

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



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

Laboratoire des Technologies de Séparation et de Purification
Option: Chimie des Sciences Séparatives & Environnement

Mémoire
PRESENTE POUR L'OBTENTION DU
DIPLOME DE MASTER

Par M^{elle} Nesrine BARKAT

THEME

Etude spectroscopique de complexes basés sur les effets des bandes caractéristiques de tributylphosphate, l'oxyde de trioctylphosphine et l'acide di-(2-ethylhexyl) phosphorique dans divers solvants organiques

Soutenu le 06 / 06 / 2016 devant le Jury composé de:

<i>Président</i>	<i>M^r BELKHOUCHE Nasr-Eddine</i>	<i>Professeur</i>	<i>Université de Tlemcen</i>
<i>Examineur</i>	<i>M^r ABDERRAHIM Omar</i>	<i>Professeur</i>	<i>Université de Tlemcen</i>
<i>Examineur</i>	<i>M^r KADOUS Abdel Hakim</i>	<i>Maitre de conférences(B)</i>	<i>C.U. Ain Temouchent</i>
<i>Rapporteur</i>	<i>M^r DIDI Mohammed Amine</i>	<i>Professeur</i>	<i>Université de Tlemcen</i>

Année Universitaire 2015-2016

DEDICACES

A mes chers grands parents

LEBKA Djelloul et BENDJEBAR Khadîdja qui ont toujours veillé sur moi,

A mes chers parents Ali et Zahra,

A mes tantes et mes oncles,

A ma famille,

A mes amies,

A tous ceux et toutes celles qui me sont chers (es).



REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire des Technologies de Séparation et de Purification «L.T.S.P» de l'Université ABOU BEKR-BELKAID Tlemcen. Il a été dirigé par Monsieur **Mohamed Amine DIDI**, Professeur à l'Université de Tlemcen auquel j'adresse ma profonde reconnaissance pour l'aide et le soutien qu'il m'a apporté en vue de concrétiser ce travail.

Je remercie aussi Monsieur BELKHOUCHE Nasr-Eddine, Professeur à l'Université ABOU BEKR BELKAID Tlemcen, pour avoir accepté de présider ce jury.

Je remercie Monsieur ABDERRAHIM Omar, Professeur à l'Université ABOU BEKR-BELKAID de Tlemcen, pour avoir accepté de juger ce mémoire.

Je remercie Monsieur KADOUS Abdel Hakim maître de conférences (B) au Centre Universitaire Ain Temouchent, pour avoir accepté de juger ce mémoire.

Que mes remerciements s'adressent aussi à ceux et celles qui ont m'aidé de près ou de loin à la concrétisation de ce travail.

SOMMAIRE

<i>Introduction générale</i>	1
------------------------------------	---

PARTIE I : Revue bibliographique

CHAPITRE I: APERÇU SUR LE PROCÉDE D'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE.

I.1. INTRODUCTION	2
I.2. DEFINITIONS	2
I.2.1. Procédé d'extraction	2
I.2.2. Déséxtraction	2
I.2.3. L'extractant	2
I.2.4. Solvant (diluant)	3
I.2.5. Raffinat	4
I.2.6. Extrait	4
I.3. PRINCIPE DE L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE	4
I.4. EVALUATION D'UNE EXTRACTION LIQUIDE –LIQUIDE	5
I.4.1. Coefficient de distribution	5
I.4.2. Rendement ou efficacité de l'extraction	6
I.4.3. Facteur de séparation	6
I.5. CLASSIFICATION ET MECANISME DES SYSTEMES D'EXTRACTION	7
I.5.1. Extraction par solvatation.....	7
I.5.2. Extraction par échange de cations.....	7
I.5.3. Extraction par échange d'anions.....	7
I.5.4. Extraction par chélation	8

CHAPITRE II : LES EXTRACTANTS ORGANOPHOSPHORES

II.1. Généralités	9
II.2. CLASSIFICATION ET NOMENCLATURE	10
II.3. APERÇU SUR LE TRIBUTYLPHOSPHATE (TBP)	11
II.3.1. Introduction	11
II.3.2. Propriétés physiques du TBP	12
II.3.3. Propriétés chimiques du TBP	12
II.3.4. Principaux métaux extraits par le TBP	13
II.3.5. Utilisation industrielle du TBP	13

II.4. APERÇU SURL'OXYDE DE TRI-N-OCTYLPHOSPHINE(TOPO)	14
II.4.1. Introduction.....	14
II.4.2. Propriétés physico-chimiques du TOPO	15
II.4.3. Application du TOPO	15
II.5. APERÇU SUR L'ACIDE DI-(2-ETHYLHEXYL) PHOSPHORIQUE (D2EHPA)16	
II.5.1.Généralité	16
II.5.2.Propriétés physico-chimiques	17
II.5.3.Comportement du D2EHPA dans les solvants	17

CHAPITRE III : LES METEAUX & L'ARSENZO III

III.1. GENERALITE	19
III.2. APERÇU SUR LE THORIUM	19
III.2.1. Origines.....	19
III.2.2. Caractéristiques	19
III.2.3.Utilisations industrielles et médicales	20
III.2.4. Mine de thorium	21
III.3. APERÇU SUR L'URANIUM	21
III.3.1. Introduction	21
III.3.2. Caractéristiques	21
III.3.3. Mine d'uranium	23
III.3.4. Autres propriétés.....	23
III.3.5. Impact environnemental d'une mine d'uranium.....	23
III.4. APERÇU SUR LE SAMARIUM.....	24
III.4.1. Généralité	24
III.4.2. Description	25
III.4.3. Impact sur la santé et l'environnement	26
III.5. ARSENZO III	26
III.5.1. Introduction	26
III.5.2. Propriétés de l'Arsenzo III	27
III.5.3.Réactions de l'Arsenzo III	27
III.5.4. Dosage des éléments des terres rares	28
<i>Références bibliographiques</i>	29

PARTIE II : ETUDE EXPERIMENTALE

1. INTRODUCTION	32
2. REACTIFS CHIMIQUES UTILISEES	32
3. APPAREILS ET VERRERIE UTILISEES	32
4. PREPARATION DES SOLUTIONS	33
4.1. Préparation d'une solution de Samarium à 10^{-3} mol.L ⁻¹	33
4.2. Préparation d'une solution d'Uranyle à 10^{-3} mol.L ⁻¹	33
4.3. Préparation d'une solution de Thorium 10^{-3} mol.L ⁻¹	33
4.4. Préparation des solutions de TBP dans différents solvants à 10^{-2} mol.L ⁻¹	33
4.5. Préparation des solutions de TOPO dans différents solvants à 10^{-4} mol.L ⁻¹	33
4.6. Préparation des solutions de D2EHPA dans différents solvants à 10^{-4} mol.L ⁻¹ ...	33
4.7. Préparation d'une solution d'arsénazo (III) à 10^{-3} mol.L ⁻¹	34
4.8. Préparation d'une solution de HCl 9N.....	34
5. PROCEDURE D'EXTRACTION.....	34
5.1. Extraction des métaux	34
5.2. Extraction de l'eau	35
6. METHODES D'ANALYSE	35
6.1. Dosage des métaux par Spectrophotométrie UV/Visible	35
6.2. Spectrophotométrie infra-rouge	36
7. L'EFFET DE RAPPORT DE VOLUME (METHODE DE Job)	36

PARTIE III : RESULTATS & DISCUSSION

1. INTRODUCTION	37
2. ANALYSE PAR UV-VISIBLE.....	37
2.1. Analyse par UV-visible de Samarium	37
2.2. Analyse par UV-visible de Thorium	37
2.3. Analyse par UV-visible d'Uranyle	37
3. CALCUL DE RENDEMENT	38
3.1 Extraction de Sm ³⁺ , Th ⁴⁺ et UO ₂ ²⁺ par TBP.....	38
3.2. Extraction de Sm ³⁺ , Th ⁴⁺ et UO ₂ ²⁺ par D2EHPA	39
3.3. Extraction de Sm ³⁺ , Th ⁴⁺ et UO ₂ ²⁺ par TOPO	40
3.4. Effet d'extractant sur la longueur d'onde λ (nm)	42

4. ANALYSE INFRAROUGE	43
4.1. Effet d'extractant sur le déplacement des liaisons caractéristiques	43
4.2. Effet de solvation sur la bande P=O	44
4.3. Effet de solvant sur le déplacement des liaisons caractéristiques	46
5. EXTRACTION DE L'EAU	52
5.1. Extraction d'eau par le TBP	52
5.2. Extraction d'eau par le TOPO	51
5.3. Extraction d'eau par le D2EHPA	52
6. ETUDE STÉCHIOMETRIQUE	53
6.1. Extraction de Samarium par les trois extractants	53
6.2. Effet de pH	57
6.3. Extraction d'Uranyle par les trois extractants	58
6.4. Effet de pH	61
6.5. Extraction de Thorium par les trois extractants	62
6.6. Effet de pH	65
<i>Références bibliographiques</i>	66
 <i>Conclusion générale</i>	67

Liste des figures, schéma et des tableaux

Liste des figures et schéma

Chapitre 1

Figure 1:	Présentation d'une extraction liquide-liquide.	5
Figure 2:	Principe de l'extraction liquide-liquide	5

Chapitre 2

Schéma1:	Composés organiques possédant des propriétés complexantes	9
Schéma2:	Structure du tributylphosphate TBP	11
Schéma3:	Structure du TOPO	14
Schéma4:	Structure du D2EHPA	17

Résultats et discussion

Figure 1:	Les liaisons caractéristiques des extractants pures utilisées	43
Figure 2:	\bar{v} en fonction des masses dans différents milieux dans l'extraction de Sm^{3+}	44
Figure 3:	\bar{v} en fonction des masses dans différents milieux dans l'extraction de Th^{4+}	44
Figure 4:	\bar{v} en fonction des masses dans différents milieux dans l'extraction d' UO_2^{2+}	45
Figure 5:	La prédominance des espèces de Samarium en fonction du pH	57
Figure 6:	La prédominance des espèces d' UO_2 en fonction de pH	61
Figure 7:	La prédominance des espèces de Thorium en fonction de pH	65
Schéma1:	Interactions « TBP – H_2O » en phase organique	51
Schéma2:	Interactions « TOPO- H_2O » en phase organique	52
Schéma3:	Interactions «D2EHPA - H_2O » en phase organique	52
Schéma4:	Structures de complexes formées	57
Schéma5:	Structures de complexes formées	61
Schéma6:	Structures de complexes formées	65

Liste des tableaux

Chapitre 2

Tableau1: Principales familles de composés organophosphorés	10
Tableau2: Nomenclature des composés organophosphorés trivalents les plus répandus	10
Tableau3: Propriétés physiques du TBP	12
Tableau4: Principaux métaux extraits par le TBP	13
Tableau5: Quelques propriétés physiques du TOPO	15
Tableau6: Densités et solubilités des solutions saturées de TOPO-cyclohexane à différentes températures	15
Tableau7: Quelques exemples d'extraction par le TOPO	16
Tableau8: Propriétés physiques du D2EHPA	17

Chapitre 3

Tableau9: Colorations de divers complexes formés avec Arsénazo III	28
--	----

Résultats et discussion

Tableau1: Rendement d'extraction en phase aqueuse de Sm^{3+} , Th^{4+} et UO_2^{2+} par le TBP présent dans différents solvants organiques.	38
Tableau2: Rendement d'extraction en phase aqueuse de Sm^{3+} , Th^{4+} et UO_2^{2+} par le D2EHPA présent dans différents solvants organiques.	39
Tableau3: Rendement d'extraction en phase aqueuse de Sm^{3+} , Th^{4+} et UO_2^{2+} par le TOPO présent dans différents solvants organiques	40
Tableau4: Propriétés physiques des diluants utilisés	41
Tableau5: Propriétés physiques des extractants utilisés	41
Tableau6: Variation de la longueur d'onde $\lambda(\text{nm})$	42

Abréviations

TBP : tributylphosphate

TOPO : oxyde de trioctylphosphine

D2EHPA : acide di-(2-ethylhexyl) phosphorique

E_x : extractant

Sm^{3+} : ion Samarium(III)

UO_2^{2+} : ion Uranyl(II)

Th^{4+} : ion Thorium(IV)

M : métal

Az : ARSENAZO III

V_{aq} : volume de la phase aqueuse (mL)

V_{org} : volume de la phase organique (mL)

m_i : masse initiale du métal M dans la phase aqueuse (g)

m_f : masse finale du métal M dans la phase aqueuse (g)

A : absorbance

$\bar{\nu}$: nombre d'ondes (cm^{-1})

λ : longueur d'onde (nm)

R : rendement(%)

Un procédé majeur de séparation est appelé extraction liquide-liquide ou extraction par solvant. Ce procédé a trouvé une grande évolution et une large application ces dernières années dans le domaine de l'hydrométallurgie et de l'environnement.

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.

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 solutés pour donner naissance à la phase extrait [1].

L'emploi des ligands phosphorylés tels que 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.

L'un des principaux objectifs de ce mémoire est d'étudier le déplacement des bandes caractéristiques, en particulier la bande P=O. Pour cela, nous nous sommes proposés de faire l'extraction de Samarium (III), Uranyne (II) et Thorium (IV) par le TBP, le TOPO et le D2EHPA dissouts dans divers solvants organiques: hexane, kérosène, chloroforme, dichlorométhane, cyclohexene et benzène.

Aussi, on se propose la détermination de la stœchiométrie des complexes formés en utilisant la méthode de Job.

Revue bibliographique

I.1. INTRODUCTION

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 aussi variés comme l'hydrométallurgie, la pharmacie ou le traitement des effluents industriels. 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.

Aujourd'hui fonctionnent plus de 200 complexes industriels hydro- métallurgiques assurant la séparation et la purification de très nombreux métaux.

Ce procédé est appliqué à la fabrication de l'acide phosphorique, du brome, de nitrate de potassium, des acides nitrofluorhydriques,...

Le procédé est économique, sa sensibilité à un grand nombre de facteurs n'en permet pas l'application sans une étude préalable d'optimisation.

I.2. DEFINITIONS

I.2.1. Procédé d'extraction

L'extraction liquide – liquide ou extraction par solvant est une technique de séparation qui permet de réaliser le transfert d'un ou plusieurs solutés initialement contenus dans une phase aqueuse liquide vers une phase organique non miscible. La phase organique est généralement constituée par un extractant dissout dans un solvant.

I.2.2. Dés-extraction

Opération consistant à faire ressortir le ou les solutés de l'extrait. Le plus souvent, il s'agit d'un transfert vers une 3^{ème} phase de même nature que la phase d'alimentation, sans pour autant lui être identique.

I.2.3. L'extractant

L'extractant est un composé possédant le pouvoir de former avec le soluté métallique de la phase aqueuse un composé organométallique soluble dans la phase organique [2]. Le choix de l'extractant pour un procédé d'extraction liquide - liquide constitue une étape déterminante 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 lesquelles on peut citer [3-4]:

- Avoir un fort coefficient de distribution vis-à-vis du soluté à extraire,
- Une faible solubilité ou pratiquement une insolubilité dans l'eau, ceci dans le but de minimiser la perte en extractants 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.

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 mPa.s; 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 puisqu'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 moins 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, seuls les extractants les moins volatils sont utilisés dans un appareillage ouvert.

I.2.4. Solvant (diluant)

C'est un composé organique capable de donner des combinaisons avec le soluté métallique transféré dans la phase organique.

Il présente des propriétés physico-chimiques lui permettant de former une phase organique continue, non miscible à la phase aqueuse.

Le diluant stabilise les propriétés physico-chimiques de la phase organique, diminue la viscosité de l'extractant, minimise et stabilise la formation d'émulsions [5-6]. Le diluant peut aussi changer la nature chimique de l'extractant. 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 halogénés (tétrachlorures du carbone, dichlorométhane, chlorobenzène...).

I.2.5. Raffinat

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

I.2.6. Extrait

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

I.3. PRINCIPE DE L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE

L'extraction liquide-liquide est réalisée par le contact intime du solvant organique avec la solution aqueuse dans des appareils destinés à mélanger les deux phases « ampoules, colonnes, mélangeurs ». La séparation des phases s'obtient par décantation gravimétrique ou par centrifugation.

Le passage du soluté dans le solvant organique aboutit théoriquement à un équilibre dans la composition des phases. L'obtention de cet équilibre est liée à la vitesse de diffusion du soluté d'une phase à l'autre. Les vitesses d'extraction sont d'autant plus grandes que les différences de concentrations en soluté des deux phases en contact sont grandes, et que la surface d'échange entre les deux phases est grande. L'agitation du milieu a pour effet d'augmenter la surface de contact entre les phases et de favoriser la diffusion du soluté au sein de chaque phase.

Les modalités de mise en œuvre de l'extraction liquide-liquide sont choisies en fonction de nombreux paramètres: température, concentration, pH, oxydoréduction, divers solvants; ce qui explique le grand nombre d'applications de ce procédé [7].

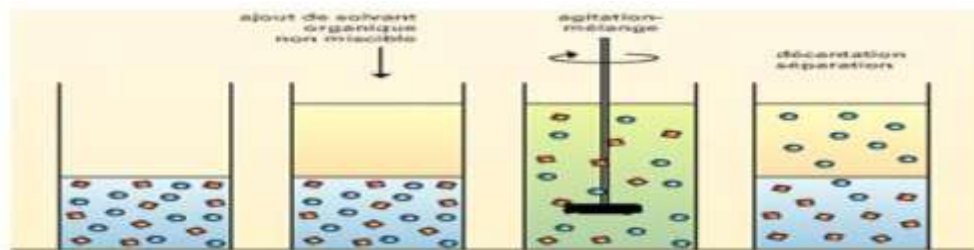


Figure 1 : Présentation d'une extraction liquide-liquide.

Pour effectuer cette extraction essentiellement, deux étapes sont impliquées:

1 -Une mise en contact intime des deux phases liquides durant un temps suffisant à l'obtention de l'équilibre ou d'un état proche de l'équilibre et pendant lequel le ou les solutés sont transférés de la phase aqueuse (Solution d'alimentation) au solvant organique.

2-Une séparation ultérieure des deux liquides (extrait et raffinat) sous l'effet de la gravité naturelle à laquelle peut s'ajouter dans certains cas la mise en œuvre d'autres forces : force centrifuge, champ électrique, etc...

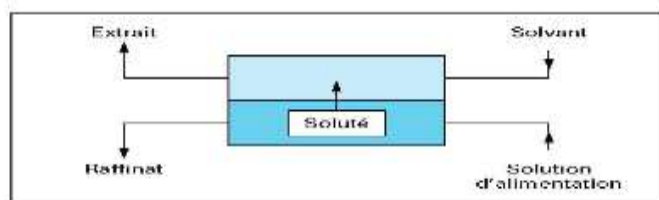


Figure 2 : Schéma de principe de l'extraction liquide-liquide

L'ensemble de ces opérations consiste en un étage d'extraction. Généralement, les opérations précédentes sont complétées par une troisième opération (réextraction ou dés extraction) qui consiste à effectuer une régénération du solvant et de l'extractant afin de les recycler.

I.4. EVALUATION D'UNE EXTRACTION LIQUIDE – LIQUIDE

I.4.1. Coefficient de distribution

Le coefficient de distribution (D) se définit comme un paramètre expérimental. Il exprime le rapport des teneurs (massiques ou molaires) d'un soluté entre les deux phases lorsque l'équilibre est réalisé ; à une température donnée [8].

Il est donné par la relation:

$$D = \frac{C_{M(\text{org})}}{C_{M(\text{aq})}} = \frac{(m_i - m_f) * V_{\text{aq}}}{m_f * V_{\text{org}}} \quad (1)$$

Où C_M : la concentration du métal M,

m_i et m_f : les masses initiale et finale du métal M dans la phase aqueuse,

V_{aq} et V_{org} : les volumes de la phase aqueuse et organique respectivement

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,....

I.4.2. Rendement ou efficacité d'extraction

L'extraction liquide-liquide d'une espèce peut être exprimée par son efficacité ou le taux de cette espèce extraite en phase organique et s'exprime en pourcentage (%).

Le rendement d'une extraction (R%) est la fraction de la quantité totale d'un élément, initialement dans un volume de solution aqueuse, qui est passée dans un volume de solution organique.

$$R = \frac{100 C_{M(\text{org})} V_{M(\text{org})}}{C_{M(\text{org})} V_{M(\text{org})} + 100 C_{M(\text{aq})} V_{M(\text{aq})}} \quad (2)$$

$$\text{Ou } R = \frac{100 D}{D + \frac{V_{(\text{aq})}}{V_{(\text{org})}}} \quad (3)$$

La relation entre D et R est la suivante:

$$D = \frac{R * V_{\text{aq}}}{(100 - R) * V_{\text{org}}} \quad (4)$$

I.4.3. Facteur de séparation

Le facteur de séparation (α_{MN}) de deux éléments (M et N) est défini par le rapport des coefficients de distribution établis dans les mêmes conditions: $\alpha_{MN} = D_M / D_N$ (5)

I.5. CLASSIFICATION DES SYSTEMES D'EXTRACTION

I.5.1. Extraction par solvation

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

L'extractant agit par le biais de son pouvoir donneur, c'est une base de Lewis hydrophobe donnant lieu à des interactions de type accepteur-donneur avec les espèces métalliques neutres de la phase aqueuse. L'espèce extraite se trouve solvatée sous forme moléculaire électriquement neutre. Les composés solvatants les plus utilisés sont les éthers, les cétones, les alcools et les composés phosphorylés. Le mécanisme d'extraction s'écrit de la façon suivante: $M^{m+} + m X^- + e E_x \rightleftharpoons E_{xe} M X_m$ (1)

Où E_x : le composé organique extractant.

M^{m+} : l'ion métallique à extraire.

X^- : l'anion qui lui est associé.

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

I.5.2. Extraction par échange de cations

Certains acides organiques forment avec les cations métalliques des sels organosolubles. Ce sont essentiellement des acides possédant une acidité suffisante comme les acides carboxyliques, sulfoniques et phosphoriques. L'extraction se produit par simple réaction de l'acide organique avec les cations métalliques de la phase aqueuse, en échangeant ces derniers avec les propres protons de l'acide.

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

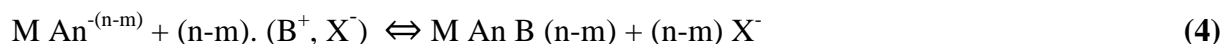


I.5.3. Extraction par échange d'anions

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



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



Les principaux extractants qui relèvent de ce mécanisme sont les cations ammonium et arsénium. Les plus utilisés restent les sels d'ammonium quaternaires et les amines tertiaires à longues chaînes carbonées [9].

I.5.4. Extraction par chélation

Dans ce cas, la molécule d'extractant fonctionne comme échangeur de cations et comme solvant. Il s'agit d'un composé comportant un groupement fonctionnel acide d'une part et un atome donneur de doublets électroniques d'autre part. L'hydrogène acide est échangé avec le cation métallique ce qui neutralise ses charges; le groupement donneur solvate le cation et sature ses sites de coordination. En général, si on est en présence d'un extractant acide ou chélate, on a le même équilibre :



II.1. GENERALITE

Les composés organophosphorés s'avèrent très précieux pour la synthèse organique. Outre l'oléfination de Wittig, réaction la plus connue, ils offrent aux chimistes synthétistes de nombreux outils permettant la réalisation de couplages, de transformation de fonctions, de cyclisation ; étapes primordiales pour l'élaboration des molécules cibles. Actuellement ils sont utilisés dans de nombreux domaines comme: huiles additives, insecticides [10], agents plastifiants, agents de flottation, additifs dans les carburants, stabilisateurs, antioxydants, agents ignifuges, surfactants [11], antiviraux [12], agents complexant ou extractant [13, 14], etc.....

