

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

Université : Dr. Tahar Moulay SAIDA

Faculté : Technologie

Département : Génie des Procédés



جامعة د. الطاهر مولاي سعيدة

كلية التكنولوجيا

قسم هندسة الطرائق

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES

Pour l'obtention du diplôme Master

Génie des Procédés

Option: Génie des Procédés des Matériaux

Présenté par

Mr. BERKANE Imed Yacine & Mr. CHEBAIKI Mohamed Farouk

THEME

**Optimisation des conditions opératoires pour l'extraction de
Gadolinium (III) en utilisant D₂EHPA et le tensioactif non ionique
Triton X-114**

Soutenu le 29/06/2022

Devant le jury :

Mr. Brahim. GUEZZEN	Maître de Conférences A	Université de Saida	Président
Mr. Sofian. DAOUDI	Maître de Conférences A	Université de Saida	Examinateur
Mr. Mokhtar. OUAZENE	Maître de Conférences B	Université de Saida	Rapporteur

Année Universitaire : 2021-2022

Dédicaces

A mes parents vous qui avez toujours cru en moi et su me redonner confiance
Lorsque la motivation n'était plus au rendez-vous. Acceptez ce travail comme le
témoignage de mon profond amour et mon attachement indéfectible.

A mes frères Salim et Mohamed qui n'ont cessé d'être pour moi des exemples de
persévérance, de courage et de générosité.

Une grande dédicace à **ma petite sœur** de cœur que j'aime plus que tout, ma
confidente, mon épaule, ma voix, mon avenir, à toi ma sœur adorée,

A mes tantes et mes oncles

Que ce travail soit un témoignage de ma gratitude et mon profond respect.

A mon encadreur **Dr. OUAZENE** et tous ceux qui m'ont aidé

A mes amis

Pour leur soutien

BERKANE Imed Yacine

Dédicaces

A **mes parents**, pour tous leurs sacrifices et leurs prières tout au long de mes études

A **ma famille, mes proches et mes amis khalil et Djilali et Imed Berkane et Yacine kouidri et haitem** et tous mes amis qui m'aiment .

A Notre specialiste de labo madame **Saadia** et mes collègues **Marwa , Merieme , Hannan et Houria** et tous ceux qui m'ont aidé dans laboratoire

A mon encadreur **Dr. OUAZENE** et tous ceux qui m'ont aidé

CHEBAIKI Mohamed Farouk

Remerciements

Nos premiers remerciements vont à ALLAH tout puissant qui nous a donné le courage, la force et la patience d'achever ce modeste travail.

La construction de ce mémoire n'aurait été possible sans l'intervention de certaines personnes. Qu'elles trouvent ici l'expression de nos plus sincères remerciements pour leurs précieux conseils et leurs aides qui nous ont permis de mener à bien ce travail.

Ce travail a été réalisé dans le laboratoire du département de Génie des Procédés à l'université MOULAY TAHAR de Saida.

*Tout d'abord, ce travail ne serait pas aussi riche et n'aurait pas pu avoir le jour sans l'aide et l'encadrement de **Mr. OUAZENE. Mokhtar**, on le remercie pour la qualité de son encadrement exceptionnel, pour sa patience, sa rigueur et sa disponibilité durant notre préparation de ce mémoire .*

*Nous sommes conscientes de l'honneur que nous a fait **Mr. GUEZZEN Brahim** en étant président du jury et **Mr. DAOUADI Sofian** d'avoir accepté d'examiner ce travail.*

*Nous tenons à remercier les membres de laboratoire Génie des Procédés de l'université MOULAY TAHAR et en particulier **M^{elle} LAHRECH. S**, qu'ils trouvent dans cet espace nos sincères remerciements pour avoir été toujours serviable à notre égard.*

*Nos remerciements vont aussi à tous nos enseignants du département de Génie des Procédés en particulier **Mr. GHALI. N** responsable de notre spécialité*

Nos profonds remerciements vont également à toutes les personnes qui nous ont aidés et soutenu de près comme de loin.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GÉNÉRALE	01
-----------------------------	----

PARTIE A - BIBLIOGRAPHIE

Chapitre I

Extraction par point de trouble

I.1. INTRODUCTION	04
I.2. DEFINITION D'UN TENSIOACTIF	04
I.2.1 Classification basée sur la nature de la tête hydrophile	05
a. Les tensioactifs anioniques	05
b. Les tensioactifs cationiques	05
c. Les tensioactifs amphotères	06
d. Les tensioactifs non ioniques	06
I.2.2 Propriétés d'usage	06
I.2.3 Adsorption aux interfaces	07
I.3. Concentration micellaire critique CMC	07
I.4. Point de trouble	08
I.4.1 Principe d'extraction au point de trouble	08
I.4.2 L'intérêt de la méthode de point trouble	09
I.4.3 Les grandeurs caractéristiques	10
a. Pourcentage d'extraction	10
b. Fraction volumique de coacervat	10
c. Pourcentage de soluté résiduel	11
d. Conditions générales d'extraction	11
I.4.4 Effet des tensioactifs sur le point de trouble	11
I.4.5 Effet des électrolytes sur le point de trouble	12
I.4.6 Application dans l'extraction des métaux	12
Références bibliographiques	13

Chapitre II

Généralités Et Eléments Bibliographiques Sur le Gadolinium.

II.1 LE GADOLINIUM	18
II.1.1 Propriétés du gadolinium	18
II.1.2 Production de gadolinium	20
II.1.3 L'utilisation	20
II.1.4 Effets de gadolinium sur l'environnement et sur la santé	21
a) Effet sur la santé des êtres vivants	21
b) Les effets plus long terme	21
c) Impact sur l'environnement	22
Références bibliographiques	23

Chapitre III

Généralités Sur Les Composés Organophosphorés

III.1 INTRODUCTION	26
III.2. STRUCTURE CHIMIQUE DES ORGANOPHOSPHORES	26
III.3. ACIDE DI-(2-ETHYLHEXYL) PHOSPHORIQUE (D₂EHPA)	27
III.3.1 Comportement du D ₂ EHPA dans les solvants	28
III.3.2 Propriétés physico-chimiques du D ₂ EHPA	29
III.3.3 Les domaines d'applications du D ₂ EHPA	29
III.4. Rappels bibliographiques concernant l'utilisation de D ₂ EHPA dans l'extraction, et la récupération des métaux	29
Références bibliographiques	33

PARTIE B - Partie Expérimentale, Résultats Et Discussions

Chapitre I

Partie Expérimentale, Résultats Et Discussions

I. REACTIFS ET APPAREILS UTILISES	37
I.1 Réactifs utilisés	37
I.2 Appareils et instruments utilisés	38
II. EXTRACTION PAR COACERVAT DES IONS Gd³⁺ EN PRESENCE	
D'UN EXTRACTANT (D₂EHPA) ET (TRITON X-114)	41
II.1 L'EXTRACTION PAR COACERVAT DES IONS Gd³⁺	43
II.1.1. Droite d'étalonnage	43
II.1.2 Effet de la quantité du tensioactif non ionique	43
II.1.3 Effet de la concentration en extractant D₂EHPA	44
II.1.4 Variation du pH	45
II.1.5 Effet d'additifs sur le point de trouble	46
II.1.5.1 Effet des électrolytes sur le point de trouble	46
a. Effet d'ajout KNO ₃	47
b. Effet d'ajoute KCL	48
c. Effet d'ajout Na ₂ SO ₄	48
d. Effet d'ajout KSCN	49
II.1.5.2 Effet d'un tensioactif ionique	50
II.3 Fraction volumique du coacervat (φc)	51
II.4 Récapitulatif des conditions optimales d'extraction de Gadolinium (III) par D₂HPA	52
Conclusion	53
Références bibliographiques	54
Conclusion Général	56

Liste Des Abréviations

ABS	L'absorbance
CAC	Concentration agrégative critique
CMC	Concentration micellaire critique
CPE	Cloud point extraction
CTAB	Bromure de cétyltriméthylammonium
D₂EHPA	Acide di-2-éthylhexyl phosphorique
Gd	Gadolinium
IRM	Imagerie Par Résonance Magnétique
KCl	Chlorure de potassium
KNO₃	Nitrate de potassium
KSCN	Thiocyanate de potassium
M	Molarité (mol/l)
<i>m</i>_{s(d)}	Masse soluté dans la phase aqueuse diluée
<i>m</i>_d	Masse de la phase aqueuse
<i>m</i>_{TA(d)}	Masse de tensioactifs dans la phase aqueuse diluée
Na₂SO₄	Sulfate de sodium
PH	Potentiel hydrogène
R	Rendement (%)
SDS	dodécylsulfate de sodium
TBP	tri-nbutylphosphate

INTRODUCTION GÉNÉRALE

INTRODUCTION GENERALE

Avec le développement de l'activité humaine sont apparus de nouvelles sources et de nouveaux types de pollution. Les contaminants émis par les industries ou apportés avec les épandages agricoles s'accumulent dans le sol et subissent divers processus physiques, chimiques et biologiques, qui peuvent conduire une partie des toxiques à migrer vers les nappes phréatiques ou à s'intégrer à la chaîne alimentaire, puisqu'elle constitue une source de dégradation de l'environnement et suscite à l'heure actuelle un intérêt particulier à l'échelle international.

Les produits chimiques en général ont une certaine toxicité, sont considérés comme des micropolluants cancérigènes et dangereux même lorsqu'ils existent sous forme des traces.

L'élimination de ces polluants à partir des rejets industriels est très souvent réalisée par des traitements chimiques classiques tels que : la coagulation-flocculation, l'électrocoagulation entre autres, se sont révélés efficaces, mais dans la plupart des cas, très onéreux.

Les tensioactifs ont des propriétés permettant leur utilisation dans plusieurs opérations unitaires et procédés comme l'extraction liquide-liquide à deux phases aqueuses connue aussi sous le nom d'extraction au point de trouble (CPE, pour « Cloud Point Extraction »), dont de nombreux travaux antérieurs ont prouvé l'efficacité.

