



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



MEMOIRE

Présenté à

L'UNIVERSITE ABOUBEKR BELKAID- TLEMCCEN

FACULTE DES SCIENCES

-Département de Chimie-

Pour l'obtention du diplôme de

Master en chimie

Option : Sciences Séparatives et Environnement

Présenté par :

M^{elle} KHOUALEF Hafidha

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

Soutenu, le 27/06/2012

Devant le jury composé de :

Président	Mr Abderrahim Omar	MCA à l'université de Tlemccen
Examineur	Mr Belkhouche Nasr-Eddine	MCA à l'université de Tlemccen
Examineur	Mr Oukebdane Khalil	MCA à l'université de Tlemccen
Encadreur	Mr Didi Mohamed Amine	Pr. à l'université de Tlemccen

REMERCIEMENTS

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

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

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

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

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

DEDICACES

Je dédie ce présent mémoire

A mes chers parents qui ont toujours veillés sur moi,

A mes sœurs et frères

A toute ma famille

&

A tous mes amis

A tous ceux qui me sont chers.



SOMMAIRE

Introduction générale.....	01
PARTIE THEORIQUE	
CHAPITRE I : Aspect théorique sur l'extraction liquide-liquide	
I- Introduction	02
II- Définitions	02
III Principe de l'extraction	03
IV Cinétique d'extraction	03
V- Différents types d'extraction liquide-liquide	04
VI-Classification des systèmes d'extraction	04
1-Extraction par solvatation	04
2-Extraction par échange cationique.....	05
3-Extraction par échange d'anion	05
4- Extraction par chélation	06
VII- Phénomène de synergie.....	06
VIII- Evaluation du pouvoir d'extraction d'un système	07
CHAPITRE II : Aperçue sur l'acide gras	
I. Introduction.....	09
II. Caractéristiques.....	09
III Caractérisation de l'acide oléique	10
CHAPITRE III : Aperçu sur tributylphosphate	
I. Généralités	13
II- Propriétés physico-chimiques	13
III. Application	15
IV. Procédures de synthèse du TBP	16
V. Procédures de purification	18
CHAPIREIV : Aspect théorique sur le thorium	
I. Historique	19
II. Définition	19
III. Caractéristiques du Thorium	20
IV. Abondance et ressources.....	20
V. Propriétés physico-chimiques	21
VI. Métabolisme et toxicité.....	21
VII. Le cas du Thorotrast	23
VIII. Inventaire des risques professionnels	25
IX. Radio-toxicité des résidus miniers	26
X. Applications.....	26
PARTIE EXPERIMENTALE	
I-Introduction	28
II-Produits chimiques utilisés.....	28
III-Matériels utilisés	28
IV-Préparation des solutions	29

V-Réalisation des extractions liquide-liquide.....	31
VI-Etude paramétrique.....	31
1- Etalonnage.....	31
2- Cinétique d'extraction.....	32
3- Effet de la concentration en acide oléique.....	32
4- Mesure de pH.....	32
5- Effet de sel.....	33
6 -Effet de TBP.....	33
7- Effet de température.....	33

RESULTARS ET DISCUSSION

I-Etalonnage.....	35
II- Etude cinétique.....	36
III- Effet de la concentration.....	38
IV- Effet de Ph.	39
V- Effet de Sel.....	42
VI-Effet de TBP sans AO.....	43
VII-Extraction du Thorium (IV) par le mélange (TBP + AO).....	44
VIII- Effet de la Température	45
Conclusion générale	50

Introduction générale



Introduction générale

Au cours des dernières décennies, l'extraction liquide-liquide ou extraction par solvant, s'est avérée l'un des procédés physico-chimiques ayant connu un développement assez constant, comparativement à d'autres techniques de séparation.[1]

Les premières industries qui ont développé cette technique, ce sont les industries pharmaceutique et nucléaire dans les années 40-50.

Dans les années 55-65, c'est au tour des industries pétrolière et pétrochimique de l'utiliser.

Dans les années 60, l'extraction liquide -liquide est développée en hydrométallurgie et permet de récupérer les métaux, comme l'uranium, le cuivre, le gallium... contenus dans des solutions aqueuses [2].

L'avantage de l'extraction liquide-liquide réside dans sa simplicité et surtout sa haute performance, l'efficacité et le coût relatif de l'équipement utilisé qui permet d'atteindre des degrés de séparation assez élevés [1].

D'une manière générale, l'extraction liquide - liquide est une technique qui permet la séparation de deux ou plusieurs constituants en tirant profit des différences de leur distribution dans deux liquides pratiquement non miscibles. La procédure consiste à mettre en contact intime la solution d'alimentation, contenant les constituants à séparer (solutés) avec un autre liquide appelé solvant qui va extraire préférentiellement un ou plusieurs des solutés pour donner naissance à la phase extrait [1].

Cette méthode est, en général, plus économique que les procédés purement chimiques qui nécessitent souvent des produits coûteux.

Cette méthode est, en général, plus économique que les procédés purement chimiques qui nécessitent souvent des produits coûteux.

C'est une méthode simple, rapide, de mise en œuvre facile et s'appliquant à des très nombreuses substances. En outre ce procédé peut être utilisé tant pour l'isolement des quantités importantes de substance, que pour celui de traces infimes [3,4].

L'un des principaux objectifs de ce mémoire se situent dans ce cadre. Ainsi, nous nous proposons de faire l'extraction par l'acide oléique, le TBP et leur mélange du thorium (IV). Aussi, on se propose de déterminer les valeurs thermodynamiques comme l'enthalpie, l'enthalpie libre et l'entropie.

Partie Théorique



I-Introduction

Les méthodes d'extraction sont parmi les plus utilisées en analyse immédiate. Elles sont utilisées depuis de nombreuses années à des fins de la récupération, séparation et purification d'un composé en utilisant les différences de solubilités mutuelles de certains liquides au laboratoire et dans les domaines de l'industrie chimique, pharmaceutique et nucléaire. Elle est d'une grande importance aussi bien pour la valorisation des éléments extraits que pour la protection de l'environnement. D'autre part elle nécessite une dépense d'énergie moins importante.

II- Définitions

Extraction: l'extraction liquide-liquide des métaux est un procédé de transfert de matière d'une ou de plusieurs espèces métallique (solutés), jouant sur leur distribution inégale entre deux phases liquides non miscibles.

Extractant : c'est un composé qui possède le pouvoir de former avec le soluté métallique de la phase aqueuse un complexe organométallique soluble dans la phase organique [5].

Diluant : c'est un composé qui n'aurait d'influence sur l'extractibilité des ions des ions métalliques que par ces propriétés physiques conformément à la règle de Taube [6]. Le diluant stabilise les propriétés physico-chimiques de la phase organique, diminue la viscosité de l'extraction, minimise et stabilise la formation d'émulsions [7]. Le diluant peut aussi changer la nature de l'extraction. Comme exemple, les acides organophosphorés sont dimères dans les hydrocarbures saturés et sont monomères dans les solvants polaires, ce qui leur confère des propriétés extractives différentes suivant le diluant utilisé.

Les diluants les plus employés sont les hydrocarbures aliphatiques (kérosène, hexane,...), aromatiques (benzène, toluène,...) et leurs dérivés halogènes (tétrachlorures du carbone, chlorobenzène, nitrobenzène...).

III- Principe de l'extraction liquide-liquide

L'extraction liquide-liquide parfois appelée extraction par solvant consiste à transférer un ou plusieurs solutés contenus dans une solution liquide L_0 vers un autre liquide non miscible S_0 (le solvant). La concentration finale du soluté dans chaque phase (L et S) dépend de sa solubilité dans les liquides mis en jeu. Le solvant s'enrichit en soluté et est alors appelé extrait (E), la solution de départ s'appauvrit en soluté, elle est alors appelée raffinat (R).

La solution initiale L_0 et le solvant pur S_0 sont mis en contact pour favoriser le transfert du soluté. Généralement, la densité des deux phases liquides sortantes sont différentes et peuvent donc être séparées par décantation. Ces deux étapes sont réalisées dans un bac mélangeur-décanteur.

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

IV- Cinétique d'extraction

Les connaissances fondamentales dans le domaine de la cinétique d'extraction liquide-liquide sont encore d'actualité. Le problème de la vitesse de passage des espèces au travers de l'influence L/L est parfois essentiel pour les ingénieurs en charge de la conception et de dimensionnement des réacteurs [8]. Il est en principe nécessaire de connaître le mécanisme du processus d'extraction.

Deux types de système, celui qui fait intervenir deux solvants immiscibles S_1 et S_2 , le soluté passant de l'un à l'autre par simple changement de solvation (cas A) ; et celui où le passage du soluté est assuré par l'intervention d'un extractant E, dissous dans la phase organique et formant une monocouche à l'interface, du fait de ces propriétés d'amphiphile (surfactif) (cas B) [4,9]

Pour le cas A, on peut citer comme exemple l'extraction d'acides carboxyliques à une interface eau / liquide organique. Pour le cas B, celle de cation métallique tels que Ni(II), Co(II), Zn(II), Eu(III) par des extractants organophosphorés (TBP, D2EHPA).

V- Différents types d'extraction liquide-liquide

Il existe plusieurs manières de réaliser un système d'extraction liquide-liquide [10,11] :

1- Simple équilibre

On réalise l'équilibre entre deux phases miscible par agitation, puis séparation des deux liquides mécaniquement. Cet équilibre peut être une simple extraction, une désextraction ou un lavage.