Dans ce dernier domaine, les fonctions qui possèdent de bonnes propriétés complexantes sont présentées dans la figure suivante:

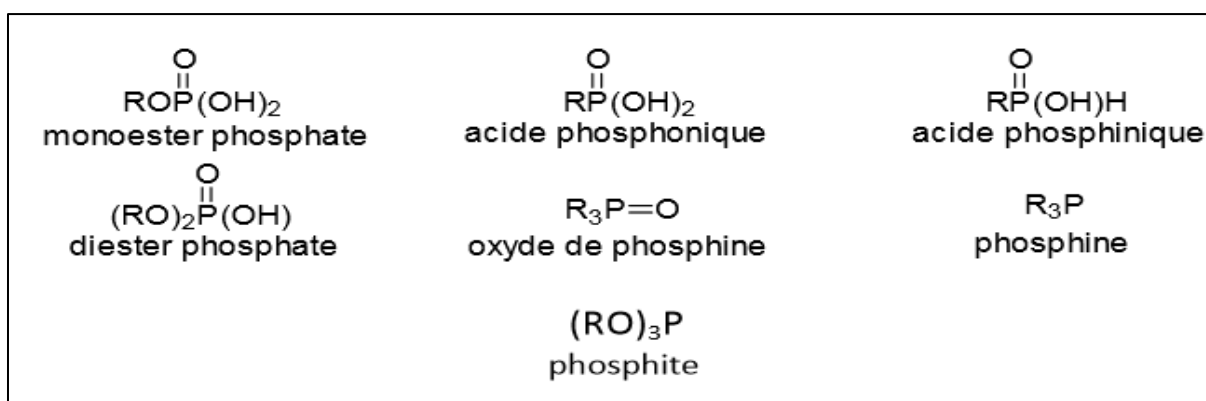


Schéma 1 : Composés organiques possédant des propriétés complexantes

Parmi ces dérivés, les trois premières fonctions sont hydrophiles. Celles-ci entraînent une solubilité importante en phase aqueuse, tandis que les fonctions phosphines, oxyde de phosphine, phosphites et ester phosphoriques sont nettement moins hydrophiles.

Dans le but d'élaborer des molécules complexantes, il est important en plus des fonctions phosphorées d'introduire dans le ligand des hétéroatomes qui interviennent également au niveau de la complexation (N, O, S) [13].

II.2. CLASSIFICATION ET NOMENCLATURE

L'American Chemical Society et la Royal Chemical Society de Londres ont publié un système de nomenclature largement adopté où ils considèrent les composés organophosphorés comme des dérivés des hydrures, des oxyacides et des oxydes du phosphore.

Les composés servant à cette nomenclature sont les acides correspondants (Tableau 1). Tandis que les composés, ayant des liaisons carbone-phosphore, sont considérés comme des produits de substitution résultants du remplacement de l'atome d'hydrogène d'une liaison H-P par un groupement alkyle ou aryle (Tableau 2).

Tableau 1 : Principales familles de composés organophosphorés

Nomenclature	Acides correspondants
Phosphine	H_3P
Oxyde de phosphine	H_3PO
phosphorane	H_3P
Acide phosphoreux	$P(OH)_3$
Acide phosphineux	$PH_2(OH)$
Acide phosphonique	$H(OH)_2PO$
Acide phosphinique	$H_2(OH)PO$
Acide phosphorique	$(OH)_3PO$
Pyrophosphate	$(H_2PO)_2(O)$

Tableau 2 : Nomenclature des composés organophosphorés trivalents les plus répandus

Composé	Formule générale	Exemple
Phosphines	PR_3	Tributylphosphine
Phosphites	$P(RO)_3$	Triéthylphosphite
Phosphonites	$PR(OR)_2$	Ethyl-diméthyl-phosphite

Les progrès énormes réalisés dans la synthèse de composés organophosphorés sont dus à l'importance de leurs applications à l'échelle industrielle, notamment dans les procédés d'extraction liquide-liquide.

Ces extractants sont caractérisés par leur centre actif, lequel est formé d'un atome de phosphore lié par une double liaison à un atome d'oxygène auquel est incorporée une partie organique ramifiée par des groupements alkyles ou aryles [15].

II.3. APERÇU SUR LE TRIBUTYLPHOSPHATE (TBP)

II.3.1. Introduction

De nombreux composés organophosphorés sont caractérisés par le pouvoir de complexation de divers métaux et d'autres substances chimiques, cela permet de les séparer et de les purifier par extraction liquide-liquide. A titre d'exemple, les alkylphosphates comme le tributylphosphate (TBP), l'oxyde de trioctylphosphine (TOPO), les acides di(2-ethylhexyl)phosphorique (D2EHPA), l'acide di-p-octylphenylphosphorique (DOPPA), l'acide mono-2-ethylhexylphosphorique (M2EHPA)[16].

Ces alkylphosphates représentent une catégorie spéciale de substances organophosphorées, utilisées dans divers domaines de l'industrie chimique, comme plastifiant, agent de contrôle d'allumage de l'essence, additif pour lubrifiants...etc.

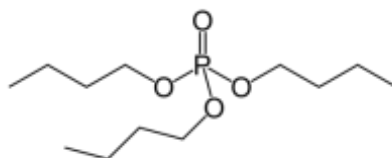


Schéma 2 : Structure du tributylphosphate TBP

Le tri-n-butylphosphate est un agent extractant très utilisé dans les procédés de séparation et de purification de l'uranium, du plutonium, d'autres actinides et des lanthanides. Il occupe une place privilégiée parmi d'autres agents extractants grâce à ses propriétés physiques, sa stabilité chimique et son excellent pouvoir d'extraction.

Ce solvant a en effet deux avantages sur les solvants classiques : il est beaucoup moins toxique pour l'environnement et du fait de sa supercriticalité, il peut pénétrer plus en profondeur dans des matrices solides, des cendres ou de terre [18].

Le pouvoir d'extraction du TBP pour les actinides a été déjà découvert depuis 1944 aux États-Unis par les chercheurs du projet Wartime Manhattan. Durant les années 50, plusieurs procédés utilisant le TBP comme agent extractant ont vu le jour dans plusieurs pays industrialisés, notamment les USA, le Royaume Uni et la France [16].

Le caractère hydrophile du TBP (dû à la liaison polaire P=O), son insolubilité en phase aqueuse et ses propriétés tensioactives font de l'interface aqueux-organique un site privilégié pour la réaction de complexation entre le soluté aqueux de l'extractant organique, ainsi il peut

former des liaisons de coordination entre l'oxygène de P=O et les cations métalliques à extraire [18].



II.3.2. Propriétés physiques du TBP :

Le TBP est un liquide incolore, d'aspect huileux, non volatil et inflammable à la température ambiante. C'est une substance toxique; un volume de 5 ppm est déjà suffisant pour entraîner des irritations des yeux [17-19]. D'autres propriétés physiques du TBP sont présentées dans le Tableau 3 :

Tableau 3 : Propriétés physiques du TBP

Propriétés	Valeurs
Masse moléculaire (g/mole)	266,32
Température d'ébullition (C)	284
Température de fusion (C)	< -80
Densité	0,9727
Indice de réfraction de la raie D du Na à 25°C	1,4225
Tension de surface (mN/m) à 20°C	27,55
Constante diélectrique à 25°C	8,05-8,13
Point d'éclair (°F)	295
Viscosité (C poise)	3,32
Moment dipolaire (debyes)	3,1

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

II.3.3. Propriétés chimiques du TBP

Le TBP est un composé qui se dégrade par chauffage et sous l'action de certaines substances comme les acides et le POCl₃. 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 [16].

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.

II.3.4. Principaux métaux extraits par le TBP [17]

Tableau 4 : Principaux métaux extraits par le TBP

Eléments	Conditions expérimentales
U	Extractant : TBP, diluant : kérosène. /Température : 10-60°C
Pu	Extractant : TBP à 40% (V/V) /Diluant : n-dodécane
Pa	Extractant : TBP 5-30% (V/V) /Diluant : kérosène
Np	Extractant : TBP /Phase aqueuse : acide nitrique
Th	Extractant : TBP, diluant : kérosène/Température : 10-60°C
Terres rares	Extractant : TBP /Phase aqueuses : HNO ₃ , Ca ²⁺ , PO ₄ ⁻³
Zr	Extractant : TBP-résine /Phase aqueuse : acide nitrique
Ce	Extractant : TBP/ phase aqueuse : HNO ₃ / Température : 25°C
Mo	Extractant : TBP-TOA/ Phase aqueuse : acide sulfurique
Cd	Extractant : TBP/ phase aqueuse : HCl/ Température : 10-50°C

II.3.5. Utilisation industrielle du TBP

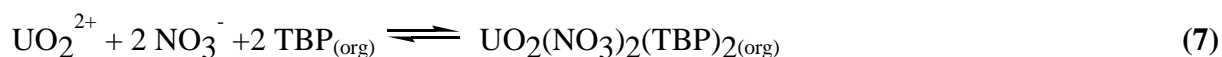
Le TBP est utilisé en tant qu'un composant de fluide hydraulique d'avion et comme dissolvant pour l'extraction et la purification des métaux de terres rares de leurs minerais.

Le TBP trouve son utilisation comme dissolvant dans les encres, les résines synthétiques, les gommes et les adhésifs [19].

Il trouve l'utilisation en tant qu'agent anti-mousse dans la plupart des solutions détersives, et dans diverses émulsions, peintures et adhésifs.

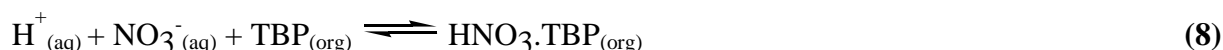
Dans les lubrifiants à base d'huile, l'addition de TBP augmente la force de film d'huile, il est employé également dans les liquides de mercerisage, où il améliore leurs propriétés de mouillage.

Le TBP est employé dans certains produits de consommation tels que les herbicides et les peintures amincies par l'eau. Comme l'application principale de TBP consiste dans l'extraction d'éléments en solution aqueuse, il a été jugé nécessaire d'énoncer, ne serait-ce que sommairement le principe général de la combinaison du TBP avec ces éléments. L'extraction du nitrate d'uranyle en est l'exemple significatif. Son mécanisme peut se résumer à la réaction suivante [18] :



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

Dans le cas des systèmes d'acétate, phosphate et sulfate d'uranyles, l'ion uranyle se combinerait avec l'anion de la phase aqueuse, puisque le taux de distribution est juste constant dans les zones où les concentrations en acide sont faibles. Le principe d'extraction de l'acide nitrique par exemple est établi comme étant:



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

II.4. APERÇU SUR L'OXYDE DE TRI-N-OCTYLPHOSPHINE (TOPO)

II.4.1. Introduction

L'oxyde de tri-n-octylphosphine (TOPO) se présente sous forme de cristaux blancs. C'est un produit très soluble dans plusieurs solvants organiques (cyclohexane, alcool, toluène, benzène et autres) du fait que ses substituants alkyls sont longs, mais par contre très peu soluble dans l'eau [20] de structure chimique donnée par schéma 3.

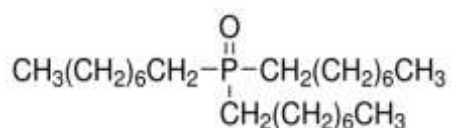


Schéma 3: Structure du TOPO

II.4.2. Propriétés physico-chimiques du TOPO

Le tableau 5 illustre quelques propriétés physiques du TOPO. Le tableau 6 donne, quant à lui, une idée sur les domaines de solubilité du TOPO dans le cyclohexane. De très légères élévations de la température augmentent visiblement sa solubilité dans le cyclohexane [20].

Tableau 5 : Quelques propriétés physiques du TOPO

Formule chimique	$(n\text{ C}_8\text{H}_{17})_3\text{P}=\text{O}$
Masse moléculaire	386,65g
Température d'ébullition	180 – 205°C à P = 1 atm
Solubilité dans le cyclohexane	35,6 g / 100 ml à 25°C

Tableau 6: Densités et solubilités des solutions saturées de TOPO-cyclohexane à différentes températures

Températures (°C)	Masse volumique (g/ml)	Solubilité du TOPO (g/L) / (mol/L)	
6,5	0,771	81,42	0,210
11,0	0,791	164,90	0,425
25,0	0,806	356,1	0,922
35,0	0,798	360,8	0,933

Le TOPO est une substance stable qui ne subit aucune dégradation dans les milieux habituels d'extraction. Aucune décomposition chimique du TOPO n'est observée à température ambiante et cela même pour des temps de contact assez prolongés et son recyclage est rarement requis. Les stabilités chimiques et thermiques intrinsèques du TOPO sont directement liées à la structure même de la molécule.

II.4.3. Application du TOPO

L'extraction des métaux est le domaine privilégié d'application du TOPO. Le tableau 7 en illustre quelques exemples de métaux extraits.

Tableau 7 : Quelques exemples d'extraction par le TOPO

Eléments extraits	Conditions	Solvants	Observations
Actinides	0,1 - 0,5M HNO ₃ ,	Benzène ou Cyclohexane	extraction de : Am, Bk, Cf et Cm
Terres rares	pH > 3, β-dicétone	Benzène ou Cyclohexane	extrait sous forme de: Métal:(β-dicétone):(TOPO)
Ra(II)		Hexane ou Cyclohexane	Complexes : Ra: TOPO
Cr, Fe, U, Mo, Bi, Zr, Th, Nb, Ta et Ti	milieux HCl, HNO ₃ ou H ₂ SO ₄	Cyclohexane, CCl ₄ ou Nitrobenzène	

Dans l'extraction et la purification des sels d'uranium, le TOPO est souvent employé comme agent additif à effet de synergie pour améliorer le pouvoir extractant de l'acide di(2-éthylhexyl)phosphorique. Parmi les agents extractants solvatants, le TOPO, par la multitude de ses utilisations, occupe une place importante. Autre que le domaine d'extraction liquide – liquide, le TOPO est également utilisé dans la chromatographie liquide, comme phase mobile, pour l'analyse des composés aromatiques, aliphatiques et acides carboxyliques. L'extraction par solvant, qui est le principal domaine d'utilisation du TOPO, est basée sur la distribution d'un soluté entre deux phases liquides non miscibles ; l'une est en général une solution aqueuse de soluté à extraire, l'autre une solution organique du TOPO [20].

II.5. APERÇU SUR L'ACIDE DI-(2-ETHYLHEXYL) PHOSPHORIQUE (D2EHPA)

II.5.1. Généralité

Le D2EHPA est un agent extractant organophosphoré acide très disponible et polyvalent. Il est utilisé et commercialisé pour la récupération et la séparation de plusieurs métaux tels l'uranium et les terres rares ainsi que beaucoup d'autres métaux et substances chimiques [7].

Son utilisation, comme agent extractant, présente plusieurs avantages à cause de sa stabilité chimique, sa faible solubilité dans la phase aqueuse, sa grande disponibilité et sa grande souplesse dans l'extraction de divers métaux.

Dans les opérations d'extraction par solvant, le D2EHPA est généralement mélangé avec d'autres substances qui jouent le rôle à la fois de diluants, ou d'agents synergiques. Comme diluants, on peut citer: les hydrocarbures (toluène, benzène, n-heptane, cyclohexane),

les hydrocarbures substitués (dichlorométhane, chloroforme, tétrachlorure de carbone), les alcools (1-octanol, cyclohexanol) et les cétones (méthylisobutylcétone, diéthylcétone).

II.5.2. Propriétés physico-chimiques

L'acide di (2-éthylhexyl) phosphorique est un liquide visqueux, transparent et incolore. Le tableau 8 résume quelques propriétés physiques de cet acide [21].

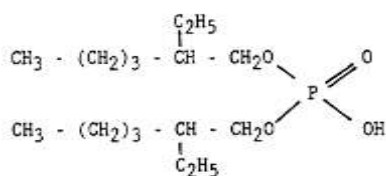
Le D2EHPA est connu comme produit dangereux car il provoque de graves brûlures de la peau et des muqueuses. C'est un agent très stable à des températures relativement basses ($\leq 60^\circ\text{C}$). Il peut être utilisé ainsi pendant plusieurs mois dans les opérations d'extraction par solvant sans risque de décomposition [7].

Tableau 8 : Propriétés physiques du D2EHPA

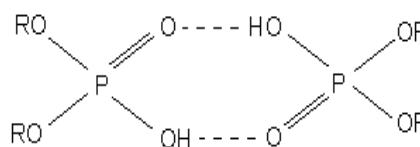
Caractéristiques	Unité	Valeurs
Masse molaire	(g/mole)	322,43
Masse volumique à 25°C	(g/mL)	0,976-0,977
Indice de réfraction à 25°C		1,4418
pKa (Ka : constante d'acidité)		1,72
Constante de dimérisation (K_d)		$5,01 \cdot 10^4$
Viscosité dynamique à 20°C	(poise)	0,56
Température d'ébullition à 1 atm	(°C)	155
Point flash (méthode à capsule ouverte)	(°C)	171
Solubilité du D2EHPA dans l'eau à 20°C	(% mas)	0,01
Solubilité de l'eau dans le D2EHPA à 20°C	(% mas)	2,4

II.5.3. Comportement du D2EHPA dans les solvants

Le D2EHPA est une substance très soluble dans les solvants organiques. Ses molécules se lient entre elles par des liaisons hydrogènes et forment des polymères dont le degré dépend de la polarité du liquide environnant. Dans les solvants non polaires, le D2EHPA est généralement présent sous forme d'un dimère selon la structure suivante :



Forme monomère



Forme dimère

Schéma 4 : Structure du D2EHPA

Dans les solvants polaires, tels les alcools ou les acides organiques, les interactions des molécules du solvant et celles du D2EHPA s'opposent à l'association des molécules de ce dernier, se trouvant alors sous forme de monomère.

Par ailleurs, le D2EHPA est insoluble dans les solutions aqueuses. Il se comporte comme un surfactant. Son groupement polaire (OH), très hydrophile baigne dans les milieux aqueux; quant à sa chaîne hydrocarbonée (hydrophobe), elle se maintient à l'extérieur de cette phase aqueuse [21].

Dans les solutions aqueuses alcalines, la solubilité du D2EHPA varie largement avec la concentration et la nature des sels ou des ions contenus dans ces solutions. En général, la solubilité du D2EHPA diminue avec l'augmentation importante de la concentration des sels et croît avec l'augmentation de la température.

Dans les solutions aqueuses acides, la solubilité du D2EHPA est inférieure à 30 ppm et varie peu avec le pH de celles-ci [7].

III.1. GENERALITE

Les terres rares sont un ensemble de 17 métaux [22] aux propriétés particulières et utilisées de plus en plus ces dernières années dans l'industrie de pointe. Des téléphones portables aux écrans tactiles, des disques durs aux GPS, ils sont présents dans la plupart des nouvelles technologies.

Puisque, comme d'habitude, les industries civile et militaire avancent main dans la main, ces matériaux sont présents en masse dans les armes et munitions perfectionnées (missiles de croisière, munitions guidées, blindages réactifs, lasers,...) [23] et l'on comprend mieux l'importance stratégique d'une telle ressource.

La demande en terres rares augmente de plus de 10% par an. Elle est passée, en une décennie, de 40 000 à 120 000 tonnes annuelles. Et la montée en puissance de l'industrie « verte » pourrait faire grimper la demande annuelle à 200 000 tonnes selon des estimations.

III.2. APERÇU SUR LE THORIUM

III.2.1. Origines

Le thorium est un métal gris découvert en 1828 par le chimiste suédois Berzelius. Pratiquement 100% du thorium naturel est constitué de l'isotope 232. Le thorium est trois à quatre fois plus abondant dans la couche terrestre que l'uranium. Sa teneur moyenne est de 9 à 12 grammes par tonne de sol, ce qui correspond à une radioactivité de quelques dizaines de becquerels par kilogramme. Il est extrait surtout de la monazite, minerai qui contient de 3% à 9% d'oxyde de thorium (thorine). Les principaux gisements de monazite sont en Inde et au Brésil. On en trouve également dans des pays comme l'Australie, l'Indonésie, la Malaisie ou Madagascar [24].

Mais le principal producteur mondial, depuis 1966, est l'Afrique du Sud.

Dans le milieu naturel, le ^{232}Th est toujours à l'équilibre avec ses descendants.

III.2.2. Caractéristiques

III.2.2.1. Chimique

Le thorium est un métal, dont certaines propriétés physiques et chimiques le rapproche 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 (Lung, 1997).

En solution, le thorium n'existe qu'au degré d'oxydation IV et présente une chimie qualitativement proche de celle des actinides tétravalents comme Pu⁴⁺.

Les espèces formées sont fonction du pH, de la nature des anions présents dans la solution et de la concentration. Par contre, le potentiel d'oxydoréduction n'a pas d'effet sur la spéciation du thorium en solution.

III.2.2.2. Nucléaire

Le thorium appartient à la série des actinides ; il est présent, en particulier, dans les chaînes de décroissance radioactive de l'uranium naturel. Il présente 13 radio-isotopes (de masses atomiques allant de 212 à 236) dont le principal est le ²³²Th, radioélément primordial, émetteur de rayonnements alpha. Il donne naissance à de nombreux produits de fission dont ²²⁸Ac, émetteur de rayonnements γ et β .

Le thorium n'existe que sous forme radioactive. Il apparaît dans la plupart des grandes familles de radionucléides naturels et dans celles des transuraniens.

III.2.3. Utilisations industrielles et médicales

Entre 1928 et 1955, le thorium a été utilisé dans le domaine **médical**. Son application la plus connue a été le Thorotrast (injection de dioxyde de thorium), produit de contraste utilisé en radiologie, principalement pour les artériographies. Entre 1944 et 1951, le thorium a aussi été employé pour le traitement de certaines maladies comme la tuberculose ou la spondylarthrite ankylosante.

Dans **l'industrie**, le thorium est utilisé depuis longtemps pour ses propriétés physicochimiques et pour ses propriétés nucléaires.

Actuellement, ses principales applications sont dans :

-l'industrie aéronautique : il sert à renforcer la résistance thermique et la tenue à l'oxydation de métaux

-l'électronique : associée à différents métaux, la thorie (oxyde de thorium) forme des alliages céramique/métal employés comme sources d'électrons. La thorie entre également dans la composition des filaments de tungstène des lampes à incandescence.

-la production de céramiques et de matériaux réfractaires : la thorie est notamment utilisée pour la fabrication de creusets servant à la coulée de métaux en fusion et comme composant de résistances pour fours à haute température.

-l'industrie chimique : la thorie sert de catalyseur dans des réactions d'hydrogénation et de déshydrogénation (craquage des pétroles).

-*l'industrie nucléaire* : le thorium 232, associé à l'uranium 233, est utilisé comme combustible dans certains réacteurs nucléaires expérimentaux au Canada et en Inde.