L'extraction au point trouble est un procédé d'extraction liquide-liquide préparatoire utilisée généralement pour la préconcentration d'une solution d'analyte (métal, organique ou inorganique) ou pour l'extraction des métaux (les terres rares par exemple) d'un échantillon en phase aqueuse. Elle trouve un large domaine d'applications industrielles surtout ces dernières années.

Il existe plusieurs systèmes extractants se basant sur des mécanismes d'action divers tels : Les extractants acides, les extractants basiques, les extractants par chélation, les extractants par solvatation.

Dans le cadre de notre travail nous nous sommes intéressés à l'étude de l'extraction de cation métallique de gadolinium (III) dans différents milieux à partir des solutions aqueuses par un extractant organophosphoré en présence d'un tensioactif non ionique.

Le gadolinium est largement utilisé dans de nombreuses technologies, telles les cathodes couleur des téléviseurs, dans les disques durs, dans des alliages de fer ou de chrome et comme un agent de contraste en Imagerie par Résonance magnétique Nucléaire (IRM)...Mais malheureusement, Gd^{3+} est extrêmement toxique sous sa forme libre.

Introduction Générale

Outre l'introduction et la conclusion générale, ce manuscrit est structuré en deux parties, à savoir :

Partie A : une étude théorique, comportant trois chapitres :

Les trois chapitres, traitent des généralités et éléments bibliographiques sur la technique d'extraction utilisée, le gadolinium et les composés organophosphorés.

Partie B : partie résultats et discussion :

La partie expérimentale du travail réalisé, ainsi que les protocoles utilisés, les produits chimiques, les dispositifs expérimentaux.

Les différents résultats expérimentaux obtenus lors de l'extraction de gadolinium et les discussions des résultats.

CHAPITRE I

EXTRACTION AU POINT DE TROUBLE

I. Extraction par point de trouble

I.1. INTRODUCTION :

L'extraction au point de trouble, nommée également extraction par coacervat ou extraction à deux phases aqueuses, est une technique d'extraction prometteuse qui est basée sur l'usage de surfactants, comme une alternative à l'extraction liquide-liquide classique.

Ce type d'extraction est donc une bonne alternative aux techniques classiques d'extraction, une méthode simple, efficace, peu coûteuse et considéré comme « verte » puisque les solvants organiques toxiques ne sont pas utilisés.

I.2. DEFINITION D'UN TENSIOACTIF :

Les tensioactifs, nommés aussi par les anglo-saxons surfactants (contraction de surface active agents), sont devenus des composés omniprésents dans l'industrie comme dans la vie domestique : on les retrouve autant dans les préparations nettoyantes, qu'elles soient destinées un usage industriel, à notre machine à laver ou encore à notre salle de bains, que dans les médicaments, l'alimentation, et en synthèse chimique [1]. Ils sont constitués de molécules amphiphiles, d'origine naturelle ou synthétique, c'est-à-dire comportant deux parties de polarités différentes : une tête polaire à caractère hydrophile (chargée ou non) liée à une chaîne, le plus souvent hydrocarbonée, à caractère hydrophobe, comme l'illustre dans la **figure 1**.



Figure 1 : Représentation schématique d'une molécule de tensioactif

I.2.1 Classification basée sur la nature de la tête hydrophile

La classification des tensioactifs la plus commune est celle qui se base sur la nature des têtes polaires, ‘partie hydrophile’ de ces molécules, car elle donne la meilleure façon de les caractériser [2]. On distingue ainsi quatre classes de tensioactifs : non-ioniques, anioniques, cationiques et amphotères [3].

a. Les tensioactifs anioniques :

Les tensioactifs anioniques s’ionisent en solution aqueuse pour fournir un anion organique tensioactif et un cation généralement de faible masse moléculaire. Cette classe de surfactifs est la plus importante industriellement. Dans ce groupe, on trouve les alkylbenzène-sulfonates, les alkylsulfates, les lignosulfonates, etc. Cependant, les représentants les plus anciennement connus et utilisés appartiennent aux sels d’acides gras, plus couramment appelés savons [4].

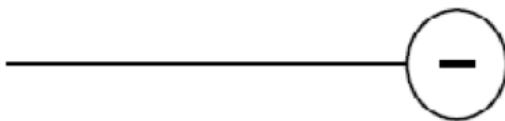


Figure 2 : Tensioactif anionique

b. Les tensioactifs cationiques :

Ces tensioactifs possèdent un ou plusieurs groupements qui s’ionisent en solution aqueuse en donnant naissance à un cation organique tensioactif et à un anion de faible masse moléculaire. En pratique, ces tensioactifs appartiennent soit à la famille des amines grasses soit à celle des hétérocycles azotés. De plus, ils ont la propriété physico-chimique de s’adsorber très facilement sur les surfaces chargées négativement, normalement hydrophiles pour les rendre lipophiles [4].

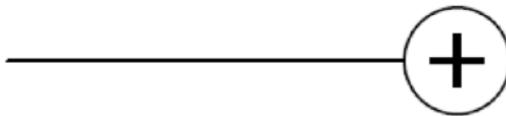


Figure 3 : Tensioactif cationique

c. Les tensioactifs amphotères :

Les tensioactifs dits amphotères possèdent deux groupes fonctionnels, l'un anionique et l'autre cationique, comme les alkylaminoacides et les betaines. Selon les conditions du milieu, ils peuvent s'ioniser en solution aqueuse en conférant au tensioactif un caractère anionique aux pH alcalins et un caractère cationique aux pH acide [4].

d. Les tensioactifs non ioniques :

Ces tensioactifs sont constitués de substances qui ne s'ionisent pas en solution aqueuse : leur charge est donc à priori nulle. Cependant ils ont la particularité de posséder de longues chaînes polaires capables de former des liaisons hydrogène avec des molécules d'eau. Ainsi, les molécules individuelles de tensioactif (monomères) et où les micelles peuvent établir des liaisons hydrogène avec les cations présents dans la solution aqueuse (H_3O^+ , par exemple) et possède une charge légèrement positive [5].

I.2.2. Propriétés d'usage :

Les tensioactifs en solution possèdent pour la plupart une ou plusieurs des propriétés d'usage suivantes [6] :

- 1-** le pouvoir dispersant ou la capacité à augmenter la stabilité de suspensions de petites particules solides dans un liquide.
- 2-** le pouvoir émulsifiant ou la capacité de former une émulsion, (dispersion de fines gouttelettes d'un liquide dans un autre).
- 3-** le pouvoir mouillant, ou la possibilité d'étalement d'un liquide sur une surface solide.
- 4-** le pouvoir moussant ...
- 5-** le pouvoir solubilisant ou l'amélioration significative de la solubilité apparente d'un corps dans un solvant, par incorporation d'un soluté hydrophobe dans le cœur de la micelle, association d'un soluté amphiphile à la micelle ou même adsorption d'espèces ioniques à la surface de la micelle. Le pouvoir détergent (nettoyant, principalement par dégraissage) des tensioactifs est la résultante de l'ensemble de ces propriétés.

I.2.3 Adsorption aux interfaces :

Un tensioactif est un composé chimique qui, dissous ou dispersé dans un liquide, possède la propriété surprenante de s'adsorber aux interfaces, ce qui détermine un ensemble de propriétés physico-chimiques d'intérêt pratique. En effet, cette adsorption conduit à deux types d'effets distincts intervenant séparément ou simultanément : diminution d'une ou plusieurs forces de liaisons aux interfaces du système d'une part, stabilisation des interfaces par formation de couches adsorbées qui s'opposent mécaniquement à toute diminution de l'aire interfaciale et à leur disparition d'autre part [3]. De plus, on peut ajouter que les molécules tensioactives modifient non seulement les propriétés de la surface mais également les interactions entre les surfaces.

I.3. CONCENTRATION MICELLAIRE CRITIQUE CMC :

Au-delà d'une certaine concentration appelée concentration agrégative critique (CAC), les molécules de tensioactifs non ioniques s'organisent et forment une couche monomoléculaire d'adsorption aux interfaces et commencent à s'agréger en formant des micelles. On parle alors de concentration Micellaire Critique (CMC). Elle est déterminée expérimentalement par le point d'inflexion de la droite établie pour une propriété physique de la solution en fonction de la concentration en surfactif (figure 4) [7].

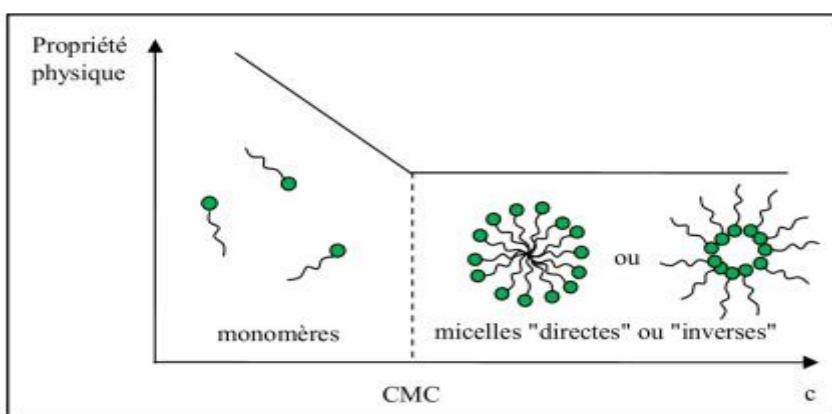


Figure 4 : Evolution du comportement de tensioactifs en solution [8].

La CMC décroît avec l'élévation de la température et l'augmentation de la longueur de la chaîne hydrophobe. Elle croît lorsque le nombre d'unités d'oxyde d'éthylène augmente. Elle est insensible à la présence d'électrolytes (sauf à pH très bas) [8].

I.4 POINT DE TROUBLE :

Le point de trouble est un paramètre caractéristique des tensioactifs non ioniques. Lorsque l'on chauffe une solution micellaire refermant ces surfactifs l'apport d'énergie thermique provoque une déshydratation partielle de la chaîne hydrophile en rompant des liaisons hydrogène entre les molécules d'oxyde d'éthylène et d'eau [9]. Si le nombre de ces liaisons n'est pas suffisant pour contrebalancer l'enchaînement de la chaîne hydrocarboné du tensioactif, la taille des micelles augmente rapidement et le système se sépare en deux phases en équilibre, la plus concentrée en tensioactif étant appelée coacervat et l'autre phase diluée, dont la concentration en tensioactif est en général voisine de la CMC, **figure 5**.

