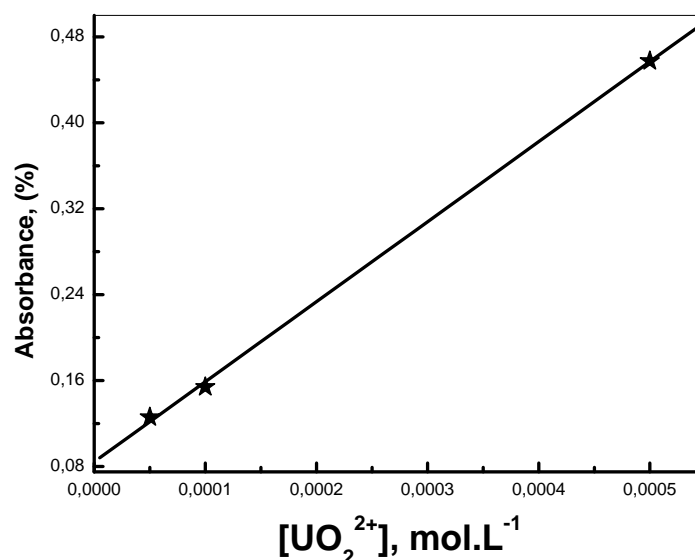


Figure 12: Evolution de l'absorbance des solutions d'uranyle en présence d'une solution d'ArzenazoIII

La courbe est une droite de coefficient de corrélation, $R = 0,99969$ dans le domaine de concentrations choisis, et où la loi de Beer-Lambert est respectée.

La droite a pour équation:

$$\text{Absorbance, \%} = 0,08438 + 745,17808[\text{UO}_2^{2+}] \quad (28)$$

De cette équation, on tire la relation qui donne la concentration en fonction de l'absorbance. Cette relation sera utilisée dans la suite de notre travail pour déterminer la concentration en uranyle soit directement soit après dilution.

$$[\text{UO}_2^{2+}] = \frac{\text{Absorbance (\%)} - 0.01917}{463,545} \text{ , mol. L}^{-1} \quad (29)$$

4. Dosage par spectrophotométrie UV/Visible de l'ion Thorium(IV)

L'ion Th(IV) en solution aqueuse est dosé par spectrophotométrie UV-Visible, en solution aqueuse, l'ArzénazoIII réagit rapidement avec le Th(IV) pour former un complexe vert qui absorbe dans le domaine visible ($\lambda_{\text{max}} = 665 \text{ nm}$)

En solution acide, le thorium forme avec l'ArzénazoIII des complexes de types M_2L , ML (deux) et ML_2 , ce dernier étant analytiquement utile, quoique partiellement dissocié. Il prédomine en solution fortement acide contenant un grand excès de réactif, et a un coefficient d'absorption moléculaire à 658 nm de $12,8 \times 10^3 \text{ L.mol}^{-1}.\text{mm}^{-1}$ [44].

5. Dosage par spectrophotométrie UV/Visible de l'ion Europium(III)

L'ion Eu(III) en solution aqueuse est dosé par spectrophotométrie UV-Visible, en solution aqueuse, l'ArzénazoIII réagit avec l'Eu(III) rapidement pour former un complexe (1:1) en milieu acide tampon $\text{pH} \approx 2.07$ (mélange acide chlorhydrique et chlorure de sodium), de couleur bleue, qui absorbe dans le domaine visible ($\lambda_{\text{max}} = 654 \text{ nm}$)[45].

6. Extraction du Cadmium(II)

6.1. Introduction

L'extraction du Cd(II), à partir d'une solution de sulfate de cadmium CdSO_4 , est réalisée par une extraction liquide – liquide. L'extractant est l'acide octadécyl phosphonique synthétisé par le laboratoire du professeur Didier Villemin à Caen-France, (Figure 13). Cet extractant est commercialisé aussi par la société «Tocopharm Co., Lt». L'homogénéisation des mélanges, dans des erlenmeyers de 10 mL, est faite par agitation magnétique. Le mélange extractant

/solvant (chloroforme)/Cd(II) en phase aqueuse, après agitation donne une émulsion assez stable, pour minimiser ce phénomène on a ajouté un alcool lourd [46], (octanol-2). L'octanol - 2 est un composé commercial liquide huileux, incolore à odeur aromatique présentant une masse molaire de $130,23 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, une densité de 4,49, et une température d'ébullition égale à $178,5 \text{ }^\circ\text{C}$ à pression atmosphérique.

A fin d'optimiser les conditions d'extraction de Cd(II), l'effet de plusieurs facteurs expérimentaux ait étudié. Les facteurs considérés dans ce travail sont: l'effet de la concentration initiale en Cd(II) et en extractant, pH de la phase aqueuse et la durée de l'agitation.

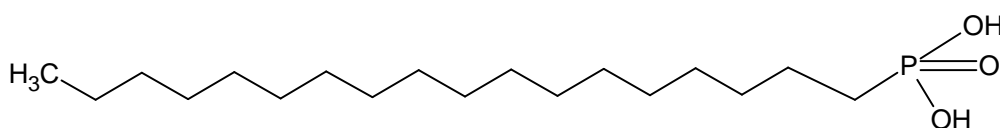


Figure 13: Structure développée de l'acide octadécyl phosphonique

L'acide octadécyl phosphonique est un composé solide de couleur crème, très soluble dans le chloroforme, soluble à chaud dans le dichlorométhane et l'acétate d'éthyle et insoluble dans l'eau à froid et à chaud, de masse molaire égale à $334\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, d'une densité de $0,969\text{g/mL}$ et une température d'ébullition égale à $463,6 \text{ }^\circ\text{C}$ à pression atmosphérique.

6.2. Effet du pH de la phase aqueuse

Le pH de la phase aqueuse est un facteur important au cours de n'importe quel type d'extraction. Le pH agit simultanément sur la prédominance des espèces de Cd(II) présentent en solution aqueuse et sur la forme protonée ou ionisée de notre extractant (l'acide octadécyl phosphonique). L'étude de l'effet de pH sur le rendement de l'extraction de Cd(II) est réalisée en variant le pH initial entre 0,15 et 7,15.

Le rendement de l'extraction est calculé en utilisant la formule 30 suivante:

$$\text{Rdt} = \frac{\text{Absorbance initiale (\%)} - \text{Absorbance finale (\%)}}{\text{Absorbance initiale (\%)}} * 100\% \quad (30)$$

Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau 06 et la figure 14 suivante:

Tableau 06: Effet de la variation du pH initial de la phase aqueuse su le rendement d'extraction du Cd(II)

pH _{initial}	00,42	02,54	03,28	07,15
pH _{Final}	00,47	02,47	02,60	02,87
Rdt, (%)	20,97	17,76	08,10	04,70

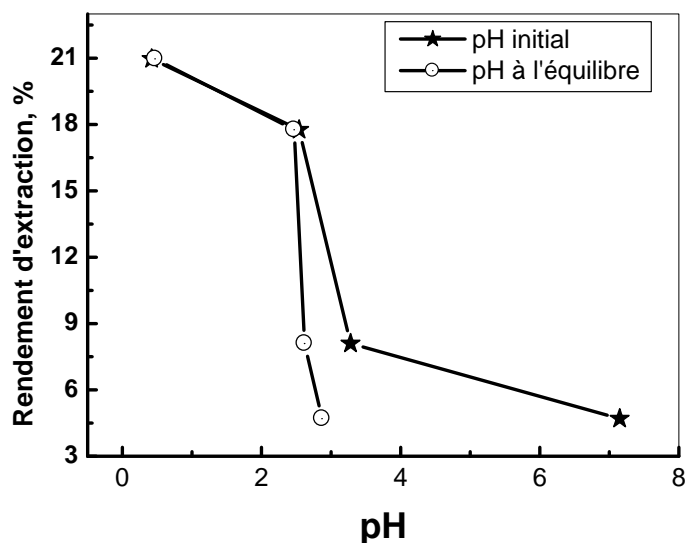


Figure 14: Evolution du rendement d'extraction en fonction de la variation du pH de la phase aqueuse, $V_{org}=4,00$ mL, $V_{aq}=4,00$ mL, $t=360,00$ mn, $[Cd^{2+}]=1,0 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹, $[EX]=1,0 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹

La spéciation des espèces de Cd(II) prédominantes en phase aqueuse et en fonction du pH est donnée dans la figure 15 suivante:

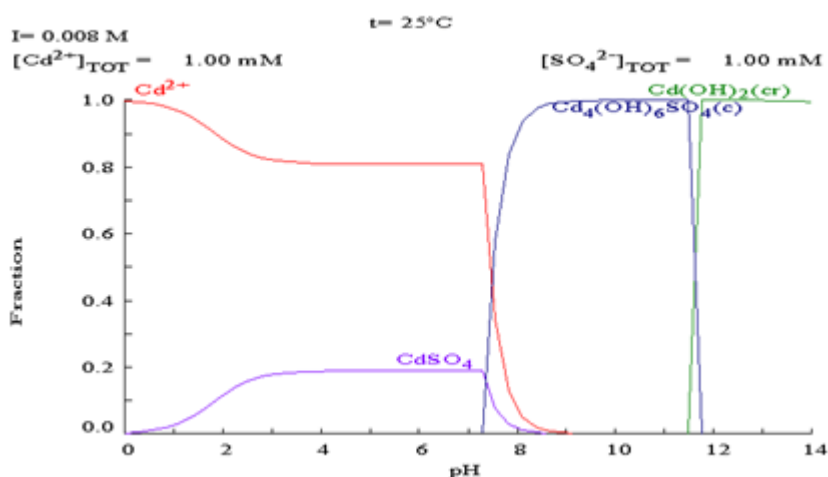


Figure 15: Diagramme de prédominance des espèces de Cd(II) en phase aqueuse en fonction du pH donné par le logiciel MEDUSA

Ce diagramme est élaboré à l'aide du logiciel MEDUSA (Make Equilibrium Diagrams Using Sophisticated Algorithms), qui est une interface Windows aux programmes INPUT-SED-PREDOM de MS-DOS et qui exécutent les calculs requis pour créer des diagrammes

d'équilibre chimique. La base de données utilisée par le logiciel MEDUSA (HYDRA) a été développée par Inorganic Chemistry, Royal Institute of Technology (KTH), Stockholm, Sweden (www.kemi.kth.se).