III.2.4. Mine de thorium

Le minerai de thorium est broyé aux abords de la mine par concassage puis concentré par diverses opérations chimiques:

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

III.3. APERÇU SUR L'URANIUM

III.3.1. Introduction

L'uranium a été mis en évidence en 1789 par le chimiste allemand Martin Heinrich Klaproth, en chauffant la pechblende (UO_2), un minerai d'uranium. Klaproth donna le nom d'« urane » ou « uranite » au composé qu'il venait d'identifier, en référence à la découverte de la planète Uranus faite par William Herschel huit ans plus tôt (1781).

Ce n'est que cinquante ans plus tard que le chimiste français Eugène Péligot établit que l'urane était composé de deux atomes d'oxygène et d'un métal, qu'il isola et nomma uranium.

III.3.2. Caractéristiques

De symbole U, l'uranium est le dernier élément naturel du tableau périodique de Mendeleïev. Chaque atome d'uranium possède 92 protons et entre 135 et 148 neutrons.

A l'état pur, l'uranium solide est un métal radioactif gris à blanc (voir argenté), qui rappelle la couleur du nickel. Il est dur et très dense. De plus, l'uranium est l'atome le plus lourd (qui contient le plus de nucléons) présent naturellement sur la Terre [20].

L'uranium a dix-sept isotopes, tous radioactifs, dont trois seulement sont présents à l'état naturel : ^{238}U , ^{235}U et ^{234}U . Ces trois isotopes forment ce que l'on appelle l'uranium naturel.

III.3.2.1. L'uranium naturel

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.

III.3.2.1.1. Abondance

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

$$99.28\% \text{ } ^{238}\text{U} \quad 0.71\% \text{ } ^{235}\text{U} \quad 0.0054\% \text{ } ^{234}\text{U}$$

On trouve donc dans une tonne d'uranium naturel pur 992,8 kg d'uranium 238, 7,1 kg d'uranium 235 et 0,054 kg d'uranium 234.

III.3.2.1.2. Les isotopes de l'uranium naturel

L'uranium naturel est composé de trois isotopes : l'uranium 235, l'uranium 238 et l'uranium 234.

L'uranium 235 est le seul nucléide naturel qui soit fissile, ou fissionnable : il est donc susceptible de subir la fission nucléaire.

Au contraire de l'uranium 235, l'uranium 238, lorsqu'il capture un neutron, ne fissionne pas (sauf neutrons rapides). Il devient de l'uranium 239 instable, qui par désintégration β^- , va se transformer en neptunium 239. Or ce dernier est lui aussi radioactif β^- , et va alors donner naissance à un nouveau noyau, le plutonium 239. Ce radio-isotope est fissile, comme l'uranium 235. L'uranium 238 est un isotope fertile, qui peut conduire à des produits fissiles.

L'uranium 234 n'est lui ni fissile, ni fertile, et provient de la décomposition radioactive de l'uranium 238 [20].

III.3.3. Mine d'uranium

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.

III.3.4. Autres propriétés

En raison de son affinité pour l'oxygène, l'uranium s'enflamme spontanément dans l'air à température élevée, voire à température ambiante lorsqu'il se trouve sous forme de microparticules.

De plus, l'élément uranium se retrouve toujours en combinaison avec d'autres éléments tels l'oxygène, l'azote, le soufre et le carbone. On le trouve par exemple en combinaison avec l'oxygène dans l'uraninite et la pechblende, deux des principaux minerais d'uranium, constitués d'oxyde uraneux (UO_2).

Enfin, UO_2 se dissout très bien dans la plupart des acides, comme dans l'acide nitrique ou fluorhydrique en donnant des sels d'uranyle tel que le nitrate d'uranyle. L'équation de dissolution de l'ion uranyle en sel uranyle dans l'acide nitrique est la suivante :



III.3.5. Impact environnemental d'une mine d'uranium

L'uranium est un élément faiblement radioactif, qui ne présente pas de danger pour l'environnement s'il reste dans son état naturel. Cependant, après le démantèlement d'une mine d'uranium, il reste plus de 80 % des radioisotopes dans les collines de déblais. Le vent diffuse des particules radioactives dans toutes les directions. L'eau ruisselante est contaminée et s'infiltre dans les nappes phréatiques ou les ruisseaux [20].

Une mine d'uranium en exploitation produit de nombreux déchets :

- **des rejets atmosphériques** : le radon et les poussières radioactives. L'un des rejets les plus dangereux d'une mine d'uranium est le radon, un gaz rare invisible et inodore, qui se propage depuis les installations de conditionnement et les collines de déblais ou les réservoirs de déchets liquides. Le radon entraîne un risque de cancer du poumon.
- **des rejets liquides** : l'eau d'exhaure créée par les forages et l'évacuation d'eaux de ruissèlement à l'intérieur de la mine peut être plus ou moins bien traitée avant rejet.
- **des déchets solides** : les boues et les précipités en provenance du traitement des effluents liquides.
- **des stériles** : les roches extraites qui ne contiennent que très peu d'uranium et qui, par conséquent ne sont pas traitées. La quantité des stériles de mines d'uranium atteint des centaines de millions de tonnes. Si les stériles ne sont pas bien couverts et situés, ils rejettent du radon et des poussières radioactives dans l'air et par infiltration d'eau de pluie des matières toxiques et radioactives passent dans les eaux souterraines et superficielles.
- **des minerais pauvres** : les minerais dont la teneur en uranium se situent entre 0,03 et 0,8 % environ. Ils ne sont pas toujours traités. Les stocks posent les mêmes problèmes que les stériles, aggravés par la teneur supérieure en uranium.

Ces déchets exposent l'environnement à la radioactivité des radioisotopes, qui peut entraîner une contamination radioactive des humains, de la faune et de la flore. De plus, certains déchets ont non seulement un danger lié à la radioactivité mais aussi un risque lié à la toxicité des produits chimiques conventionnels tels que l'acide sulfurique et les métaux lourds, résidus du traitement du minerai d'uranium [20].

III.4. APERÇU SUR LE SAMARIUM

III.4.1. Généralité

Le samarium a été découvert par spectroscopie en 1853 par le chimiste suisse Jean Charles Galissard de Marignac par ses lignes nettes d'absorption dans le didyme, et isolé à Paris en 1879 par le chimiste français Paul Émile Lecoq de Boisbaudran du samarskite minérale $(Y, Ce, U, Fe)_3(Nb, Ta, Ti)_5O_{16}$. Bien que le samarskite ait été découvert dans l'Oural, à la fin des années 1870, un nouveau minerai a été situé en Caroline du Nord.

Le minerai samarskite était nommé par Vasili Samarsky - Bykhovets, le chef d'État-major du corps des ingénieurs des mines de Russie en 1845-1861. Le nom de l'élément est dérivé du nom du minerai. En ce sens, le samarium a été le premier élément chimique à être nommé d'après une personne vivante. Avant l'avènement de la technique de séparation par échange d'ions dans les années 1950, le samarium n'avait pas d'utilisation commerciale à l'état pur. Cependant, un sous-produit de la purification par cristallisation fractionnée de néodyme est un mélange de samarium et de gadolinium qui a acquis le nom de " Lindsay Mix " auprès que l'entreprise qui l'a faite. Ce matériau est considéré comme ayant été utilisé pour des barres de commande nucléaires dans certains réacteurs nucléaires. Aujourd'hui, un produit de base similaire est sous le nom de concentré " samarium- europium - gadolinium " (ou SEG concentré). Il est préparé par extraction au solvant des lanthanides mélangés extraits de bastnaesite (ou monazite). Étant donné que les lanthanides lourds ont la plus grande affinité pour le solvant utilisé, ils sont facilement extraits de la masse en utilisant des proportions relativement faibles de solvant. Tous les producteurs de terres rares non bastnaesite qui transforment, le font sur une grande échelle suffisamment avant de poursuivre la séparation des composants du SEG, ce qui le rend à 1 ou 2% du minerai d'origine. Ces producteurs font donc du SEG un produit en vue de sa mise en marché pour fabriquer les processeurs spécialisés. De cette manière, la teneur en europium de valeur du minerai est recueillie pour une utilisation dans la fabrication de luminophore. La purification du samarium suit le retrait de l'euporium. À l'heure actuelle, étant en surplus, l'oxyde de samarium est moins coûteux à l'échelle commerciale à cause de la relative abondance du minerai [25].

III.4.2. Description

Le samarium est de symbole atomique : Sm, numéro atomique : 62, bloc f, Groupe IIIB, Période 6, élément de masse atomique 150,36. Le nombre d'électrons dans chacune des orbitales de samarium est de 2, 8, 18, 24, 8, 2 et sa configuration d'électrons [Xe] 4f⁶ 6s². L'atome de samarium présente un rayon atomique de 180 Å et un rayon atomique de Van der Waals de 229 Å.

Le samarium naturel est un mélange de plusieurs isotopes, dont trois sont instables ayant une longue demi-vie et 21 isotopes de samarium existent [25].

Dans sa forme élémentaire, le samarium a un aspect blanc argenté. On ne trouve pas le samarium comme élément libre dans la nature, mais se trouve dans les minerais de cerite, gadolinite, samarskite, monazite et bastnaésite. Bien que le samarium soit classé comme un élément de terres rares, il est l'élément le plus abondant dans la croûte terrestre. Il est parmi

les éléments de terres rares ou lanthanides qui sont fréquents mais difficiles et coûteux à extraire de la terre [26 ,27].

III.4.3. Impact sur la santé et l'environnement

Le samarium appartient à la famille des terres rares. Les terres rares ont tous des propriétés comparables. Les terres rares sont essentiellement présentes dans deux types de minerais: la monazite et la bastnaésite. Elles sont utilisées en catalyse, métallurgie, dans les verres et les céramiques et aussi dans certaines lampes (fluorescentes,...). On trouve peu de samarium dans la nature, car il est présent en petites quantités. Le samarium est principalement dangereux sur le lieu de travail, car on peut alors en respirer les vapeurs et les gaz avec l'air. Ceci peut provoquer des embolies pulmonaires, surtout lors de longues expositions. En général, le samarium et les terres rares ont tendance à s'accumuler dans le foie lorsqu'ils sont absorbés.

En général, le samarium et les terres rares sont rejetés dans l'environnement notamment par les industries productrices d'essence (catalyseur pour craquage, additifs). On rejette aussi des terres rares dans l'environnement lorsqu'on jette certains équipements ménagers (télévision par exemple). Le samarium s'accumule graduellement dans le sol et dans ses eaux et finalement, on va augmenter les concentrations en samarium et en terre rare en général chez l'homme, les animaux et dans le sol. Chez les animaux aquatiques, le samarium provoque des dommages au niveau des membranes cellulaires, ce qui a des influences négatives sur la reproduction et sur le fonctionnement du système nerveux.

III.5. ARSENAZO III

III.5.1. Introduction

Les complexes azotés basés sur l'acide chromotrope sont largement répandus comme réactifs pour la détermination photométrique de divers éléments. Particulièrement utiles et universellement applicables sont les réactifs contenant le groupe arséneux- AsO_3H_2 . Parmi ces réactifs, en 1941, pour la première fois [28], a été synthétisé l'Arsénazo. Plusieurs analogues de l'Arsénazo ont été synthétisés; tels l'Arsénazo II qui est une double molécule d'Arsénazo et l'Arsénazo III qui est un complexe bis-diazo basé sur l'acide chromotrope et l'acide 3-o-aminophenylarsonique et de formule chimique : 1,8-dihydroxynaphthalene-3,6-disulphonic acid-2,7-bis[(azo-2)-phenylarsonic [28]. Ce dernier est particulièrement approprié

à détermination de l'uranium, thorium, zirconium, et de quelques autres éléments par UV-Visible.

L'avantage à utiliser l'Arsénazo III réside dans la grande stabilité de ses complexes [29] et sa possibilité de détecter plusieurs éléments [30]. La détermination spectrophotométrique de l'uranium par l'Arsénazo III est simple et sélective et a été largement étudiée [31-32]. L'Arsénazo III sodique a montré une grande sensibilité que d'autres analogues tel 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 [30-31-34-37].

Diverses procédures approfondies et complexes ont été rapportées pour la détermination de l'uranium dans les milieux organiques et acides minéraux [38]. L'Arsénazo III continue toujours à être un réactif par excellence pour la détermination de l'uranium par spectrophotométrie [36-38].

III.5.2. Propriétés de l'Arsénazo III

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

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

III.5.3. Réactions de l'Arsénazo III

La réaction de l'Arsénazo III avec certains éléments donne diverses colorations (Tableau 9). Du fait que les complexes formés sont très stables, on peut doser divers éléments dans des

milieux fortement acides et en présence de sulfates, fluorures, phosphates, oxalates et autres complexes formés par les anions.

La sensibilité des colorations est d'un degré suffisamment élevé (0,05 à 0,01 µg/mL de l'élément à doser) en utilisant un spectrophotomètre. Des quantités de 0,5 µg/mL ou plus de l'élément peuvent être observées visuellement. 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 le baryum [20].

Tableau 9 : Colorations de divers complexes formés avec Arsénazo III

Elément	Condition de détermination	Couleur du complexe	Éléments empêchant la détermination
réactif à blanc	HCl 4-10N	Rosâtre-cramoisie	Zr ¹
Th	HCl 0,01-10N	Vert	Th ¹
U ^{IV}	HCl 0,05-10N	Vert	Th ¹
Zr	HCl 0.2-10N	Vert	Th
UO ₂ ²⁺	pH= 1- 4	Vert	Zr, terres rares, Ca ²
Sc	pH=1-4	Violet	Th, Zr, U, Ca, Cu,
Lanthanides	pH =3-4	Vert	Th, Zr, U, Ca, 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

III.5.4. Dosage des éléments des terres rares

Les éléments des terres rares forment avec l'Arsénazo III un complexe coloré dont le maximum d'absorption est situé à 665 nm. L'Arsénazo III est le réactif le plus sensible aux terres rares [32], mais il n'est pas sélectif. De ce fait, il est nécessaire de séparer ces terres rares des éléments interférents qui sont nombreux [33-37].

Les terres rares peuvent être séparées de ces éléments interférents par précipitation sélective sous forme d'oxalates ou sous forme d'hydroxyde en jouant sur le pH de précipitation.

- 1) En présence de l'acide oxalique pour masquer le zirconium.
- 2) En présence de Trilon B et de fluorure de potassium, pour masquer le thorium et d'autres éléments.

Références bibliographiques

- [1] N. Outili, Thèse de Doctorat, Etude Expérimentale et Modélisation D'une Colonne D'extraction A Garnissage, (2008).
- [2] M. Loncin, Opérations unitaires du Génie Chimique, Dunod, Paris, (1961).
- [3] E. Sabolova, S. Schlosser, J. Martak, Liquide-liquide equilibria of butyric acid in water and Solvent systems with tri-n-octylamine as extractant, J. Chem. Eng. Data., 46, 735-745, (2001).
- [4] T. Kirsch, G. Maurer, Distribution of citric, acetic and oxalic acids between water and organic solutions of tri-n-octylamine, Fluid Phase Equilibria, 129, 235-266, (1998).
- [5] R.W. Cusack, Apply liquid-liquid Extraction to day's Problems, Chem. Eng. Prog., 94-103, (1996).
- [6] J. Stary, E. Hlardky, Systematic study of the solvent extraction of metal β diketones. Anal. Chem. Acta. 28, 227-235, (1963).
- [7] B. GUEZZEN, Thèse de Doctorat, Les Liquides Ioniques & Le D2EHPA/TBP dans l'extraction liquide-liquide de Zn(II), Cd(II) & Hg(II), Université Abou-Bekr Belkaid-Tlemcen, (2014).
- [8] R. Perry, D. Green, 'Chemical Engineers' Handbook. 6th Ed. New York: Mc Graw Hill, (1984).
- [9] J. A. Adam, E. Booth, J.D.H. Strickland, The Determination of Microgram Amounts of Beryllium Using Acetyl Acetone, Anal. Chem. Acta, 6, 462, (1952).
- [10] J.C. Judd, D. D. Harbuck. Gallium solvent extraction from sulfuric acid solutions using OPAP. Separation Science and Technology. 25, 13-15, 1641-1653, (1990).
- [11] W. D. Arnold, D. R. Mc Kamey, C. F. Base, Effects of organic and aqueous phase composition on uranium extraction from phosphoric acid. Ind. Eng. Chem. Process 21, 301-308, (1982).
- [12] D. A. Luke, A. Magdics, S. L. Paris, R. E. Worthington, Deprotonation of an alkylphenyl acid phosphate extractant. U.S. Patent, 4325918, (1982).
- [13] J. M. Lehn, «La chimie supramoléculaire, concepts et perspectives», De Boock Université, Ed. (1997).
- [14] P. Hurst, A. Hay, N. Dudley. Pesticide Handbook. Ed. (1991).
- [15] M. A. Didi, M. Kaid, D. Villemin, Dodecylhydroxydiphosphonic Acid for Solvent Extraction, Solvent Extraction and ion Exchange, 26, 113-127, (2008).
- [16] A. Azzouz, M.A Didi, M. Attou, A.Ellias, L.Meddour, B.Zaoui ; Physicochimie des agents complexants organophosphorés, Editions GAMA-IASI, 973-979 (1998).

Références bibliographiques

- [17] A. Azzouz, M. Attou, L. Meddour, A. Ellias ; Sciences et technologies des agents complexants organophosphorés, Editions GAMA-IASI, office des publications universitaires (2004).
- [18] A. Ghezali ; Etude de l'extraction liquide-liquide du Molybdène en milieu nitrique par le TBP sous irradiation μ -ondes, PFE, Université de Blida, (2005).
- [19] <http://www.Google.com/Wikipédia> : Le Tri n-Butyle Phosphate le : 20.04.2007.
- [20] A. KADOUS, Extraction de l'ion Uranyle par procédés d'extractions Solide-Liquide & membrane liquide supportée, Thèse de Doctorat, Université Abou-Bekr Belkaid-Tlemcen, (2011).
- [21] A. Faure, Thèse de Doctorat, Structure et Dynamique des Phases Organisées de di-(2-éthylhexyl) phosphate de Sodium, Université de Nancy I, France, (1987).
- [22] [http://www.google.com/les terres rares](http://www.google.com/les%20terres%20rares). Les 17 éléments : Scandium, yttrium, lanthane, cérium, praséodyme, néodyme, prométhéum, samarium, europium, gadolinium, terbium, dysprosium, holmium, erbium, thulium, ytterbium, lutécium
- [23] « Rare earth materials in the defense supply chain » (PDF), gao.gov, (2010).
- [24] Fiche radionucléide, Thorium 232 et environnement. IRSN.
- [25] F. Szabadvary, Handbook of the Chemistry and Physics of the Rare Earths, Elsevier Science Publishers, 52, (1998).
- [26] P. Enghag, Encyclopedia of the elements: technical data, history, processing, Applications, John Wiley and Sons, 485, (2004).
- [27] <http://www.lenntech.fr/periodique/elements/sm.htm>.
- [28] S. B. Savvin, Photometric Determination of Thorium and Uranium with the reagent Arsenazo III, Dokl Akad. Nauk SSSR, 6,127, 1231-1234, (1959).
- [29] S. B. Savvin. Organic reagents of Arsenazo III Group, Atomizat, Moscow (1971).
- [30] S. B. Sawin, Analytical Use Of Arsenazo III Determination of Thorium, Zirconium, Uranium and Rare Earth Elements. Talanta, 8, 673, (1961).
- [31] F. D. Snell, Photometric and Fluorometric Methods of Analysis, John Wiley & Sons, New York (1978).
- [32] Zygmunt Marczenko, 'Spectrophotometric determination of elements' Ellis Horwood Limited, Chichester, (1976).
- [33] Ministère de la géologie de l'URSS-Conseil scientifique des méthodes d'analyses au près de l'institut de recherche de minière, Moscow, (1981).
- [34] K. Burger, Organic Reagents in Metal Analysis, Hungarian Academy of Science, Budapest, (1973).

Références bibliographiques

- [35] H. Rohwer, N. Rheeder, E. Hosten, Interactions of Uranium and Thorium with Arsenazo (III) in an aqueous medium, *Anal. Chim. Acta.* 341: 263–268, (1997).
- [36] M.H. Khan, A. Ali, N.N. Khan, Spectrophotometric determination of Thorium with disodium salt of Arsenazo (III) in perchloric acid, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, (2001).
- [37] C.D. Sharma, M.C. Eshwar, Rapid spectrophotometric determination of Thorium (IV) with 1-(2'-thiazolylazo)-2-naphthol, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 91: 323–328, (1985).
- [38] B.N. Singh, B. Maiti. Separation and preconcentration of U (VI) on XAD-4 modified with 8-hydroxy quinoline, *Talanta*, 69 (2):393-396, (2006).

Etude 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 liquide-liquide du Samarium (III), Uranyl (II) et Thorium (IV) par différents extractants: TBP, TOPO et D2EHPA et dans différents solvants : hexane, kérosène, chloroforme, dichlorométhane, cyclohexène et benzène.

Le Samarium (III), l'Uranyl (II) et le Thorium (IV) en phase aqueuse sont analysés par UV/Visible, puis la phase organique par infrarouge à transformé de Fourier.

Ce travail étudie différents paramètres, qui sont:

- * L'effet de solvant,
- * L'effet de deux actinides et d'un lanthanide sur l'extraction,
- * L'effet de trois extractants,
- * L'effet de rapport de volume (méthode de Job).

2. REACTIFS CHIMIQUES UTILISES

Tri- butyl phosphate (TBP), tri-n-octylphosphine (TOPO), l'acide di (2-éthylhexyl) phosphorique (D2EHPA), Kérosène, Hexane, Benzène, Dichlorométhane, Chloroforme, Cyclohexène, le Nitrate de Samarium $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, l'acétate d'Uranyl $\text{UO}_2(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Arsénazo (III) et HCl qui sont fournis par (Sigma Aldrich).

Le Nitrate de Thorium $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ est fourni par Fluka. La solution tampon à pH=4,0 par Prolabo. La solution tampon à pH=2,5 a été préparée au laboratoire.

3. APPAREILS ET VERRERIE UTILISES

Pour les mesures dans le visible, on a utilisé un Spectrophotomètre UV-Visible (Specord 210 plus).

Pour les mesures en infrarouge, on a utilisé un ATR de marque Agilent Technologies Cary 630 FTIR.

Les mesure de pH ont été effectuées avec un pH-mètre de type HANNA (HI 2210).

Le matériel utilisé est composé de : Micropipette (Accumax), Balance analytique, Agitateur magnétique multiposte KIKA-WERKE, Verreries ordinaires (Bêcher, Erlenmeyer, Ampoule à décanter, Fiole jaugée, Pipette,.....).

4. PREPARATION DES SOLUTIONS

4.1. Préparation d'une solution de Samarium à 10^{-3} mol.L⁻¹

Dans une fiole jaugée de 100 mL, on introduit 0,4447 g de nitrate de samarium hexahydraté (M = 444,47 g/mol). On ajoute un minimum d'eau distillée pour dissoudre, puis on a complété jusqu'au trait de jauge.

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

4.2. Préparation d'une solution d'Uranyl à 10^{-3} mol.L⁻¹

Dans une fiole jaugée de 100 mL, on introduit 0,0424 g d'acétate de l'uranyl (M=424,1 g/mol). On y ajoute un minimum d'eau distillée pour dissoudre, puis on a complété jusqu'au trait de jauge.