Il est connu que la formule chimique des tensioactifs non ioniques a une influence assez importante sur le point de trouble.

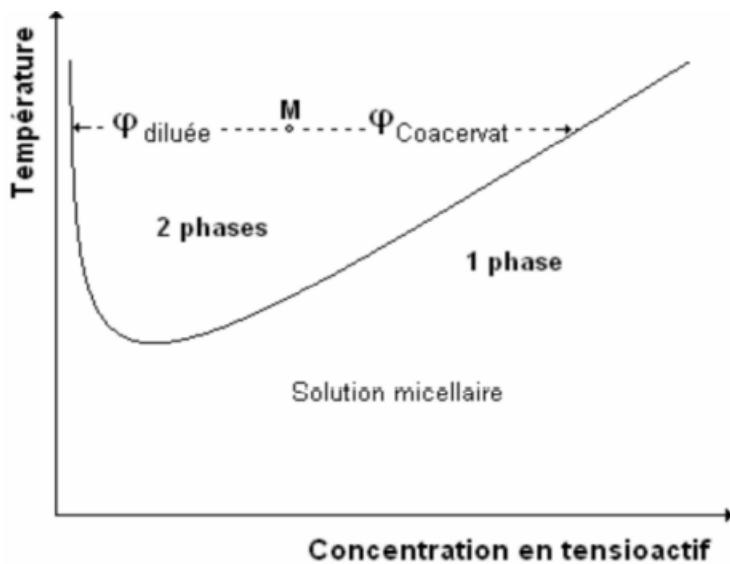


Figure 5 : Diagramme de phases d'un système eau-tensioactif non ionique.

I.4.1 Principe d'extraction au point de trouble :

Extraction par point trouble (cloud point extraction CPE) permet la séparation grâce à la déshydratation des surfactants non ioniques (alcools polyéthoxylés) causée par l'agrégation des

micelles lors de l'augmentation de la température et permet la récupération d'anion, préalablement complexé, dans un faible volume [10]. Cette capacité à séparer et à préconcentrer, très recherchée dans le domaine environnemental, a été démontrée pour des nombreux contaminants d'intérêts dans diverses matrices environnementales.

De ce fait, l'opération d'extraction repose sur les étapes suivantes :

- (A) L'originale solution avec des métaux (cercles) en faible concentration.
- (B) Chélates métalliques (carrés) formés par addition d'un réactif complexant dans la solution de matrice.
- (C) Ajout de tensioactif dans la solution et piégeage des chélates métalliques dans les noyaux micellaires.
- (D) Phase micellaire ségrégée après chauffage et séparation après centrifugation.

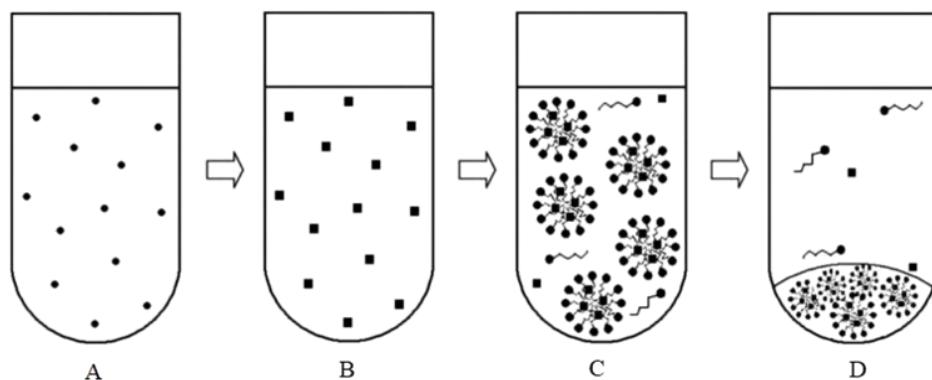


Figure 6 : Représentation schématique d'extraction au point trouble.

I.4.2 L'intérêt de la méthode de point trouble :

L'utilisation de systèmes micellaires comme une alternative de séparation présente les avantages suivants [11] :

-Les tensioactifs non ioniques sont moins dangereux que les solvants organiques employés généralement dans l'extraction liquide-liquide. Ils ne sont ni volatils, ni inflammables. Ils sont biodégradables, ce qui permet de classer la méthode parmi les procédés de chimie verte.

-Les surfactifs utilisés sont bon marché. Leurs prix sur le marché sont accessibles.

-Ils possèdent une ample capacité de concentrer une grande variété d'analytes de natures

diverses et à de faibles concentrations même à l'échelle de traces.

- Elle nécessite une quantité minimale de tensioactif (en général quelques milligrammes).

- Le caractère hydrophobe du tensioactif (TA) influe sur le rendement de la séparation. Il doit être plus ou moins grand par rapport à celui de la substance à analyser.

- La basse température du point de trouble pour certains tensioactifs permet la séparation ou la préconcentration des molécules thermosensibles d'intérêt biologique ou environnemental.

- La mise au point expérimentale du procédé de séparation et / ou de préconcentration est très simple à réaliser et il a été décrit par différents chercheurs.

I.4.3 Les grandeurs caractéristiques :

Les grandeurs qui vont permettre de décrire les résultats d'extraction sont alors définies comme suit.

a) Pourcentage d'extraction

La performance de l'extraction liquide-liquide a toujours été qualifiée par la capacité du solvant à extraire le soluté. Cette performance peut être traduite par le pourcentage suivant :

$$E\% = \frac{m_{s(in)} - m_{s(d)}}{m_{s(in)}} \times 100 \quad (1)$$

$m_{s(in)}$: Masse initiale de soluté.

$m_{s(d)}$: Masse finale de soluté

b) Fraction volumique de coacervat :

Comme son nom l'indique, la fraction volumique du coacervat représente le rapport entre le volume du coacervat et le volume total.

$$\phi_c = \frac{V_c}{V_c + V_d} \quad (2)$$

V_c : Volume de la phase coacervat.

V_d : Volume de la phase diluée.

Comme en extraction liquide-liquide classique, où l'on cherche à minimiser la quantité de solvant, il en va de même en extraction par coacervat, où l'on a intérêt à ce que la fraction volumique de coacervat soit la plus faible possible, donc que le coacervat soit le plus concentré possible en polluant à extraire.

c) Pourcentage de soluté résiduel :

Ce facteur nous indique la quantité de soluté que le tensioactif n'a pas pu extraire et qui est restée dans la phase aqueuse diluée. Il est défini comme suit :

$$X_{s/d}\% = \frac{m_{s(d)}}{m_d} \times 100 \quad (3)$$

d) Pourcentage de tensioactif résiduel :

De la même manière que l'on ne souhaite pas polluer le raffinat avec du solvant résiduel en extraction classique, là aussi, on cherche à réduire les pertes en tensioactif dans la phase aqueuse diluée, même si les tensioactifs utilisés peuvent être considérés comme biodégradables. Il peut aussi s'avérer important dans certains cas de récupérer le tensioactif, afin de le recycler pour une autre extraction. Ce pourcentage résiduel est défini par la relation suivante :

$$X_{TA/d}\% = \frac{m_{TA(d)}}{m_d} \times 100 \quad (4)$$

I.4.4 Effet des tensioactifs sur le point de trouble

Le point de trouble des tensioactifs non ioniques augmente de façon importante par addition d'une faible quantité d'un tensioactif anionique ou cationique [12]. Ainsi le SDS (dodécylsulfate de sodium) ou le CTAB (bromure de cétyltriméthylammonium) provoque une augmentation rapide du point de trouble en fonction de la concentration de l'espèce ionique.

L'augmentation du point de trouble est due à la formation de micelles mixtes. Au fur et à mesure que les molécules de tensioactif ionique sont ajoutées au système, une partie d'entre elles s'incorpore aux micelles du tensioactif non ionique et charge leur surface. Cela augmente les forces de répulsion entre micelles et les rend plus hydrophiles, donc plus solubles. Ainsi le point de trouble s'élève.

I.4.5. Effet des électrolytes sur le point de trouble

L'ajout d'électrolyte à une solution micellaire peut avoir une influence importante sur les propriétés d'un système. La diminution du point de trouble suite à l'ajout d'électrolytes dans les solutions de tensioactif non ionique est un phénomène fréquemment rencontré, associé au relargage, ou « salting out » : cet abaissement est en relation avec la solvatation préférentielle des ions vis-à-vis de la tête polaire du tensioactif [13-16]. Les ions se classent dans l'ordre suivant par pouvoir décroissant sur le point de trouble : Ba^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cs^+ , Rb^+ , NH^{4+} , K^+ , Na^+ , Li^+ ... ; et SO_4^{2-} , CH_3COO^- , Cl^- , Br^- , NO_3^- , I^- , SCN^- , ClO_4^- [17], A condition que la concentration en électrolyte soit significative (de l'ordre de 0,1 M).

I.4.6. Application dans l'extraction des métaux

L'extraction au point de trouble est très employée dans divers domaines, tel que l'extraction des métaux lourds [18-24], l'extraction des protéines [25], la dépollution des sols contaminées [26], le traitement des eaux [27-31] et des hydrocarbures [32] et l'élimination des toxines [33].