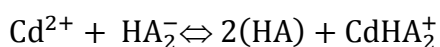
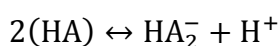
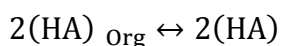
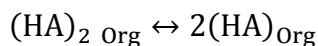
De la figure 14, on remarque que l'extraction est dépendante de la variation du pH de la phase aqueuse. Le rendement d'extraction augmente de 16,24 à 20,97 lorsque le pH initial augmente de 0,15 à 0,42 en phase aqueuse. A un pH > 0,42, le rendement de l'extraction commence à diminuer. De cette courbe on note que le meilleur rendement d'extraction est obtenu à pH = 0,42. et dans nos conditions opératoires. L'effet négatif de l'augmentation du pH de la phase aqueuse sur le rendement de l'extraction peut être attribué à la formation, en phase aqueuse, de l'espèce CdSO₄, neutre, plus volumineuse et plus stable que le Cd(II) libre. (Figure.MEDUSA 15).

La diminution du pH, à partir d'un pH initial ≥ 2,54, de la phase aqueuse après extraction montre que la rétention du Cd(II) est accompagnée d'un échange de proton (Tableau 07). L'acide octadécyl phosphonique libère son (ces) proton en phase aqueuse et prend le cation Cd(II), ceci indique que l'extraction se fait par échange cationique.

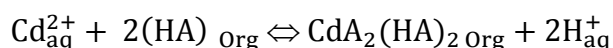
Tableau 07: Variation du pH de la phase aqueuse avant et après extraction

pH initial	02,54	03,28	07,15
pH final	02,47	02,62	02,87

Le comportement de notre acide phosphonique peut être comparé à celle d'un acide phosphorique ou acide phosphinique en phase organique en contact avec une solution aqueuse de Cd(II), où plusieurs étapes sont nécessaires avant d'avoir la complexation de Cd(II) dans la phase organique: i) la dissociation de la molécule dimère à des monomères, ii) distribution du monomère entre l'interface aqueuse et organique, iii) dissociation acide du monomère à l'interface, et finalement iv) la formation du complexe de Cd(II) avec l'extractant ionisé. Ces étapes sont représentées par les équilibres chimiques suivants [47]:



Ainsi, le processus d'extraction est régi par l'équilibre global suivant:



6.3. Effet du temps d'agitation

Le temps nécessaire et suffisant pour atteindre l'équilibre d'échange de Cd(II) entre la phase aqueuse et la phase organique est déterminé expérimentalement. Plusieurs mélanges de phase organique (extractant + solvant) et de phase aqueuse (eau + Cd(II)) sont soumis à des agitations magnétiques pendant des durées de temps différentes et déterminées (2, 6, 15, 25, 35 et 60 minutes). Après séparation des deux phases par décantation (centrifugation si nécessaire), la quantité de Cd(II) restante en phase aqueuse est déterminée par dosage spectrophotométrie UV-Visible. Après calculs, la courbe qui donne la variation du rendement d'extraction en fonction de la durée d'agitation est tracée (Tableau 08, figure 16). Le temps d'équilibre est le temps à partir duquel le rendement d'extraction reste constant.

Tableau 08: Evolution du rendement d'extraction en fonction du temps d'agitation

Temps, mn	0	6	15	25	35	60
Rdt, (%)	0	10,94	13,86	14,33	05,06	04,77

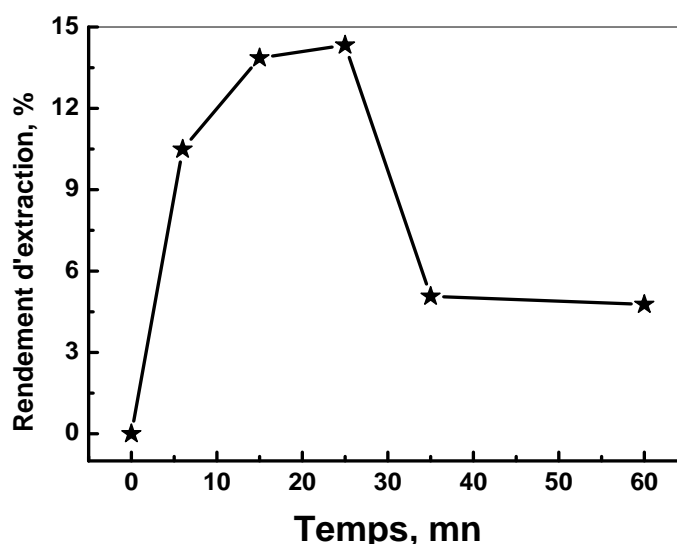


Figure 16 : Evolution du rendement d'extraction en fonction de la variation du temps d'agitation, $V_{\text{org}}=4,00$ mL, $V_{\text{aq}}=4,00$ mL, $\text{pH}_i=5,00$, $[\text{Cd}^{2+}]=1,0 \cdot 10^{-03}$ mol.L⁻¹, $[\text{EX}]=1,0 \cdot 10^{-03}$ mol.L⁻¹.

La courbe de la figure 16, montre que le rendement d'extraction augmente avec l'augmentation du temps d'agitation jusqu'à un maximum proche de 14% à $t = 25$ mn, après le rendement diminue à 5% et reste constant jusqu'à un temps égale à 60 minutes.

La diminution du rendement peut être expliquée par le fait que le complexe formé entre l'extractant et le Cd(II) est thermodynamiquement moins stable.

Le temps d'agitation est fixé à 30 mn pour l'ensemble des expériences qui suivent.

6.4. Effet de la concentration de Cd(II)

Dans cette étude, on fait varier la concentration initiale en Cd(II) dans la phase aqueuse en gardant constante la concentration de l'extractant dans la phase organique. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 09 et la figure 17 suivante:

Tableau 09: Evolution du rendement en fonction de la concentration du Cd(II)

$[\text{Cd}^{2+}]_i, \text{mol.L}^{-1}$	0	0,00001	0,00008	0,00100	0,00600	0,01000
Rdt (%)	0	67,09	12,33	14,34	12,80	02,38

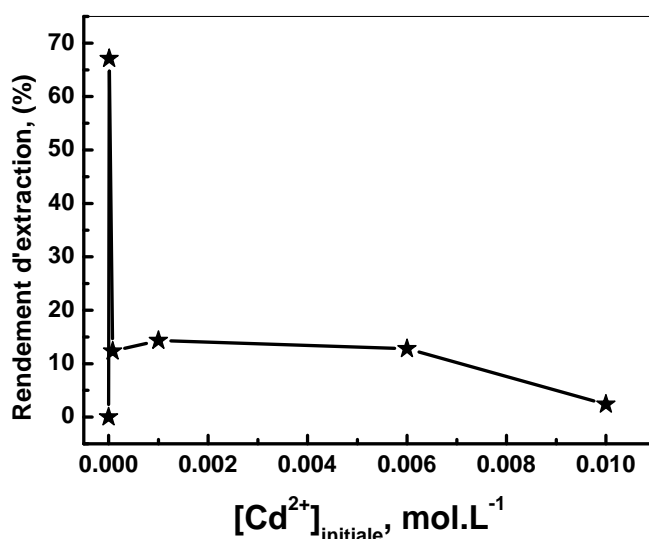


Figure 17: Evolution du rendement d'extraction en fonction de la concentration initiale en Cd(II) dans la phase aqueuse, $V_{\text{org}}=4,00$ mL, $V_{\text{aq}}=4,00$ mL, $\text{pH}_i = 5,00$, $[\text{EX}]=1,0 \cdot 10^{-03}$ mol.L⁻¹, $t=20,00$ mn.

La courbe de la figure 17 montre que le rendement de l'extraction est important à partir de solutions diluées de Cd(II) ($[\text{Cd(II)}] \leq 1,0 \cdot 10^{-05}$ mol.L⁻¹). A des concentrations supérieures à $1,0 \cdot 10^{-05}$ mol.L⁻¹ le rendement d'extraction diminue de 67% à 2,4%. Cette diminution peut être due à la présence d'une quantité d'extractant insuffisante par rapport à la quantité introduite de Cd(II).