2 Extraction multiple

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

- a- Extraction discontinue: on fait subir à la phase aqueuse des extractions successives, on utilise à chaque fois une phase organique neuve.
- b- Extraction continue: elle peut être réalisée par le passage continu du solvant organique à travers la solution aqueuse immobile.
- c- Extraction chromatographique: la phase liquide mobile est une phase aqueuse. Elle est plus polaire que la phase stationnaire qui est une phase organique adsorbée par un support hydrophobe et poreux.

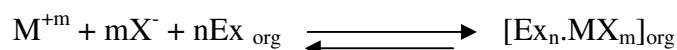
VI- Classification des systèmes d'extraction

Le mode d'action d'un extractant dépend de ces propriétés chimiques et des interactions avec le métal à extraire. Il existe quatre modes d'extraction [12,13]:

1-Extraction par solvatation

Un composé organique est dit solvant s'il possède un atome d'oxygène, de soufre, de phosphore ou d'azote susceptible d'engager un doublet électronique dans une liaison. Les plus utilisés sont les éthers, les cétones, les alcools et les composés phosphorylés.

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



où Ex: le composé organique extractant.

M^{+m} : l'ion métallique à extraire.

X^- : l'anion qui lui est associé.

Le coefficient stœchiométrique 'n' peut être déterminé par une étude pratique de cette réaction.

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.

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



Et le coefficient de distribution s'écrit :

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

3-Extraction par échange d'anion

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



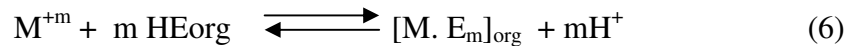
Avec $n > m$

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

4- Extraction par chélation

Dans ce système, l'extraction fonctionne à la fois comme échangeur de cation et comme solvant. Il s'agit d'un composé comportant un groupement fonctionnel acide d'une part et un atome donneur de doublets électroniques d'autre part.

L'équilibre est décrit comme suit :



VII- Phénomène de synergie

L'utilisation de deux extractants à la fois dans la phase organique est intéressante dans le système d'extraction liquide-liquide d'un métal. Il permet parfois d'augmenter les rendements considérablement.

1-Définition

Si on pose E_1 et E_2 respectivement les coefficients de distribution d'un métal pour deux extractants Ex_1 et Ex_2 et dans les mêmes conditions d'extraction, le mélange des deux extractants produit une extraction de coefficient de distribution E_{1+2} supérieur de ' E_1+E_2 ', on dit qu'il y a un phénomène de synergie [14].

Le phénomène de synergie est lié à l'apparition d'un complexe, comprenant l'espèce métallique et des molécules des extractants [15,16].

2- Système synergique

Selon la classification de HEALY [17], basé sur la nature des deux extractants, on distingue six types de système synergiques:

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

- 5- Deux extractants échangeurs d'anions.
- 6- Deux extractants solvatants.

VIII- Evaluation du pouvoir d'extraction d'un système

Pour évaluer le degré d'extraction d'une espèce par un système d'extraction, on utilise le coefficient de partition 'P' qui est donné par la relation suivante:

$$P = a_{i, \text{aq}} / a_{i, \text{org}} = (\gamma_i \cdot C_i)_{\text{aq}} / (\gamma_i \cdot C_i)_{\text{org}} \quad (7)$$

Avec, a_i : l'activité de l'espèce i

γ_i : Coefficient d'activité

C_i : concentration de l'espèce i

On utilise aussi le coefficient de distribution noté E ou D . Il est défini comme le rapport de concentrations du métal dans la phase organique et dans la phase aqueuse:

$$E = C_{\text{Morg}} / C_{\text{Maq}} = (m_i - m_f) / m_f \cdot V_{\text{aq}} / V_{\text{org}} \quad (8)$$

où C_M la concentration de métal et m_f : les masses initiale et finale du métal dans la phase aqueuse.

Le coefficient de distribution 'E' dépend de plusieurs facteurs, comme:

- La température,
- Le rapport de volume $V_{\text{aq}} / V_{\text{org}}$,
- La concentration de l'extractant,
- Le pH,
- La complexation de métal dans la phase organique, et
- La concentration de métal dans la phase aqueuse.

La notion la plus utilisée dans le pratique est celle de rendement d'extraction 'R'.

Le rendement R d'une extraction est la fraction de métal qui est passée dans un volume (V_{org}) sur la quantité de métal initialement présente dans un volume (V_{aq}).

$$R(\%) = (m_i - m_f) / m_i \cdot 100$$

$$R = C_{m_{org}} \cdot V_{org} / (C_{m_{aq}} V_{aq} + C_{m_{org}} \cdot V_{org})$$

La relation entre E et R est la suivante

$$E = R / (100 - R) \cdot V_{aq} / V_{org}$$

I- Introduction

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

II- Caractéristiques

Plusieurs acides carboxyliques sont connus pour leur capacité à former des sels avec un certain nombre de métaux, incluant les alcalins et les alcalino-terreux [18,19].

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

Les sels d'acides avec plus de cinq atomes de carbone au niveau de la chaîne sont insolubles dans l'eau. Dans les solvants organiques apolaires, les acides carboxyliques forment également des dimères [18,19].

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

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

Ces systèmes d'extraction carboxyliques sont quelque peu similaires aux systèmes alkylphosphoriques [19].

Puisqu'un anion carboxylate dissocié, $R-COO^-$, a une charge négative et deux atomes d'oxygène, on pourrait supposer que les sels de métal sont des complexes chélates stables [19].

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

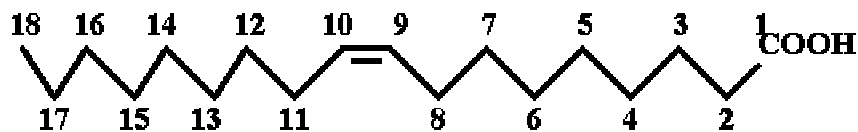
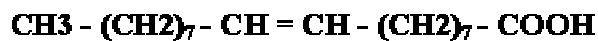
Caractérisation de l'acide oléique

Introduction

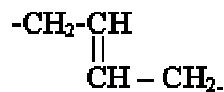
On le symbolise par les nombres 18:1 pour indiquer qu'il possède 18 atomes de carbone et une liaison éthylénique. Pour indiquer la position de la double liaison, on préfère indiquer le nombre de carbones entre le dernier carbone (n° 18) et le carbone où commence la double liaison (n° 9), d'où $18 - 9$, qu'on écrit $n - 9$, en désignant par n le nombre de carbones de la chaîne. L'acide oléique est donc un acide gras insaturé, plus précisément mono insaturé.

Présentation de L'acide oléique C18 : 1 ω_9

L'acide oléique possède 18C, une double liaison en oméga 9 (ω_9) ce qui s'écrit C₁₈ :1 ω_9 .



C'est un acide gras très abondant dans les graisses végétales et animales. La présence d'une double liaison dans un acide gras entraîne une isomérisie cis-trans. Les acides gras naturels sont cis :



isomère trans



isomère cis naturel (malonyl)

Aspect physique

La double liaison agit sur la forme de la molécule et des triglycérides qu'elle forme avec le glycérol. Comme la molécule ne peut pas pivoter autour de $C = C$, la chaîne est beaucoup moins flexible que l'acide stéarique et ne peut pas former de boule. Les molécules des esters de cet acide sont beaucoup moins compactes que la tristéarine: ce sont des huiles.

À la température de notre corps c'est un liquide (huile), qui ne se solidifie qu'à $13,4\text{ °C}$.

Données

Aspect : Liquide jaune pâle ou jaune brunâtre à forte odeur de lard

Solubilité : insoluble dans l'eau

Point de fusion : $13,4\text{ °C}$

Point d'ébullition : 360 °C

Densité : $0,8935\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$

Origine

Son nom vient de l'huile d'olive dont il constitue 55% à 80% , mais il est abondant dans toutes les huiles animales ou végétales, par exemple dans l'huile de pépins de raisin (15% à 20%) ou le beurre de karité (40% à 60%).

C'est un excellent aliment énergétique. Il est utilisé pour la fabrication des savonnettes. Il est l'un des composants de l'huile de Lorenzo.

Réactivité chimique

La réactivité chimique de l'acide oléique est celle de sa double liaison $C=C$ et de sa fonction acide carboxylique.

Réactivité de la double liaison $C=C$

La double liaison est une insaturation qui peut être réduite par l'action du dihydrogène en présence d'un catalyseur. Il se forme alors l'acide stéarique.

Les dihalogènes comme le dibrome ou le dichlore réagissent également avec cette double liaison en se fixant. La réaction avec le diiode est utilisée pour la mesure de l'indice d'iode.

Réactivité de la fonction carboxylique

La fonction carboxylique -COOH possède un hydrogène acide (hydrogène mobile) qui peut réagir avec une base comme la soude. Il se forme alors un ion carboxylate -COO^- . La présence de ce groupe augmente la solubilité dans l'eau de cette espèce chimique. Pour autant, la propriété essentielle de l'oléate de sodium est d'être un tensioactif. Le mélange biphasique d'acide oléique et d'eau avec de la soude donne un système laiteux (blanc) qui mousse quand il est agité.