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES:

- [1] Jesse L. Lynn, and Barbara H. Bory, Surfactant. In: Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology (Fourth edition), *J.I. Kroschwitz*, Ed. John Wiley & Sons, New York, NY. (1996), 478-541.
- [2] Florence, Alexander T, and David Attwood. "Surfactant systems: their chemistry, pharmacy and biology." *Chapman Hall, London* (1983), 388-468.
- [3] Larpent, C Tensioactifs *Techniques de l'Ingénieur*, Paris, K342 (1995).
- [4] Mehdaoui S. Recherche documentaire : Extraction par point de trouble des matériaux employés dans les procédés catalytiques de dégradation de pollution organique, Mémoire de fin d'étude pour l'obtention du diplôme magister en Génie des Procédés de l'environnement. Université des Science et de la Technologie d'Oran- Mohamed Boudiaf. (2012-2013), 12.13.
- [5] Bognolo, Giulio. Nonionic Surfactants. in Lipid Technologies and Applications, Gunstone, F.D. et Padley, F.B., *Marcel Dekker*, New York, (1997), 633-694.
- [6] ASPA, Fascicule, Paris (1990).
- [7] Hagarová, Ingrid, and Martin Urík. "New approaches to the cloud point extraction: utilizable for separation and preconcentration of trace metals." *Current Analytical Chemistry* 12.2 (2016), 87-93.
- [8] Tani, Hirofumi, Tamio Kamidate, and Hiroto Watanabe. "Micelle-mediated extraction." *journal of Chromatography A* 780.1-2 (1997), 229-241.
- [9] White, Christopher, and Geoffrey M. Gadd. "Biosorption of radionuclides by fungal biomass." *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 49.4 (1990), 331-343.
- [10] Cordero, Bernardo Moreno, et al. "Cloud point methodology: A new approach for preconcentration and separation in hydrodynamic systems of analysis." *Talanta* 40.11 (1993), 1703-1710.
- [11] Paleologos, Evangelos K., Dimosthenis L. Giokas, and Miltiades I. Karayannis. "Micelle-mediated separation and cloud-point extraction." *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 24.5 (2005), 426-436.

- [12] Gu, Tiren, Shoufeng Qin, and Chiming Ma. "The effect of electrolytes on the cloud point of mixed solutions of ionic and nonionic surfactants." *Journal of colloid and interface science* 127.2 (1989), 586-588.
- [13] Saito, H., and K. Shinoda. "The solubilization of hydrocarbons in aqueous solutions of nonionic surfactants." *Journal of Colloid and Interface Science* 24.1 (1967), 10-15.
- [14] Schott, Hans, and Suk Kyu Han. "Effect of inorganic additives on solutions of nonionic surfactants IV: Krafft points." *Journal of pharmaceutical sciences* 65.7 (1976), 979-981.
- [15] Akita, Shigendo, and Hiroshi Takeuchi. "Cloud-point extraction of organic compounds from aqueous solutions with nonionic surfactant." *Separation science and technology* 30.5 (1995), 833-846.
- [16] Lins de Barros, E., and J. P. Canselier. "Cloud-point behaviour and phase separation in liquid-coacervate extraction of phenol." *Jornadas-Comite Espanol De La Detergencia* 28 (1998), 433-444.
- [17] Schott, Hans, and Alan E. Royce. "Effect of inorganic additives on solutions of nonionic surfactants VI: further cloud point relations." *Journal of pharmaceutical sciences* 73.6 (1984), 793-799.
- [18] Gil, Raúl A., et al. "Flow injection system for the on-line preconcentration of Pb by cloud point extraction coupled to USN-ICP OES." *Microchemical Journal* 95.2 (2010), 306-310.
- [19] Manzoori, Jamshid L., and Ahad Bavili-Tabrizi. "Cloud point preconcentration and flame atomic absorption spectrometric determination of Cd and Pb in human hair." *Analytica Chimica Acta* 470.2 (2002), 215-221.
- [20] Donati, George L., et al. "Acid extraction and cloud point preconcentration as sample preparation strategies for cobalt determination in biological materials by thermospray flame furnace atomic absorption spectrometry." *Microchemical Journal* 82.2 (2006), 189-195.
- [21] Nascentes, Ana Rita A. Nogueira, Marco A.Z. Arruda, Joaquim A. Nóbrega Spectrochimica Cloud point extraction, preconcentration and simultaneous spectrophotometric determination of nickel and cobalt in water samples A. Safavi H. Abdollahi, M.R. HormoziNezhad, R. Kamali Acta Part A 60 , (2004).

- [22] Rezende, Hélen C., Clésia C. Nascentes, and Nívia MM Coelho. "Cloud point extraction for determination of cadmium in soft drinks by thermospray flame furnace atomic absorption spectrometry." *Microchemical Journal* 97.2 (2011), 118-121.
- [23] Durukan, İlknur, et al. "Determination of iron and copper in food samples by flow injection cloud point extraction flame atomic absorption spectrometry." *Microchemical Journal* 99.1 (2011), 159-163.
- [24] Lemos, Valfredo Azevedo, and Graciete Teixeira David. "An on-line cloud point extraction system for flame atomic absorption spectrometric determination of trace manganese in food samples." *Microchemical Journal* 94.1 (2010), 42-47.
- [25] Saitoh, Tohru, and Willie L. Hinze. "Use of surfactant-mediated phase separation (cloud point extraction) with affinity ligands for the extraction of hydrophilic proteins." *Talanta* 42.1 (1995), 119-127.
- [26] Komáromy-Hiller, Gábor, and Ray Von Wandruszka. "Decontamination of oil-polluted soil by cloud point extraction." *Talanta* 42.1 (1995), 83-88.
- [27] Ulusoy, Halil İbrahim, et al. "Development of a cloud point extraction and preconcentration method for determination of trace aluminum in mineral waters by FAAS." *Microchemical Journal* 99.1 (2011), 76-81.
- [28] Pourreza, Nahid, Mohammad Reza Fat'hi, and Ali Hatami. "Indirect cloud point extraction and spectrophotometric determination of nitrite in water and meat products." *Microchemical Journal* 104 (2012), 22-25.
- [29] Santalad, Apichai, et al. "Acid-induced cloud-point extraction coupled to spectrophotometry for the determination of carbaryl residues in waters and vegetables." *Microchemical journal* 90.1 (2008), 50-55.
- [30] Sanz, C. Padrón, Z. Sosa Ferrera, and JJ Santana Rodríguez. "Extraction and preconcentration of polychlorinated dibenzo-p-dioxins using the cloud-point methodology: Application to their determination in water samples by high-performance liquid chromatography." *Analytica Chimica Acta* 470.2 (2002), 205-214.

- [31] Chen, Jianrong, and Khay Chuan Teo. "Determination of cobalt and nickel in water samples by flame atomic absorption spectrometry after cloud point extraction." *Analytica Chimica Acta* 434.2 (2001), 325-330.
- [32] Li, Jing-Liang, and Bing-Hung Chen. "Equilibrium partition of polycyclic aromatic hydrocarbons in a cloud-point extraction process." *Journal of colloid and interface science* 263.2 (2003), 625-632.
- [33] Yu, HongXia, et al. "Cloud-point extraction of nodularin-R from natural waters." *Analytica chimica acta* 509.1 (2004), 63-70.

CHAPITRE II

GENERALITES ET ELEMENTS BIBLIOGRAPHIQUES SUR LE GADOLINIUM

II. Généralités Et Eléments Bibliographiques Sur Le Gadolinium.

II.1. LE GADOLINIUM

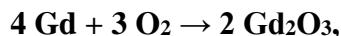
Le gadolinium est un métal du groupe des terres rares, de symbole Gd, numéro atomique 64. Dans le tableau périodique, il apparaît entre les éléments europium à sa gauche et terbium à sa droite, et au-dessus du curium actinide [1].

Le chimiste Suisse Galissard de Marignac a identifié le gadolinium par spectroscopie sur un échantillon de gadolinite et de cérite (1880). La gadolinite renfermant trop peu de ce nouveau métal, c'est à partir de la cérite qu'il isola un oxyde inconnu (qui s'avéra plus tard être l'oxyde de gadolinium Gd_2O_3). En 1886, Lecoq de Boisbaudran à qui l'on doit aussi la découverte du gallium réussit à isoler le gadolinium à partir de la gadolinite [2].

II.1.1 Propriétés du gadolinium

- Le gadolinium est un métal doux, brillant et argenté ayant à la fois les propriétés dites malléable et ductile.
- Cet élément est très soluble dans les acides dilués et réagit également très lentement avec les sels produisant de l'eau qui sont généralement incolores.
- L'élément existe dans son état trivalent lorsqu'il est sous forme composée.
- Le gadolinium est de nature paramagnétique à température ambiante et ferromagnétique lorsqu'il est refroidi ou à basse température d'environ 20°C.
- Le point de Curie du métal gadolinium est d'environ 17°C.
- Le gadolinium a environ 27 isotopes synthétiques et environ 13 nombres d'isotopes naturels.
- Environ 5,2 parties/million en poids de la croûte terrestre seraient constituées de cet élément gadolinium.
- Le gadolinium se combine avec la plupart des éléments pour former des dérivés de Gd (III). Il se combine également avec l'azote, le carbone, le soufre, le phosphore, le bore, le sélénium, le silicium et l'arsenic à des températures élevées, formant des composés binaires [3].

Contrairement aux autres terres rares, le gadolinium métallique est relativement stable à l'air sec. Cependant, il se ternit rapidement à l'air humide, formant un oxyde de gadolinium (III) peu adhérent (Gd_2O_3) :



Est un agent réducteur puissant, qui réduit les oxydes de plusieurs métaux en leurs éléments. Le gadolinium est assez électropositif et réagit lentement avec l'eau froide et assez rapidement avec l'eau chaude pour former de l'hydroxyde de gadolinium :



Le gadolinium métallique est facilement attaqué par l'acide sulfurique dilué pour former des solutions contenant les ions Gd (III) incolores, qui existent sous forme de complexes $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$ [4] :



Le gadolinium métallique réagit avec les halogènes (X_2) à une température d'environ 200 °C (392 °F) :

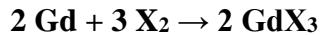


Tableau 1 regroupe les principales propriétés physicochimiques de gadolinium.

Tableau 1 : propriétés atomiques de gadolinium [5].

Symbol	Gd
Numéro atomique	64
Masse atomique	157.25 g.mol ⁻¹
Découvert par	Jean Charles Galissard de Marignac en 1880
Groupe	Lanthanides
Période	6
Bloc	F

Etat à 20°C	Solide
Configuration électronique	[Xe] 4f ⁷ 5d ¹ 6s ²
Point de fusion	1313°C, 2395°F, 1586 K
Point d'ébullition	3273°C, 5923°F, 3546 K
Densité (g cm⁻³)	7.90
Masse atomique relative	157.25
Isotopes clés	¹⁵⁸ Gd

II.1.2 Production de gadolinium [1]

Le gadolinium est produit à la fois à partir de monazite et de bastnäsite.