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

4.3. Préparation d'une solution de Thorium 10^{-3} mol.L⁻¹

Dans une fiole jaugée de 100 mL, on introduit 0,0490 g de nitrate de thorium tétrahydraté (M = 490,04 g/mol). On ajoute un minimum d'eau distillée pour dissoudre, puis on complète jusqu'au trait de jauge.

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

4.4 Préparation des solutions de TBP dans différents solvants à 10^{-2} mol.L⁻¹.

Dans une fiole jaugée de 50 mL, on introduit 136 µL de TBP (M = 266,31 g/mol). On ajoute un minimum du diluant (hexane, kérosène, chloroforme, dichlorométhane, cyclohexene et benzène) pour dissoudre, puis on complète jusqu'au trait de jauge.

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

4.5 Préparation des solutions de TOPO dans différents solvants à 10^{-4} mol.L⁻¹.

Dans une fiole jaugée de 100 mL, on introduit 0,004 g de TOPO (M = 386,65 g/mol). On ajoute un minimum du diluant (hexane, kérosène, chloroforme, dichlorométhane, cyclohexene et benzène) pour dissoudre, puis on complète jusqu'au trait de jauge.

4.6 Préparation des solutions de D2EHPA dans différents solvants à 10^{-4} mol.L⁻¹.

Dans une fiole jaugée de 100 mL, on introduit 0,0016 g de D2EHPA (M=322,43 g/mol). On ajoute un minimum du diluant (hexane, kérosène, chloroforme, dichlorométhane, cyclohexene et benzène) pour dissoudre, puis on complète jusqu'au trait de jauge.

4.7. Préparation d'une solution d'arsénazo (III) à 10^{-3} mol.L⁻¹

Dans une fiole jaugée de 25 mL, on introduit 0,0205 g d'arsénazo (III) ($M = 820,34$ g/mol); il est dissout dans un minimum d'eau distillée, puis on complète jusqu'au trait de jauge.

4.8. Préparation d'une solution de HCl 9N

Dans une fiole jaugée de 25 mL, on introduit un volume de 18,5mL ($M = 36,5$ g/mol); un minimum d'eau distillée puis l'acide sont ajoutés, puis on a complété jusqu'au trait de jauge.

5. PROCEDURE D'EXTRACTION

5.1. Extraction des métaux

5.1.1. Extraction de Samarium

L'extraction du Samarium à partir d'une solution aqueuse par la technique d'extraction liquide-liquide est réalisée dans des erlenmeyers de 25 mL. Un volume bien déterminé de la solution de l'élément à extraire (5 mL) est mis en contact avec 5 mL de TBP, TOPO, et D2EHPA dissouts dans différents solvants (hexane, kérosène, chloroforme, dichlorométhane, benzène et cyclohexene); et ceci sous agitation pendant 1 heure.

A la fin de l'extraction, les deux phases sont séparées par décantation. Des prélèvements de 100 μ L de Samarium sont dosés par UV-Visible après l'ajout de 2mL de la solution tampon à pH=4,0 et 100 μ L d'Arsénazo III.

Notons que toutes les expériences ont été effectuées à température ambiante.

5.1.2 Extraction de l'Uranyl

L'extraction de l'Uranyl à partir d'une solution aqueuse par la technique d'extraction liquide-liquide est réalisée dans des erlenmeyers de 25 mL. Un volume bien déterminé de la solution de l'élément à extraire (5 mL) est mis en contact avec 5mL de TBP, TOPO et D2EHPA dissouts dans différents solvants (hexane, kérosène, chloroforme, dichlorométhane, benzène et cyclohexene); ceci sous agitation pendant 1heure.

A la fin de l'extraction, les deux phases sont séparées par décantation. Des prélèvements de 100 μ L d'Uranyle sont dosés par UV-Visible après l'ajout de 2mL de la solution tampon à pH = 2,5 et 100 μ L d'Arsénazo III.

Notons que toutes les expériences ont été effectuées à température ambiante.

5.1.3. Extraction de Thorium

L'extraction du Thorium à partir d'une solution aqueuse par la technique d'extraction liquide-liquide est réalisée dans des erlenmeyers de 25mL. Un volume bien déterminé de la solution de l'élément à extraire (5 mL) est mis en contact avec 5 mL de TBP, TOPO et D2EHPA dissouts dans différents solvants (hexane, kérosène, chloroforme, dichlorométhane, benzène et cyclohexene); ceci sous agitation pendant 1heure.

A la fin de l'extraction, les deux phases sont séparées par décantation. Des prélèvements de 100 µL de Thorium sont dosés par UV-Visible après l'ajout de 2mL de la solution HCl (9N) et 100µL d'Arsénazo III.

Notons que toutes les expériences ont été effectuées à température ambiante.

5.2. Extraction de l'eau

L'extraction d'eau par la technique d'extraction liquide-liquide est réalisée dans des erlenmeyers de 25 mL. Un volume bien déterminé d'eau (5 mL) est mis en contact avec différents extractants (TBP, TOPO et D2EHPA) dissouts dans différents solvants (hexane, kérosène, chloroforme, dichlorométhane, benzène et cyclohexene) et contenus dans un volume de 5 mL ; ceci sous agitation pendant 1heure.

A la fin de l'extraction, les deux phases sont séparées par décantation.

Le suivi de la concentration d'eau en phase organique avant et après extraction est réalisé par la spectrophotométrie infra rouge, Comme référence, on a utilisé l'air.

Notons que toutes les expériences ont été effectuées à température ambiante.

6. METHODES D'ANALYSE

6.1. Dosage des métaux par Spectrophotométrie UV/Visible

Le suivi de la concentration de l'ion Samarium, Uranyl et Thorium en phase aqueuse avant et après extraction est réalisé par la spectrophotométrie UV/Visible en utilisant l'Arsénazo III comme agent complexant et une solution tampon (pH = 4,0, pH=2,5 et HCl (9N) respectivement).

Le dosage de Samarium, Uranyl et Thorium avant extraction, est effectué par spectrophotométrie UV/Visible à une longueur d'onde spécifique au complexe métal-arsénazo (III). Pour cela, on met dans la cuve 2 mL de la solution tampon à pH=4,0 pour le samarium, solution tampon à pH=2,5 pour l'Uranyl et une solution d'HCl (9N) pour le thorium. 100 µL de la solution de métal et 100 µL de la solution d'arsénazo (III) sont ajoutés.

Pour la référence, on introduit dans la deuxième cuve l'eau distillée.

Le dosage de Samarium, Uranyl et Thorium après extraction, est effectué par spectrophotométrie UV/Visible à une longueur d'onde spécifique au complexe métal-arsénazo (III). Pour cela, on met dans la cuve 2 mL de la solution tampon à pH=4,0 pour le Samarium, solution tampon à pH=2,5 pour l'Uranyl et une solution d'HCl (9N) pour le Thorium. 100 μ L de la solution de métal et 100 μ L de la solution d'arsénazo (III) sont ajoutés.

6.2. Spectrophotométrie infra-rouge

Le suivi de la concentration de l'ion Samarium, Uranyl et Thorium en phase organique après extraction est réalisé par spectrophotométrie infra-rouge. Les extractants purs sont analysés aussi.

Comme référence, on a utilisé l'air.

7. L'EFFET DE RAPPORT DE VOLUME (METHODE DE Job)

On prépare des solutions de Samarium, Uranyl et Thorium de concentration 10^{-4} M. On les met en contact avec nos extractants (TBP, TOPO et D2EHPA) dissouts dans différents solvants (hexane, kérosène, chloroforme, dichlorométhane, benzène et cyclohexene). On mélange les deux solutions préparées à différentes proportions (1 mL, 3 mL, 5 mL, 7 mL et 9 mL de la phase aqueuse avec 9 mL, 7 mL, 5 mL, 3 mL et 1 mL de la phase organique), pour un volume total constant de 10 mL; ceci sous agitation pendant 10 min. Les deux phases sont séparées par décantation. Des prélèvements de 100 μ L de Samarium, Uranyl et Thorium sont dosés par UV-Visible après l'ajout de 2mL de solution tampon à pH=4,0, solution tampon à pH=2,5 et de solution HCl (9N) respectivement avec 100 μ L d'Arsénazo III.

Résultats et discussion

1. INTRODUCTION

Notre travail porte sur l'extraction de Samarium(III), Uranyl(II) et Thorium(IV) en utilisant les extractants organophosphorés : le TBP, le TOPO et le D2EHPA. La spectrophotométrie UV/Visible et l'Infrarouge ont été retenues en utilisant pour le visible l'Arsénazo III comme complexant pour le dosage de ces métaux.

2. ANALYSE PAR UV-VISIBLE

2.1. Analyse par UV-visible de Samarium

La réaction de l'Arsénazo (III) avec Sm (III) est très rapide pour former un complexe de couleur verte, qui absorbe dans le domaine visible ($\lambda_{\max} = 654\text{nm}$).

La mesure de l'absorbance de ces solutions est faite dans les conditions opératoires suivantes:

*Mesure référence: Dans les deux cuves en quartz (référence et mesure), on introduit de l'eau distillée.

*Mesure échantillon: Dans la cuve, on introduit la solution formée du mélange 2 mL de solution tampon (pH= 4,0), 100 μL de Samarium et 100 μL d'Az III à 10^{-3}M .

2.2. Analyse par UV-visible de Thorium

La réaction de l'Arsénazo (III) avec Th (IV) est très rapide pour former un complexe de couleur verte, qui absorbe dans le domaine visible ($\lambda_{\max} = 654\text{nm}$).

La mesure de l'absorbance de ces solutions est faite dans les conditions opératoires suivantes:

*Mesure référence: Dans les deux cuves en quartz (référence et mesure), on introduit l'eau distillée.

*Mesure échantillon: Dans la cuve, on introduit la solution formée du mélange 2 mL de solution HCl (9N), 100 μL de Thorium et 100 μL d'Az III à 10^{-3}M .

2.3. Analyse par UV-visible d'Uranyl

La réaction de l'Arsénazo (III) avec $\text{UO}_2(\text{II})$ est très rapide pour former un complexe de couleur verte, qui absorbe dans le domaine visible ($\lambda_{\max} = 654\text{nm}$).

La mesure de l'absorbance de ces solutions est faite dans les conditions opératoires suivantes:

*Mesure référence: Dans les deux cuves en quartz (référence et mesure), on introduit l'eau distillée.

*Mesure échantillon: Dans la cuve, on introduit la solution formée du mélange 2 mL de solution tampon (pH=2,5), l'Uranyl 100 μL et 100 μL d'Az III à 10^{-3}M .

3. CALCUL DE RENDEMENT

3.1. Extraction de Sm^{3+} , Th^{4+} et UO_2^{2+} par le TBP.

Des résultats d'analyse UV/visible on a calculé le rendement d'extraction qui figure dans le tableau suivant:

Tableau 1 : Rendement d'extraction en phase aqueuse de Sm^{3+} , Th^{4+} et UO_2^{2+} par le TBP présent dans différents solvants organiques.

Phase aqueuse	Thorium			Samarium			Uranyl		
	A	R(%)	λ (nm)	A	R(%)	λ (nm)	A	R(%)	λ (nm)
Solution mère	0,28	/	664	0,52	/	658	1,62	/	652
TBP / Kerosene	0,25	13,10	662	0,41	20,91	658	1,58	2,23	651
TBP /Hexane	0,20	29,12	662	0,40	22,54	657	1,57	3,05	651
TBP /Dichloromethane	0,21	24,02	662	0,40	21,51	657	1,51	6,97	652
TBP /Cyclohexene	0,13	51,68	660	0,47	9,49	659	1,25	22,59	651
TBP /Chloroforme	0,19	31,58	662	0,38	26,94	658	1,55	4,58	652
TBP /Benzène	0,22	22,67	662	0,44	14,84	658	1,52	6,37	652

L'analyse UV /visible nous a permis de déterminer l'intervalle de la longueur d'onde spécifique pour chaque métal ; et le calcul du rendement nous permet de comparer l'efficacité d'extraction entre les solvants organiques utilisés qui sont dans l'ordre suivant:

- L' extraction de Thorium a augmenté suivant l'ordre croissant:

Kérosène < benzène < dichlorométhane < hexane < chloroforme < cyclohexene

- L' extraction de Samarium a augmenté suivant l'ordre croissant:

Cyclohexene < benzène < kérosène < dichlorométhane < hexane < chloroforme

- L' extraction de l' ion Uranyl a augmenté suivant l'ordre croissant:

Kérosène < hexane < chloroforme < benzène < dichlorométhane < cyclohexene

La meilleure extraction observée est dans le cyclohexene pour le Th^{4+} et UO_2^{2+} . Pour le Sm^{3+} le chloroforme est le plus performant. La meilleure affinité serait due à des propriétés physiques favorables à de telles extractions.

L'effet de solvant organique a une influence non négligeable sur le rendement d'extraction et l'ordre pour le même métal dépend de la nature du solvant.

3.2. Extraction de Sm^{3+} , Th^{4+} et UO_2^{2+} par le D2EHPA.

Des résultats d'analyse UV/visible, on a calculé le rendement d'extraction qui figure dans le tableau suivant :

Tableau 2 : Rendement d'extraction en phase aqueuse de Sm^{3+} , Th^{4+} et UO_2^{2+} par le D2EHPA présent dans différents solvants organiques.

Phase aqueuse	Thorium			Samarium			Uranyl		
	A	R	$\lambda(\text{nm})$	A	R	$\lambda(\text{nm})$	A	R	$\lambda(\text{nm})$
Solution mère	1,45	/	664	0,82	/	653	1,47	/	649
D2EHPA /Kerosene	0,76	47,81	664	0,63	22,57	652	1,03	29,68	647
D2EHPA /Hexane	0,91	36,88	664	0,66	18,75	651	1,10	25,25	647
D2EHPA /Dichloromethane	0,77	46,76	664	0,60	26,30	651	1,11	24,54	646
D2EHPA /Chloroforme	0,90	37,80	664	0,27	66,63	651	0,98	32,93	646
D2EHPA /Benzène	0,70	51,83	664	0,28	65,23	651	1,10	24,79	647
D2EHPA /cyclohexene	0,69	52,40	663	0,65	20,49	651	0,96	34,58	646

L'analyse UV /visible nous a permis de déterminer l'intervalle de la longueur d'onde spécifique pour chaque métal ; et le calcul du rendement nous permet de comparer l'efficacité d'extraction entre les solvants organiques utilisés qui sont dans l'ordre suivant:

- L' extraction de Thorium a augmenté suivant l'ordre croissant:

Hexane < chloroforme < dichlorométhane < kérosène < benzène < cyclohexene

- L' extraction de Samarium a augmenté suivant l'ordre croissant:

Hexane < cyclohexene < kérosène < dichlorométhane < benzène < chloroforme

- L' extraction de l' ion Uranyl a augmenté suivant l'ordre croissant:

Dichlorométhane < benzène < hexane < kérosène < chloroforme < cyclohexene

La meilleure extraction observée est dans le cyclohexene pour le Th^{4+} et UO_2^{2+} . Pour le Sm^{3+} le chloroforme est le plus performant. Cette meilleure affinité serait due à des propriétés physiques favorables à de telles extractions.

L'effet de solvant organique a une influence non négligeable sur le rendement d'extraction et l'ordre pour le même métal dépend de la nature du solvant.

3.3. Extraction de Sm^{3+} , Th^{4+} et UO_2^{2+} par le TOPO.

Des résultats d'analyse UV/visible on a calculé le rendement d'extraction qui figure dans le tableau suivant :

Tableau 3 : Rendement d'extraction en phase aqueuse de Sm^{3+} , Th^{4+} et UO_2^{2+} par le TOPO présent dans différents solvants organiques

Phase aqueuse	Thorium			Samarium			Uranyl		
	A	R(%)	$\lambda(\text{nm})$	A	R(%)	$\lambda(\text{nm})$	A	R(%)	$\lambda(\text{nm})$
Solution mère	0,69	/	653	0,41	/	658	1,56	/	652
TOPO /Kerosene	0,43	37,67	663	0,37	10,14	658	1,54	1,54	652
TOPO /Hexane	0,57	18,21	663	0,31	23,33	658	1,53	2,34	651
TOPO /Dichloromethane	0,67	3,64	663	0,37	9,89	659	1,20	22,99	651
TOPO /Cyclohexene	0,35	48,87	662	0,32	22,66	658	1,42	9,03	650
TOPO /Chloroforme	0,64	8,15	663	0,37	8,69	659	1,22	21,79	651
TOPO /Benzène	0,56	18,91	662	0,34	16,26	658	1,43	8,69	651

L'analyse UV /visible nous a permis de déterminer l'intervalle de la longueur d'onde spécifique pour chaque métal; et le calcul du rendement nous permet de comparer l'efficacité d'extraction entre les solvants organiques utilisés qui sont dans l'ordre suivant:

- L' extraction de Thorium a augmenté suivant l'ordre croissant:

Dichlorométhane < chloroforme < hexane < benzène < kérosène < cyclohexene

- L' extraction de Samarium a augmenté suivant l'ordre croissant:

Chloroforme < dichlorométhane < kérosène < benzène < cyclohexene < hexane

- L' extraction de l' ion Uranyl a augmenté suivant l'ordre croissant:

Kérosène < hexane < benzène < cyclohexene < chloroforme < dichlorométhane

Quand on utilise le cyclohexene comme solvant, l'extraction se trouve nettement améliorée pour le Thorium. En effet, le cyclohexene qui a un moment dipolaire presque nul et une constante diélectrique faible (voir tableau 4), confère une certaine inertie chimique vis-à-vis de l'extractant, et est donc plus favorable à la formation du complexe extrait dans la phase organique [1].

On peut conclure que le cyclohexene est le meilleur solvant pour le Thorium quelque soit l'extractant utilisé (TOPO, TBP et D2EHPA). Par contre le TBP et le D2EHPA, cela marche bien avec le chloroforme et le cyclohexene, ce qui conduit à une meilleure extraction pour le Samarium et l'ion Uranyl respectivement.

Tableau 4 : Propriétés physiques des diluants utilisés

Solvant	μ (Debye) Moment dipolaire	ϵ à 25°C Constante diélectrique	Solubilité dans l'eau à 25°C % mas.
1/c-Hexene	0,00	2,02	0,0055
2/n-Hexane	0,09	1,88	0,00123
3/Benzène	0,00	2,27	0,0156
4/Dichlorométhane	1,14	8,93	1,30
5/Chloroforme	1,15	4,89	0,815

Tableau 5 : Propriétés physiques des extractants utilisés

Propriétés du TBP	Valeurs
Densité	0,9727
Indice de réfraction de la raie D du Na à 25°C	1,4225
Tension de surface (mN/m) à 20°C	27,55
Constante diélectrique à 25°C	8,05-8,13
Viscosité (C poise)	3,32
Moment dipolaire (debyes)	3,1
Propriétés du TOPO	Valeurs
Solubilité dans le cyclohexane	35,6 g / 100 mL à 25°C
Caractéristiques du D2EHPA	Valeurs
Masse volumique à 25°C(g/mL)	0,976-0,977
Indice de réfraction à 25°C	1,4418
Viscosité dynamique à 20°C(poise)	0,56
Solubilité du D2EHPA dans l'eau à 20°C(% mas)	0,01

Conclusion

Le taux d'extraction en métal utilisant un certain nombre de combinaisons d'extractant/diluant dépende d'une certaine propriété physique des diluants. Ces rendements dépendent du métal, de l'extractant et du diluant; et ne suivent pas un ordre précis.

3.4. Effet d'extractant sur la longueur d'onde λ (nm)

Tableau 6: Variation de la longueur d'onde λ (nm)

	λ (nm)/ <i>thorium</i>	λ (nm)/ <i>samarium</i>	λ (nm)/ <i>uranyle</i>
TBP	660 - 664	657 - 659 (nm)	\approx 651-652 (nm)
TOPO	653 - 663	\approx 658 - 659(nm)	650 - 652(nm)
D2EHPA	\approx 663 - 664	651 - 653(nm)	646 - 649(nm)

-Avec le TBP, $\Delta\lambda$ varie de 1 nm à 4 nm selon le metal utilisé.

-Avec le TOPO, $\Delta\lambda$ varie de 1 nm à 10 nm selon le metal utilisé.

-Avec le D2EHPA, $\Delta\lambda$ varie de 1 nm à 3 nm selon le metal utilisé.

Ces écarts des valeurs de λ sont presque égaux dans le cas du TBP et du D2EHPA; par contre dans le cas du TOPO l'écart est bien observable, cette variation est fonction du métal, de l'extractant et du solvant.

CONCLUSION

La différence d'extraction entre les extractants organophosphorés est due à plusieurs facteurs:

-La densité de charge du groupement P(O)-O [2]. En effet, lorsque la densité de charge, portée par l'atome d'oxygène du groupement phosphoré augmente, la réactivité du groupement P(O)-O vis-à-vis du métal s'affaiblit. Ce phénomène serait dû à la compétition avec les ions H^+ . De même, plus le groupement P=O est basique (TBP, TOPO), plus l'extraction est meilleure.

-La présence ou non de groupement alkoxy: en effet, ces derniers augmentent le caractère donneur de l'extractant, ce qui engendre une plus grande solvataion et donc une meilleure extraction.

- L'acidité de l'acide organophosphoré: en effet, le mécanisme d'extraction des métaux Samarium(III), Uranyl(II) et Thorium(IV) est un mécanisme d'échange de cations.

Comme l'extractant D2EHPA est acide et que le TBP et le TOPO sont des bases, il extrait mieux le cation métallique. C'est pourquoi le TBP et le TOPO sont le plus souvent utilisés comme additifs à un extractant acide [3].

4. ANALYSE INFRAROUGE

4.1. Effet d'extractant sur le déplacement des liaisons caractéristiques.

Les extractants organophosphorés sont caractérisés en IRTF sur l'ensemble des liaisons et leur centre actif P=O.

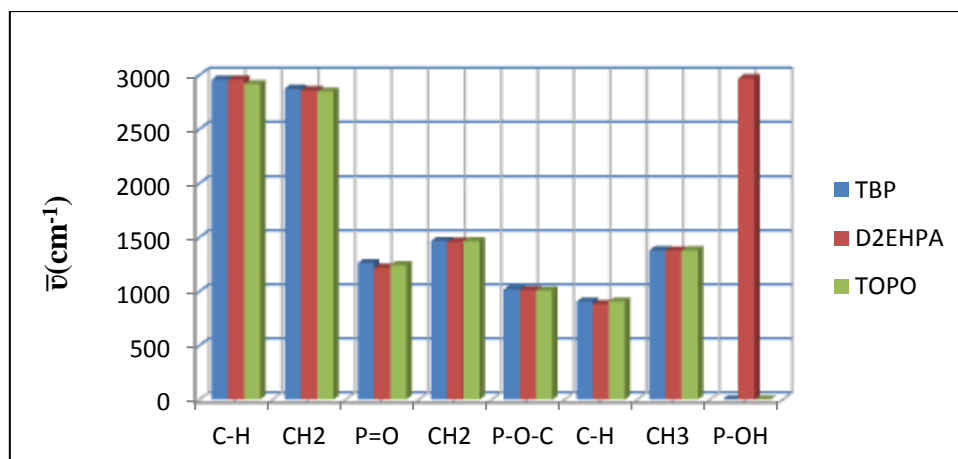


Figure 1: Les liaisons caractéristiques des extractants purs utilisées

Le mode principal d'action du D2EHPA au cours de l'extraction des métaux est l'échange cationique. Le proton porté par le groupement PO-H est très mobile; il est généralement échangé par les cations à extraire.