I- Généralités

Le tributylphosphate est un agent extractant de métaux, particulièrement, très utilisé dans les procédés de séparation et de purification de l'uranium, du plutonium, d'autres actinides et des lanthanides. Le pouvoir d'extraction du TBP pour les actinides a été déjà découvert depuis 1944 par les chercheurs du projet Wartime Manhattan (U.S.A.). Durant les années 50, plusieurs procédés utilisant le TBP comme agent extractant ont vu le jour dans plusieurs pays industrialisés, notamment les U.S.A., le Royaume Uni et la France. Le TBP est également utilisé dans le domaine médical comme agent conservant de certains vaccins, dans les tests servant à la détermination des effets de défoliation, de dessiccation et de décoloration du bois des plantations tropicales. C'est aussi un produit ignifuge, stable à la lumière et un anti-moussant efficace, utilisé pour doper les lubrifiants [20-24].

Le TBP occupe une position unique parmi les extractants de métaux. Tous les grands procédés et la plupart des petits procédés de recyclage du combustible nucléaire usé l'emploient dans la séparation des produits de fission de l'uranium et du plutonium, aussi bien que dans la purification de ces derniers [25]. De même il est utilisé beaucoup, dans le recyclage du combustible contenant le thorium. Il existe plusieurs applications du TBP dans les domaines suivant :

1. La production de l'uranium de degré nucléaire.
2. La séparation des fractions actinide/lanthanide à partir de recyclage des déchets.

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

1. La séparation individuelle des terres rares.
2. La séparation du zirconium et de l'hafnium.

L'élimination du fer des solutions chlorées de cuivre, nickel et de cobalt.

II- Propriétés physico-chimiques

Le TBP est un liquide incolore, d'aspect huileux, soluble dans l'alcool, l'éther, le toluène, sulfure de carbone, miscible avec la majorité des solvants organiques. Le pouvoir extractant du TBP est dû principalement au groupement phosphoryle [26]

Le TBP est considéré comme toxique car 5 ppm, peuvent entraîner des irritations des yeux et des membranes de la muqueuse [27, 28, 29].

Le TBP est un composé qui se dégrade par chauffage et sous l'action de certaines substances comme les acides et le POCl_3 . Il est stable pour des températures inférieures à 100 °C. Il se décompose thermiquement en formant 1,2 % d'acide orthophosphorique pendant 70 heures à 178 °C et 8,4 % en 2 heures à 240 °C. La pyrolyse du TBP a lieu aux environs de 300-350 °C; elle engendre la décomposition du TBP en composés acides du phosphore et en hydrocarbures non saturés (oléfines) [30-34].

Le TBP est très peu miscible à l'eau et ne réagit pas avec l'acide nitrique concentré.

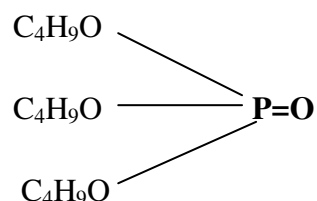
D'autres propriétés physiques du TBP sont présentées dans le tableau 3 [26]

Tableau(3): propriétés physiques du TBP

Propriétés	Conditions	Valeurs
Pression de vapeurs (atm)	114°C	0.8
Température de fusion	-	-80°C
Densité	-	$d_4^t = 0,9982(1,96 \cdot 10^{-4}t + 2,8 \cdot 10^{-6}t^2)$
Coeff .d'exp. thermique		0,00093
Indice de réfraction de la raie D du sodium	20°C	1,42496
	25°C	1,42256
Tension de surface (dyne cm^{-2})	20°C	27,55
	40°C	25,95
	60°C	24,44
Chaleur de vaporisation (Kcal/mol)	T_{ebb}	14,680
Chaleur de formation (Kcal/mol)	25°C	-384,6
Chaleur de combustion a pression constante	30°C	7,959
	100°C	0,06%masse
Constante diélectrique	Appareil	295°C
Azéotrope aqueux	type	
Point d'éclair	Cleveland	
	Cup.Open	
	ASTM-	
	D9266	

La solubilité du TBP dans les solutions aqueuses est déterminée par la technique des traceurs. Dans les solutions aqueuses de HNO_3 , H_2SO_4 et HN_4NO_3 , la solubilité dépend des concentrations [35].

La formule chimique brute du TBP est $\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{O}_4\text{P}$, semi-développée $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{PO}$ et la forme développée est :



La double liaison entre le phosphore et le quatrième oxygène est très délocalisée [36] et très déplacée vers l'oxygène qui manifeste un caractère plus électronégatif.

III- Application

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

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

Parmi ces avantages on peut citer:

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

a. La précipitation est évitée.

b. Les procédés ne nécessitent pas de grandes quantités de liquides.

c. La corrosion est minimisée.

d. La dégradation des solvants est minimisée.

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

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

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

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

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

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

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

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

IV-Procédures de synthèse du TBP

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

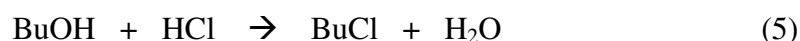
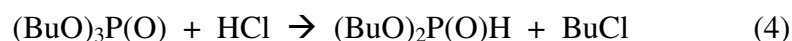
Action de l'oxychlorure de phosphore sur le butanol ou le butoxyde de sodium

La réaction de synthèse du TBP par action de l'oxychlorure de phosphore sur un alcool est connue depuis très longtemps (1867). Elle se déroule en trois étapes en substituant

le chlore du POCl_3 par le groupement butoxyde BuO de l'alcool, selon le schéma réactionnel suivant:



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



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



Selon ces réactions, la présence de l'acide chlorhydrique dans le mélange réactionnel de synthèse affecte le rendement en TBP. Cela explique l'utilisation courante des bases, comme la pyridine, dans ce procédé de synthèse. La base permet de fixer l'acide HCl pour former du chlorure de pyridine qui est un solide blanc soluble dans l'eau et facilement séparable du mélange réactionnel [23, 24, 37, 38].

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



L'avantage de cette méthode est qu'il ne se forme pas d'acide chlorhydrique et le chlore qui se dégage se fixe sur le sodium du butoxyde [23, 24, 37].

V-Procédures de purification

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

La purification du TBP peut être réalisée par lavage avec des solutions basiques, telles que le carbonate de sodium 5% et l'hydroxyde de sodium 1 %. Le produit est ensuite lavé à l'eau, séché sous vide et enfin distillé sous vide afin d'éviter sa dégradation; les premières (10 %) et dernières (10 %) fractions sont éliminées du produit distillé [39].

Une autre méthode, consiste à laver successivement le TBP avec un volume égal de soude 1N, d'acide nitrique 0,1 N et finalement avec de l'eau. Le TBP est ensuite séché à l'aide d'une lampe infrarouge à 100 °C durant trois minutes sous pression réduite, puis sous atmosphère d'azote à une pression de 1 atm (méthode de Liem) [40].

La purification du TBP à utiliser dans le domaine biologique peut s'effectuer aussi par l'une des méthodes citées précédemment mais avec addition de l'éthylène glycol qui joue le rôle d'agent de co-oxydation permettant de faire augmenter la pureté du produit [41].

Il existe d'autres méthodes de purification du TBP comme celle d'Alcock et ses collaborateurs qui procèdent par reflux en utilisant une solution d'hydroxyde de sodium 0,5% [42].

I- Historique

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

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

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

II- Définition

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

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

III- Caractéristiques du Thorium

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

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

Le ^{232}Th est le chef de file d'une des grandes familles de radio-isotopes naturels et sa période radioactive est de $1,4 \cdot 10^{10}$ ans. Sa filiation comprend 11 éléments. Avec en moyenne 12 ppm soit 12 gr/tonne, il est quatre fois plus abondant que l'uranium dans la croûte terrestre, mais moitié moins abondant que le plomb. [43-50]

Le thorium manipulé dans l'industrie ne peut être considéré comme "naturel". Ce thorium est en effet broyé, concassé, traité chimiquement et enfin concentré. Il ne s'agit pas d'un produit naturel car il a été démontré [49] qu'il n'y a pas d'équilibre entre le ^{232}Th et le ^{228}Th . De plus on y trouve des quantités non négligeables de ^{230}Th n'appartenant pas à la filiation du ^{232}Th .

IV- Abondance et ressources

La croûte terrestre comprend en moyenne de l'ordre de 6000 ppb (1000 ppb = 1 ppm) en masse de thorium contre 1800 ppb d'uranium [51]. Le thorium est présent sous diverses formes minérales dont la plus courante est l'oxyde de thorium (thorite). Les réserves de thorium sont principalement situées en Australie, en Inde, en Norvège, aux Etats-Unis, au Canada, en Afrique du Sud et au Brésil [52]. Toutefois, ces masses sont à comparer à la quantité de thorium réellement accessible.

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

V- Propriétés physico-chimiques

Nombre atomique	90
Masse atomique(g)	232,0381
Densité (g / Cm ³) pour un cristal	11,72
Isotope stable	228, 229, 230, 231, 232,233 et 234
Point d'ébullition (°C)	4788
Enthalpie de fusion (kJ mol ⁻¹)	19,2
Enthalpie d'évaporation (kJ mol ⁻¹)	513.67
Potentiel d'ionisation (ev): 1 ^{ère} / 2 ^{ème} / 3 ^{ème} / 4 ^{ème}	6,3067 / 11,9 / 20,0 / 28,8
Electronegativité	1,3
Rayon atomique (A°)	1,79
Conductivité thermique à W.m ⁻¹ .K ⁻¹	54
Conductivité électrique S.m ⁻¹	6,53 .10 ⁶

VI- Métabolisme et toxicité

1. Mode d'absorption.

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

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

2. 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.