- Les minéraux broyés sont extraits avec de l'acide chlorhydrique ou de l'acide sulfurique, qui convertit les oxydes insolubles en chlorures ou sulfates solubles.
- Les filtrats acides sont partiellement neutralisés avec de la soude caustique jusqu'à pH 3-4. Le thorium précipite sous forme d'hydroxyde, puis est éliminé.
- La solution restante est traitée avec de l'oxalate d'ammonium pour convertir les terres rares en leurs oxalates insolubles. Les oxalates sont convertis en oxydes par chauffage.
- Les oxydes sont dissous dans de l'acide nitrique qui exclut l'un des principaux composants, le cérium, dont l'oxyde est insoluble dans le HNO₃.
- La solution est traitée avec du nitrate de magnésium pour produire un mélange cristallisé de sels doubles de gadolinium, de samarium et d'europium.
- Les sels sont séparés par chromatographie échangeuse d'ions.
- Les ions de terres rares sont ensuite éliminés sélectivement par un agent complexant approprier.

II.1.3 L'utilisation

Le gadolinium est largement utilisé dans de nombreuses technologies, telles les cathodes couleur des téléviseurs, dans les disques durs, dans des alliages de fer ou de chrome, dans des

composés optiques, ainsi que dans les centrales nucléaires pour ses capacités d'absorption des neutrons [6], il est utilisé ainsi comme agent de contraste en Imagerie par Résonance magnétique Nucléaire (IRM) [7].

Une trace de gadolinium (1 %) améliore les propriétés des alliages (acières, alliages à base de chrome) en leur donnant une meilleure résistance thermique et à la corrosion. Ses propriétés magnétiques le font également utiliser dans les super-aimants et dans les disques de stockage de données.

II.1.4 Effets de gadolinium sur l'environnement et sur la santé

a. Effet sur la santé des êtres vivants

Malheureusement, Gd^{3+} est extrêmement toxique sous sa forme libre. En effet, son rayon ionique de 1.02 Å est très proche de celui de Ca^{2+} égal à 0.99 Å. Il peut donc entrer en compétition avec le calcium dans des processus calcium-dépendants du corps humain, et créer ainsi de graves dommages. Le gadolinium peut aussi remplacer d'autres métaux par réactions de trans métallation, comme le zinc, présents dans le corps humain. Il est donc primordial d'utiliser Gd^{3+} sous-forme complexée [8], afin d'en annihiler les effets toxiques, tout en gardant les électrons célibataires disponibles, nécessaires dans le cadre de l'IRM.

Effets à court terme : les réactions immédiates allergiques sont très rares et modérées (urticaire et œdème du visage). La tolérance immédiate de l'injection de gadolinium est généralement très bonne [9-10].

b. Les effets plus long terme

Il a été rapporté en 2007 chez des patients insuffisants rénaux sévères une maladie caractérisée par une fibrose étendue des tissus cutanés (épaississement du derme) appelée fibrose néphrogénique systémique [11]. Ces situations sont exceptionnelles chez l'enfant [12].

Il a été rapporté depuis 2014 des cas de déposition de Gadolinium dans certaines zones du cerveau mais sans aucun symptôme. A ce jour, l'accumulation de gadolinium n'a été rapportée que pour des produits de contraste à base de chélates de gadolinium dont la molécule porteuse était d'un type particulier dit « linéaire » [13-14]. Ces dépôts de gadolinium sont associés à des injections répétées du produit de contraste et à la présence d'une insuffisance rénale [15].

Les produits de contraste à base de molécule porteuse de gadolinium dite « macrocyclique » sont les seuls actuellement utilisés (Dotarem® et son générique Clariscan®, Prohance®, et Gadovist®) [16-17]. Néanmoins par précaution, le risque de dépôt de gadolinium incite à la prudence concernant l'utilisation répétée des injections chez l'enfant. Ainsi, lors de chaque examen IRM, l'évaluation du rapport bénéfice/risque de l'injection est effectuée systématiquement et individuellement par le radiologue [18].

c. Impact sur l'environnement

Le gadolinium et les terres rares en général sont rejetés dans l'environnement notamment par les industries productrices d'essence (catalyseur pour craquage, additifs). On rejettent aussi des terres rares dans l'environnement lorsqu'on jette certains équipements ménager (télévision par exemple). Le gadolinium s'accumule graduellement dans le sol et dans ses eaux et finalement on va augmenter les concentrations en gadolinium et en terre rare en général chez l'homme, les animaux et dans le sol [19].

Chez les animaux vivant dans l'eau le gadolinium provoque des dommages au niveau des membranes cellulaires, ce qui a des influences négatives sur la reproduction et sur le fonctionnement du système nerveux.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES:

- [1] Greenwood, Norman Neill, and Alan Earnshaw. *Chemistry of the Elements*. Elsevier, (2012).
- [2] Rumbu. R, Introduction a la métallurgie extractive des terres rares. 3ème Edition, (2016), 20-210
- [3] Holleman, A., Egon Wiberg, and N. Wiberg. "Inorganic Chemistry (Translated by Eagleson, M, Brewer, W)." (2001).
- [4] M Winter «Chemical reactions of Gadolinium". *The University of Sheffield and WebElements*. Retrieved 6 June (2009).
- [5] <https://boowiki.info/art/elements-chimiques/gadolinium.html>.
- [6] Blum, A., et al. "L'arthro-IRM : principes et applications." *J Radiol* 84.6 (2003), 639-57.
- [7] Yang, Pei-Hui, et al. "Transferrin-mediated gold nanoparticle cellular uptake." *Bioconjugate chemistry* 16.3 (2005), 494-496.
- [8] Forbes-Amrhein, Monica M., et al. "Frequency and severity of acute allergic-like reactions to intravenously administered gadolinium-based contrast media in children." *Investigative radiology* 53.5 (2018), 313-318.
- [9] Dillman, Jonathan R., et al. "Frequency and severity of acute allergic-like reactions to gadolinium-containing iv contrast media in children and adults." *American Journal of Roentgenology* 189.6 (2007), 1533-1538.
- [10] High, Whitney A., et al. "Gadolinium is detectable within the tissue of patients with nephrogenic systemic fibrosis." *Journal of the American Academy of Dermatology* 56.1 (2007), 21-26.
- [11] Weller, Alex, Joy L. Barber, and Øystein E. Olsen. "Gadolinium and nephrogenic systemic fibrosis: an update." *Pediatric nephrology* 29.10 (2014), 1927-1937.
- [12] Kanda, Tomonori, et al. "High signal intensity in the dentate nucleus and globus pallidus on unenhanced T1-weighted MR images: relationship with increasing cumulative dose of a gadolinium-based contrast material." *Radiology* 270.3 (2014), 834-841.
- [13] Adin, M. E., et al. "Hyperintense dentate nuclei on T1-weighted MRI: relation to repeat gadolinium administration." *American Journal of Neuroradiology* 36.10 (2015), 1859-1865.

- [14] Cao, Yan, et al. "Effect of renal function on gadolinium-related signal increases on unenhanced T1-weighted brain magnetic resonance imaging." *Investigative Radiology* 51.11 (2016), 677-682.
- [15] Eisele, Philipp, et al. "Lack of increased signal intensity in the dentate nucleus after repeated administration of a macrocyclic contrast agent in multiple sclerosis: an observational study." *Medicine* 95.39 (2016).
- [16] Rossi Espagnet, Maria Camilla, et al. "Signal intensity at unenhanced T1-weighted magnetic resonance in the globus pallidus and dentate nucleus after serial administrations of a macrocyclic gadolinium-based contrast agent in children." *Pediatric radiology* 47.10 (2017), 1345-1352.
- [17] Tibussek, Daniel, et al. "Gadolinium brain deposition after macrocyclic gadolinium administration: a pediatric case-control study." *Radiology* 285.1 (2017), 223-230.
- [18] Fraum, Tyler J., et al. "Gadolinium-based contrast agents: a comprehensive risk assessment." *Journal of Magnetic Resonance Imaging* 46.2 (2017), 338-353.
- [19] Py, Jean-Sébastien, et al. "Occurrence du gadolinium anthropique dans les eaux destinées à la consommation humaine." *Euro Reference : les cahiers de la référence* 5 (2011), 26-29.

CHAPITRE III

GENERALITES SUR LES COMPOSES

ORGANOPHOSPHORES

III. Généralités Sur Les Composes Organophosphorés

III.1 INTRODUCTION :

Les composés organophosphorés sont des produits chimiques qui ont d'abord été développés pour des usages militaires en tant que gaz de combat, et qui sont maintenant largement utilisés au niveau domestique en tant que pesticides, médicaments et biocides. Ils sont également utilisés en milieu industriel en tant que solvants, lubrifiants, plastifiants ou retardateurs de flamme. Les organophosphorés (OP) forment un vaste groupe de produits chimiques utilisés au cours des 60 dernières années [1]. Les premiers organophosphorés ont été synthétisés au 19^{ème} siècle, mais leur usage ne s'est développé qu'au 20^{ème} siècle, plus exactement au début de la seconde guerre mondiale. Ce n'est qu'ensuite que l'étude des organophosphorés a été orientée vers le développement de composés moins toxiques [2].

III.2. STRUCTURE CHIMIQUE DES ORGANOPHOSPHORES :

Les organophosphorés présentent une structure générale incluant un groupe P=O ou P=S, un groupe R₃ partant, sensible à l'hydrolyse et échangeable avec des réactifs nucléophiles, deux substituants R₁ et R₂ possédant une stabilité accrue vis-à-vis de l'hydrolyse (Figure 7).

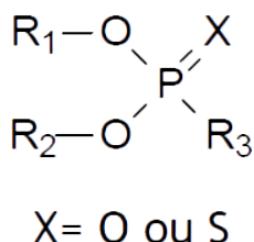
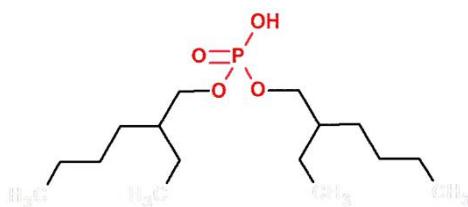


Figure 7 : Structure générale des organophosphorés.