L'atome d'oxygène du groupement phosphoryle P=O de D2EHPA, TBP et TOPO assure également la coordination avec les ions extraits en formant des produits de chélation.

En spectrophotométrie infrarouge, les bandes de vibration les plus caractéristiques sont ceux qui correspondent aux allongements PO-H ($2550-2750\text{cm}^{-1}$), P=O ($\approx 1225\text{cm}^{-1}$) et P-OC ($\approx 1040\text{cm}^{-1}$) pour ces extractants seuls [4]. Les vibrations relatives aux autres liaisons (C-C, C-H) dans les chaînes hydrocarbonées de ces produits, sont localisées dans les régions caractéristiques habituelles comme pour les autres substances organiques [5,6].

4.2. Effet de solvation sur la bande P=O.

4.2.1. Effet de solvation sur la bande P=O dans l'extraction de Sm^{3+}

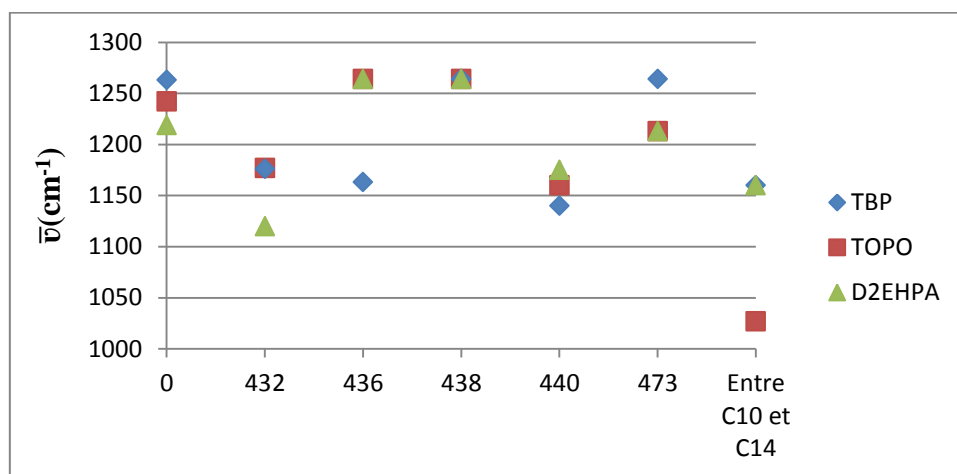


Figure 2: $\bar{\nu}$ en fonction des masses dans différents milieux dans l'extraction de Sm^{3+}

0 : extractant pur, 432 : extractant pur/benzène/métal/eau, 436 : extractant pur/cyclohexene/métal/eau, 438 : extractant pur / dichlorométhane/métal/eau, 440 : extractant pur / hexane/métal/eau, 473 : extractant pur /chloroforme/métal/eau, Entre C10 et C14 : extractant pur /kérosène/métal/eau.

4.2.2. Effet de solvation sur la bande P=O dans l'extraction de Th^{4+}

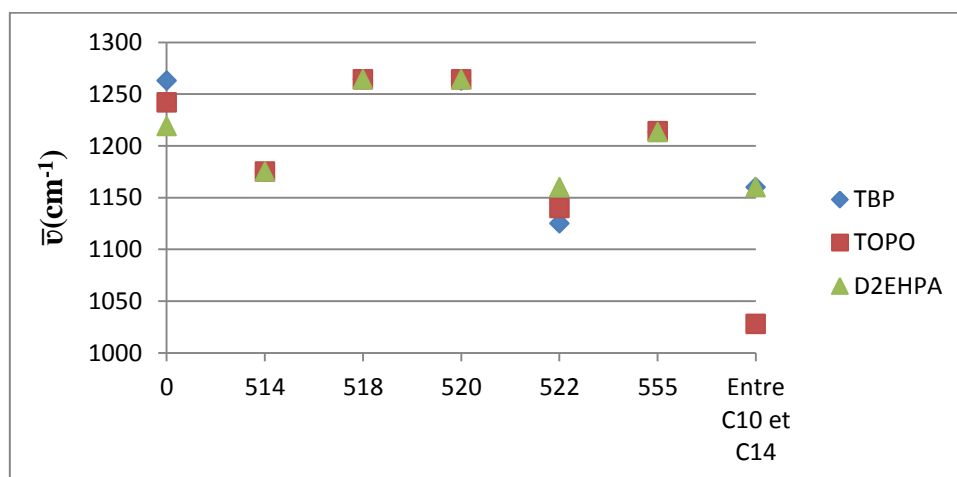


Figure 3: $\bar{\nu}$ en fonction des masses dans différents milieux dans l'extraction de Th^{4+}

0 : extractant pur, 514 : extractant pur/benzène/métal/eau, 518 : extractant pur/cyclohexene/métal/eau, 520 : extractant pur / dichlorométhane/métal/eau, 522 : extractant pur / hexane/métal/eau, 555 : extractant pur /chloroforme/métal/eau, Entre C10 et C14 : extractant pur /kérosène/métal/eau.

4.2.3. Effet de solvatisation sur la bande P=O dans l'extraction de l' UO_2^{2+}

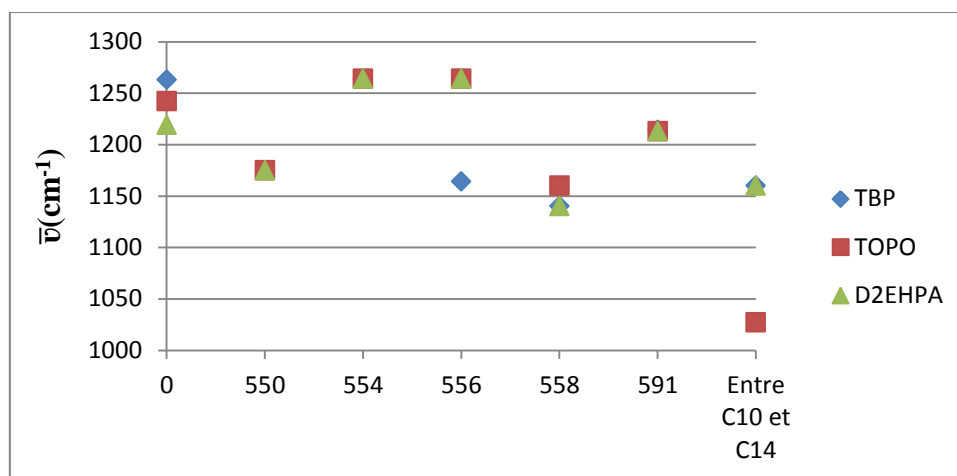


Figure 4: $\bar{\nu}$ en fonction des masses dans différents milieux dans l'extraction de l' UO_2^{2+}

0 : extractant pur, 550 : extractant pur/benzène/métal/eau, 554 : extractant pur/cyclohexène/métal/eau, 556 : extractant pur / dichlorométhane/métal/eau, 558 : extractant pur / hexane/métal/eau, 591 : extractant pur /chloroforme/métal/eau, Entre C10 et C14 : extractant pur /kérosène/métal/eau.

Conclusion

Les mécanismes d'extraction par le TBP, le TOPO et le D2EHPA, la nature des complexes métalliques formés, dépendent de plusieurs facteurs tels que:

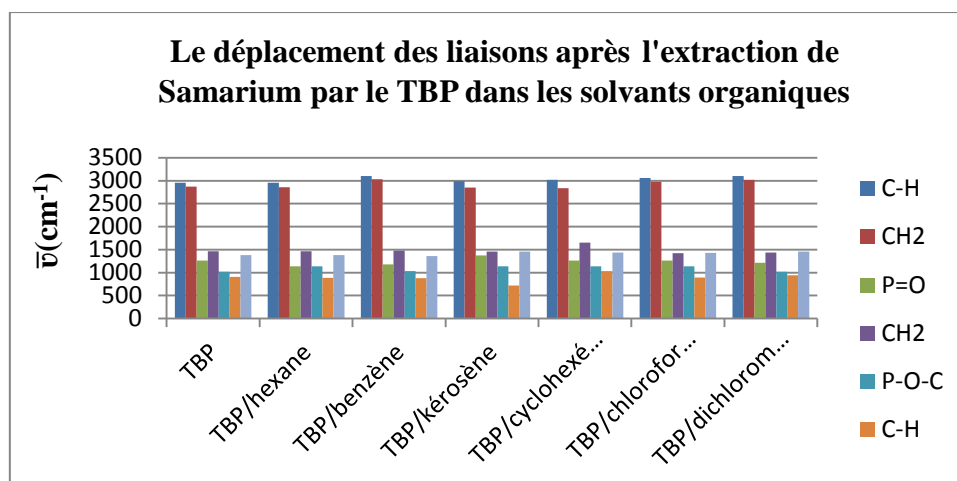
La charge des cations métalliques, la nature du solvant organique, l'acidité d'extractant en phase organique et le type de cations extraits.

Les interactions entre la liaison phosphyle de l'extractant (P=O) et le métal, sont de deux types : interaction entre l'anion PO_2^- et le métal, et interaction avec la liaison $\text{P}=\text{O}$ coordonnée avec le métal. Ceci conduit à des nombres d'ondes pour P=O qui varient selon la nature de l'extractant. On remarque que l'effet de solvant intervient aussi.

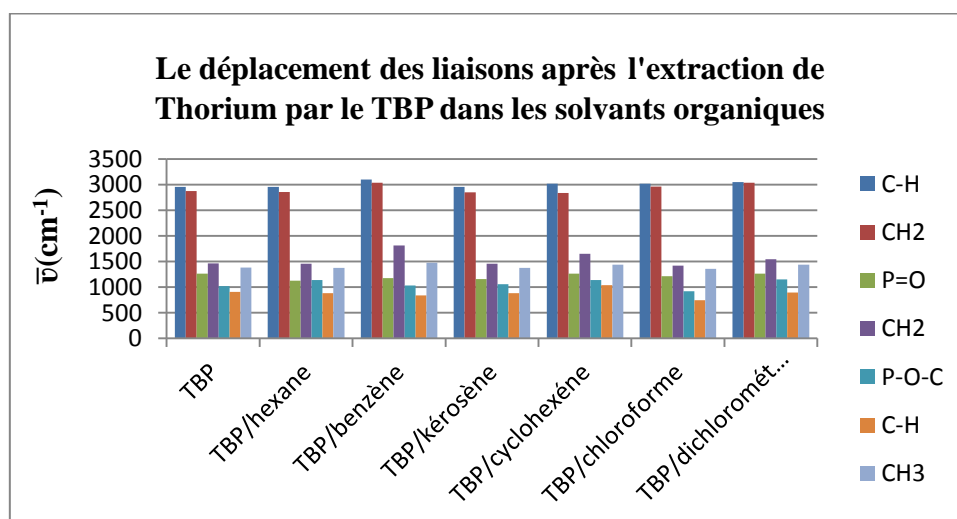
4.3. Effet de solvant sur le déplacement des liaisons caractéristiques

A. Effet de solvant sur le déplacement des liaisons dans l'extraction par le TBP

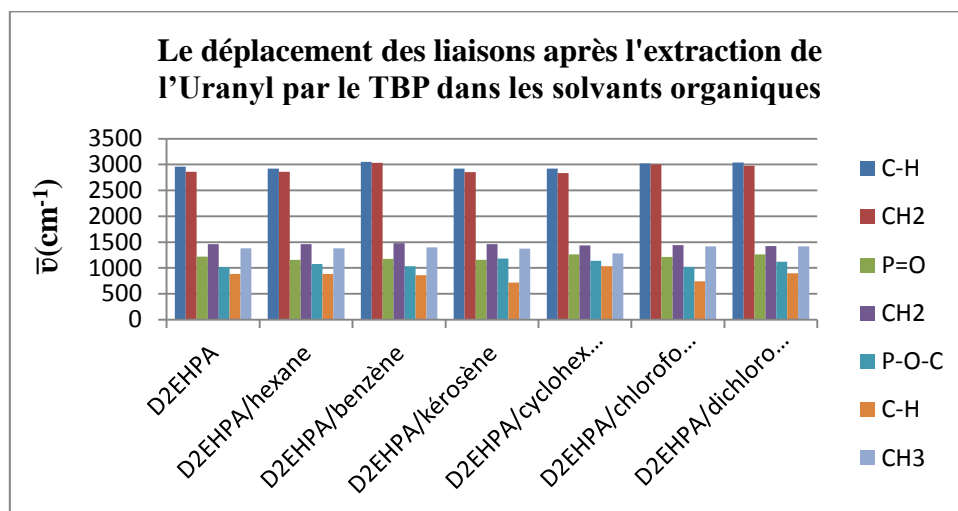
A.1. Effet de solvant sur le déplacement des liaisons caractéristiques après l'extraction de Samarium par le TBP.



A.2. Effet de solvant sur le déplacement des liaisons caractéristiques dans l'extraction de Thorium par le TBP.



A.3. Effet de solvant sur le déplacement des liaisons caractéristiques dans l'extraction d'Uranyl par le TBP.

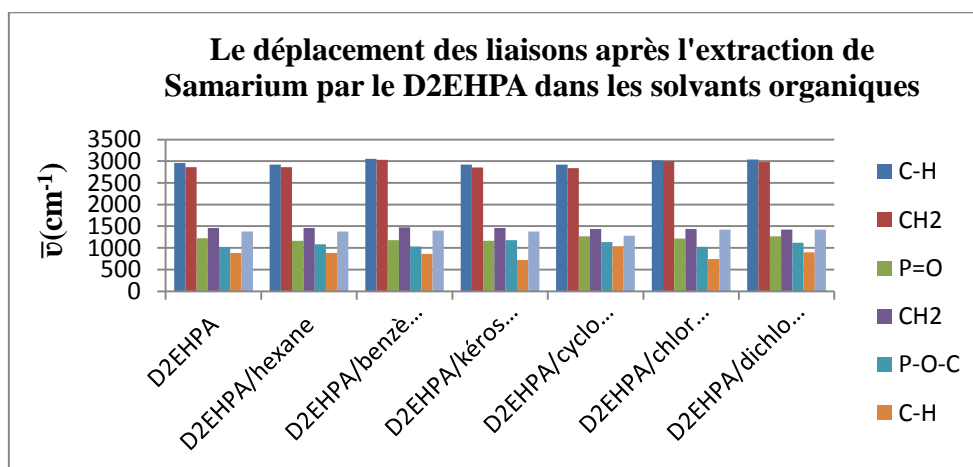


Conclusion

Les interactions extractant/métal, extractant/solvant et métal/solvant conduisent à une variation des nombres d'ondes pour ces liaisons selon la nature de solvant. On remarque que le solvant organique a une influence non négligeable sur la structure chimique du complexant et par la suite le rendement d'extraction.

B. Effet de solvant sur le déplacement des liaisons dans l'extraction par le D2EHPA.

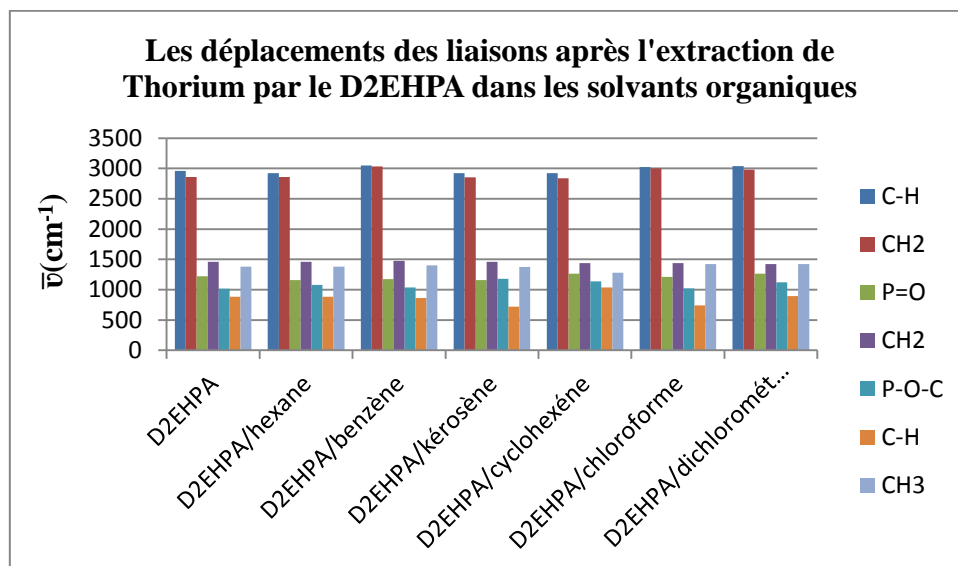
B.1. Effet de solvant sur le déplacement des liaisons caractéristiques dans l'extraction de Samarium par le D2EHPA.



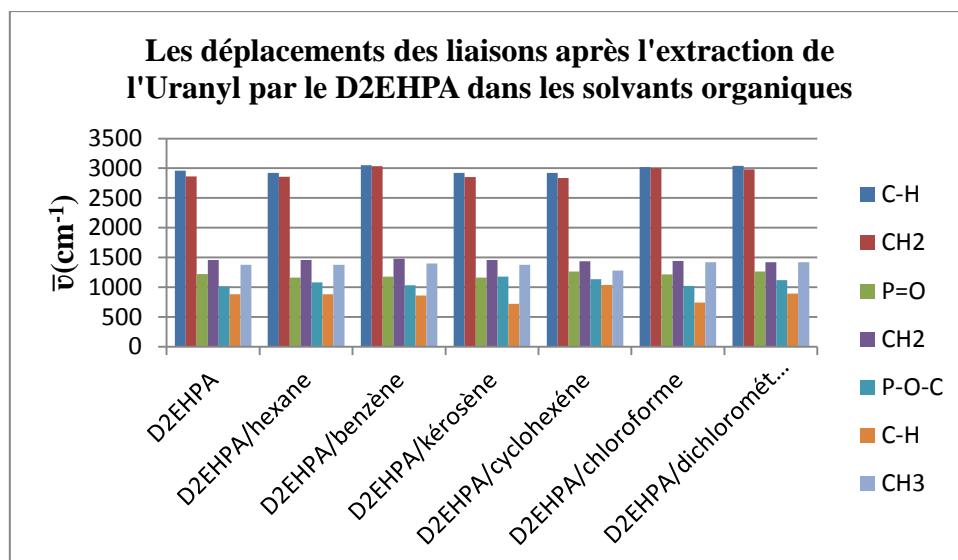
Dans le cas des solvants organiques polaires, le D2EHPA existe, en prédominance, sous forme monomérique.

Le rendement d'extraction du métal en utilisant l'acide di-(2-ethylhexyl) phosphorique comme extractant diminue avec l'augmentation du pouvoir solvatant du diluant.

B.2. Effet de solvant sur le déplacement des liaisons caractéristiques dans l'extraction de Thorium par le D2EHPA.



B.3. Effet de solvant sur le déplacement des liaisons caractéristiques dans l'extraction de l'Uranyle par le D2EHPA.



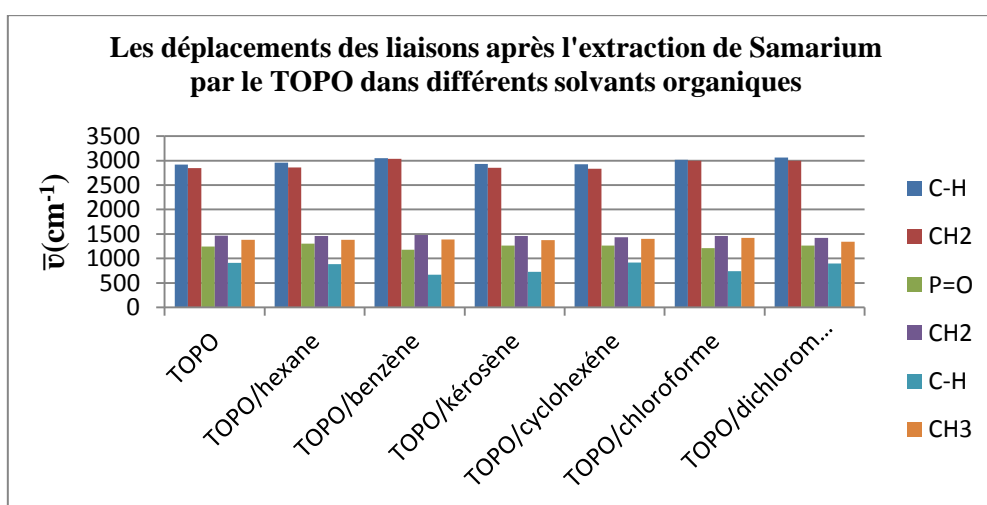
Dans les solvants polaires, les interactions des molécules du solvant et celles de l'extractant s'opposent à l'association des molécules de ces derniers. Le D2EHPA se trouve alors sous forme de monomère.

Par ailleurs, le D2EHPA est très peu soluble dans les solutions aqueuses. Il se comporte comme un surfactant. Son groupement polaire (OH), très hydrophile baigne dans le milieu; quant à sa chaîne hydrocarbonée (hydrophobe), elle se maintient à l'extérieur de cette phase aqueuse [7].

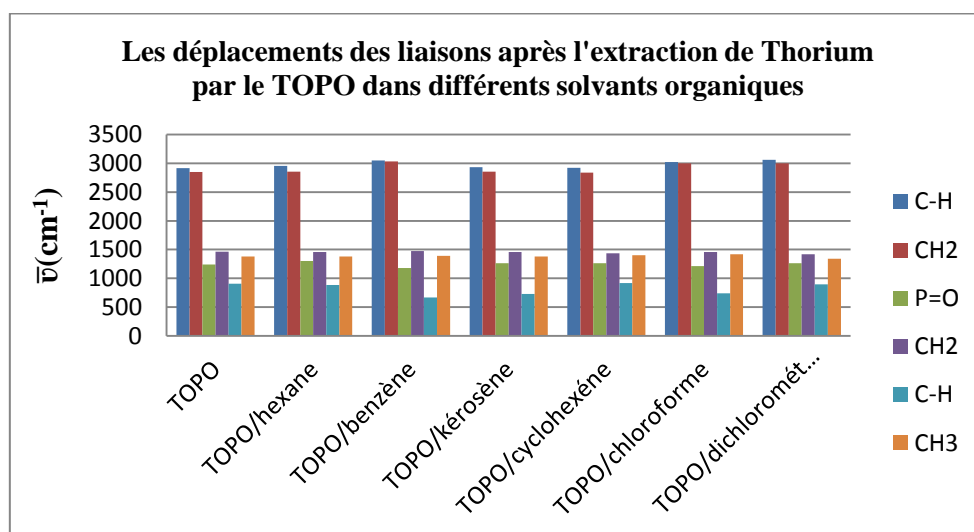
Il est important de noter que le D2EHPA dans les solvants non polaires, peut exister sous forme d'un dimère noté (HL)₂ [8].

C. Effet de solvant sur le déplacement des liaisons dans l'extraction par le TOPO.

C.1. Effet de solvant sur le déplacement des liaisons caractéristiques dans l'extraction de Samarium par le TOPO.