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

Par ailleurs, comme cela fût démontré à partir des électrodes au tungstène thorié, on ne doit pas perdre de vue que ce thorium est accompagné non seulement par plusieurs descendants émetteurs alpha, mais aussi par des émetteurs bêta et gamma [47].

3. Cancérogenèse

Plusieurs études [48] montrent le caractère cancérogène du thorium lors d'exposition professionnelle.

Pollednak, à travers l'étude de 3039 ouvriers dans une usine de thorium de l'Illinois entre 1940 et 1973, met en évidence une incidence importante des cancers de tout type (SMR=1.75) et une augmentation significative des cancers du pancréas (SMR=4.13).

Zhiyuan, analysant une cohorte de 3796 ouvriers dans une usine de production de thorium, confirme une augmentation de la mortalité par cancer, et en particulier par cancer du pancréas.

4. Génotoxicité

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

Hoegeman montre une augmentation du taux d'aberrations chromosomiques dans une enquête sur 47 ouvriers américains de cette filière. Mais il n'établit pas de lien entre le taux d'aberrations et la durée du travail. De même au Brésil, des études cytogénétiques portant sur 146 employés dans une usine exploitant la monazite, ont montré qu'il n'y avait pas de corrélations entre la fréquence des aberrations chromosomiques et le temps d'exposition au risque [48].

VII- Le cas du Thorotrast

1. Historique

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

2. Pathogénie

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

Plusieurs dizaines d'années se sont écoulées avant de voir apparaître des cancers touchant surtout le foie et le rein. Le thorotrast se fixe au niveau organique par l'intermédiaire du système réticulo-endothélial. Il induit un cancer primitif hépatique à type d'hémangio-endothéliome. Ce sont des sarcomes vasculaires constitués de cellules montrant des propriétés phagocytaires à l'égard, par exemple, d'hématies ou d'éléments nécrosés.

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

Outre ces angiosarcomes, on retrouve dans la littérature des cholangiocarcinomes [53], dus à une prolifération cellulaire de type biliaire, et des hépatocarcinomes développés à partir de cellules hépatiques [43].

3. Mécanisme toxique

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

4. Littérature récente

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

❖ En 1997, Srinivasan [54] publie deux cas d'angiosarcome hépatique après administration de thorostrast. Le premier a vu l'apparition d'un angiosarcome hépatique métastasé après une latence de 43 ans après l'injection. Le second a présenté un granulome hépatique 22 ans après l'exposition, puis un angiosarcome au bout de la 28^{ème} année. L'auteur concluait sur l'exposition à une irradiation alpha chronique comme origine aux complications du thorostrast.

❖ En 1997 aussi, Winberg [53] décrit le cas d'une femme de 49 ans ayant développé simultanément, 22 ans après une exposition au thorostrast, un cholangiocarcinome et un angiosarcome du foie.

❖ En 1999, Martling [55] s'intéresse à la mortalité à long terme chez des patients exposés 40 ans auparavant au thorostrast. Il note une augmentation de la mortalité dans la population étudiée, que ce soit chez l'homme ou la femme. Au premier plan apparaissent les décès dus à des affections hématologiques, des affections vasculaires cérébrales et des cancers. Il conclut à un effet cumulatif de l'irradiation dans le temps, exposant davantage aux risques des affections et cancers relevés.

❖ Enfin Van Kaick [56] en 1999, au cours d'une étude en Allemagne sur la relation entre l'exposition au thorostrast et l'induction de cancer du foie, conclut à une corrélation entre la dose accumulée et l'incidence du cancer du foie.

VIII- Inventaire des risques professionnels

Les utilisations du thorium ont fait l'objet d'une classification par Laroche [50], en tenant compte des données de la littérature sur la description des postes de travail:

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

IX- Radio-toxicité des résidus miniers

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

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

X- Applications

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

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

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

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

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

Une détermination de l'Uranium et du Thorium dans les eaux naturelles avec une concentration élevée en utilisant la matrice extraction en phase solide couplée à un spectromètre de masse à plasma inductif, en utilisant une résine d'extraction des actinides spécifiques (TRU-SPEC) [57].

I- Introduction

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

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

II- Produits chimiques utilisés

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

- Nitrate de Thorium $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Fluka
- Arsenazo (III), Alfa Aesar
- Acide chlorhydrique HCl(36%).organique
- L'acide oléique AO.[112-80-1]BRN 1726542 produit par Fluka Analytical
- Le n-tributylphosphate (TBP), Aldrich.
- Le chloroforme, Sigma-Aldrich
- Nitrate de potassium (KNO_3), Gerhard Buchmann.
- Acide nitrique (60%), Sigma-Aldich.

III-Matériels utilisés

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

Partie expérimentale



IV-Préparation des solutions

Solution de Thorium $10^{-3}M$

La masse molaire de $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ est égale à 552,12 g/mole. Pour préparer 100 ml de concentration $10^{-3} M$, on calcule la masse qu'il faut peser et on procède comme suit:

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

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

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

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

$$x = 0.0552\text{g}$$

A l'aide d'une balance analytique on pèse une masse égale à 0,0552 g de sel de thorium, on l'introduit dans une fiole jaugée de 100 ml et on remplit la fiole à moitié avec l'eau distillée, on agite bien jusqu'à dissolution totale du sel et on ajuste jusqu'au trait de jauge.

L'acide Oléique $10^{-2}M$

$$C=10^{-2}M \quad V=100 \text{ ml} \quad M=282, 46 \text{ g/mol}$$

$$m = C \cdot M = 0, 01 \cdot 282, 46$$

$$= 2,8246\text{g} \rightarrow 1000 \text{ ml}$$

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

$$x = \frac{2,8246 \cdot 100}{1000} = 0,2824 \text{ g}$$

On met cette masse dans une fiole jaugée de 100 ml et on verse le chloroforme à moitié, on agite jusqu'à dissolution totale de l'acide oléique puis on ajuste jusqu'au trait de jauge.

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

$$C = 10^{-3}M \quad V = 50 \text{ ml} \quad M = 266,32 \text{ g/mol}$$

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

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

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

$$x \rightarrow 50 \text{ ml}$$

$$x = \frac{0,26632 \cdot 50}{1000} = 0,1331 \text{ g}$$

De la même manière on dissout le TBP liquide avec le chloroforme.

Remarque

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

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

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

Mode opératoire

L'extraction liquide-liquide du thorium est réalisée dans des erlen-meyers de 25ml, sous agitation magnétique.

La solution de l'acide oléique (5ml) est ajoutée sur une solution contenant l'élément à extraire (5ml de la solution de thorium), c'est-à-dire un rapport de volume égal à 1 ($V_{\text{aq}}/V_{\text{org}}=1$).

Une fois l'équilibre atteint, les deux phases (aqueuse et organique) sont séparées par décantation à l'aide d'une ampoule à décanter. La phase aqueuse est analysée par spectrophotométrie Visible.

Spectroscopie UV-visible

L'analyse par UV-VISIBLE est effectuée à l'aide d'un appareil de type (Specord 210 plus), du laboratoire des technologies de séparation et de purification (TLEMCEN). Le spectre d'absorption a été enregistré à la température ambiante en utilisant des cellules en quartz de traversée optique égale à 1cm.

Les étapes de l'analyse par UV-Visible

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

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

V-Réalisation des extractions liquide-liquide

Le procédé d'extraction liquide-liquide est réalisé dans un erlen de 25ml sous agitation magnétique contenant la solution aqueuse de l'ion métallique et une solution organique immiscible dans l'eau contenant l'agent extractant, cela pendant un temps suffisant au transfert du soluté d'une phase à l'autre jusqu'à atteindre l'équilibre déterminé par une étude cinétique.

Les réactifs utilisés

Thorium $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, acide nitrique HNO_3 et le chloroforme.

La phase organique est constituée d'un diluant (chloroforme) et d'extractant ou de mélange d'extractants.

- Le tributylphosphate ($[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{O}]_3\text{PO}$) symbolisé par TBP.
- L'acide oléique OA.

VI-Etude paramétrique

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

1. Etalonnage

Dans des erlens-mayers de 25 ml, on introduit 5ml de la solution aqueuse (solution de Th) à différentes concentrations variant de $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ jusqu'à $5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$

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

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

2. Cinétique d'extraction

Dans le but d'obtenir le temps de contact nécessaire pour atteindre le maximum de rendement, on a effectué l'étude cinétique de transfert du soluté de la phase aqueuse à la phase organique. Les concentrations sont prises égales à 10^{-2} M pour la solution de l'acide oléique et 10^{-3} M pour la solution de Thorium.

On introduit dans l'eren-mayers, 5 ml de la solution aqueuse et 5 ml de la solution organique. Mettre les erlen-mayers sous agitation sur un agitateur magnétique multipostes pendant une durée de temps déterminée et différente (allant de 2 à 60 minutes). Une fois les deux phases séparées, la phase aqueuse est analysée par le Visible.

3. Effet de la concentration en acide oléique

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

4. Mesure de pH

Les pH sont mesurés à l'aide d'un pH-mètre multi analyseur de type Adwa muni d'une électrode en verre combinée, après étalonnage avec des solutions standard à une température de 25°C.

Dans des erlen-mayers de 25ml, on introduit 5ml de la phase aqueuse et on lui ajoute un volume (variant de 35 à 1705 μ l) d'acide nitrique (HNO_3), puis on incorpore la phase organique qui contient 5 ml d'acide Oléique plus le même volume de chloroforme que celui

de l'acide nitrique; on mesure le pH initial de chaque phase aqueuse, puis on met le tout sous agitation sur un agitateur magnétique multipostes durant 10 minutes.