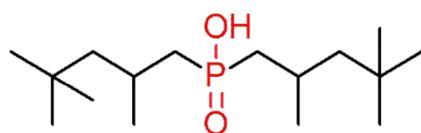
La plupart des insecticides organophosphorés sont des organothiophosphates et nécessitent une activation métabolique qui transforme le P=S en P=O [3].

Les organophosphorés sont des extractants sélectifs de métaux à l'échelle industrielle. Ils connaissent aujourd'hui un développement spectaculaire. Ils sont caractérisés par un centre actif formé d'un atome de phosphore entouré soit par un atome d'oxygène et/ou par des groupements organiques ramifiés par des groupes alkyles (figure 8)

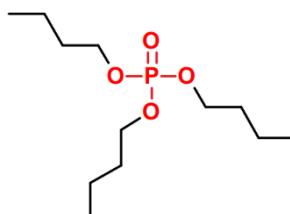
Ils agissent par échange cationique (cas des extractants acides), possèdent de très intéressantes propriétés physiques et chimiques et une grande stabilité thermique [4,5].



Acide di-(2-éthylhexyl) phosphorique



Acide di-2,4,4-triméthylpentylphosphinique



Tributylphosphate

Figure 8 : Quelques exemples de composés organophosphorés.

Ainsi, le composé organophosphoré adopté dans ce présent travail comme agent chélatant susceptible de former des complexes métalliques est l'acide di-2-éthylhexyl phosphorique (D₂EHPA)

III.3. ACIDE DI-(2-ETHYLHEXYL) PHOSPHORIQUE (D₂EHPA) :

Le D₂EHPA est un agent extractant organophosphoré acide très disponible et polyvalent. Il est utilisé pour la récupération et la séparation de plusieurs métaux tels l'uranium, les terres rares, les métaux de transitions ainsi que beaucoup d'autres métaux et substances chimiques [6].

Son utilisation, comme agent extractant, présente plusieurs avantages :

- Stabilité thermique (inférieur à 50 °C).
- Faible solubilité dans la phase aqueuse.
- Bonne cinétique d'extraction.
- Grande souplesse dans l'extraction de divers métaux.

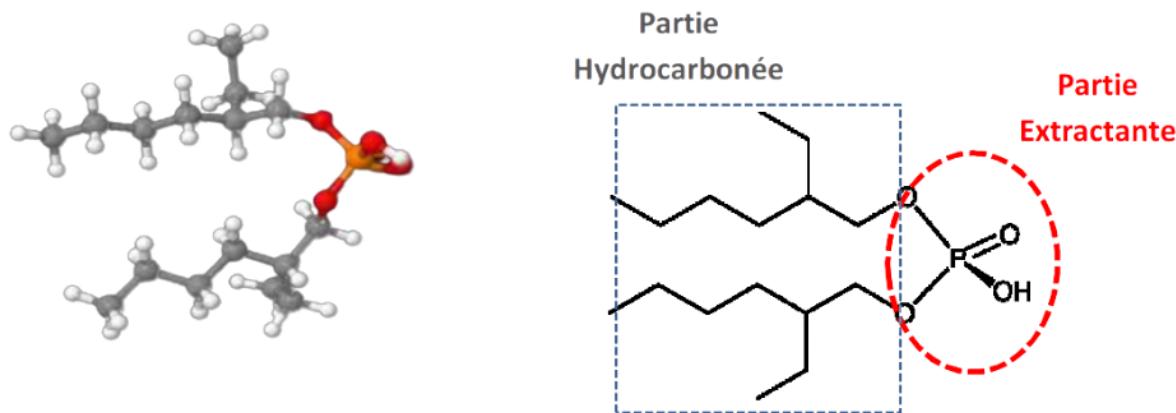


Figure 9 : Structure chimique de l'acide di-(2-éthylhexyl) phosphorique [7].

III.3.1. 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 [8, 9]. Dans les solvants non polaires le D₂EHPA est généralement présent sous forme d'un dimère selon la structure suivante (Figure 10).

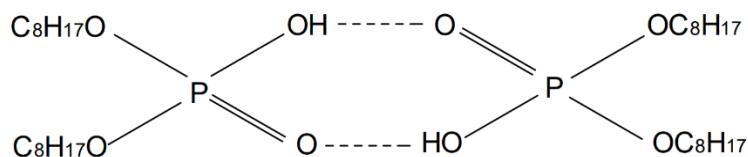


Figure 10 : Structure dimère du D₂EHPA [10]

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 très peu soluble dans les solutions aqueuses. Il se comporte comme un surfactant. Son groupement polaire (OH), très hydrophile baigne dans le milieu aqueux ; quant à sa chaîne hydrocarbonée (hydrophobe), elle se maintient à l'extérieur de cette phase aqueuse [11].

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 une importante augmentation de la concentration des sels et croît avec l'augmentation de la température [12].

Dans les solutions aqueuses acides, la solubilité du D₂EHPA est inférieure à 30 ppm et varie peu avec le pH de celles-ci [13].

III.3.2. Propriétés physico-chimiques du D₂EHPA :

L'acide di(2-éthylhexyl) phosphorique est un liquide visqueux, transparent et incolore. Le tableau 02 résume quelques propriétés physiques de cet acide [14-15].

Tableau 02 : Propriétés physiques du D₂EHPA.

Caractéristiques	Valeurs
Masse molaire (g/mole)	322,43
Masse volumique (g/ml) à 25°C	0,976-0,977
Indice de réfraction à 25°C	1,4418
PKa (Ka : constante d'acidité)	1,72
Constante de dimérisation (Kd)	5,01. 10 ⁴
Viscosité dynamique (poise) à 20°C	0,56
Température d'ébullition (°C) à 0,015 torr	155
Point flash (°C) (méthode à capsule ouverte)	171
Solubilité du D ₂ EHPA dans l'eau (% mas) à 20°C	0,01
Solubilité de l'eau dans le D ₂ EHPA (% mas) à 20°C	2,4

III.3.3. Les domaines d'applications du D₂EHPA :

L'acide di-(2-éthylhexyl) phosphorique est utilisé et commercialisé pour la récupération et la séparation de plusieurs métaux généralement mélange avec d'autres substances qui jouent le rôle de diluant, de modificateurs ou autres rôles divers. Comme diluants, on cite : les coupes pétrolières paraffiniques (kérosène) ou aromatiques, qui sont très utilisées en pratique industrielle. Et utilise déjà comme extractant pour récupérer l'uranium à partir des minerais [16].

III.4. Rappels bibliographiques concernant l'utilisation de D₂EHPA dans l'extraction, et la récupération des métaux :

Les nouvelles études effectuées dans le domaine de l'extraction liquide - liquide montrent de plus en plus l'importance du D₂EHPA dans le traitement des minerais et dans le domaine de la récupération.

D. D. Pereira et coll. [17] ont étudié l'extraction du zinc par le D₂EHPA. Ils ont étudié la récupération du sulfate de zinc à partir d'un effluent industriel produit par « Groupe Votorantim (Brésil) », qui contient plusieurs espèces métalliques tels que le cadmium, le cobalt, le fer, le plomb, le calcium, le magnésium, le manganèse et le nickel.

Ils ont montré que le zinc peut être sélectivement et quantitativement éliminé de l'effluent (environ 98%) en utilisant trois étapes d'extraction.

Hung-Sheng Tsai et coll. [18] ont effectué l'extraction du l'indium (III) en milieu acide nitrique par l'acide di(2-éthylhéxyl) phosphorique dilué dans le kérosène. Par une analyse graphique et numérique, ils ont examiné les compositions de complexes d'indium-D₂EHPA dans la phase organique et la stœchiométrie de la réaction d'extraction. Ils ont montré aussi que le coefficient de distribution de l'indium (III) entre la phase organique et la solution aqueuse augmente avec l'augmentation du pH de la solution aqueuse et / ou la concentration de l'agent d'extraction en phase organique.

M. A. Olazabal et coll [19] ont étudié dans un système biphasique l'extraction d'un nitrate de cuivre par le mélange d'extractants le “1-phényl-1,3-décanedione (HR) et l'acide di(2-éthylhéxyl) phosphorique (HL)” dilué dans toluène. Ils ont prouvé la formation du complexe mixte Cu RL (HL) en plus de ceux formés avec chacun des extractants CuL₂(HL)₂ et CuR₂. Ils ont également montré que le complexe mixte formé était responsable de l'effet de synergie du mélange des deux extractants et que le coefficient de synergie optimal correspondait au rapport des concentrations C_{HL}/C_{HR} = 5

R. S. Juang et coll. [20] ont réalisé la même étude que précédemment avec de légères modifications dans les conditions expérimentales (milieu sulfaté) et ont montré que le complexe majoritairement formé est le CuR₂(HR)₂. La vitesse d'extraction est décrite comme étant l'effet combiné de la réaction interfaciale, de la diffusion du complexe dans le film organique stagnant et de la vitesse d'agitation.

Son-Ki Ihm et coll. [21] ont effectué l'étude cinétique de l'extraction du cuivre (II) par le D₂EHPA en milieu nitré, en utilisant comme extracteur la cellule de Lewis et comme solvant le kérosène. Ils ont montré que la résistance au transfert de masse ou diffusion el joue un rôle très important dans le mécanisme de la réaction interfaciale et cela en faisant varier différents paramètres physico-chimiques comme le pH de la phase aqueuse, la concentration en cuivre (II), la concentration en D₂EHPA, ... Ils ont proposé un mécanisme d'extraction passant par la formation d'un complexe intermédiaire CuR⁺ (R= D₂EHPA-H) à l'interface.

T. Hirai et coll. [22] ont étudié l'extraction et la séparation liquide-liquide du molybdène et du vanadium en milieu acide sulfurique faible et milieu chloré par l'acide di (2-éthylhéxyl) phosphorique. Ils ont montré que dans le cas du vanadium, l'ion VO^{3-} est réduit en VO^{2+} par contact avec la phase organique.