6.5. Effet de la concentration de l'extractant

L'effet de la concentration de l'extractant (acide octadécyl phosphonique) dans la phase organique est étudié en faisant varier la concentration de l'extractant dans la phase organique

de $1,0 \cdot 10^{-03}$ à $10,0 \cdot 10^{-03}$ mol.L⁻¹ et en gardant la concentration de Cd(II), en phase aqueuse, constante (10^{-03} mol.L⁻¹).

Les résultats de cette étude sont présentés dans le tableau 10 et la figure 18 suivante:

Tableau 10: Evolution du rendement en fonction de la concentration de l'extractant

[Ext], mol.L ⁻¹	$01,00 \cdot 10^{-03}$	$05,00 \cdot 10^{-03}$	$10,00 \cdot 10^{-03}$
Rdt, (%)	14,34	40,59	69,62

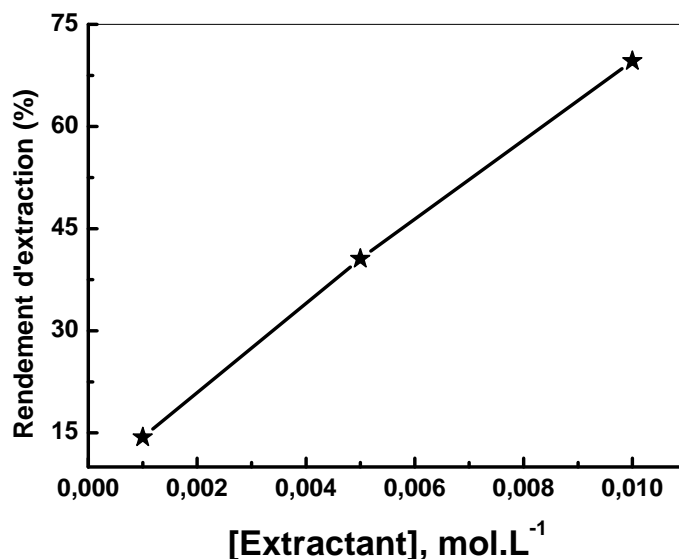


Figure 18 : Evolution du rendement d'extraction en fonction de la concentration initiale en extractant dans la phase organique, $V_{org} = 4,00$ mL, $V_{aq} = 4,00$ mL, $pH_i = 5,00$, $[Cd^{2+}] = 1,0 \cdot 10^{-03}$ mol.L⁻¹, $t = 20,00$ mn.

La courbe de la figure 18 précédente montre que le rendement d'extraction augmente avec l'augmentation de la concentration de l'extractant dans la phase aqueuse. Ce résultat est dû à la disponibilité d'une quantité supérieure d'extractant pour complexer plus de Cd(II).

6.6. Effet du rapport molaire extractant/cadmium

Le rapport entre le nombre de mole de l'extractant (acide octadécyl phosphonique) dans la phase organique et le nombre de mole de Cd(II) dans la phase aqueuse (Q) est très important dans une extraction liquide – liquide. Grace à cette étude on peut limiter les quantités d'extractant utilisées.

Le rapport molaire est calculé selon l'expression suivante:

$$Q = \frac{\text{nombre de mol d'extractant}}{\text{nombre de mol de Cd(II)}} = \frac{(C \times V)_{\text{extractant}}}{(C \times V)_{\text{aqueux}}} \quad (31)$$

Les résultats de cette étude sont résumés dans le tableau 11 et présentés dans la figure 19 suivante:

Tableau 11: Résultats de l'effet du rapport Q sur le rendement d'extraction

Q	00,10	00,16	01,00	05,00	10,00
Rdt, %	02,38	12,80	14,34	40,59	69,62

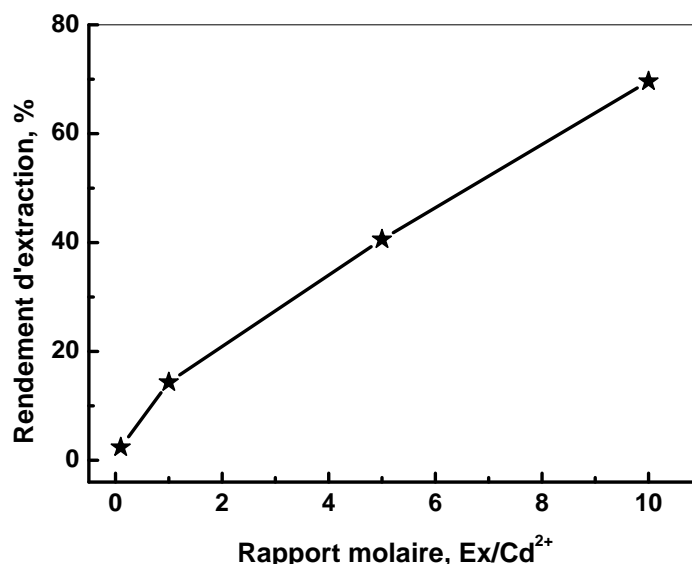


Figure 19: Evolution du rendement d'extraction de Cd(II) en fonction de Q
 $V_{org}=4,00$ mL, $V_{aq}=4,00$ mL, $pH_i = 5,00$, $t=20,00$ mn.

De la figure19, on observe que le rendement d'extractant augmente avec l'augmentation du rapport molaire (Q) entre le nombre de mole de l'extractant dans la phase organique et le nombre de mole de cadmium dans la phase aqueuse et que le meilleur rendement est égal à 69,62 pour le rapport maximal considéré (10.0).

6.7. Conclusion sur la partie A

Les faibles rendements enregistrés lors de l'application de l'acide octadécyle phosphonique dans l'extraction de Cd(II) revient à la concentration fixée pour l'extractant ($1,0 \cdot 10^{-03}$ M). Une recherche bibliographique sur l'efficacité de quelques extractants organophosphorés dans l'extraction de l'ion Cd(II), a montré que l'efficacité de notre extractant est comparable à plusieurs d'entre eux tels que le D₂EHPA, où pour avoir des rendements acceptables, le D₂EHPA est utilisé à des concentration proche de 1,0 M [48], le cyanex 921 montre le plus faible rendement envers le cadmium en comparaison avec Zn(II), Fe(II) et Fe(III) [49], le TOPS 99, PC 88A, Cyanex 272 et

leurs mélange sont utilisés à des concentrations qui dépassent 0.03 M [50], le tributyl-phosphate et le tris-ethyl-hexyl phosphate sont utilisés à des concentration allant de 0,1 à 0,5 M pour arriver à un rendement qui dépasse 99% [51], le mélange de D₂EHPA et un ligand avec un azote donneur (TPEN) est utilisé à une concentration 0,1 M pour arriver à un rendement qui avoisine 65% [52], le mélange de TOPS 99 et le Cyanex 471 X n'est très efficace (rendement \cong 100%) qu'à des concentration supérieure à 0,1 M [53].

7. Extraction de l'ion uranyle

7.1. Introduction

L'extraction d'uranyle, à partir d'une solution de nitrate d'uranyle $\{UO_2(NO_3)_2\}$, est réalisée par extraction liquide – liquide. L'extractant est l'acide octadécyl phosphonique. L'homogénéisation des mélanges, dans des erlenmeyers, est faite par agitation magnétique. A fin d'optimiser les conditions d'extraction d'uranyle, l'effet de plusieurs facteurs expérimentaux ait étudié. Les facteurs considérés dans ce travail sont: Effet de la concentration initiale en uranyle, pH de la phase aqueuse, temps d'agitation, le rapport volumique entre la phase aqueuse et la phase organique, effet de la concentration de l'extractant, la force ionique de la phase aqueuse et effet de la température. A la fin de cette étude une tentative d'extraction du thorium(IV) et de l'euporium(III) est menée.

7.2. Effet du pH de la phase aqueuse

Le pH en phase aqueuse est un facteur important. Le pH agit simultanément sur la prédominance des espèces d'uranyle présentent en solution aqueuse et sur la forme protonée ou ionisée de notre extractant (l'acide octadécyl phosphonique). L'étude de l'effet de pH initial sur le rendement de l'extraction de l'uranyle a été réalisée en variant le pH initial entre 0,55 et 6,34.

Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau12 et la figure 20 suivante:

Tableau 12: Effet de la variation du pH initial de la phase aqueuse sur le rendement d'extraction de l'uranyle

pH _{initial}	00,55	02,29	03,30	04,60
pH _{final}	00,45	02,20	03,50	03,69
Rdt, %	01,89	03,99	08,08	12,64

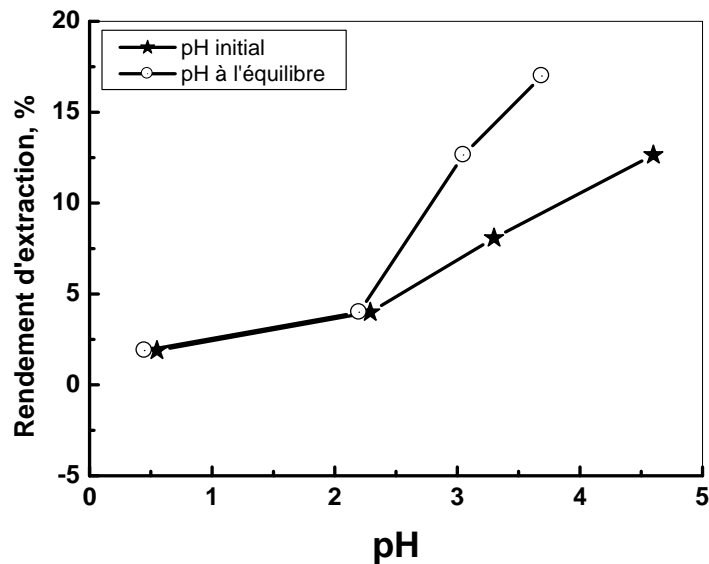


Figure 20: Evolution du rendement d'extraction en fonction de la variation du pH, $V_{\text{org}}=2,00$ mL, $V_{\text{aq}}=2,00$ mL, $t=30,00$ mn, $[\text{UO}_2^{2+}]=1,0 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹, $[\text{Ex}]=1,0 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹.

La spéciation des espèces de l'uranyle UO_2^{2+} prédominantes en phase aqueuse et en fonction du pH est donnée dans la figure 21 suivante:

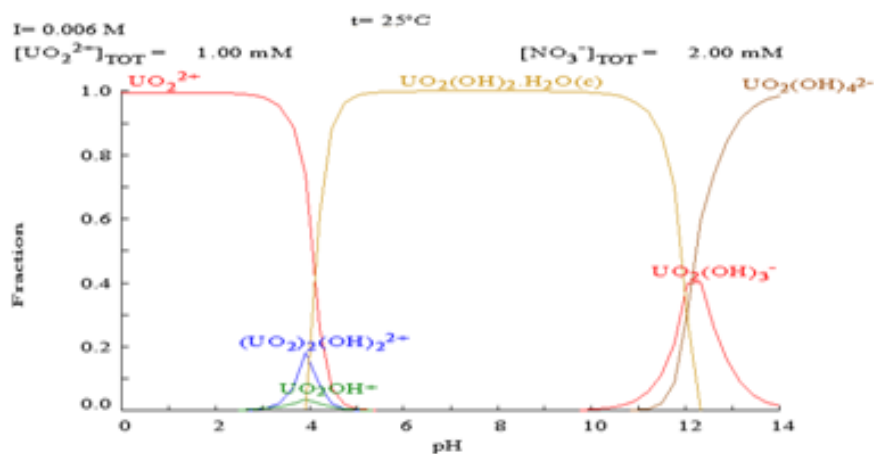


Figure 21: Diagramme de prédominance des espèces de l'uranyle en phase aqueuse en fonction du pH donné par le logiciel MEDUSA

De la figure 20, on remarque que l'extraction est dépendante de la variation du pH de la phase aqueuse. Le rendement d'extraction augmente de 1,89 à 12,64 lorsque le pH initial augmente de 0,55 à 4,60. De cette courbe on note que le meilleur rendement d'extraction est obtenu à pH = 4,60.

L'effet positif de l'augmentation du pH de la phase aqueuse sur le rendement de l'extraction peut être attribué à la formation, en phase aqueuse, d'espèces hydroxydes d'uranyle UO_2^{2+} telles que $(\text{UO}_2^{2+})(\text{OH})_2^{2+}$ et $(\text{UO}_2^{2+})(\text{OH})^+$ dans des milieu moins acides (Figure MEDUSA 21), sont plus volumineuses et plus aptes à être extrait par notre extractant.

La faible variation (diminution) du pH de la phase aqueuse avant et après extraction laisse supposer que la rétention de l'ion uranyle est accompagnée d'un faible échange de proton (Tableau 13). Peu de proton de l'acide octadécyl phosphonique sont libérés dans la phase aqueuse pour prendre l'uranyle, ceci indique que l'extraction se fait par coordination par le biais du groupement P=O et par échange cationique (groupement P-O-H).

Tableau 13: Variation du pH de la phase aqueuse avant et après extraction

pH _{initial}	00,55	02,29	03,30	04,60
pH _{final}	00,45	02,20	03,05	03,69

7.3. Effet du temps d'agitation

Le temps nécessaire et suffisant pour atteindre l'équilibre d'échange de l'uranyle entre la phase aqueuse et la phase organique est déterminé expérimentalement. Plusieurs mélanges de phase organique (extractant + solvant) et de phase aqueuse (eau + uranyle) à deux concentrations de l'uranyle dans la phase aqueuse, 10^{-04} mol.L⁻¹ et $0,7 \cdot 10^{-03}$ mol.L⁻¹, sont soumis à des agitations magnétiques pendant des durées de temps différentes et déterminées. Après séparation des deux phases par décantation, la quantité de l'uranyle restante en phase aqueuse est déterminée par dosage spectrophotométrie UV-Visible. Après calculs (tableau 14), la courbe qui donne la variation du rendement d'extraction en fonction de la durée d'agitation est donnée dans la figure 22. Le temps d'équilibre est le temps à partir duquel le rendement d'extraction reste constant.

Tableau 14: Evolution du rendement d'extraction en fonction du temps d'agitation

$[\text{UO}_2^{2+}] = 1,0$ 10^{-04} mol.L ⁻¹	t, mn	0	5	10	35	45
	Rdt, %	00,00	90,86	93,90	99,06	99,07
$[\text{UO}_2^{2+}] = 0,7$ 10^{-03} mol.L ⁻¹	t, mn	0	5	10	35	60
	Rdt, %	00,00	13,61	18,74	19,98	19,00

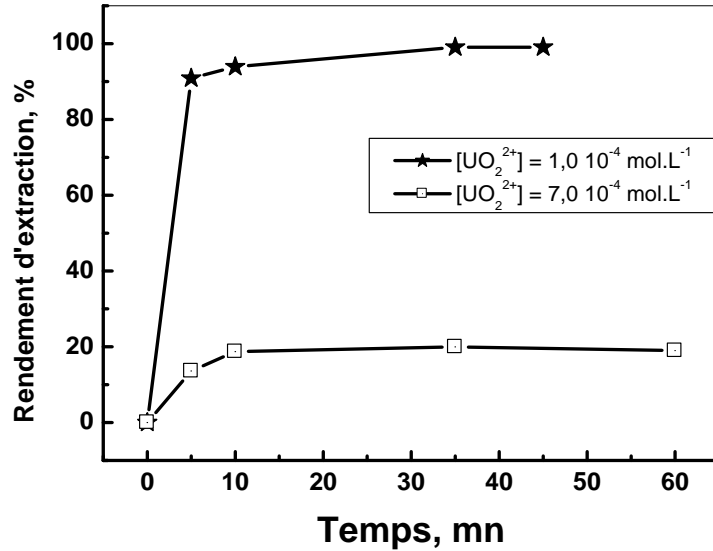


Figure 22: Evolution du rendement d'extraction en fonction de la variation du temps d'agitation, $V_{org}=2,00 \text{ mL}$, $V_{aq}=2,00 \text{ mL}$, $pH_i = 3,79$, $[EX]=1,0 \cdot 10^{-03} \text{ mol.L}^{-1}$.

De la figure 22, on remarque que la courbe de la cinétique à la concentration d'uranyle = $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ peut être divisée en trois paliers:

- ❖ Le 1^{er} palier de $t = 0$ à $t = 5 \text{ mn}$, le rendement d'extraction augmente rapidement de 0,0 à 90,86%,
- ❖ Le 2^{ème} palier de $t = 5$ à $t = 35 \text{ mn}$, le rendement d'extraction augmente doucement de 90,86% à 99,07%,
- ❖ Le 3^{ème} palier de $t = 35 \text{ mn}$ à $t = 45 \text{ mn}$, le rendement d'extraction reste constant à 99,07%,

De la même figure 22, on remarque aussi que la courbe de la cinétique à la concentration d'uranyle = $0,7 \cdot 10^{-03} \text{ mol.L}^{-1}$ peut être divisée en deux paliers:

- ❖ Le 1^{er} palier de $t = 0$ à $t = 10 \text{ mn}$, la variation du rendement d'extraction est moins importante qu'avec une plus faible concentration en uranyle, elle n'augmente que de 0,0 à 18,74%,
- ❖ Le 2^{ème} palier de $t = 10 \text{ mn}$ à $t = 60 \text{ mn}$, le rendement d'extraction constant à 19%.

Cette étude montre que le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre ne dépend pas de la concentration. Pour deux concentrations en uranyle différentes, le temps d'agitation nécessaire pour atteindre l'équilibre est égal à 30 minutes.