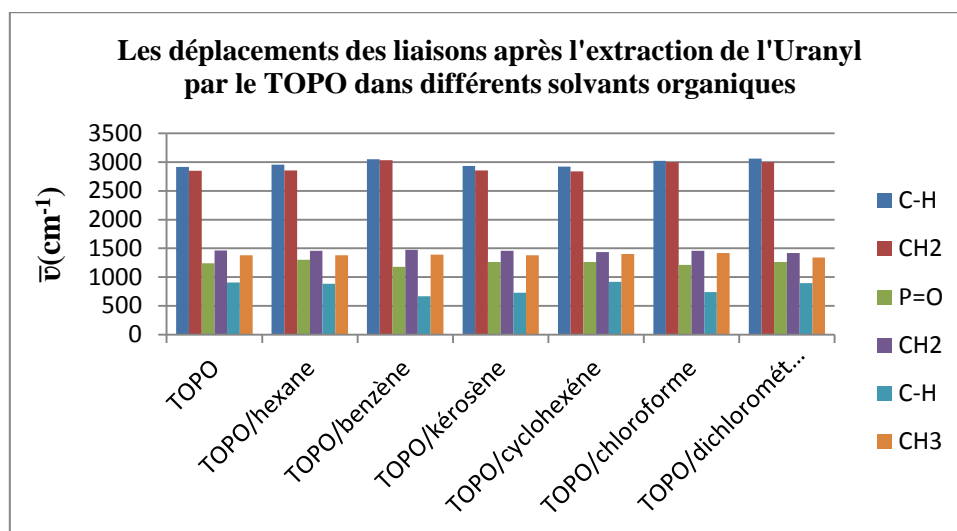


C.2. Effet de solvant sur le déplacement des liaisons caractéristiques dans l'extraction de Thorium par le TOPO.



Les interactions TOPO/ Th^{4+} , TOPO/solvant et Th^{4+} /solvant conduisent à une variation des nombres d'ondes pour les liaisons caractéristiques du TOPO selon les propriétés des solvants organiques. On remarque que le solvant organique a une influence non négligeable sur la structure chimique du complexant et par la suite sur le rendement d'extraction.

C.3. Effet de solvant sur le déplacement des liaisons caractéristiques après l'extraction de l'Uranyle par le TOPO.



CONCLUSION

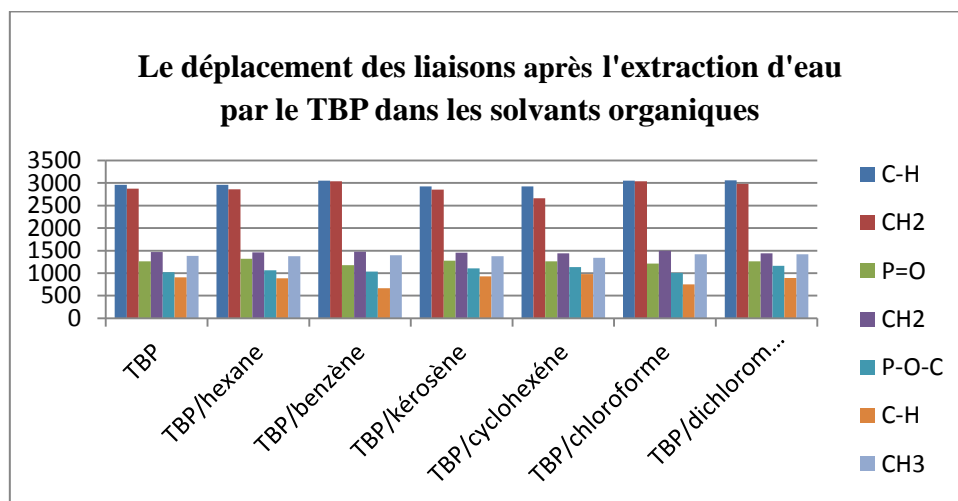
Le diluant est alors non seulement utilisé comme porteur de l'extractant et de complexe organométallique extrait, mais participe aussi au processus d'extraction.

Des interactions de type soluté-solvant peuvent avoir lieu. Selon le type d'interaction on peut avoir [9] :

- a. Une interaction avec la molécule extractante, ce qui affecte l'activité de l'extractant et change la performance de l'extraction de l'extractant.
- b. Une interaction avec le complexe organométallique extrait, ce qui peut changer la composition du complexe par la coordination et/ou la substitution du diluant.

5. EXTRACTION DE L'EAU

5.1. Extraction de l'eau par le TBP.



L'étude de spectroscopie infrarouge a montré que les interactions du TBP avec l'eau engendrent des interactions entre les protons de la molécule d'eau avec celle d'atome d'oxygène de groupe P(O). Ceci conduit à des absorbances qui varient selon la nature de solvant.

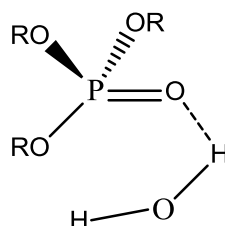
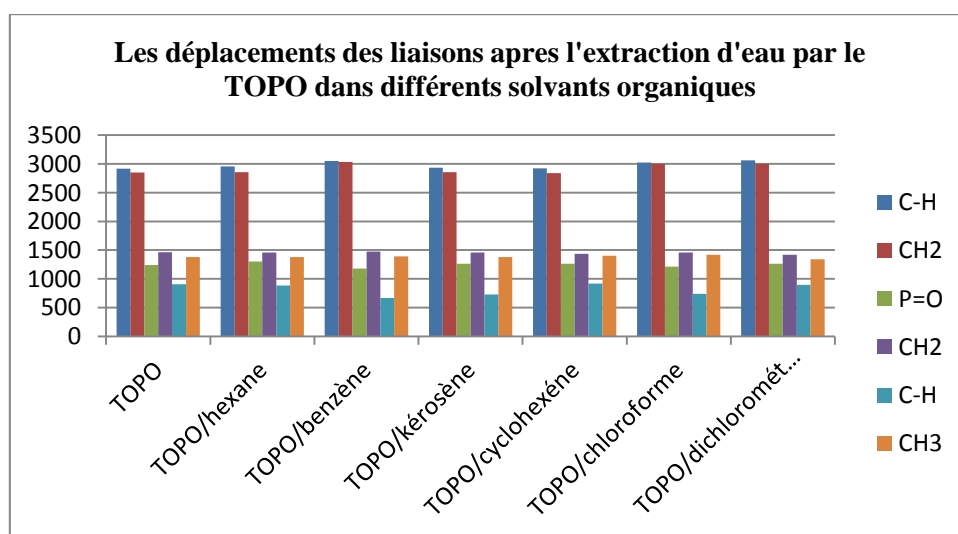


Schéma 1 : Interactions « TBP – H₂O » en phase organique

5.2. Extraction d'eau par le TOPO.



L'étude de spectroscopie infrarouge a montré que les interactions du TOPO avec l'eau engendrent des interactions entre les protons de la molécule d'eau avec celle d'atome d'oxygène de groupe P(O) ; ceci conduit à des nombres d'ondes qui varient selon la nature de solvant.

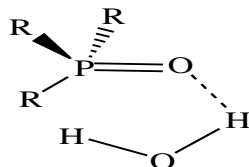
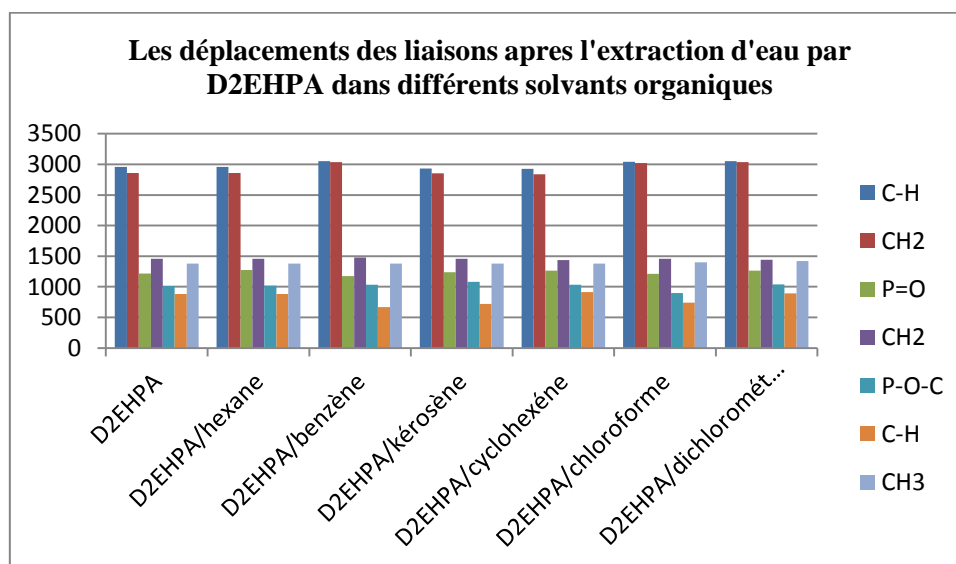


Schéma 2 : Interactions « TOPO- H₂O » en phase organique

5.3. Extraction d'eau par le D2EHPA.



L'étude de spectroscopie infrarouge a montré que les interactions du D2EHPA avec l'eau engendrent la formation d'un dihydrate ou les molécules d'eau sont coordonnées simultanément par leurs protons aux deux atomes d'oxygène de chaque groupe P(O)O et que l'atome d'oxygène de la molécule d'eau ne forme pas de liaisons hydrogènes avec les d'autres molécules d'acides comme c'est indiqué par le schéma suivant [10].

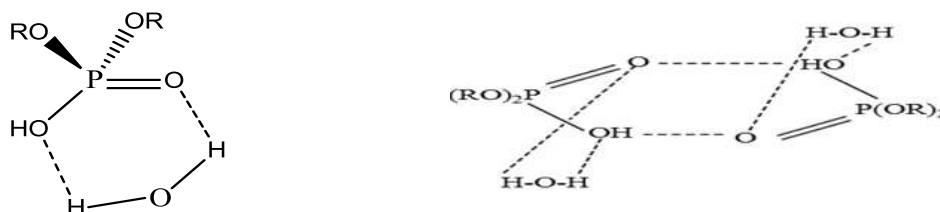


Schéma 3 : Interactions « D2EHPA – H₂O » en phase organique

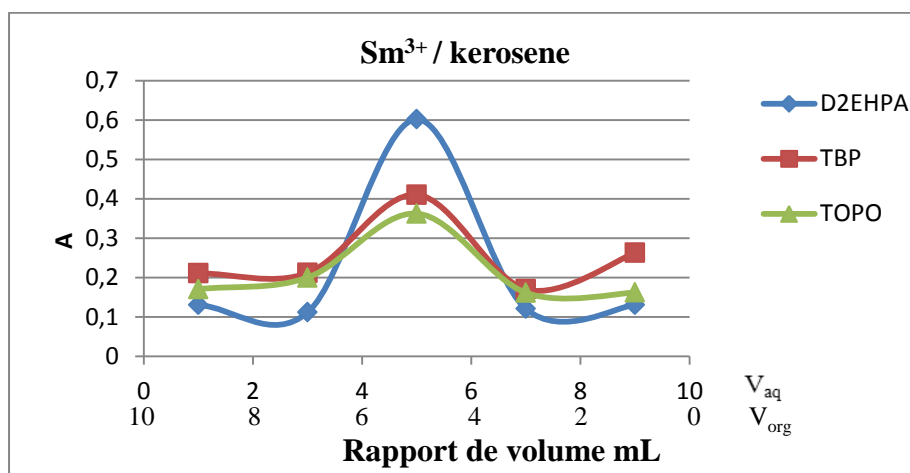
6. Etude stœchiométrique

De nombreuses méthodes sont employées afin d'établir la composition des espèces métalliques extraites. Les méthodes décrites dans cette partie peuvent être utilisées dans le cas de systèmes binaires générant des effets synergiques (Méthode des pentes, Diagramme de Job, Méthode « mole ratio ») [11].

Dans ce travail on a utilisé la méthode de Job. Elle est applicable aux systèmes dont seulement une espèce est responsable de la synergie. Le coefficient de distribution est déterminé entre une phase aqueuse et une phase organique avec des proportions variables en volume.

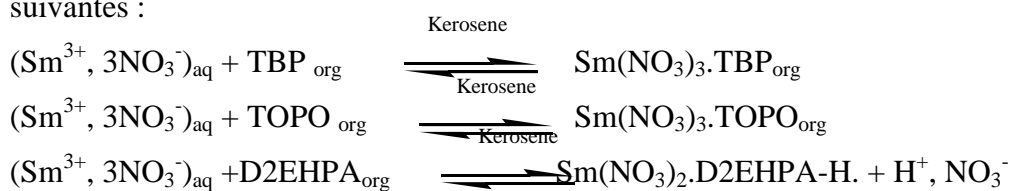
6.1. Extraction de Samarium par les trois extractants.

6.1.1. Extraction de Samarium dans le kérosène.

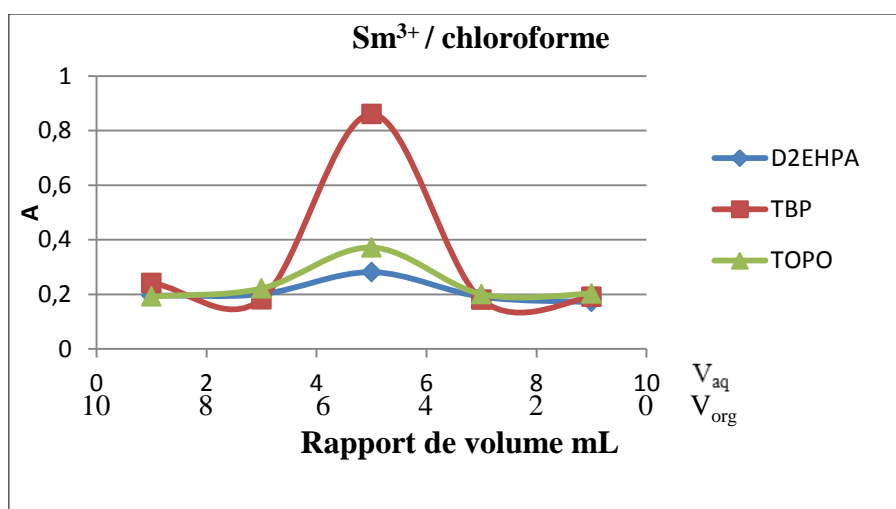


$$[\text{Sm}^{3+}] = [\text{extractant}] = 10^{-4}\text{M}, \text{pH} = 6,65$$

L'extraction du samarium (III) se fait selon le mécanisme qui se résume aux réactions suivantes :

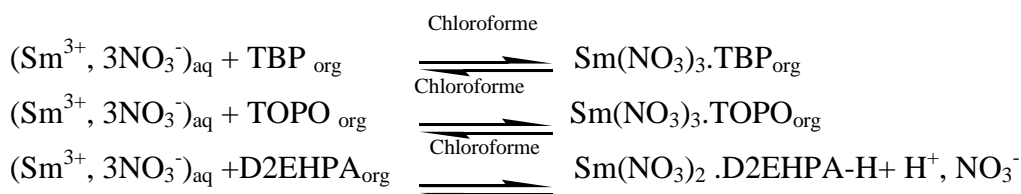


6.1.2. Extraction de Samarium dans le chloroforme

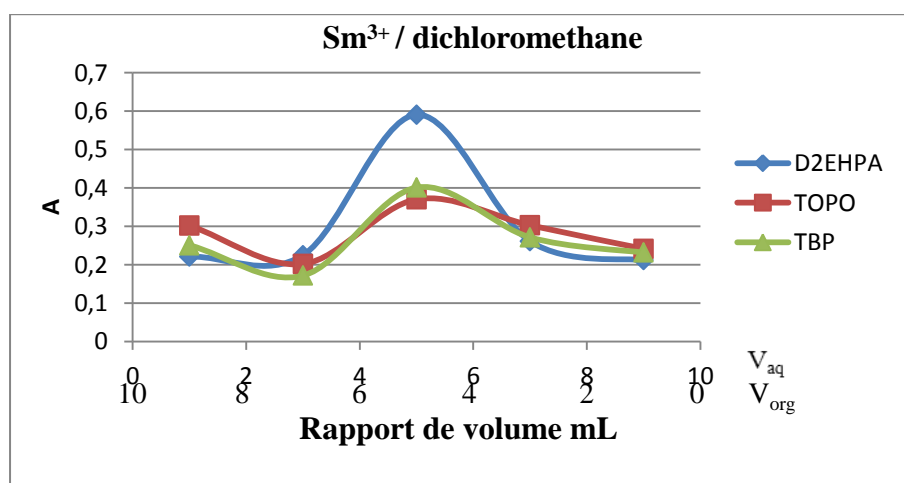


$$[\text{Sm}^{3+}] = [\text{extractant}] = 10^{-4}\text{M}, \text{pH} = 6,65$$

L'extraction du samarium(III) se fait selon le mécanisme qui se résume aux réactions suivantes :

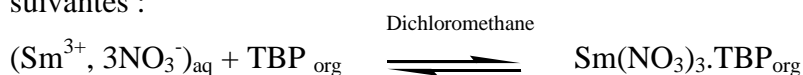


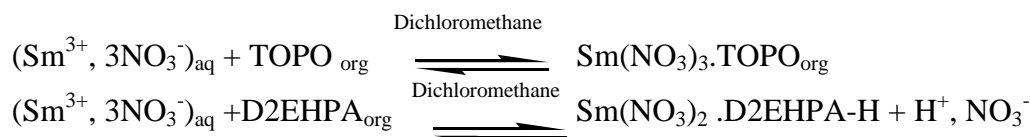
6.1.3. Extraction de Samarium dans le dichlorométhane



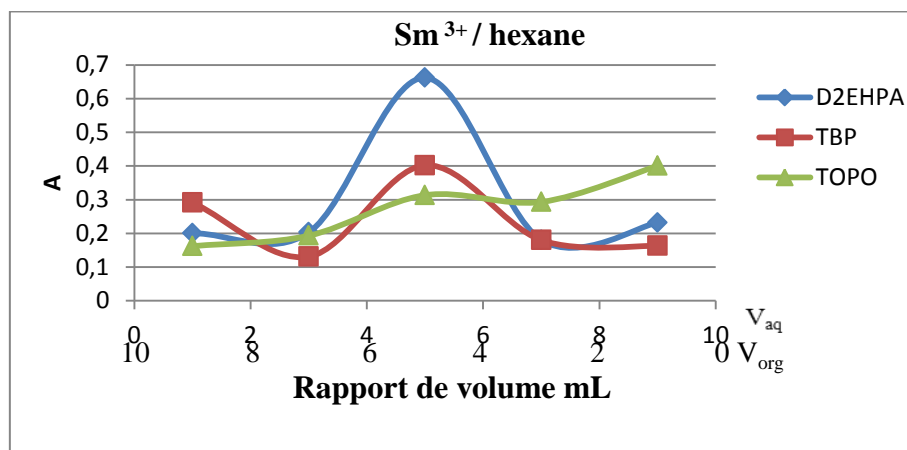
$$[\text{Sm}^{3+}] = [\text{extractant}] = 10^{-4}\text{M}, \text{pH} = 6,65$$

L'extraction du samarium(III) se fait selon le mécanisme qui se résume aux réactions suivantes :



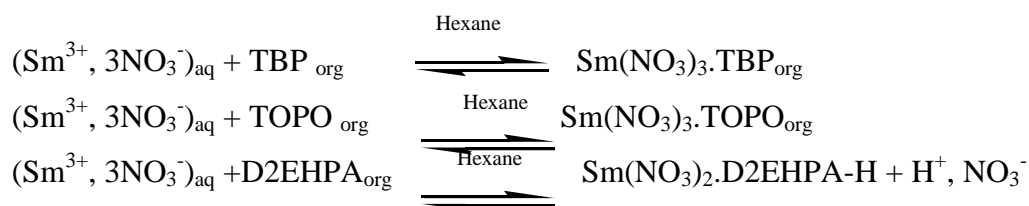


6.1.4. Extraction de Samarium dans le hexane



$$[\text{Sm}^{3+}] = [\text{extractant}] = 10^{-4}\text{M}, \text{pH} = 6,65$$

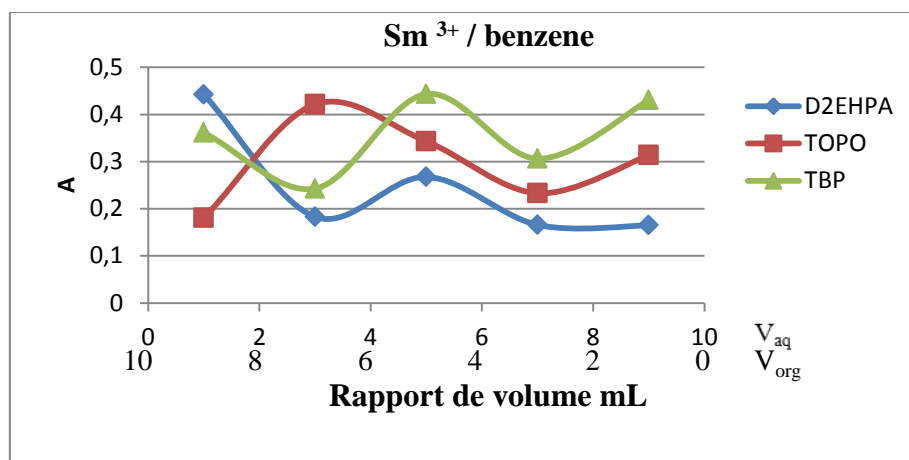
L'extraction du samarium(III) se fait selon le mécanisme qui se résume aux réactions suivantes :



Conclusion

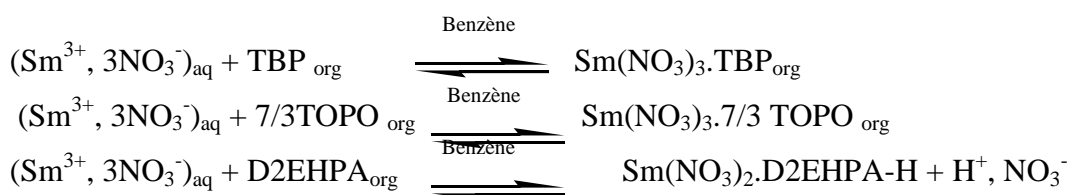
L'extraction est effectuée à partir d'une solution aqueuse, le D2EHPA se comporte entre autre comme un agent de solvation par le biais de l'atome d'oxygène de son groupement phosphoryle. Ce mécanisme implique, souvent l'extraction des anions en même temps que les cations métalliques. La stœchiométrie pour les trois extractants est la même ; c'est-à-dire 1 :1 pour Sm^{3+} pour les solvants : kérosène, chloroforme, dichlorométhane et hexane.