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

5. Effet de sel

Dans des erlen mayers de 25ml, on dissout des quantités de sel (KNO_3) (0.0051g, 0.0025g, 0.0012g, 0.0006g) dans les 5 ml de la phase aqueuse puis on ajoute 5ml de la phase organique (l'acide oléique), on met les erlen-mayers sous agitation pendant 10 minutes, on sépare les deux phases par décantation puis on analyse les phases aqueuses par spectrophotométrie Visible.

6. Effet de TBP

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

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

On met les erlens sous agitation pendant 10 minutes, puis on sépare les deux phases par décantation, et on fait l'analyse par le Visible.

7. Effet de température

Pour l'étude de ce paramètre, on met dans un premier temps, un volume (5ml) d'acide oléique $2 \cdot 10^{-3}\text{M}$ et le même volume de la solution de Thorium 10^{-3}M , sous les mêmes conditions opératoires mais à différentes températures (25°C , 40°C et 50°C) en utilisant une plaque agitatrice thermostatée. Le mélange est mis sous agitation pendant 10 minutes. Après la séparation des deux phases par décantation, une analyse de la phase aqueuse est effectuée sur le Visible.

Partie Expérimentale

Pour un mélange d'extractant, on procède de la même façon sauf qu'au lieu de prendre 5ml d'acide oléique on prend 2,5 ml d'acide oléique et 2,5ml TBP ($5 \cdot 10^{-4}M$), et on effectue l'analyse par le Visible.

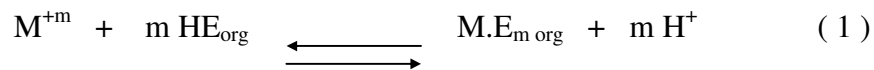
Partie résultats et discussions

I-Introduction

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

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

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



et la relation suivante en appliquant le logarithme:

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

I-Etalonnage

La courbe d'étalonnage a été établie à partir des concentrations données dans le tableau suivant et de la mesure d'absorbance à la longueur d'onde de 660 nm.

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

[Th] x 10 ⁴ (M)	0.01	0.5	1	3	10
Abs (λ_{max} = 660 nm)	0.2138	0.2404	0.2593	0.301	0.4664

La courbe d'étalonnage

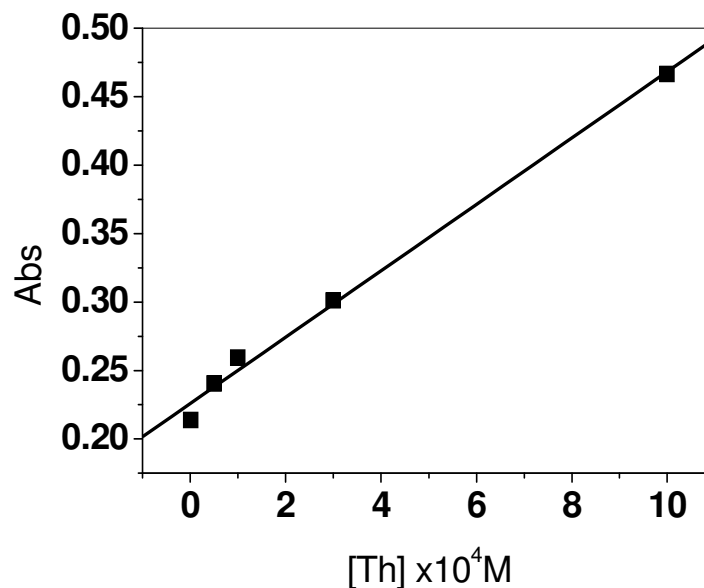


Figure 1. Droite d'étalonnage

La droite obtenue a pour équation: $[Abs] = 0.22587 + 242.3 [Th]$ avec $R = 0.99688$.

La droite nous permettra de déduire la concentration en Th^{4+} dans la phase aqueuse après l'extraction.

II- Etude cinétique

Dans le but d'obtenir le temps de contact nécessaire pour atteindre le maximum de rendement, on a effectué l'étude cinétique de transfert du soluté de la phase aqueuse à la phase organique. Les concentrations sont prises égales à 10^{-2} M pour l'acide oléique et 10^{-3} M pour le Th(IV).

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

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

Temps d'agitation (mn)	0	5	10	15	30	60
Rendement(%)	0	41,78	47,91	38,78	43,43	44,04

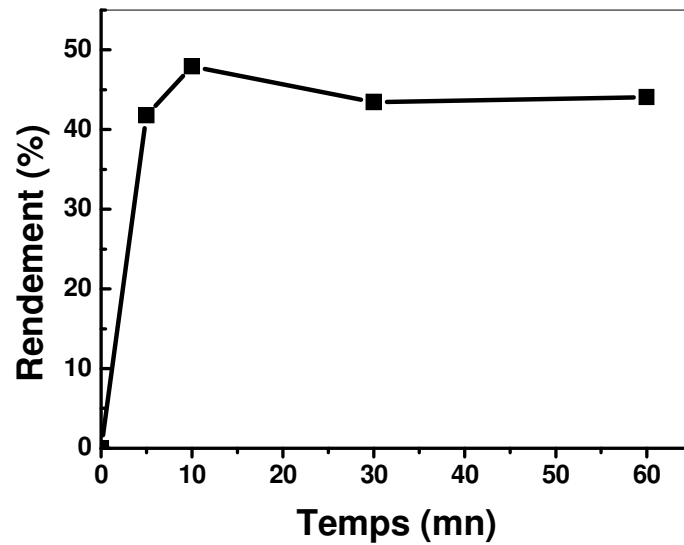


Figure 2. Evolution du rendement d'extraction en fonction du temps

$$[\text{Th}]_0 = 10^{-3}\text{M}, [\text{AO}]_0 = 10^{-2}\text{M}, T = 25^\circ\text{C}, V_{\text{aq}}/V_{\text{org}} = 1$$

Le temps suffisant pour atteindre l'équilibre est égal à **10minutes**.

Ce temps est très intéressant car avec les acides gras saturés, les temps d'équilibre sont beaucoup plus élevés [57]. Cela revient à dire que l'acide gras insaturé qui est l'acide oléique a un comportement extrêmement avantageux dans l'extraction du thorium et est susceptible d'être appliqué dans un procédé en continue à l'échelle industrielle.

III- Effet de la concentration

Nous avons effectué des tests d'extraction du Thorium (IV) par l'acide oléique à différentes concentrations. La concentration de la solution aqueuse est de 10^{-3} M.

On fait varier la concentration de AO de 8×10^{-4} M à 8×10^{-3} M. Les résultats sont donnés dans le tableau suivant :

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

[acide oléique]M	$8 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$
V _{AQ} (ml)	5	5	5	5	5
V _{Org} (ml)	5	5	5	5	5
R(%)	77,56	81,65	82,11	81,19	78 ,51

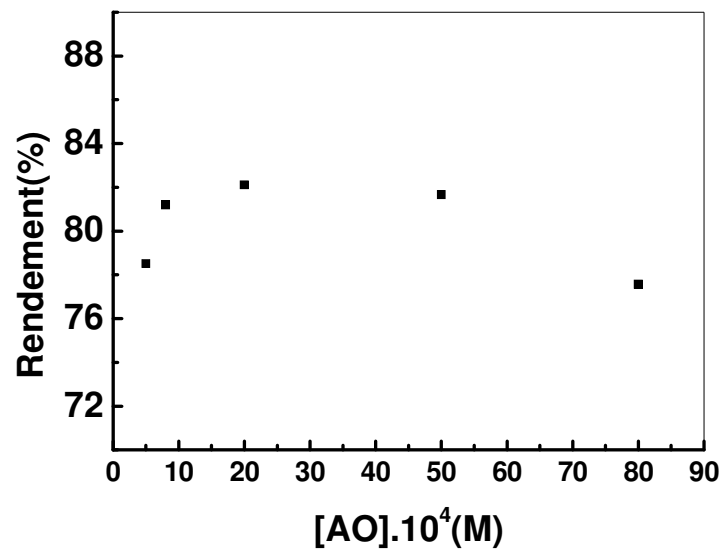


Figure 3. Effet de la concentration en AO

Résultats et discussion

De la figure 3, on observe qu'au-delà d'une concentration de 3 mmole/l, le rendement d'extraction diminue. Du fait que dans le chloroforme l'acide oléique se présente sous forme de dimère et que la chaîne alcène est fortement hydrophobe, la saturation à l'interface provoque une augmentation de la tension de surface, ce qui engendre au-delà d'une certaine concentration en extractant une diminution du rendement.

IV- Effet de pH

On a fait varier le pH initial de 3.40 à 1.21, avec une concentration initiale prise égale à 10^{-3} M. On remarque que le pH après extraction est plus petit, donc le milieu devient plus acide. Ceci prouve que le H^+ de l'acide carboxylique a bien relargué des protons et donc les a échangé avec le cation Th^{4+} . Du tableau 4 on remarque qu'à pH= 2.46 le rendement a très légèrement diminué, passant de 84,7 à 84,5%.

Du fait qu'on extrait le thorium même à pH=1.21, cela signifie que le thorium peut être extrait en milieu acide très fort. Des expériences en ce sens sont à mener pour se rapprocher des conditions industrielles.