7.4. Effet de la concentration de l'uranyle

Dans cette étude, on a fait varier la concentration initiale en $[\text{UO}_2^{2+}]$ dans la phase aqueuse et en gardant constante la concentration de l'extractant dans la phase organique. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 15 et la figure 23 suivante:

Tableau 15: Evolution du rendement en fonction de la concentration d'uranyle

$[\text{UO}_2^{2+}]_i, \text{ mol.L}^{-1}$	0,00	$0,01 \cdot 10^{-03}$	$0,05 \cdot 10^{-03}$	$0,30 \cdot 10^{-03}$	$0,50 \cdot 10^{-03}$	$0,70 \cdot 10^{-03}$	$1,00 \cdot 10^{-03}$
Rdt, (%)	0,00	99,07	99,29	90,50	27,17	19,80	12,69

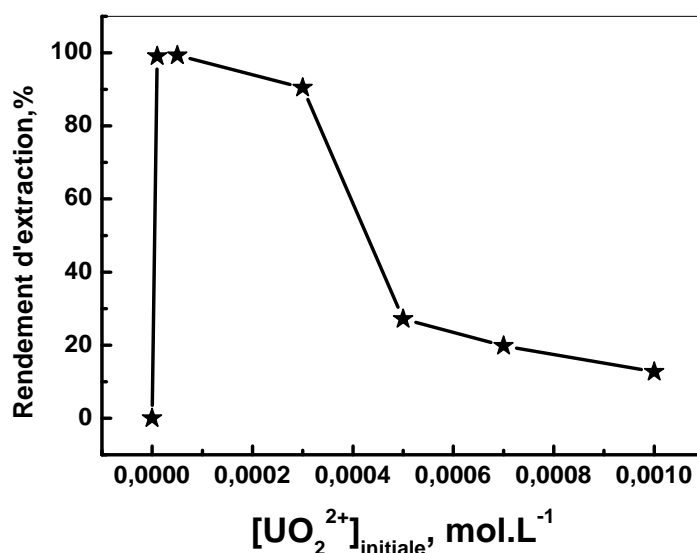


Figure 23: Evolution du rendement d'extraction en fonction de la concentration initiale en uranyle dans la phase aqueuse, $V_{\text{org}}=2,00 \text{ mL}$, $V_{\text{aq}}=2,00 \text{ mL}$, $\text{pH}_i = 3,79$, $[\text{EX}]=1,0 \cdot 10^{-03} \text{ mol.L}^{-1}$, $t=20,00 \text{ mn}$.

La courbe de la figure 23 montre que l'extraction est presque quantitative ($> 99\%$) pour des solutions diluées de l'uranyle. A des concentrations inférieures à $0,05 \cdot 10^{-03} \text{ mol.L}^{-1}$, le rendement d'extraction est supérieur à 99%. A $[\text{UO}_2^{2+}]_i \geq 0,3 \cdot 10^{-03} \text{ mol.L}^{-1}$ le rendement d'extraction diminue à cause de la non disponibilité de quantité suffisante de molécule d'extractant.

7.5. Effet de la concentration de l'extractant

L'effet de la concentration de l'extractant (l'acide octadécyl phosphonique) dans la phase organique sur le rendement d'extraction est étudié en faisant varier la concentration de l'extractant dans la phase organique de $0,1 \cdot 10^{-03}$ à $10,0 \cdot 10^{-03} \text{ mol.L}^{-1}$. La concentration de l'uranyle dans la phase aqueuse est gardée constante ($0,7 \cdot 10^{-03} \text{ mol.L}^{-1}$).

Tableau 16: Evolution du rendement d'extraction en fonction de la concentration de l'extractant

[Ext], mol.L ⁻¹	0,1.10 ⁻⁰³	0,5.10 ⁻⁰³	1,0.10 ⁻⁰³	5,0. 10 ⁻⁰³	10,0.10 ⁻⁰³
Rdt, (%)	01,76	04,06	12,69	96,21	98,49

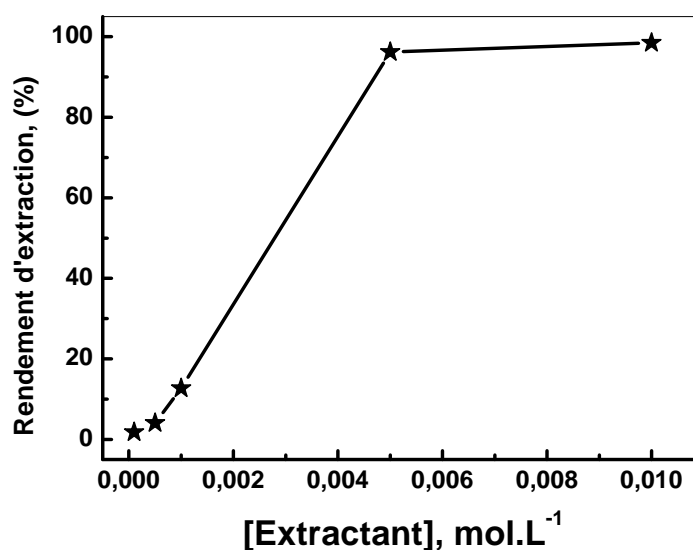


Figure 24 : Evolution du rendement d'extraction en fonction de la concentration initiale en extractant, $V_{org} = 2,00$ mL, $V_{aq} = 2,00$ mL, $pH_i = 3,79$, $[UO_2^{2+}] = 0,7.10^{-03}$ mol.L⁻¹, $t = 30,00$ mn.

De la figure 24, on observe que le rendement d'extractant augmente avec l'augmentation de la concentration de l'acide octadécyl phosphonique dans la phase organique, le meilleur rendement est atteint (98,5%) à une concentration égale à $1,0.10^{-03}$ mol.L⁻¹ avec une concentration en uranyle égale à $0,7.10^{-03}$ mol.L⁻¹.

7.6. Effet du rapport molaire extractant/uranyle

Le rapport Q entre le nombre de mole de l'extractant acide octadécyl phosphonique dans la phase organique et le nombre de mole de l'uranyle dans la phase aqueuse est très important dans une extraction liquide – liquide. Grace à cette étude on peut limiter les quantités d'extractant utilisées.

Le rapport molaire est calculé selon l'expression (31):

Les résultats de cette étude sont résumés dans le tableau 17 et présentés dans la figure 25 suivante:

Tableau 17: Résultats de l'effet du rapport molaire Extractant/Uranyle (Q) sur le rendement d'extraction

Q, molaire	00,14	00,72	01,43	02,00	03,33	07,14	14,30	20,00
Rdt, %	01,76	04,06	22,50	27,17	90,50	96,21	98,49	99,29

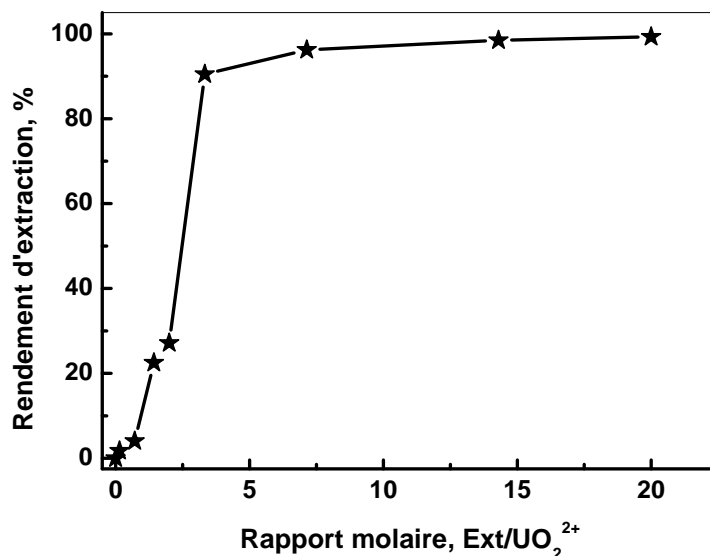


Figure 25: Evolution du rendement d'extraction de l'uranyle en fonction du rapport molaire $V_{org} = 2,00$ mL, $V_{aq} = 2,00$ mL, $pH_i = 3,79$, $t = 30,00$ mn.

De la figure 25, on observe que le rendement d'extraction dépasse les 90% à partir du rapport molaire entre le nombre de mole de l'extractant dans la phase organique et le nombre de mole de l'uranyle dans la phase aqueuse égal à 3.33. Donc pour l'extraction d'une mole d'uranyle en phase aqueuse, il faut disposer de 3.33 moles d'extractant en phase organique dans les conditions opératoires citées ci-dessus. Au de la de ce rapport le rendement d'extraction ne change pas beaucoup.

7.7. Effet de la force ionique

A fin d'étudier l'effet de la présence de sel, en phase aqueuse, sur l'efficacité de l'extraction de l'uranyle nous avons ajouté des quantités mesurées de $NaNO_3$ dans la phase aqueuse et nous avons fait notre extraction. Les résultats obtenus sont présentés dans les tableaux 18 et dans la figure 26.