Y. Nagaosa et coll. [23] ont testé l'acide bis (2-éthylhéxyl) phosphinique, l'estermono-2-éthylhéxyl de l'acide 2-Ethylhexyl phosphorique et le D₂EHPA dans l'extraction multiple en continu du sulfate de nickel contenu dans un mélange de métaux de transition. En se basant sur les propriétés physico-chimiques de ces extractants, la séparation de nickel a été discutée en termes de valeur de pH_{1/2} (50 % de métal extrait) et c'est l'acide bis (2-éthylhéxyl) phosphinique qui a donné le meilleur résultat.

A. Hino et coll. [24] ont réalisé le processus de séparation par extraction liquide-liquide des éléments de terres rares (Pr / Nd et Y / Er) avec l'acide di (2-éthylhéxylphosphorique. Les formules des complexes formés à l'équilibre d'extraction pour ces éléments ont été établi, l'espèce MR_3 (RH)₃ est formée à faible rapport d'alimentation ; et les espèces plus volumineuses telles (MR_3)₂ (RH)₄ apparaissent pour un rapport d'alimentation plus élevé.

Miki Mashimo et coll. [25] ont mis au point une méthode de séparation par extraction liquide – liquide de l'aluminium et du beryllium en milieu sulfaté, en utilisant comme extractants le D₂EHPA puis l'acide dinonylnaphthalène sulfonique (DNNSA) ainsi que leur mélange. Avec le D₂EHPA simple, les espèces extraites trouvées sont de type $\text{AlR}_3.\text{HR}$ et $\text{Be.R}_2.\text{HR}$. La séparation des deux métaux est satisfaisante. Le mécanisme d'extraction avec le mélange d'extractants est identique à celui obtenu avec le D₂EHPA seul.

S. Nishihama et coll. [26] ont étudié le processus de séparation du mélange gallium / indium en milieu chlorhydrique par des extractants organophosphorés. Ils ont utilisé le D₂EHPA, l'ester mono-2-éthylhéxyl de l'acide 2-éthylhéxyl phosphonique (EHPNA) et l'acide di(2-éthylhéxyl) phosphinique (PIA - 226) comme extractants et le kérozène comme diluant. Ce qui distingue ces systèmes d'extraction est l'inclusion des ions chlorures et hydroxydes dans les entités extraites pour compenser la charge positive du métal.

En plus dans un autre travail, ils ont étudié avec les mêmes extractants le mécanisme de purification photo réductive du fer (III) dans le processus d'extraction liquide-liquide par le D₂EHPA, en utilisant le n-dodécane et le kérozène comme diluants, et la lampe de xénon comme source de lumière [27].

T. Hirai et coll. [28] ont effectué la séparation et la récupération du gallium et l'indium à partir d'un résidu de zinc par extraction liquide-liquide. La plupart des constituants à l'exception du zinc peuvent être extraits par extraction avec le tri-nbutylphosphate (TBP) en milieu faiblement acide de la phase aqueuse. Tandis que le gallium et l'indium peuvent être séparés par l'acide di(2-éthylhexyl) phosphorique. Ils ont établi les équations à l'équilibre d'extraction pour le système ternaire qui contient le gallium, l'indium et le zinc. Ils ont trouvé que le travail de simulation qui est basé sur les études d'équilibre, montre que l'indium peut être récupéré effectivement à partir d'un mélange de gallium et de zinc avec 98,9 % et 100 % de pureté en utilisant 0,05 mol / L de D₂EHPA. Le gallium étant récupéré du zinc avec 87,9 % et 99,1 % de pureté en utilisant 0,01 mol / L de D₂EHPA

D. V. Koladkar et coll. [29] ont étudié l'équilibre de la distribution de vanadium (IV) en milieu sulfaté par le mélange d'acides di(2-éthylhexyl) phosphonique et di(2-éthylhexyl) phosphorique dissous dans le toluène. Les stoechiométries des espèces obtenues après extraction ont été mises en évidence à partir de l'analyse des pentes.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES:

- [1] Jamal, Goran A., Stig Hansen, and Peter OO Julu. "Low level exposures to organophosphorus esters may cause neurotoxicity." *Toxicology* 181 (2002), 23-33.
- [2] Dvir, Hay, et al. "Acetylcholinesterase: from 3D structure to function." *Chemico-biological interactions* 187.1-3 (2010), 10-22.
- [3] Sidell, Frederick R. "Soman and sarin: clinical manifestations and treatment of accident of accidental poisoning by organophosphates." *Clinical toxicology* 7.1 (1974), 1-17.
- [4] S. A. Parsons et coll., Phosphorus in environmental technology: wastewater treatment principles, *IWA Publishing*, Londre, Angleterre, (2004), 249-259.
- [5] Bansal, Raj K., ed. *Phosphorous Heterocycles I*. Vol. 20. Springer, (2009).
- [6] Gao, Song, et al. "Characterization of reversed micelles formed in solvent extraction of thorium (IV) by bis (2-ethylhexyl) phosphoric acid. Transforming from rodlike to wormlike morphology." *Radiochimica Acta* 104.7 (2016), 457-469.
- [7] Abderrahim, Omar, Etude de l'extraction liquide-solide de différents métaux par des résines imprégnées de d2ehpa/topo et par l'acide polyethyleniminemethylene phosphonique. Etude comparative, *Thèse de doctorat en chimie*, Université Abou-Bekr Belkaid, Tlemcen, (2006), 4-6.
- [8] Barkat, Djamel, Zoubir Derriche, and ABDELKADER TAYEB. "Synergistic Solvent extraction of zinc (II) and cadmium (II) from sulfate medium by a mixture of 1-phenyl-3-methyl-4-benzoylpyrazol-5-one and methyl-isobutyl ketone." *Turkish Journal of Chemistry* 25.3 (2001), 381-389.
- [9] Belkhouche, Nasr-Eddine, et al. "Study of new organophosphorus derivatives carriers on the selective recovery of M (II) and M (III) metals, using supported liquid membrane extraction." *Journal of Membrane Science* 284.1-2 (2006), 398-405.
- [10] Reddy, B. Ramachandra, D. Neela Priya, and J. Rajesh Kumar. "Solvent extraction of cadmium (II) from sulphate solutions using TOPS 99, PC 88A, Cyanex 272 and their mixtures." *Hydrometallurgy* 74.3-4 (2004), 277-283.
- [11] Sato, Taichi, and Takato Nakamura. "The complexes formed in the divalent transition metal-sulphuric acid-di-(2-ethylhexyl)-phosphoric acid extraction systems-cobalt (II),

- nickel (II) and copper (II) complexes." *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* 34.12 (1972), 3721-3730.
- [12] Verweij, W. "CHEAQS, a program for calculating Chemical Equilibria in AQuatic Systems." *National Institute for Public Health and the Environment (RIVM): Bilthoven, The Netherlands* 2003 (1999).
- [13] Viswanadhan, Vellarkad N, et al. "Atomic physicochemical parameters for three-dimensional structure directed quantitative structure-activity relationships. 4. Additional parameters for hydrophobic and dispersive interactions and their application for an automated superposition of certain naturally occurring nucleoside antibiotics." *Journal of chemical information and computer sciences* 29.3 (1989), 163-172.
- [14] Rodehüser, L, et al. "liquid-liquid extraction of metal ions by neutral phosphor-amides. part i, extraction of uranyl ions from nitrate and sulphate media. examination of extracted species by uv/v1s and sip nmr spectroscopy." *Solvent Extraction and Ion Exchange* 10.4 (1992), 559-577.
- [15] Lehn, Jean-Marie. La chimie supramoléculaire : concepts et perspectives. De Boeck Supérieur, (1997).
- [16] Ritcey, G. M., and A. W. Ashbrook. "Solvent Extraction, Vol. 2." *Principles and Applications of Process Metallurgy* (1979).
- [17] Pereira, Daniel Dayrell, Sônia Denise Ferreira Rocha, and Marcelo Borges Mansur. "Recovery of zinc sulphate from industrial effluents by liquid-liquid extraction using D2EHPA (di-2-ethylhexyl phosphoric acid)." *Separation and purification technology* 53.1 (2007), 89-96.
- [18] Tsai, Hung-Sheng, and Teh-Hua Tsai. "Extraction equilibrium of indium (III) from nitric acid solutions by di (2-ethylhexyl) phosphoric acid dissolved in kerosene." *Molecules* 17.1 (2012), 408-419.
- [19] Olazabal, M. A., et al. "Synergic extraction of copper with LIX 54 and bis-(2 ethylhexyl) phosphoric acid." *Solvent Extraction and Ion Exchange* 10.1 (1992), 19-34.
- [20] Juang, Ruey Shin, and Yaw Tsong Chang. "Kinetics and mechanism for copper (II) extraction from sulfate solutions with bis (2-ethylhexyl) phosphoric acid." *Industrial & engineering chemistry research* 32.1 (1993), 207-213.

- [21] Son-Ki, Ihm, Lee Hwa-Young, and Lee Dong-Hui. "Kinetic study of the extraction of copper (II) by di (2-ethylhexyl) phosphoric acid in a Lewis-type cell." *Journal of membrane science* 37.2 (1988), 181-191.
- [22] Hirai, Takayuki, et al. "Extraction and separation of molybdenum and vanadium using bis (2-ethylhexyl) monothiophosphoric acid and bis (2-ethylhexyl) phosphoric acid." *Journal of chemical engineering of Japan* 28.1 (1995), 85-90.
- [23] Binghua, Yao, et al. "Solvent extraction of metal ions and separation of nickel (II) from other metal ions by organophosphorus acids." *Solvent extraction and ion exchange* 14.5 (1996), 849-870.
- [24] Hino, Akira, et al. "Practical study of liquid-liquid extraction process for separation of rare earth elements with bis (2-ethylhexyl) phosphinic acid." *Journal of chemical engineering of Japan* 30.6 (1997), 1040-1046.
- [25] Mashimo, Miki, et al. "Extraction equilibria of aluminum and beryllium from sulfate media by mixture of bis (2-ethylhexyl) phosphoric acid and dinonylnaphthalene sulfonic acid." *Journal of chemical engineering of Japan* 30.4 (1997), 706-711.
- [26] Nishihama, Syouhei, et al. "Extraction and separation of gallium and indium from aqueous chloride solution using several organophosphorus compounds as extractants." *Journal of chemical engineering of Japan* 31.5 (1998), 818-827.
- [27] Nishihama, Syouhei, Takayuki Hirai, and Isao Komasa. "Mechanism of Photoreductive Stripping of Iron (III) in a Liquid– Liquid Extraction System and Its Application for a Hydrometallurgical Process." *Industrial & engineering chemistry research* 38.12 (1999), 4850-4856.
- [28] Nishihama, Syouhei, Takayuki Hirai, and Isao Komasa. "Separation and recovery of gallium and indium from simulated zinc refinery residue by liquid– liquid extraction." *Industrial & engineering chemistry research* 38.3 (1999), 1032-1039.
- [29] Koladkar, D. V., and P. M. Dhadke. "Liquid-liquid extraction of vanadium (IV) from sulfate media with HDEHP and PIA-8 in toluene." *Chemia analityczna* 47.2 (2002), 275-282.