6.1.5. Extraction de Samarium(III) dans le benzène

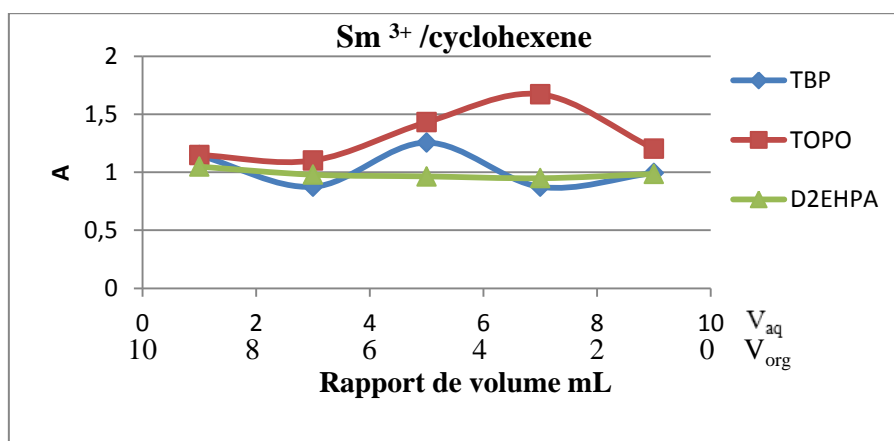


$$[\text{Sm}^{3+}] = [\text{extractant}] = 10^{-4} \text{M}, \text{pH} = 6,65$$

L'extraction du samarium(III) se fait selon le mécanisme qui se résume aux réactions suivantes :

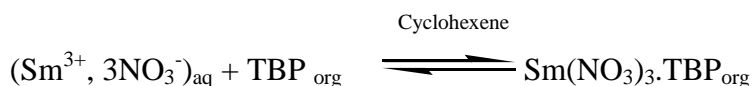


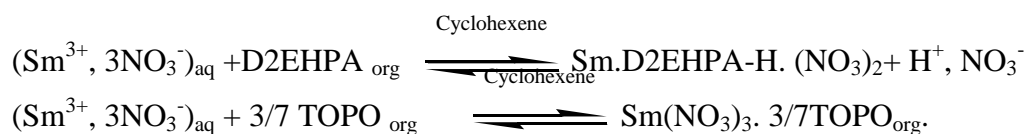
6.1.6. Extraction de Samarium dans le cyclohexène



$$[\text{Sm}^{3+}] = [\text{extractant}] = 10^{-4} \text{M}, \text{pH} = 6,65$$

L'extraction du samarium(III) se fait selon le mécanisme qui se résume aux réactions suivantes :





6.2. Effet de pH

L'utilisation du programme MEDUSA nous a permis de déterminer les espèces de Sm(III) prédominantes en fonction du pH et de tracer le graphe suivant:

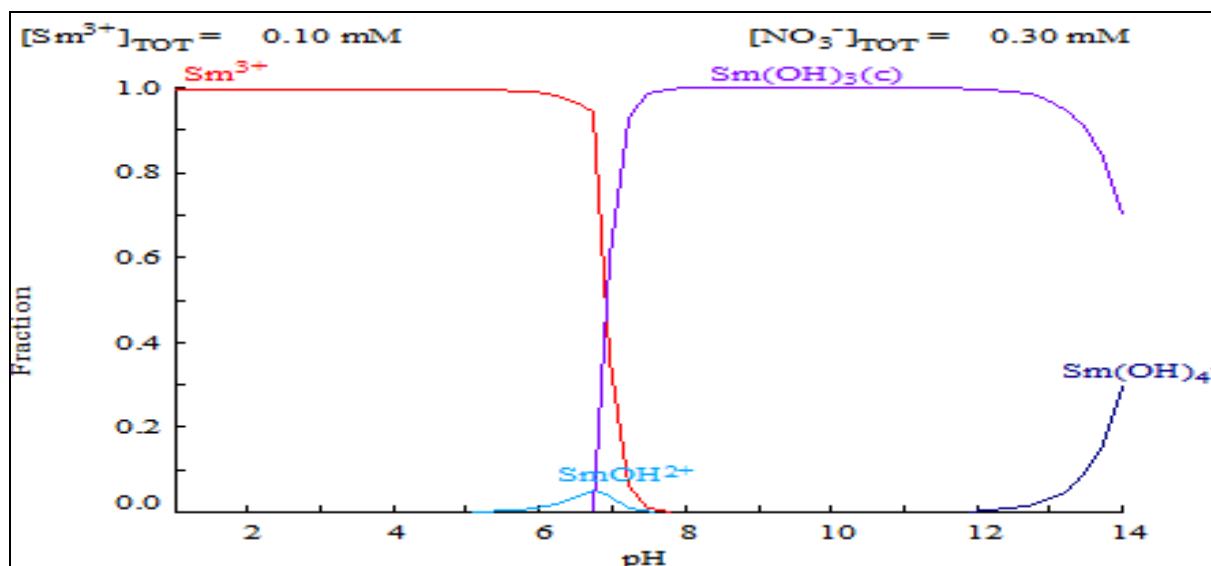


Figure 5: La prédominance des espèces de Samarium en fonction du pH

CONCLUSION

L'extraction de Samarium par les trois extractants dans les solvants organiques utilisés (hexane, kérosène, chloroforme et dichlorométhane) se fait de même stœchiométrie 1:1. L'effet de pH nous confirme les mécanismes proposés (voir figure 5) dont quelques structures sont présentées:

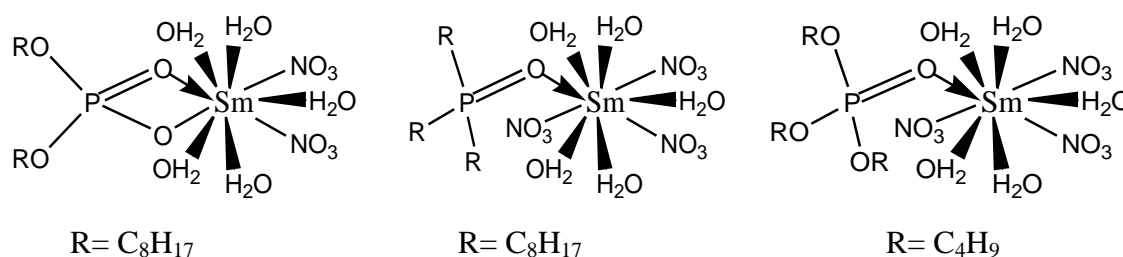
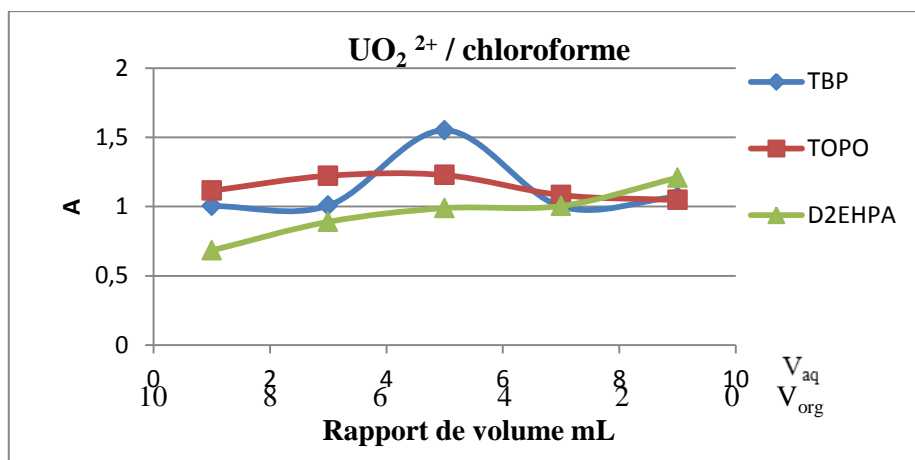


Schéma 4 : Structures de complexes formés

Pour le TOPO dans le benzène et le cyclohexène on a un rapport de 3:7 et 7:3 respectivement.

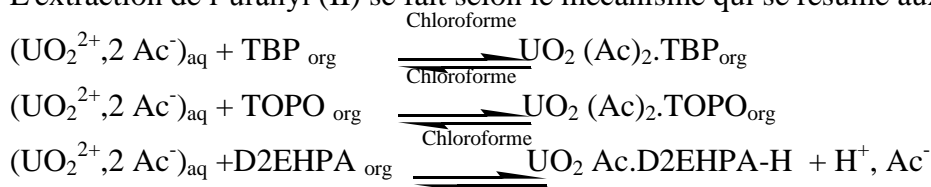
6.3. Extraction de l'ion Uranyl par les trois extractants.

6.3.1. Extraction de l'uranyl dans le chloroforme

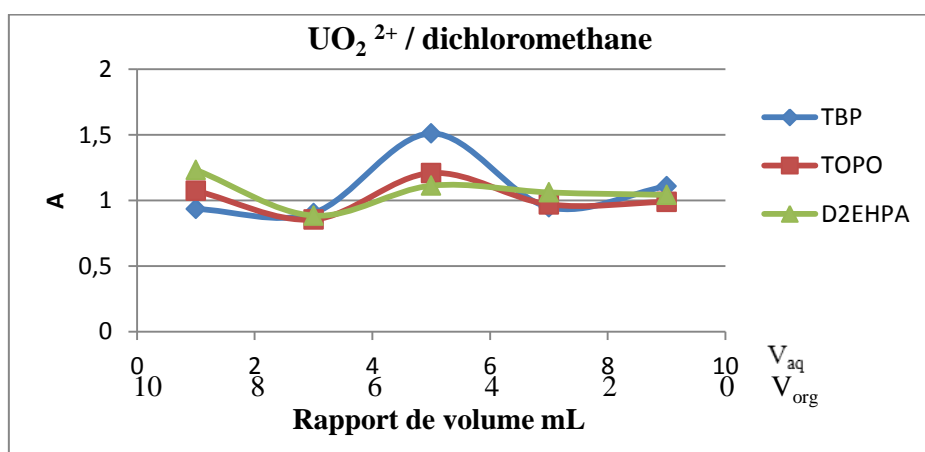


$$[\text{UO}_2^{2+}] = [\text{extractant}] = 10^{-4}\text{M}, \text{pH} = 4,02$$

L'extraction de l'uranyl (II) se fait selon le mécanisme qui se résume aux réactions suivantes :

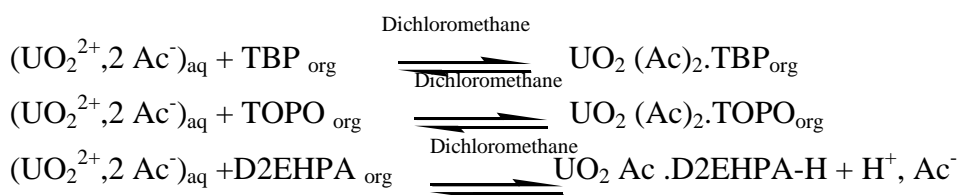


8.3.2. Extraction de l'uranyl dans le dichlorométhane

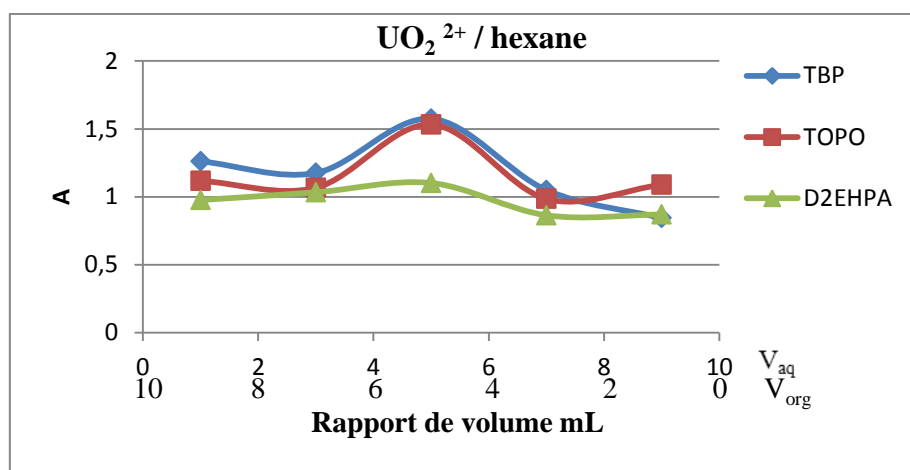


$$[\text{UO}_2^{2+}] = [\text{extractant}] = 10^{-4}\text{M}, \text{pH} = 4,02$$

L'extraction de l'uranyl(II) se fait selon le mécanisme qui se résume aux réactions suivantes :

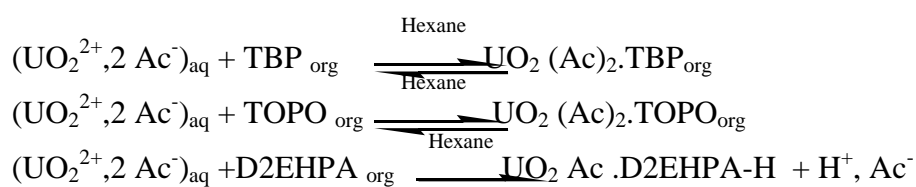


6.3.3. Extraction de l'uranyl dans le hexane

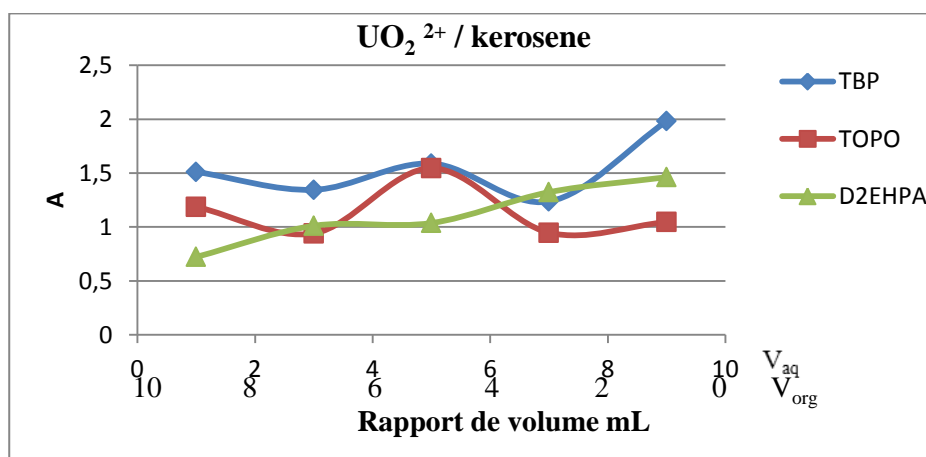


$$[UO_2^{2+}] = [extractant] = 10^{-4}M, pH = 4,02$$

L'extraction de l'uranyl(II) se fait selon le mécanisme qui se résume aux réactions suivantes :

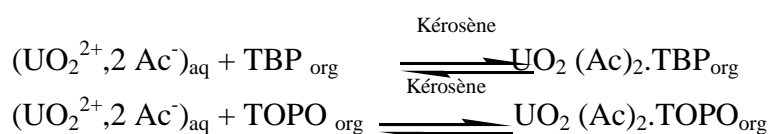


6.3.4. Extraction de l'uranyl dans le kérosène

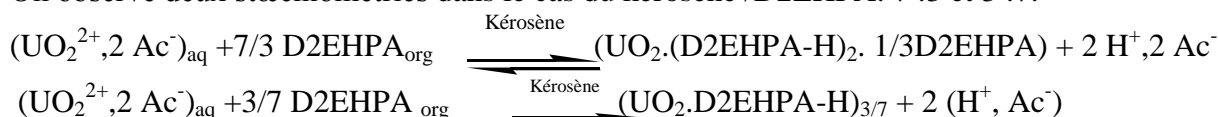


$$[UO_2^{2+}] = [extractant] = 10^{-4}M, pH = 4,02$$

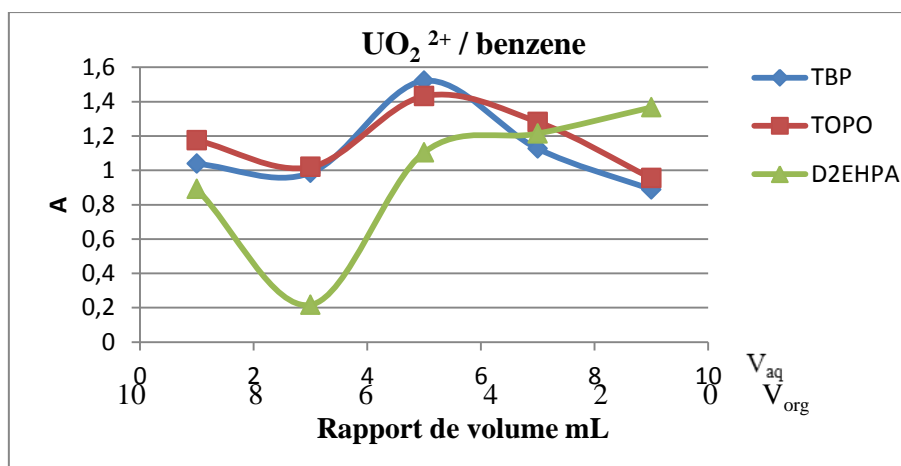
L'extraction de l'uranyl(II) se fait selon le mécanisme qui se résume aux réactions suivantes :



On observe deux stœchiométries dans le cas du kérosène /D2EHPA: 7 :3 et 3 :7.

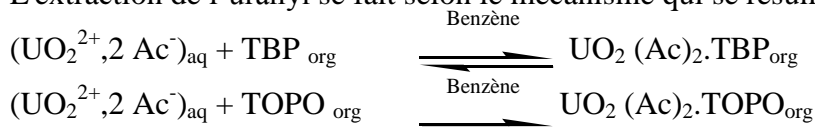


6.3.5. Extraction de l'ion uranyl dans le benzène

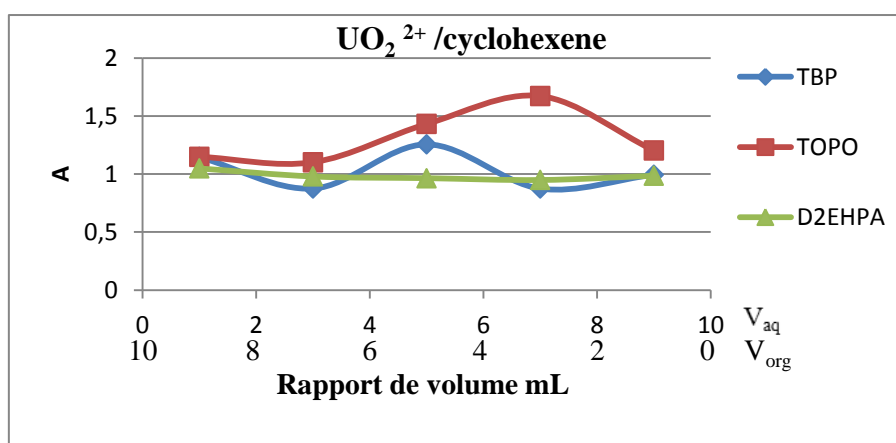


$$[\text{UO}_2^{2+}] = [\text{extractant}] = 10^{-4}\text{M}, \text{pH} = 4,02$$

L'extraction de l'uranyl se fait selon le mécanisme qui se résume aux réactions suivantes :

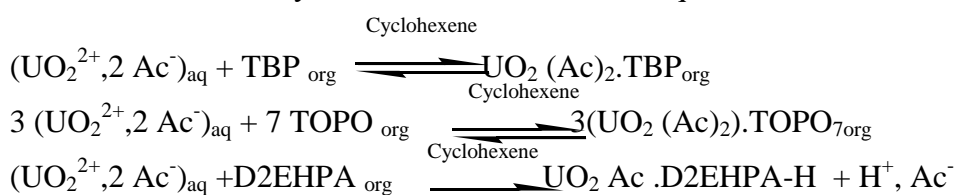


6.3.6. Extraction de l'ion uranyl dans le Cyclohexene



$$[\text{UO}_2^{2+}] = [\text{extractant}] = 10^{-4}\text{M}, \text{pH} = 4,02$$

L'extraction de l'uranyl se fait selon le mécanisme qui se résume aux réactions suivantes :



6.4. Effet de pH

L'utilisation de programme MEDUSA nous a permis de déterminer les espèces de $\text{UO}_2(\text{II})$ prédominantes en fonction du pH et de tracer le graphe suivant:

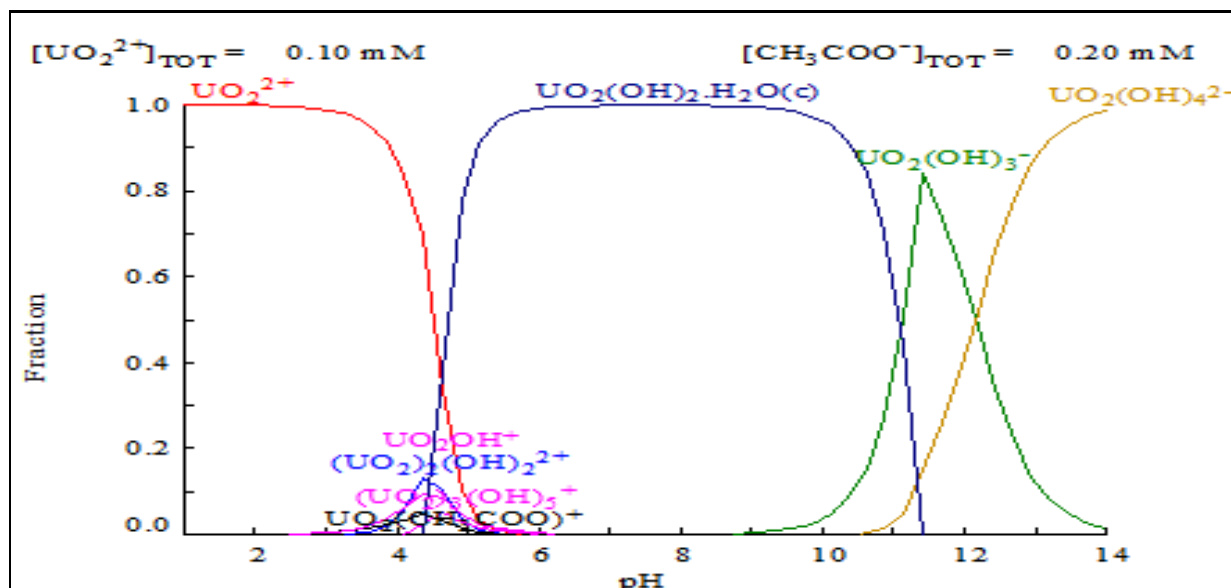


Figure 6: La prédominance des espèces d' UO_2 en fonction de pH

CONCLUSION

L'extraction de l'ion Uranyle par les trois extractants dans les solvants organiques utilisés (hexane, chloroforme et dichlorométhane) se fait à la même stœchiométrie 1:1. L'effet de pH nous confirme les mécanismes proposés (voir figure 6) dont les structures sont les suivantes :

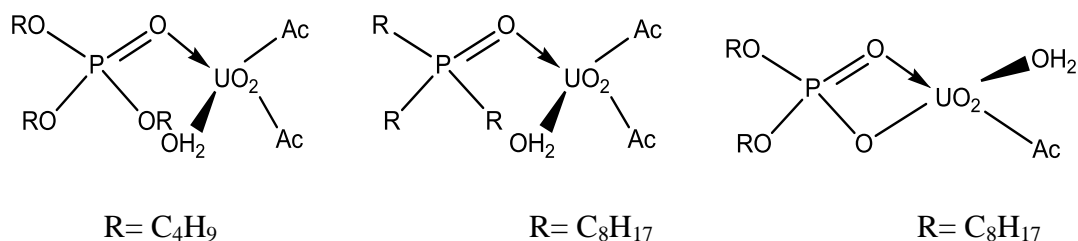


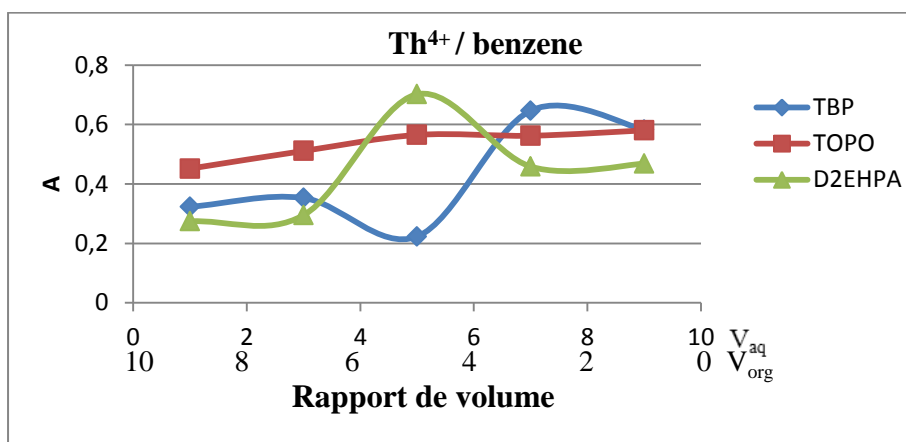
Schéma 5 : Structures des complexes formes

Pour le TOPO dans le cyclohexane on a une stœchiométrie de 7:3.