Tableau 18: Evolution du rendement en fonction de la concentration de $NaNO_3$ en phase aqueuse

$[NaNO_3], mol.L^{-1}$	0,00	0,05	0,25	0,37
Rdt, (%)	90,50	78,87	75,26	71,79

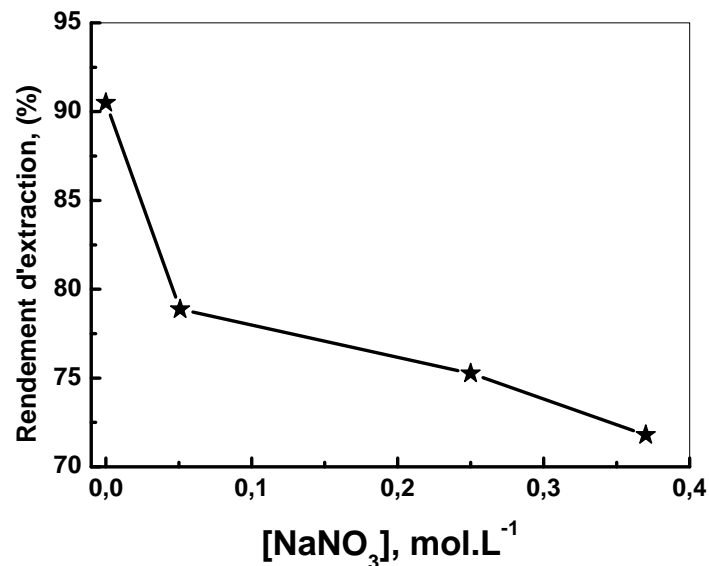


Figure 26: Evolution du rendement d'extraction de l'uranyle en fonction de la masse de sel ajoutée. $V_{\text{org}} = 2,00 \text{ ml}$, $[\text{Ex}] = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $V_{\text{aq}} = 2,00 \text{ ml}$, $[\text{UO}_2^{2+}] = 0,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $\text{pH}_i = 3,79$, $t = 30,00 \text{ mn}$

La figure 26, montre que l'ajout du sel NaNO_3 dans la phase aqueuse entraîne une diminution du rendement d'extraction de l'uranyle. Lorsque la concentration, en phase aqueuse, de NaNO_3 varie de $0,0$ à $0,37 \text{ mol.L}^{-1}$, le rendement d'extraction chute de $90,50\%$ à $71,79\%$.

Ce résultat peut être expliqué par une compétition entre le cation Na^+ du sel NaNO_3 et le cation uranyle à complexer l'extractant en phase organique. Plus la concentration de Na^+ augmente plus l'extractant le complexe (lois de le Chatelier). et plus le sodium est complexé et moins l'uranyle est extrait.

7.8. Effet de la température

L'effet de la température sur l'extraction de l'uranyle a été étudié à quatre températures choisis: 21 , 29 , 35 et $47 \text{ }^\circ\text{C}$. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 19 et dans la figure 27.

Tableau 19: Evolution du rendement d'extraction de l'uranyle en fonction de la température

T, $^\circ\text{C}$	21	29	35	47
Rdt, (%)	27,17	29,98	34,39	48,97

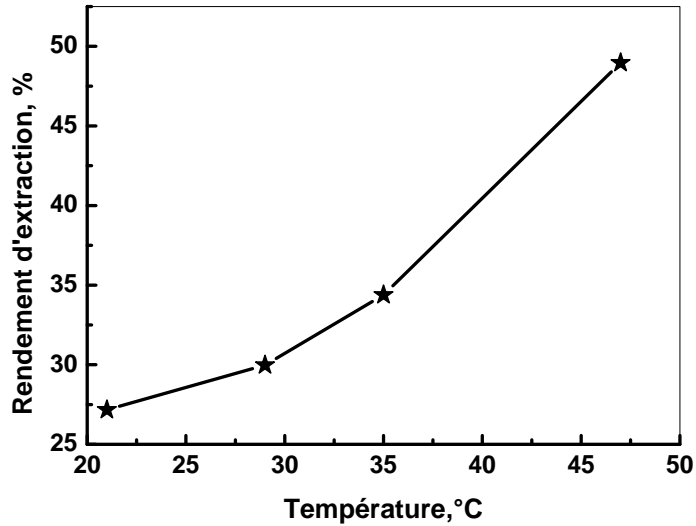


Figure 27: Evolution du rendement d'extraction de l'uranyle en fonction de la température: $V_{\text{org}} = 2,00$ ml, $[\text{Ex}] = 1,0 \cdot 10^{-03}$ mol/l, $V_{\text{aq}} = 2,00$ ml, $[\text{UO}_2^{2+}] = 0,5 \cdot 10^{-03}$ M, $\text{pH}_i = 3,79$, $t = 30,00$ mn

La courbe de la figure 27, montre qu'une augmentation de la température de l'extraction dans le domaine [21 °C – 47 °C] fait augmenter le rendement d'extraction.

7.9. Paramètres thermodynamique

L'étude de l'effet de température permis aussi de déterminer les paramètres thermodynamiques de l'extraction, dans nos conditions opératoires, tels que, l'enthalpie libre (ΔH), l'entropie (ΔS) et l'enthalpie libre (variation dans la fonction de Gibbs) (ΔG). Ces paramètres thermodynamiques sont calculés en utilisant les équations suivantes:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad (33)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H - T\Delta S \quad (34)$$

De ces deux équations (33 et 34), on tire l'équation suivante (35), qui nous permettra de calculer ΔH et ΔS en traçant la courbe qui donne l'évolution de la constante K fonction de la température.

$$\ln K = -\Delta H/RT + \Delta S/R \quad (35)$$

K, T et R sont respectivement: le coefficient de partage de l'ion uranyle entre les deux phases à l'équilibre, la température et la constante des gaz parfait ($R = 8.314 \text{ J. mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$).

Le coefficient de partage est défini par l'expression suivante:

$$K = \frac{[\text{UO}_2^{2+}]_{\text{org}}}{[\text{UO}_2^{2+}]_{\text{aq}}} \quad (36)$$

$[\text{UO}_2^{2+}]_{\text{org}}$ et $[\text{UO}_2^{2+}]_{\text{aq}}$: sont respectivement: la concentration de l'uranyle dans la phase organique et la concentration de l'uranyle restante dans la phase aqueuse à l'équilibre.

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 20 et la figure 28.

Tableau 20: Evolution de Ln K en fonction de (1/T)

T, °C	21	29	35	47
(1/T), K ⁻¹	0,003401	0,003311	0,003247	0,003125
LnK	-0,985840	-0,847898	-0,645638	-0,041165

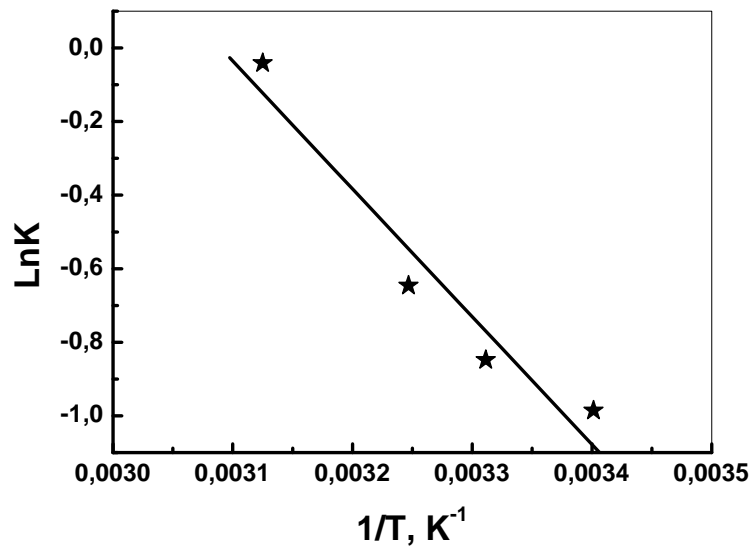


Figure. 28: L'évolution de l'équation (35) en fonction de la température

La courbe obtenue est une droite avec un coefficient de corrélation, $R = 0,969$ et d'équation:

$$\text{Ln K} = 10,7328 - \frac{3473,74263}{T} \quad (37)$$

La comparaison entre les deux relations 35 et 37, donne:

$$\frac{\Delta S}{R} = 10,7328 \Rightarrow \Delta S = 10,7328 \times 8,314 = 89,23 \text{ J/mol. K}$$

$$\frac{\Delta H}{R} = 3473,74263 \Rightarrow \Delta H = 3473,74263 \times 8,314 = 28,88 \text{ KJ/mol}$$

Les valeurs calculées de ΔH , ΔS et ΔG sont résumées dans le tableau 22 suivant:

Tableau 21: Evolution des paramètres thermodynamiques en fonction de la température

T, (K)	ΔG , (KJ/mol)	ΔH , (KJ/mol)	ΔS , (J/mol.K)	R
294	2,650	28,880	89,230	0,969
302	1,930			
308	1,400			
320	0,330			

Le calcul de ΔH montre que:

- ❖ Le processus d'extraction est endothermique ($\Delta H > 0$). L'énergie nécessaire est communiquée au système grâce à l'agitation,
- ❖ Le processus d'extraction est favorisé par le chauffage (ΔG décroît lorsqu'on augmente la température).

Remarque : pour l'étude des paramètres thermodynamiques, il y'avait un problème au niveau des solutions car on doit obtenir des valeurs négatives de l'enthalpie libre pour dire que la réaction a eu lieu.

8. Application de l'acide phosphonique dans l'extraction du thorium(IV) et de l'europlum(III)

Etude de l'efficacité de notre extractant dans la récupération séparée du thorium(IV) et de l'europlum(III) est réalisée en gardant les conditions opératoires utilisées lors de l'extraction de l'uranyle. Cette étude est faite seulement en fonction de la variation des concentrations de ces deux cations.