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

pH initial	3,40	2,46	2,04	1,21
pH final	2,85	2,59	1,70	1,03
V _{Acide nitrique} (μl)	0	35	130	1705
R(%)	84,70	84,50	82,13	77,25
LnE	1.71	1.4	1.52	1.22

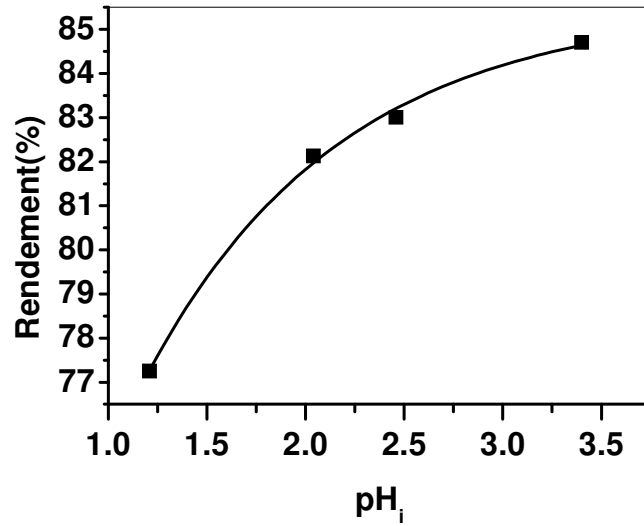


Figure 4. Variation du Rendement en fonction du pH_i

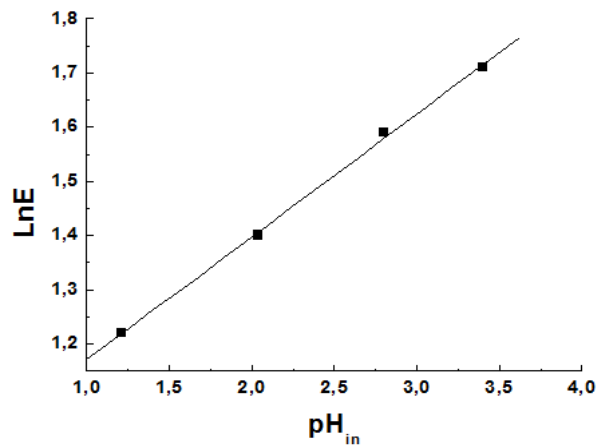


Figure 5. Variation de Ln E en fonction de pH_{in}

$$R=0.9993 \quad \text{LnE}=0,94434+2,2673\text{pH}_{in}$$

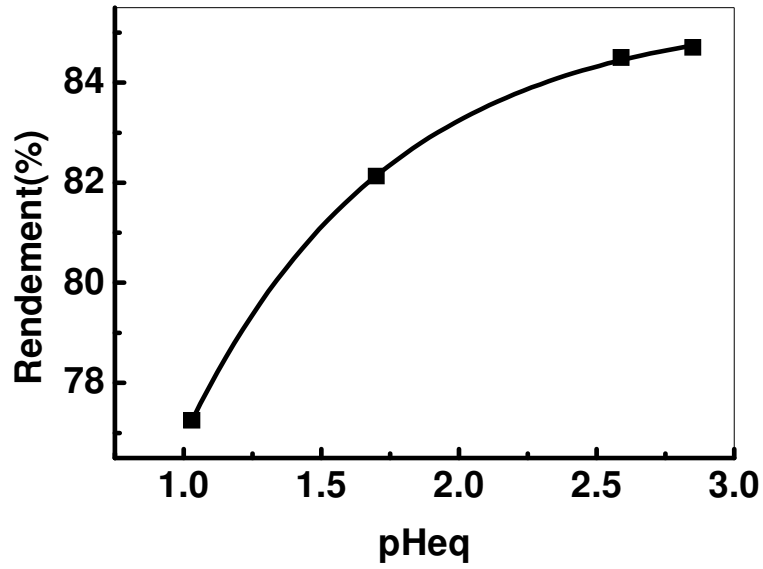


Figure 6. Variation du R fonction du pHeq

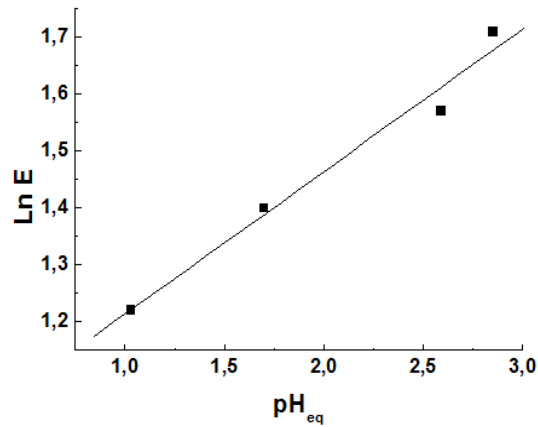


Figure 7. Variation de Ln E en fonction de pHeq

$$R=0,98895 \quad \text{Ln E}=0,96235+ 0,25099 \text{ pHeq}$$

Au vu de la pente qui est de 0.25 (1/4), un proton est échangé pour quatre cations de thorium.

V- Effet de Sel

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

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

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

avec:

μ : la force ionique de la phase aqueuse.

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

Z_i : sa charge.

Au vu des résultats obtenus lors de l'étude de l'effet de pH, on a remarqué une augmentation faible du rendement d'extraction. Pour cela on a gardé le pH à 3,40 (sans ajout de HNO_3) pour l'étude de l'effet de sel. On remarque du Tableau 5 que le rendement diminue par ajout de KNO_3 « 0.01g à 0.05g ». Les résultats obtenus sont décrits dans le tableau et la figure suivante :

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

Masse de KNO_3 (g)	0	0,01	0,05	0,1	0,5
R(%)	47.91	79,3	79,78	82,13	83,19
E	0.92	4,6	4,67	3,95	4,95
Ln E	-0.08	1,53	1,54	1,37	1,59

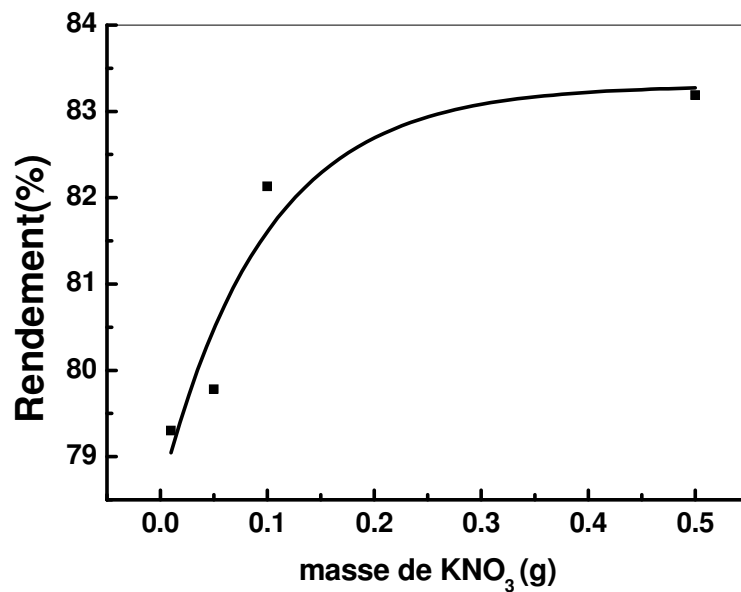


Figure 8. Variation du rendement d'extraction en fonction de la masse en nitrate de potassium

Par ajout de sel, le rendement passe de 47,91% à 83,19% par ajout de 0.5g de KNO₃. Cette forte augmentation du rendement est due à l'augmentation de la force ionique. K⁺ ne rentre pas en compétition avec le thorium au cours de l'extraction, mais rend le thorium plus accessible à l'interface des deux solvants immiscibles Chloroforme/eau.

VI-Effet de TBP sans AO

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

La concentration de Thorium (IV) est prise égale à 10⁻³M sans ajout d'acide nitrique. Pour le TBP les concentrations varient et sont prises égales de 5. 10⁻⁵ M à 10⁻³ M.

Les résultats sont donnés dans le tableau 6.

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

[TBP] (M)	5.10 ⁻⁵	10 ⁻⁴	5.10 ⁻⁴	10 ⁻³
Rendement (%)	82.28	82.33	82.51	83.47

Résultats et discussion

L'extraction du thorium par le TBP demeure à ce jour la technique industrielle la plus appropriée. En une étape le TBP à 1 mmole/l extrait à 83.5% le thorium à 1mmole/l.

VII-Extraction du Thorium (IV) par le mélange (TBP + AO)

La concentration en Acide oléique a été maintenue à 10^{-2} M sans ajout d'acide nitrique ni de KNO_3 .