Pour le D2EHPA : dans le benzène on a la stœchiométrie 7:3 et dans le kérosène les deux stœchiométries 7:3 et 3:7.

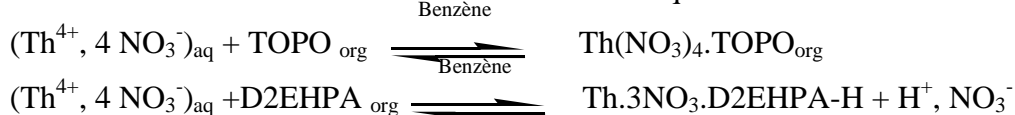
6.5. Extraction de Thorium par les trois extractants.

6.5.1. Extraction de thorium dans le benzène

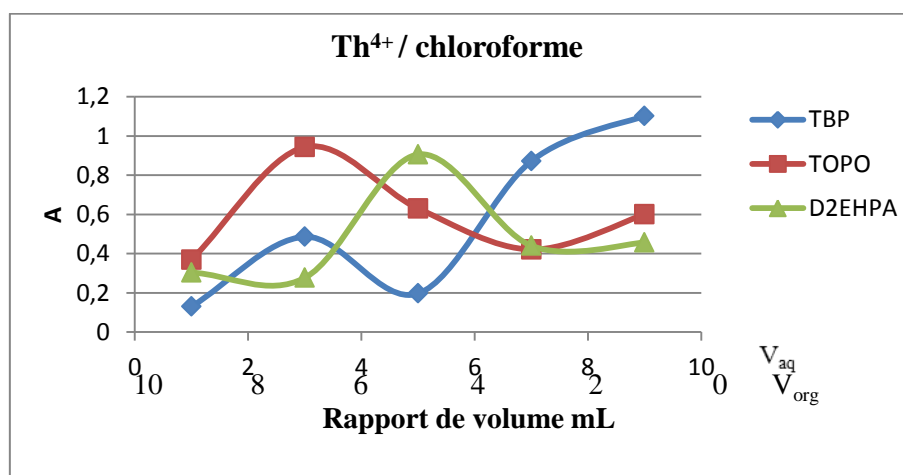


$$[\text{Th}^{4+}] = [\text{extractant}] = 10^{-4}\text{M}, \text{pH} = 2,33$$

L'extraction du thorium se fait selon le mécanisme qui se résume aux réactions suivantes :

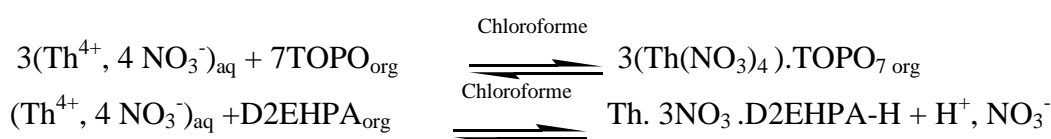


6.5.2. Extraction de thorium dans le chloroforme

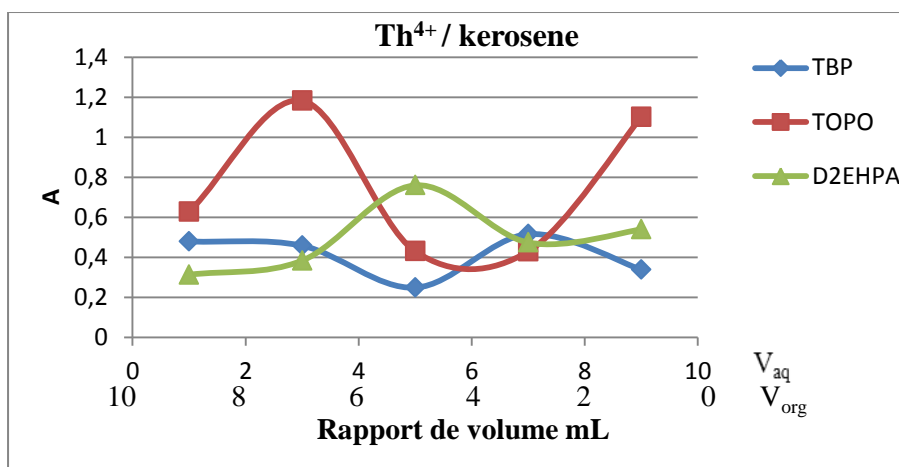


$$[\text{Th}^{4+}] = [\text{extractant}] = 10^{-4}\text{M}, \text{pH} = 2,33$$

L'extraction du thorium se fait selon le mécanisme qui se résume aux réactions suivantes :

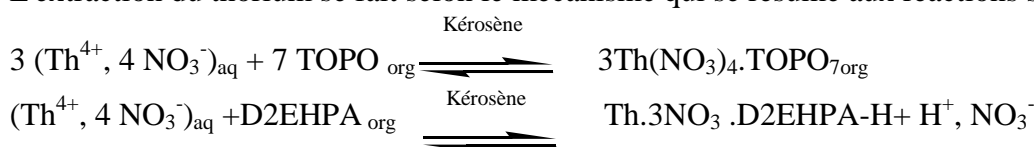


6.5.3. Extraction de thorium dans le kérosène

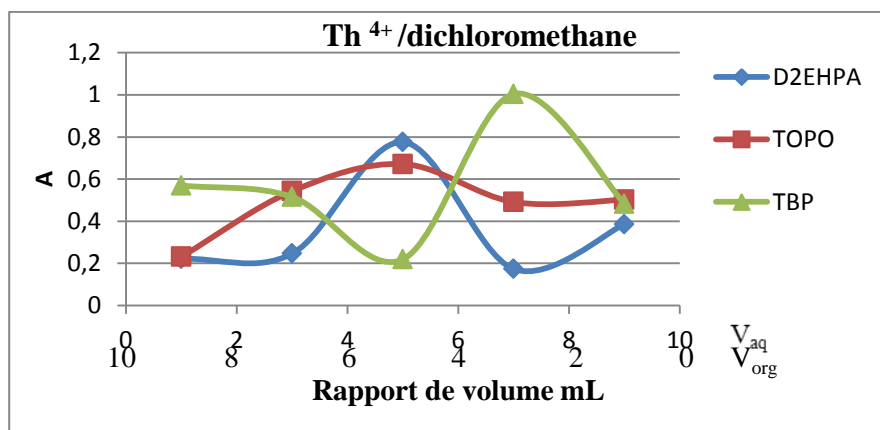


$$[\text{Th}^{4+}] = [\text{extractant}] = 10^{-4}\text{M}, \text{pH} = 2,33$$

L'extraction du thorium se fait selon le mécanisme qui se résume aux réactions suivantes :

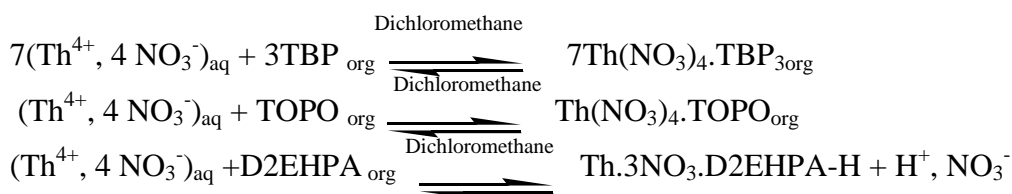


6.5.4. Extraction de thorium dans le dichlorométhane

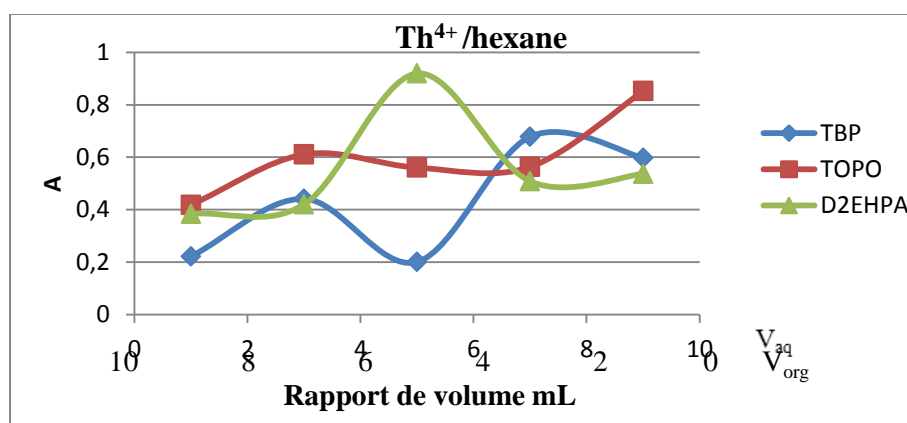


$$[\text{Th}^{4+}] = [\text{extractant}] = 10^{-4}\text{M}, \text{pH} = 2,33$$

L'extraction du thorium se fait selon le mécanisme qui se résume aux réactions suivantes :

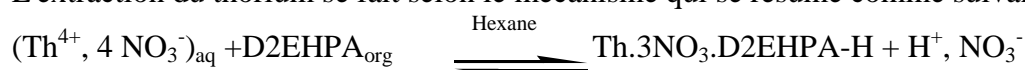


6.5.5. Extraction de thorium dans le hexane

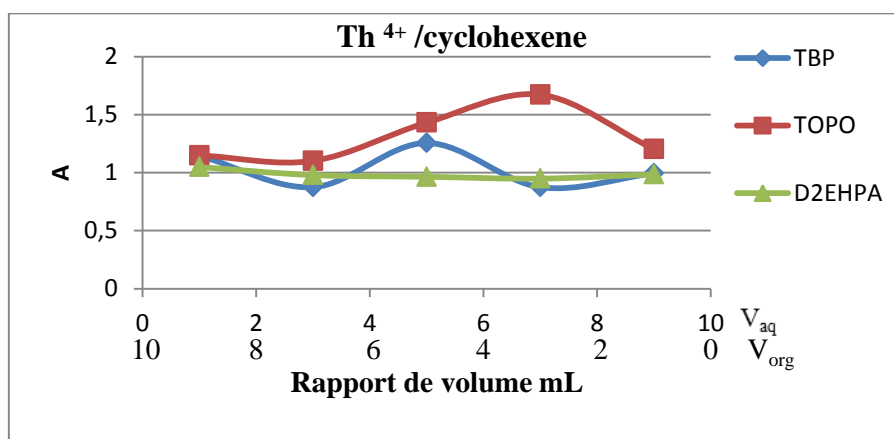


$$[\text{Th}^{4+}] = [\text{extractant}] = 10^{-4}\text{M}, \text{pH} = 2,33$$

L'extraction du thorium se fait selon le mécanisme qui se résume comme suivant :

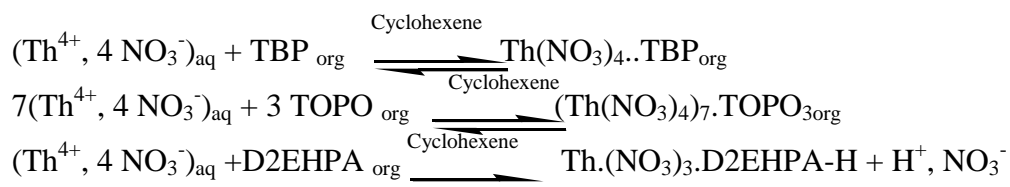


6.5.6. Extraction de thorium dans le cyclohexène



$$[\text{Th}^{4+}] = [\text{extractant}] = 10^{-4}\text{M}, \text{pH} = 2,33$$

L'extraction du thorium se fait selon le mécanisme qui se résume aux réactions suivantes :



6.6. Effet de pH

L'utilisation de programme MEDUSA nous a permis de déterminer les espèces de Th(IV) prédominantes en fonction du pH et de tracer le graphe suivant:

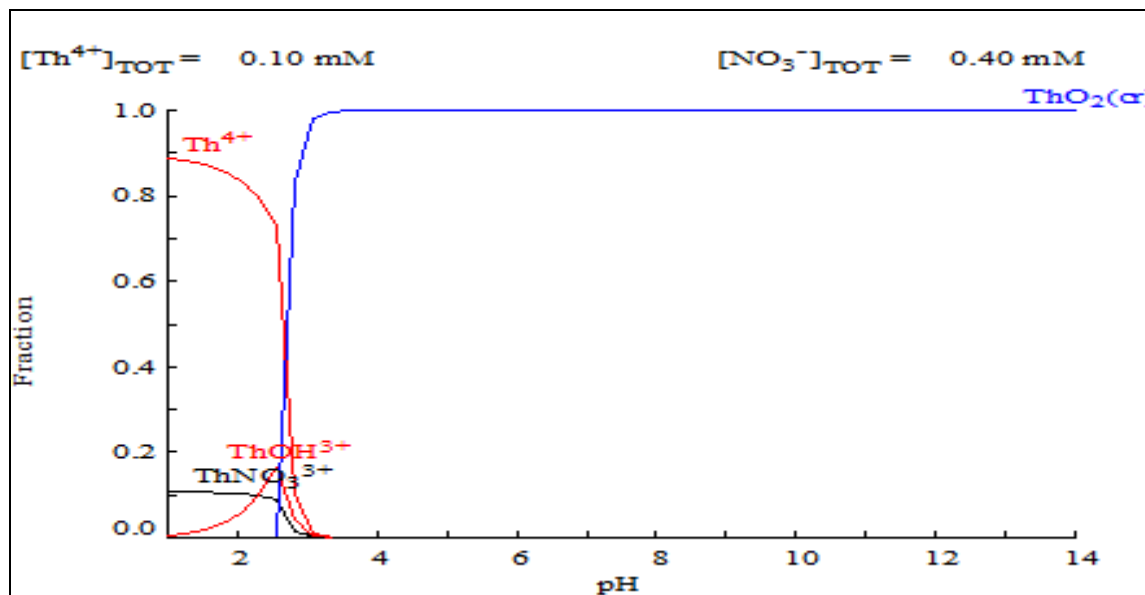


Figure 7: La prédominance des espèces de Thorium en fonction de pH

CONCLUSION

L'extraction du thorium par les trois extractants dans les solvants organiques utilisés s'est faite à des stœchiométries différentes : 1:1, 3:7 et 7:3. L'effet de pH nous confirme les mécanismes proposés (voir figure 7) dont les structures sont les suivantes :

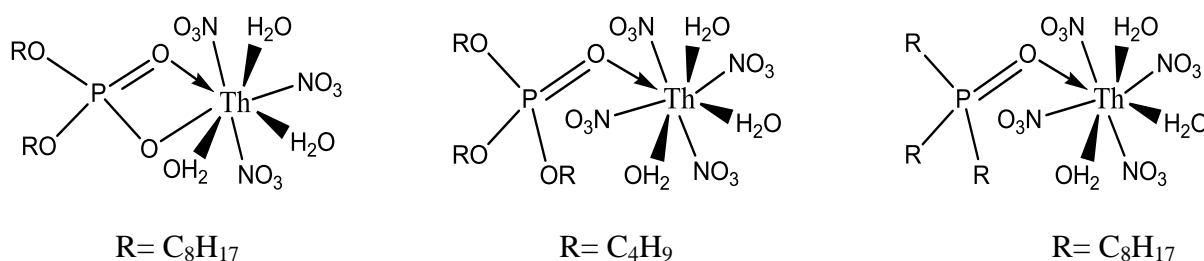


Schéma 6 : Structures de complexes formés

Références bibliographiques

- [1] G.M. Ritcey, G.H. Lucas, Proceeding of International Solvent Extraction Conference, London, 3, 2437-2481, (1974).
- [2] Y. Chengye, X. Qingren, Y. Shengang, L. Haiyan, S. Dingzhang, J. Yatong, F. Hanzhen, W. Fubing, C. Wuhua, Solvent Extraction and Ion Exchange, 3, 393-416, (1988).
- [3] W. D. Arnold, D. R. Mc Kamey, C. F. Base, Effects of organic and aqueous phase composition on uranium extraction from phosphoric acid .Ind. Ing. Chem. Process 21, 301-308, (1982).
- [4] F. Ghebghoub, Thèse de Doctorat, Effet du diluant sur l'extraction du cuivre(II), cobalt(II) et nickel(II) par l'acide di-(2-ethylhexyl) phosphorique, Université Mohamed Khider – Biskra, (2012).
- [5] L.I. Katzin, G.W. Mason, D.F. Peppard, spectrochimica Acta, (34A), 57-61, (1978).
- [6] E.S. Stoyanov, V.M. Popov, V.A. Mikhailov, Zh. Prikl.spektrosk, 40(1), 77-84, 1984, C. A.111342 R, 100, (1984).
- [7] A. Faure, Thèse de Doctorat, Université de Nancy I, France, (1987).
- [8] S.G. Xin, C.A. Yu, S.S. Xiu, Y.Y. Hui, Y.Y. Zhao, Solvent Extraction and Ion Exchange, 3, 517-531, (2000).
- [9] Y. Marcus, A.S. Kertes, Ion Exchange and Solvent Extraction of Metal Complexes, Wiley- Interscience, New York, (1969).
- [10] E.S. Stoyanov, V.M. Popov, V.A. Mikhailov, Russain. J. Inorg.Chem, 12, 1742-1745, (1985).
- [11] J. Muller. Spéciation dans les phases organiques des systemes d'extraction liquide-liquide contenant un malonamide et un acide dialkylphosphorique, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, (2012).

Conclusion générale

Nous nous sommes intéressés dans ce travail à l'étude de l'effet de solvant sur l'extraction de l'Uranyle(II), du Thorium(IV) et du Samarium(III) par le tributylphosphate (TBP), l'oxyde de trioctylphosphine(TOPO) et l'acide di-(2-ethylhexyl) phosphorique (D2EHPA).

L'étude du comportement du D2EHPA, TBP et TOPO dans les systèmes (chloroforme, dichlorométhane, hexane, kérosène, cyclohexane et benzène)/eau (métal) a montré que la valeur de R(%) suit l'ordre croissant suivant:

◆ Extraction de Thorium

♣ Pour le TBP : Kérosène < benzène < dichlorométhane < hexane < chloroforme < cyclohexane

♣ Pour le D2EHPA: Hexane < chloroforme < dichlorométhane < kérosène < benzène < cyclohexane

♣ Pour le TOPO: Dichlorométhane < chloroforme < hexane < benzène < kérosène < cyclohexane

◆ Extraction de Samarium

♣ Pour le TBP : Cyclohexane < benzène < kérosène < dichlorométhane < hexane < chloroforme

♣ Pour le D2EHPA: Hexane < cyclohexane < kérosène < dichlorométhane < benzène < chloroforme

♣ Pour le TOPO: Chloroforme < dichlorométhane < kérosène < benzène < cyclohexane < hexane

◆ Extraction de Uranyl

♣ Pour le TBP : Kérosène < hexane < chloroforme < benzène < dichlorométhane < cyclohexane

♣ Pour le D2EHPA: Dichlorométhane < benzène < hexane < kérosène < chloroforme < cyclohexane

♣ Pour le TOPO: Kérosène < hexane < benzène < cyclohexane < chloroforme < dichlorométhane

Un écart entre les valeurs de λ a été observé lorsqu'on passe du TBP et D2EHPA (qui est presque égal) au TOPO qui est probablement dû à la différence de polarité des solvants.

Les mécanismes d'extraction par ces extractants dépendent de plusieurs facteurs tels que:

- ▶ La charge des cations métalliques, la nature du solvant organique, l'acidité de l'extractant ou sa basicité et le type de cation extrait.
- ▶ Les interactions solvant/métal, solvant/extractant et métal/extractant.

La stœchiométrie des complexes extraits a été déterminée par la méthode de Job. Les complexes organométalliques extraits dans la phase organique sont du type ME_x , M_3E_{x7} et M_7E_{x3} .

Enfin, le travail réalisé dans ce mémoire nous a permis de défricher relativement le comportement ainsi que le mode d'extraction liquide-liquide de l'Uranyle(II), du Thorium(IV) et du Samarium(III) par le tributylphosphate, l'oxyde de trioctylphosphine et l'acide di-(2-ethylhexyl) phosphorique.

RESUME

Ce travail porte sur l'étude de l'effet de solvant sur le déplacement des liaisons après extraction liquide-liquide d' UO_2 (II), Sm (III) et Th (IV) par le tributylphosphate, l'oxyde de tri-n-octyl phosphine et l'acide di-(2-ethylhexyl) phosphorique.

Le rendement d'extraction et les déplacements des liaisons sont fonction du métal, de l'extractant et du diluant.

La stœchiométrie des complexes extraits a été déterminée par la méthode de Job. Il s'agit de complexes organométalliques extraits dans la phase organique de type ME_x , M_3E_{x7} et M_7E_{x3} .

Mots clés: Extraction liquide-liquide, UO_2 (II), Sm(III), Th(IV), TBP, TOPO, D2EHPA, effet de solvant.

ABSTRACT

This work concerns the study of the solvent effect on the of bonds deployment after liquid - liquid extraction of UO_2 (II), Sm (III) and Th(IV) by tributylphosphate, tri-n-octylphosphine oxide and the di- (2-ethylhexyl) phosphoric acid.

The extraction yield and displacement bonds depend of metal, extractant and diluents.

Stoichiometry of extracted complex in the organic phase was determined by the Job's method.

The complexes extracted in the organic phase are of types ME_x , M_3E_{x7} et M_7E_{x3} .

Keywords: Liquid-Liquid Extraction, UO_2 (II), Sm (III), Th (IV), TBP, TOPO, D2EHPA, Solvent effect.

ملخص

يتعلق هذا العمل بدراسة تأثير المذيبات على انتقال الروابط خلال عملية الاستخلاص سائل- سائل ل (UO_2 (II) ، Sm (III) و Th(IV) ب TBP, TOPO, D2EHPA. تتعلق حركة هذه الروابط ومردود الاستخلاص بالمعدن، المذيب و المستخلص.

من خلال هذا العمل. تم تحديد العناصر المركبة المستخرجة في المحلول العضوي كما يلي ME_x ، M_3E_{x7} و M_7E_{x3} .
كلمات مفتاحية: الاستخلاص سائل- سائل، (UO_2 (II) ، Sm(III) ، Th(IV)) ، TBP ، TOPO ، D2EHPA، مفعول المذيب.