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 22 et la figure 29 suivante:

Tableau 22: Evolution du rendement d'extraction en fonction de la concentration des ions métalliques Cd^{2+} , UO_2^{2+} , Th(IV) et Eu(III)

$[\text{Cd}^{2+}]$, mol.L^{-1}	Rdt, %	UO_2^{2+} , mol.L^{-1}	Rdt, %	Th(IV), mol.L^{-1}	Rdt, %	$[\text{Eu(III)}]$, mol.L^{-1}	Rdt, %
$0,010 \cdot 10^{-03}$	67,09	$0,050 \cdot 10^{-03}$	99,29	$0,001 \cdot 10^{-03}$	57,54	$0,001 \cdot 10^{-03}$	90,78
$0,080 \cdot 10^{-03}$	12,33	$0,300 \cdot 10^{-03}$	90,50	$0,040 \cdot 10^{-03}$	82,58	$0,050 \cdot 10^{-03}$	40,33
$1,000 \cdot 10^{-03}$	14,34	$0,500 \cdot 10^{-03}$	27,17	$0,100 \cdot 10^{-03}$	88,99	$0,100 \cdot 10^{-03}$	25,76
$6,000 \cdot 10^{-03}$	12,80	$0,700 \cdot 10^{-03}$	22,50	$0,500 \cdot 10^{-03}$	03,60	$0,500 \cdot 10^{-03}$	12,87
$10,000 \cdot 10^{-03}$	02,38	$1,000 \cdot 10^{-03}$	02,69			$1,000 \cdot 10^{-03}$	03,11

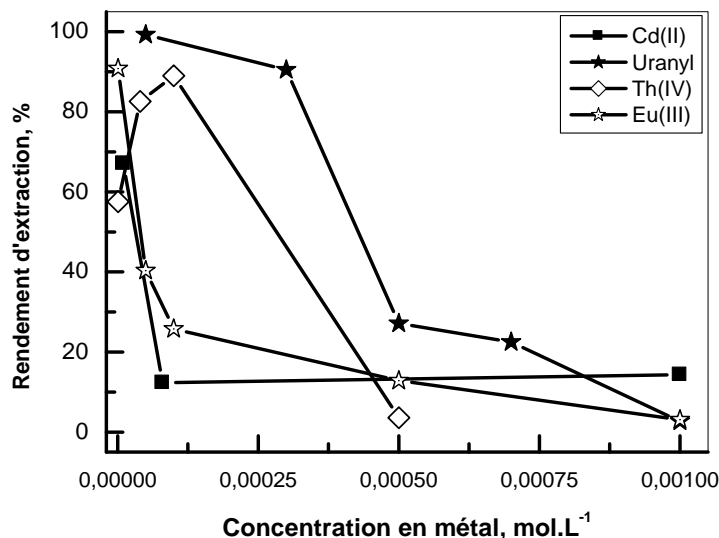
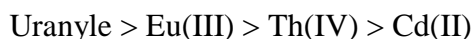


Figure. 29: Evolution du rendement d'extraction en fonction de la concentration des métaux suivants: Cd(II), UO_2^{2+} , Th(IV), Eu(III), $V_{org} = 2,00$ ml, $[Ex] = 1,0 \cdot 10^{-03}$ mol/l, $V_{aq} = 2,00$ ml, $pH_{i(Cd(II))} = 5,00$, $pH_{i(uranyl)} = 3,79$, $pH_{i(Eu(III))} = 4,50$, $pH_{i(Th(IV))} = 3,91$, $t = 30,00$ mn.

De cette figure on observe que:

- ❖ Le cadmium présente moins d'affinité pour notre extractant, ce comportement est dû à la petite taille du cation Cd(II). Plusieurs travaux ont montré que la sélectivité des acides phosphoniques est meilleure envers les cations de rayons ioniques plus importants [54].
- ❖ L'ion uranyle est le cation qui présente la meilleure affinité envers notre extractant,
- ❖ A faible concentration, l'affinité de notre extractant envers ces cations métalliques suit l'ordre croissant suivant :



Conclusion générale

L'application de l'acide octadécyle phosphonique dans l'extraction de Cd(II) et de l'uranyle a montré que:

- ✓ L'extraction dépend énormément du pH de la phase aqueuse,
- ✓ L'avancement de l'extraction rend le milieu plus acide,
- ✓ Le rendement d'extraction augmente avec l'augmentation du temps d'agitation jusqu'à un maximum proche de 14% à $t = 25$ mn pour le Cd(II) et 19% à $t = 30$ mn pour l'ion uranyle,
- ✓ Le rendement d'extraction augmente avec l'augmentation de la concentration de l'extractant dans la phase aqueuse. Ce résultat est dû à la disponibilité d'une quantité supérieure d'extractant pour complexer le cation présent en phase aqueuse,
- ✓ Le rendement d'extraction augmente avec l'augmentation du rapport molaire entre le nombre de mole de l'extractant dans la phase organique et le nombre de mole de cadmium dans la phase aqueuse. Le meilleur rendement est égal à 69,62 pour un rapport égal à 10,00 dans le cas du Cd(II) et il est égal à 90% à un rapport égal à 3,33 pour l'uranyle.

L'application de l'acide octadécyle phosphonique dans l'extraction de deux autres cations, le Th(IV) et l'Eu(II) montre que:

- ❖ Le cadmium présente la plus faible affinité pour notre extractant,
- ❖ L'ion uranyle est le cation qui présente la meilleure affinité envers notre extractant,
- ❖ A faible concentration, l'affinité de notre extractant envers ces cations métalliques suit l'ordre croissant suivant:

Uranyle > Eu(III) > Th(IV) > Cd(II).

Références bibliographiques

- [1]: MC. Quarrie. Rock; Chimie Générale, édition revue, traduction de la 3^{ème} édition américain par Paul Depovere, 2000. 57-1174.
- [2]: S. Azzoug¹, O. Arous^{1,2}, H. Kerdjoudj¹, extraction liquide-liquide et transport facilité du plomb (ii) et du cadmium (ii) par le tri-*n*-butyl-phosphate et le tris-ethyl-hexyl phosphate, *J. Soc. Alger. Chim.*, 2010, 20(2), 73-82.
- [3]: A Bouraqadi Idrissi, thèse de doctorat extraction par solvant, étude et modélisation du système tributylphosphate – acides monocarboxyliques, Soutenue le 24 Novembre 2006, l'Institut National Polytechnique de Toulouse, N° d'ordre : 2404.
- [4]: LO TC, BAIRD MH, HANSON C, Handbook of Solvent Extraction, Ed. Wiley Interscience, 1983; New York.
- [5]: K. L. Hubbard, G. D. Darling, J. A. Finch, Screening ligands for metallurgical applications by the determination of pH of complexation with metals, *Minerals Engineering*, 10(1) (1997), 41-54.
- [6]: V. Camel, Solid phase extraction of trace elements, *Spectrochimica Acta Part B*, 58 (2003), 1177-1233.
- [7]: R. G. Pearson, Hard and soft acids bases, *Journal of the American Chemical Society*, 85(22) (1963), 3533-3539.
- [8]: Sérgio L.C. Ferreira ^a, Jailson B. de Andrade ^a, Maria das Graças A. Korna, Madson de G. Pereira ^b, Valfredo A. Lemos ^c, Walter N.L. dos Santos ^b, Frederico de Medeiros Rodrigues ^{a,d}, Anderson S. Souza ^{a,e}, Hadla S. Ferreira ^a, Erik G.P. da Silva ^a, Review of procedures involving separation and preconcentration for the determination of cadmium using spectrometric techniques, *Journal of Hazardous Materials* 145 (2007) 358–367 Review, Science - Direct.
- [9]: M. Dames, thèse doctorat, gestion de procédés discontinus : méthodologie de modélisation et d'optimisation d'opérations de dispersion liquide-liquide en cuve agitée, l'Institut national polytechnique de toulouse, École doctorale : Sciences des procédés, Soutenue le 21 juillet 2005, l'Institut National Polytechnique de Toulouse, N° d'ordre : 2243.
- [10]: Cote, G. (1998) Extraction liquide-liquide : Bases physico-chimiques des procédés techniques de l'Ingénieur, Paris, J2763.
- [11]: RYDBERG J, MUSIKAS C, CHOPPIN GR. Principles and Practices of Solvent Extraction. Marcel Dekker, INC. 1992 New York, Basel and Hong Kong.