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

[TBP] (M)	$5 \cdot 10^{-5}$	10^{-4}	$5 \cdot 10^{-4}$	10^{-3}
[AO] / [TBP]	200	100	20	10
$V_{\text{AO}} / V_{\text{TBP}}$	1	1	1	1
Rendement (%)	77.65	77.76	79.0	79.16

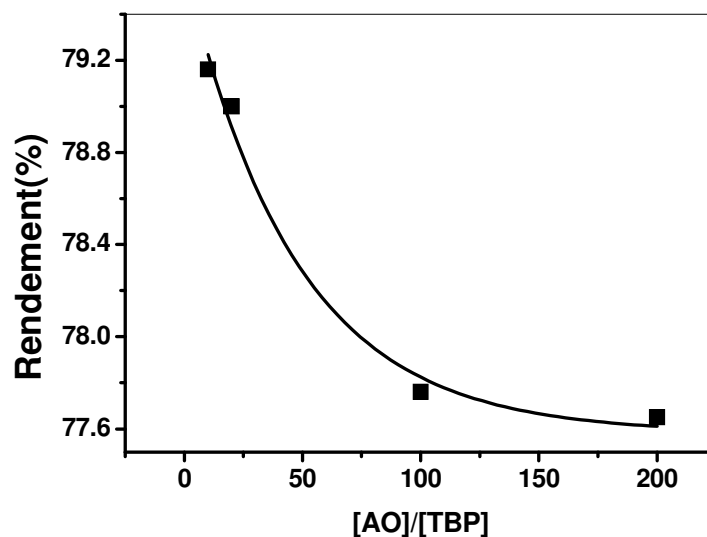


Figure 9. Effet de $[\text{AO}]/[\text{TBP}]$ sur le rendement d'extraction

Mélangé à l'acide oléique, le TBP améliore le rendement d'extraction, passant de 47.91% à 79.16%, mais ne produit pas un effet synergique.

VIII- Effet de la Température

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

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

Et

$$\Delta G = RT \ln K_c$$

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

Tableau 8. Variation du rendement en fonction de la température (AO)

Température (K)	298	313	323
1/T (K⁻¹)	0.0033	0.0032	0.0031
R(%)	77.39	77.43	78.73
Ln K_c	1.23	1.25	1.32

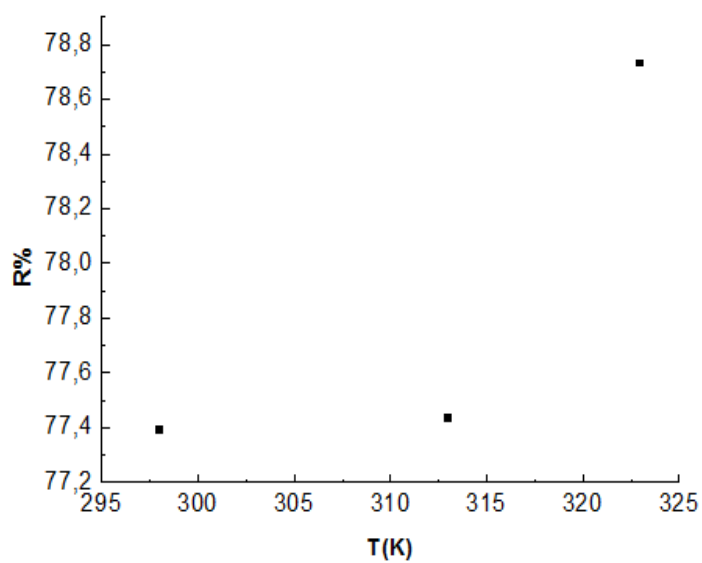


Figure 10. Variation du rendement d'extraction de Th par AO en fonction de la température

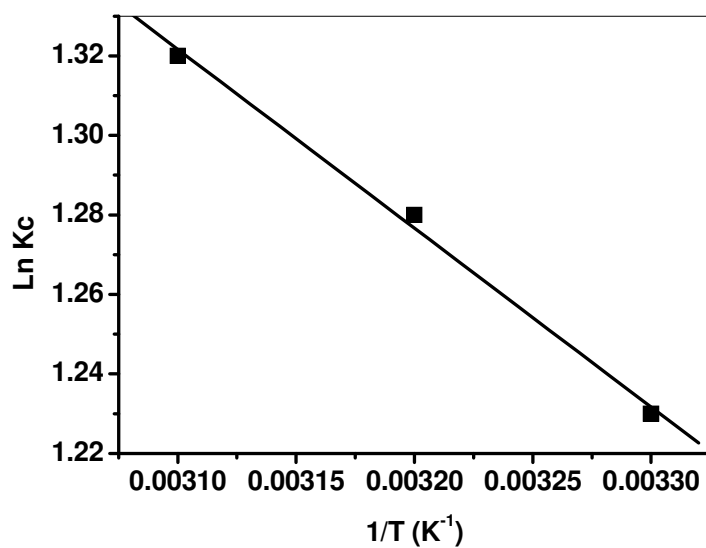


Figure 11. Variation de $\ln K_c$ en fonction de $1/T$ (AO)

L'équation est de la forme : $\ln K_c = 2.71667 - 450. 1/T$ avec $R = 0.99795$.

Résultats et discussion

Tableau 9. Variation du rendement en fonction de la température (TBP+AO).

Température (K)	298	313	323
1/T (K⁻¹)	0.0033	0.0032	0.0031
R(%)	77.49	79.11	79.5
Ln K_c	1.23	1.28	1.32

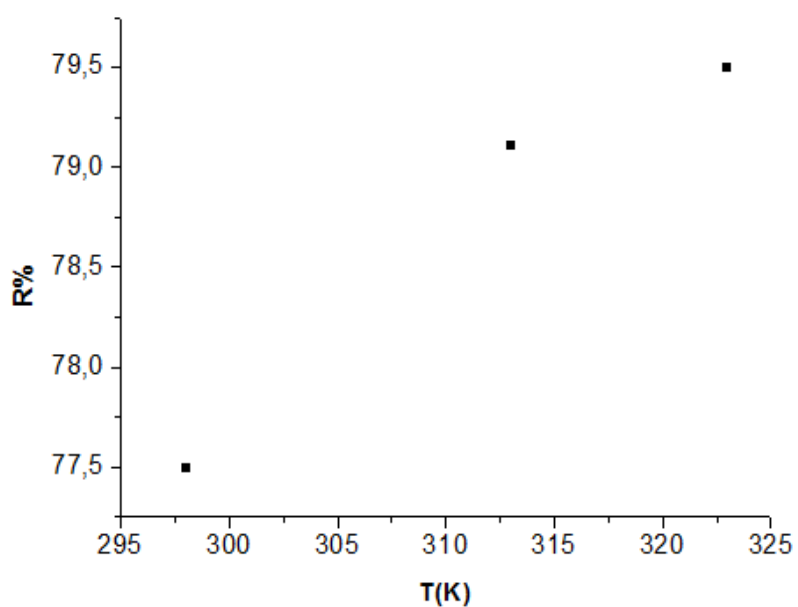


Figure 12. Variation du rendement d'extraction par le mélange AO+TBP en fonction de la température.

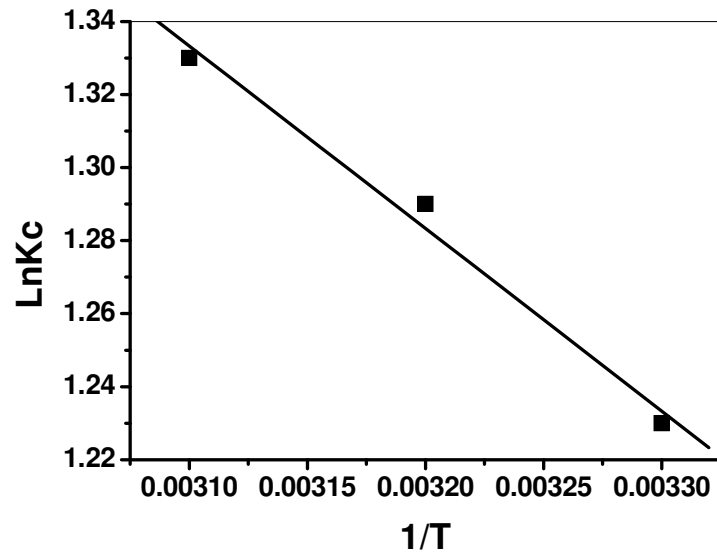


Figure 13. Variation de Ln Kc en fonction de 1/T (AO+TBP)

Avec $\text{LnKc} = 2.8933 - 500. 1/T$ $R = 0.9078$

Les valeurs numériques de ΔH et de ΔS sont calculées à partir de la pente et de la valeur à l'origine de la droite $\text{Ln Kc} = f(1/T)$. Les valeurs de l'énergie libre de Gibbs comme données dans le tableau 9 indique la nature spontanée de l'extraction du thorium (IV), cependant les valeurs négatives de ΔH reflètent la nature exothermique de l'extraction.

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

	T (K)	ΔH (J/mol)	ΔS (J/ K)	ΔG (J/mol)
TBP + AO	298,15	-4180	24.18	-11389.267
	313,15			-11751.967
	323,15			-11999,767
AO	298,15	-3762	22.71	-10532.98
	313,15			-10873.63
	323,15			-11100.73

Avec ou sans mélange, les réactions sont spontanées. Toutefois l'addition de TBP rend l'extraction légèrement plus exothermique. Les valeurs de ΔS positives mais toutefois faibles, montrent que malgré l'équilibre le système dans la phase organique continue à évoluer. La stabilité du système n'est pas statique mais elle est dynamique.

Conclusion

Conclusion générale

La mise en œuvre des techniques d'extraction liquide-liquide nécessite des connaissances en chimie analytique. Le choix du solvant par rapport à un soluté donné obéit à certains critères et nécessite une bonne connaissance de paramètres chimiques tels que: l'état physique du solvant. La non miscibilité à l'eau du solvant, la meilleure solubilité du soluté dans le solvant extractant.

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

En ce que concerne l'extraction liquide-liquide de Th(V), une étude systématique a été menée sur l'Acide Oléique « AO », le Tributylphosphate « TBP » ainsi que sur le mélange « AO+TBP ». L'étude cinétique nous a permis de déterminer le temps d'équilibre pour le AO qui est de 10minutes, avec un rapport V_{aq}/V_{org} pris égal à 1. Ce temps d'équilibre court permet de passer d'un procédé en batch à un procédé en continu, d'où des perspectives industrielles intéressantes.

La courbe d'étalonnage est une droite et donc obéit à la loi de Beer Lambert, déterminée à la longueur d'onde choisie correspond à la longueur d'onde maximale pour le **thorium** qui est de 660nm.

L'addition d'acide nitrique à la phase aqueuse ne favorise pas l'extraction de Th(IV) par rapport au milieu sans ajout d'acide. Toutefois, une augmentation de l'acidité du milieu aqueux continue toujours à extraire le thorium. Ceci est en accord avec la règle de Lechatelier sur le déplacement des équilibres.

La concentration optimale en acide oléique est de 3 mM. Au-delà de cette concentration, le rendement diminue. La règle de Lechatelier n'est vérifiée que pour des concentrations en extractant inférieures à 3 mM. Au-delà de 3 mM, il y a saturation à l'interface, et c'est la diffusion qui contrôle alors le processus.

L'ajout de sel favorise l'augmentation nette du rendement, qui est due à l'augmentation de la force ionique de la solution aqueuse. On peut conclure que le potassium ne rentre pas en compétition avec le thorium lors de l'extraction.

Conclusion générale

L'extraction du thorium par le TBP demeure à ce jour la technique industrielle la plus appropriée. En une étape le TBP à 1 mmole/l extrait à 83.5% le thorium à 1mmole/l.

Mélangé à l'acide oléique, le TBP améliore le rendement d'extraction, passant de 47.91% à 79.16%, mais ne produit pas un effet synergique.

Avec ou sans mélange, les réactions sont spontanées ($\Delta G < 0$). Toutefois l'addition de TBP rend l'extraction légèrement plus exothermique, ce qui explique qu'entre le TBP et l'AO il y a bien réaction dans la phase organique. Les valeurs de ΔS positives mais toutefois faibles, montrent que malgré l'équilibre atteint, le système dans la phase organique continue à évoluer. La stabilité du système n'est pas statique mais elle est dynamique.

Cet acide gras insaturé présente des perspectives fortes intéressantes pour l'extraction du thorium (IV) par rapport aux acides gras saturés.

Références bibliographiques



Références bibliographiques

- [1] Outili Nawel Doctorat En Sciences En Genie Des Procèdes (Etude Experimentale Et Modelisation D'une Colonne D'extraction A Garnissage) (2008)
- [2] Mamers Ehtash Purification Des Eaux Polluees Par Du Phenol Dans Un Pertracteur A Disques Tournants Soutenue Publiquement Le Lundi 11 Juillet 2011
- [3] G. Mahozier, M. Hamon, D. Ferrier Et P. Progwon, "Chimie Analytique Et Méthode De Séparation" 3ème Edition, Masson, 19, (1999).
- [4] F.Hahashi ; Extractive Métallurgy, 2, Gordon And Breach, New York, (1970).
- [5] A. Hamdi, Thèse de Magister "Milieu phosphorique et Extraction de l'Uranium", Université Houari boumèdiene, Alger, (1985).
- [6] Taube M., J. Inorg. Nucl. Chem. 12, 174, (1959).
- [7] J. Starryand E. Hlardky, Anal. Chem. Acta, 28, 227, (1963).
- [8] J. P. Simonin "Cinétique de passage de soluté à une interface liquide-liquide", « lettre des sciences chimique N°64 », (1998).
- [9] J. P. Simon, "Solvent. Extr. Ion Exch .", 13, 941, (1995).
- [10] G. M. Ritcey and A. W. Ashbook, "Solvent Extraction Principales and Applications to Process Metallurgy ,Part 1 ; (1984).
- [11] Claude Poitrenand 'Technique de l'ingenieur' Extraction liquide-liquide, P.1425 -1-1426-13 ,10. (1987).
- [12] G. M. Ritcey and A. W. Ashbook, 'Solvent Extraction- Principales Applications to Process Metallurgy', part I; 19-97, (1984).
- [13] Y. Marcus et A. S. Kertes, 'Ion Echange and Solvent Extraction of Metals Complexes ', Willey Inter Science, New York (1969).
- [14] M. Taube, Siekirs Kis, Nucléonica 6, 489, (1961).
- [15] CA. Blake, R. Beasj., C.F. Colman, PROC. Second. Inter. C onf. Peacefuluses, Atomic energy 28, 289-298 (1958).
- [16] P. Pascal, G. Dupont, F. Rjacque, E. Bognard, 'Technique de l'ingénieur', J 2550-2 (1965).
- [17] T. V. Healy, G. melin, Handboch, Band 21 TeilD2. Springer Verlag Berlin, P.360(1975).
- [18] Y. Hiromichi, T. Yoshihiro, W. Hiroko, Talanta, 41(4), 573-579 (1994).
- [19] D. Dyrssen, Acta chem. Scand. 11, 1771 (1957).
- [20] M. Attou, , Thèse de magister, CEN-Alger, (1986).
- [21] M. Bénédic, T. Pigford, H. Levi, Toxicol Lett 158, 176-185 (1981).
- [22] T. Ishihara et K. Owada, J. Nucl. Sci. Technol. 3(2), 67-71, (1966).
- [23] A. Azzouz, M. Attou, L. Seridi et A. Berrak, Ed. OPU, 1-7, Alger, Algérie, (1984).
- [24] W. Wallace, W. Schulz et J. D. Navratil, "Science and Technologie of TBP", Ed. CRC Press, Vol. (1), Bokaraton (Florida, USA), (1984).
- [25] M. Attou, These de Magister "Contribution à l'étude systématique de la synthèse, la dégradabilité et la caractérisation de TBP ", Alger, (1986).
- [26] J. Wiley ET Sons "Handbook of Solvents ", publications, New York, 631, (1983).
- [27] B. Pavlov, A. Terntiev, Chimie organique, ed.MIR. Moscou. 1975, 120-124.
- [28] C. Lorrain, Techniques de l'ingénieur J33-1983, 2755.
- [29] Hand Book of Solvent extraction.J.Wiley. New York.1983, 631.
- [30] H. E. Baumgarten, R. A. Setterquist, J. Am. Chem. Soc, 79, (1957).
- [31] C. E. Higgins, W. H. Baldwin, J. Org. Chem. 26, 846, (1961).
- [32] C. E. Higgins, W. H. Baldwin, J. Org. Chem. 30(9), 3230, (1965).
- [33] G. Berti, J. Am. Chem. Soc. 76, 1213, (1954).

Références bibliographiques

- [34] C. Bruneau, L. Vernique, A. C. Gerard, S. Noal, *Inis Atomindex*, 12(19), (1981).
- [35] A. Azzouz, M. Attou, L. Seidi, B. Berrak. *Le phosphate de Tri-butyle et la technologie nucléaire*. ed.OPU, Alger, 19-23 (1984).
- [36] C. Lorrain, *Extraction liquide-liquide, Technique de l'ingénieur J33*, 2755, (1983).
- [37] D. P. Evans, W. C. Davies, *J. Chem. Soc.* 1310, (1930).
- [38] L. F. Fiezer, M. Fiezer, "Advanced Organic Chemistry", Reinhold Publishing Corporation, Chapman and Hall Ltd. London, (1965).
- [39] J. A. Riddiek, W. B. Bunger, "Technique of chemistry-Organic solvents", Vol. II, Ed. Wiley Interscience (3^{ème} éd.), New York, (1970).
- [40] C. J. Hardy, al., *Trans. Faraday Soc*, 60, (1926).
- [41] U. S. Sant, H. D. Sanhar, *Anal. Chim. Acta.* 12, 6, (1955).
- [42] Y. I. Taradin, *Obraztsy Tovarnye Znaki, Anal. Chem.* 26, 97, (1979).
- [43] Circulaire DGS n° 94-443 du 30/09/94 relative aux risques liés à l'utilisation du thorium.
- [44] EM Crim, TD Bradeley, *Health Phys.* 1995, 68(5), 719-722
- [45] G Hee. Etude INRS, PER, n° C.4/1.005 du 1997.
- [46] DIRS - Travail et sécurité. 2000 Thorium : la CRAM Aquitaine.
- [47] JT Jankovic, WS Underwood, GM Googwin. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* 1999, 60(3), 384-389.
- [48] P Laroche, A Cazoulat. *Arch. Mal. Prof.* 1998.59, 7, 469-479
- [49] P Laroche, A Cazoulat. *Ann. Pharm. Fr*, 1998, 56(3): 123-133
- [50] B Leguen, P Bernard, P Laroche. EMC, *Toxicologie - Patho. Prof.* 10-016, 2000
- [51] F. Sendis, PhD thesis, U.F.R. scientifique d'Orsay, 2006. Paris.
- [52] D. Greneche, ICAPP, 2007. Nice, France.
- [53] CD Winberg, M Ranchod. *Hum. Pathol.* 1979 Jan, 10(1), 108-112.
- [54] R Srinivasan, *J. Toxicol. Clin.* 1997, 35(2), 199-202
- [55] U Martling, A Mattsson. *Radiat. Res* 1999, 151(3), 293-299
- [56] G Van Kaick, ML Bahner. *Radiolose* 1999, 39(8), 643-651
- [57] Talbi A, *Extraction liq-liq du Th(IV) par l'acide laurique, le TBP et leur mélange*. Thèse de Master (2012), Université Abou Bekr Belkaid Tlemcen.