- [12]: G.M.Ritcey and A.W.Ashbook, « Solvent extraction principles and Applications to process metallurgy » Part I ; pp. 91 – 97, (1984).
- [13]: Y.Marcus et A.S Kertes, « Ion exchange and solvent extraction of metals complexes » Wiley Inter science, New York(1969).
- [14]: A. TENGO MOUELET, thèse de doctorat, propriétés extractantes des calixarènes fonctionnalisés avec des fonctions neutres et carboxyliques, effet de la longueur des groupes pendants sur la sélectivité d'extraction, Soutenue le 28 Novembre 2007, Université Louis Pasteur, N° ordre 5547.
- [15]: A. Azzouz, M. A. Didi. Physico-chimie des Agents Complexants Organophosphorés., Ed.Gama- IASI- Roumanie (1998).
- [16]: J. Desbarres, C. Colin, A. Jardy et D. Bauer, 'Chimie des solutions', Lavoisier, technique et documentation, 1990.
- [17]: N. Belkhouche, Thèse de Magister, Chimie, l'Université de Tlemcen, Algérie, (2001).
- [18]: O. Abderrahim, Thèse de doctorat: Etude de l'extraction liquide-solide de différents métaux par des résines imprégnées de D2EHPA/TOPO et par l'acide polyéthylèneimine méthylène phosphonique, Université de Tlemcen, 2006.
- [19]: B. Makhoukhi, thèse de magister, synthèse d'agents extractants organophosphorés leurs applications à l'extraction liquide-liquide du Nickel (II), l'Université de Tlemcen, Algérie, (2001).
- [20]: K. Dhaou-El-Djabine, thèse de doctorat, évaluation et comportement des métaux lourds (Cd – Cr – Cu – Ni – Pb – Zn et Mn) dans les sols à vocation agricole et à végétation naturelle soumis à une pollution atmosphérique, (el-hadjar – annaba – est algérien), Influence de la végétation sur la dynamique de ces métaux, soutenu le 02/07/2005, Université Mentouri Constantine. N° d'ordre : S7/TE/2005.
- [21]: LO TC, BAIRD MH, HANSON C, Handbook of Solvent Extraction, Ed. Wiley Interscience, 1983; New York.
- [22]: J.B. Sirven, thèse de doctorat, détection de métaux lourds dans les sols par spectroscopie d'émission sur plasma induit par laser (LIBS), Soutenue le 18 /09/2006, à l'Université Bordeaux 1, N° d'ordre : 3219.
- [23]:P. Andujar, L. Bensefa-Colas, A. Descatha, Intoxication aiguë et chronique au cadmium, la revue de médecine interne (2009), Acute and chronic cadmium poisoning; revme, science direct.
- [24]: S. H. Prankel, R. M. Nixon et C. J. C. Phillips; Environmental Research 94, p. 171, (2004).

- [25]: J.-M. Brignon: Cadmium et ses dérivés; INERIS–DRC–MECO; Mai 2005.
- [26]: Antoine Villa: Intoxication par le cadmium; Centre antipoison de Paris; France; 2011.
- [27]: U. Guillaume, thèse de doctorat, étude de l'impact de bactéries environnementales sur la spéciation de l'uranium en vue de processus de bioremediation, soutenu le 25 novembre 2008, l'institut des sciences et industries du vivant et de l'environnement (agro paris tech).
- [28]: Gunter Meinrath, aquatic chemistry of Uranium, a review focusing on aspect of environmental chemistry, institute of inorganic chemistry, TU Bergakademie Freiberg, (1998).
- [29]: J. Garnier-Laplace, C.Colle, M.Morello, fiche radionucléide, uranium naturel et environnement, IRSN, 14/01/05.
- [30]: M.H.Hengé-Napoli., L'azou B., Bérard P., Cambar J. (2001) "Toxicité de l'uranium" In: L'uranium, de l'environnement à l'Homme, Chapter 8, Metivier H., IPSN, Eds. EDP Science. pp 239-260.
- [31]: L.M.Moreno, Europium compounds production and application, Nova science Pub incorporated, 2011-293pages.
- [32]: Haley, J. Thomas, N. Komesu, G.Colvin, L. Koste, H.C. Upham, (1965). "Pharmacology and toxicology of europium chloride". Journal of Pharmaceutical Sciences
- [33]: M. Claverie, médecine interne, le Thorium en milieu professionnel, revue bibliographique actualisée (Mai 2000).
- [34]: D. Baylocq-Ferrier, A.Baillet-Guffroy, F.Pellerin , Méthodes d'analyse quantitative – Complexométrie, Techniques de l'ingénieur, PE 320.
- [35]: T. Bernard, D. Gérard : Électrochimie, Présentation générale; technique d'ingénieur, J1600 (1999).
- [35]: F.W. Fifield, D. Kealey, Principals and practices of analytical chemistry, Fifth Edition, Blackwell Science, UK, 2000.
- [36]: H.TRAD, thèse de doctorat, Développement de la Technique de Spectroscopie d'Absorption UV, pour l'Etude de l'Emission de NO dans la Chambre de Combustion d'un Moteur à Allumage Commandé, Soutenu le 20 décembre 2004, à l'Ecole Polytechnique de l'Université d'Orléans.
- [37]: Analyse Chimique, Méthodes et techniques instrumentales modernes, 6ème édition F. Rouessac, A. Rouessac, D. Cruché ; Dunod, Paris (2004).
- [38]: Jahanbakhsh Ghasemi, Hossein Peymana and Ali Niazi , Spectrophotometric Determination of Acidity Constants of 4-(2-Pyridylazo) Resorcinol in Various Micellar Media Solutions, Journal of the Chinese Chemical Society, 2007, 54, 1093-1097.

- [39]: E. Y. Hashem, Spectrophotometric studies on the simultaneous determination of cadmium and mercury with 4-(2-pyridylazo)-resorcinol, *Spectrochimica Acta Part A* 58 (2002) 1401–1410].
- [40]: A. Kadous, thèse de doctorat, Extraction de l'ion uranyle par procédés d'extractions Solide-Liquide & membrane liquide supportée, Université de Tlemcen, 2011.
- [41]: E. Rowatt, R.J. P. Williams, The interaction of cations with the dye arsenazo III, *Biochem. J.* (1989) 259, 295-298 (Printed in Great Britain).
- [42]: C.J. Miller, J.R. Del Mastro, the use of selective extraction chromatographic columns as an alternative to solvent extraction for the separation of uranium followed by the use of Arsenazo III as a colorimetric reagent for uranium determination, IDAHO National Engineering Laboratory, INEL 94/0040.
- [43]: E. Hosten, H.E. Rohwer, Complexation reactions of uranyl with arsenazo III, *Analytica Chimica Acta* 355, (1997), 95-100.
- [44]: J. Borák, Z. Slovák, J. Fischer, Verwendung mäßig dissoziierter Komplexe bei spektralphotometrischen Bestimmungen—II: Reaktionen von Arsenazo III mit Uranyl und Thorium(IV), *Institut für reine Chemikalien, LACHEMA Brno, Tschechoslowakei*, Volume 17, Issue 3, März 1970, Pages 215–229.
- [45]: Yu Wei Lu, Guillaume Laurent, Helder Pereira, A novel methodology for evaluation of formation constants of complexes: example of lanthanide–Arsenazo III complexes, *Talanta* 62 (2004) 959–970.
- [46]: M. Bouhoun Ali, A.Y. Badjah Hadj Ahmed, M. Attou, A. Elias and M.A. Didi, Synthésis under Microwave Irradiation, Characterization and Application of Alkyliminodimethylenediphosphonic Acids in Solvent Extraction of Uranium(VI), *Journal of Applied Sciences* 11(2):284-291, 2011.
- [47]: P.K. Parhi, N.N. Dasb, K. Sarangia, Extraction of cadmium from dilute solution using supported liquid membrane, *Journal of Hazardous Materials* 172 (2009) 773–779.
- [48]: F. Asrafi, A. Feyzbakhsh, N. E. Heravi, Solvent Extraction of Cadmium (II) from Sulfate Medium by Bis(2-ethylhexyl) Phosphoric Acid in Toluene, *International Journal of Chem Tech Research*. 1(3), (2009), 420-425.
- [49]: S.I. El Dessouky a, Y.A. El-Nadi a, I.M. Ahmeda, E.A. Saad b, J.A. Daouda, Solvent extraction separation of Zn(II), Fe(II), Fe(III) and Cd(II) using tributylphosphate and CYANEX 921 in kerosene from chloride medium, *Chemical Engineering and Processing* 47 (2008), 177–183.

[50]:B. Ramachandra Reddy, D. Neela Priya, J. Rajesh Kumar, Solvent extraction of cadmium (II) from sulphate solutions using TOPS 99, PC 88A, Cyanex 272 and their mixtures, *Hydrometallurgy* 74 (2004) 277-283.

[51]: S. Azzoug, O. Arous, H. Kerdjoudj, extraction liquide-liquide et transport facilite du plomb (II) et du cadmium (II) par le tribytyl-phosphate et le tris-ethyl-hexyl phosphate, *j.soc.alger.chim*, 2010, 20(2), 73-82.

[52]: K. Takeshita, Kunio Watanabe, Yoshio Nakano, Masayuki Watanabe, Solvent extraction separation of Cd(II) and Zn(II) with the organophosphorus extractant D2EHPA and the aqueous nitrogen-donor ligand TPEN, *Hydrometallurgy* 70 (2003) 63–71.

[53]:B. Ramachandra Reddy, S. Venkateswara Rao, D. Neela Priya , Selective separation and recovery of divalent Cd and Ni from sulphate solutions with mixtures of TOPS 99 and Cyanex 471 X , *Separation and Purification Technology* 59 (2008) 214–220].

[54]: Irena Matulkova´, Jan Rohovec, Synthesis, characterization and extraction behavior of calix[4]arene with four propylene phosphonic acid groups on the lower rim, *Polyhedron* 24 (2005) 311–317.