PARTIE PRATIQUE

RESULTATS ET DISCUSSIONS

Cette partie est subdivisée en deux sous parties ; dont la première est consacrée aux réactifs et appareils utilisés, alors que la seconde est dédiée à l'exploitation des résultats de l'extraction par coacervat (point de trouble).

I. REACTIFS ET APPAREILS UTILISES

I.1 Réactifs utilisés

Les réactifs utilisés sont regroupés dans le Tableau 3.

Tableau 3 : Récapitulatif des réactifs utilisés

Réactif	Formule brute	Fournisseur
Nitrate de gadolinium	Gd (NO ₃) ₃ .6H ₂ O	Aldrich
Bis(2-éthylhexyl) phosphate (D2EHPA)	C ₁₆ H ₃₅ O ₄ P	Aldrich
Triton X-114 : (1,1,3,3-tétraméthylbutyl)phényl-polyéthylène glycol)	C ₁₄ H ₂₂ O(C ₂ H ₄ O) _n	Sigma-Aldrich
1,8dihydroxynaphalène3, 6disulfonique acide-2,7-bis [azo-2phénylarsonique acide] (L'arsénazo III)	C ₂₂ H ₁₈ As ₂ N ₄ O ₁₄ S ₂	Honeywell/ Fluka
Laurylsulfate de sodium	SDS	Panreac
Acide nitrique	HNO ₃	Panreac
Hydroxyde de soude	NaOH	BIOCHEM Chemopharma
Acétate de sodium	CH ₃ COONa	Riedel De Haen
Chlorure de potassium	KCl	Riedel De Haen
Nitrate de potassium	KNO ₃	BIOCHEM Chemopharma
Thiocyanate de potassium	KSCN	BIOCHEM Chemopharma
Sulfate de sodium	Na ₂ SO ₄	BIOCHEM Chemopharma
Acide acétique	CH ₃ COOH	Panreac

➤ Description du Triton X-114

Triton X-114 (Tx-114) 1,1,3,3-tétraméthylbutyl)phénol-polyéthylène glycol est un détergent non ionique de masse molaire $M = 537$ g/mol, possédant des propriétés tensioactives, ce qui rend la molécule capable de former des micelles dans la solution à analyser..

Triton X-114 est utilisé dans les applications biochimiques pour solubiliser et séparer les protéines en raison de son point de trouble bas (23°C). À des températures supérieures au point de trouble, les solutions de détergent se séparent en phases aqueuse et enrichie en détergent.

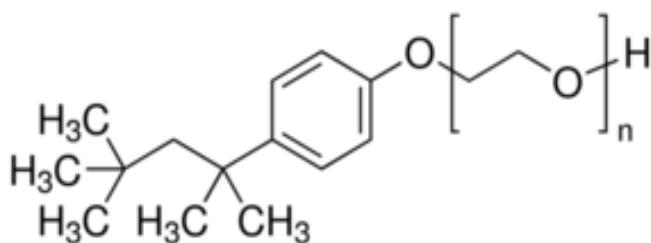


Figure 11 : structure de surfactant Triton X-114

I.2 Appareils et instruments utilisés

- Les pesées sont effectuées à l'aide une balance analytique électronique de type DENVER INSTRUMENT. Germany (TP-214).
- Les pH ont été suivies à l'aide d'un pH-mètre à électrode de verre combinée, de type Consort C831.
- Les expériences sont réalisées à l'aide d'un dispositif d'agitation chauffant.
- Le dosage des cations métalliques en solution aqueuse avant et après l'extraction est effectué par un spectrophotomètre d'absorption UV-Visible.
- Micro-pipette.

➤ Les grandeurs caractéristiques [1] :

Afin d'évaluer la performance du procédé d'extraction à deux phases aqueuses, il est fondamental d'analyser les paramètres contrôlant l'efficacité de cette technique, tels que le pourcentage d'extraction ($R (\%)$), la fraction volumique du coacervat (φ_c), le facteur de concentration du soluté métallique (F_c), le coefficient de distribution du soluté (D_M) ainsi que le pH de demi-extraction. Nous définirons dans ce qui suit chacun de ces paramètres.

a. Pourcentage d'extraction ou efficacité

Tout comme dans le cas de l'extraction liquide-liquide classique, l'efficacité d'extraction dans un mélange à deux phases aqueuses est évaluée à travers le pourcentage de soluté métallique extrait par le coacervat.

Du moment que l'absorbance est proportionnelle à la concentration, on peut écrire :

$$R = \frac{\text{abs}_i - \text{abs}_f}{\text{abs}_i} \times 100$$

b. Fraction volumique de coacervat

Comme son nom l'indique, la fraction volumique du coacervat représente le rapport entre le volume du coacervat (V_c) et le volume total ($V_c + V_d$).

$$\phi_c = \frac{V_c}{V_c + V_d}$$

V_c : Volume de la phase coacervat.

V_d : Volume de la phase diluée.

Comme en extraction liquide-liquide classique, où l'on cherche à minimiser la quantité de solvant, il en va de même en extraction par coacervat, où l'on a intérêt à ce que la fraction volumique de coacervat soit la plus faible possible, donc que le coacervat soit le plus concentré possible en polluant à extraire.

c. Facteur de concentration

Le facteur de concentration, F_c s'exprime en fonction de la fraction volumique du coacervat par la relation suivante :

$$F_c = \frac{E}{100\phi_c}$$

II. L'EXTRACTION PAR COACERVAT DES IONS
Gd³⁺ EN PRESENCE D'UN EXTRACTANT
(D₂EHPA) ET (TRITON X-114)

II. EXTRACTION PAR COACERVAT DES IONS Gd^{3+} EN PRÉSENCE D'UN EXTRACTANT (D₂EHPA) ET (TRITON X-114)

Nous présenterons dans cette deuxième partie les différents résultats expérimentaux obtenus lors de l'extraction par coacervat des ions Gd^{3+} en présence d'un agent extractant D₂EHPA et TX-114 comme surfactant.

L'étude du point de trouble consiste à déterminer l'influence d'un certain nombre de paramètres clés sur la température du point de trouble du tensioactif non ionique utilisé qui est en occurrence le Triton X-114. Ces paramètres sont :

❖ La quantité du Triton X-114 utilisée :

1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 10, 13, 20 % (% v/v).

❖ La concentration de l'agent extractant :

$[\text{D}_2\text{EHPA}] = 10^{-3} - 4.10^{-3} - 6.10^{-3} - 8.10^{-3} - 10^{-2} - 2.10^{-2} \text{ M.}$

❖ La force ionique : effet de KSCN, Na_2SO_4 , KNO_3 et KCL

0,01- 0,02 - 0,04 - 0,06 - 0,08 - 0,1 - 0,15 M

❖ La concentration des ions métalliques :

$[\text{Gd}^{3+}] = 10^{-5} - 6.10^{-5} - 10^{-4} - 3.10^{-4} - 6.10^{-4} \text{ M}$

Pour se faire, on étudie l'effet de ces paramètres un par un. Ce qui nous emmène à examiner les systèmes **Triton X-114 / H₂O / paramètre clé**.

a. Procédure d'extraction au point de trouble

L'extraction d'ion métallique (Gd^{3+}) en milieu aqueux par la technique du point de trouble (figure 10) s'effectue dans des éprouvettes de 10 mL dans lesquelles sont mélangés le tensioactif non ionique (triton X-114), l'agent extractant (D₂EHPA) ainsi que le métal sous sa forme de sel (nitrate de Gadolinium).

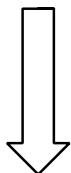
La solution a été chauffé pendant un temps suffisant à une température pour laquelle il aura formation des agrégats micellaires, À la fin de la réaction, le système est maintenu pendant quelque minutes, les deux phases se séparent.

La concentration des cations Gd (III) dans la phase supérieure a été analysée par spectrophotométrie UV- Visible. Le révélateur visible de cet ion métallique est l'arsenazo III [2]. Il est choisi pour ses propriétés complexantes.

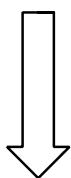
Le procédé d'extraction au point de trouble est schématisé dans la figure suivante :

Solution aqueuse renfermant :le surfactant
Triton-114 , D2EHPA et les ions Gd^{3+}

} Le mélange des deux solutions constitue
notre système micellaire d'extraction
à deux phases dit
« AQUEUX/AQUEUX »

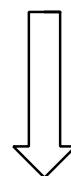


Chauffage de la solution au dessus
de la température de trouble



Séparation en deux phases :

- (a) une phase dite diluée pauvre en tensioactif (TA) ;
- (b) une phase coacervat dense et riche en tensioactif (TA)



Détermination du rendement d'extraction

Figure 12 : Procédure d'extraction des cations $Gd^{(III)}$ dans un système micellaire via les Triton X -114 comme surfactant et l'D₂EHPA en tant que extractant

II.1 L'EXTRACTION PAR COACERVAT DES IONS GD^{3+}

II.1.1. Droite d'étalonnage

Afin de choisir une concentration optimale pour notre étude, il a été indispensable de réaliser une droite d'étalonnage. La droite d'étalonnage a été réalisée à l'aide des absorbances de plusieurs solutions (solution de gadolinium), à des concentrations connues (10^{-5} , 6×10^{-5} , 10^{-4} , 3×10^{-4} , 6×10^{-4} M) en utilisant l'arsenazo-III comme agent complexant.

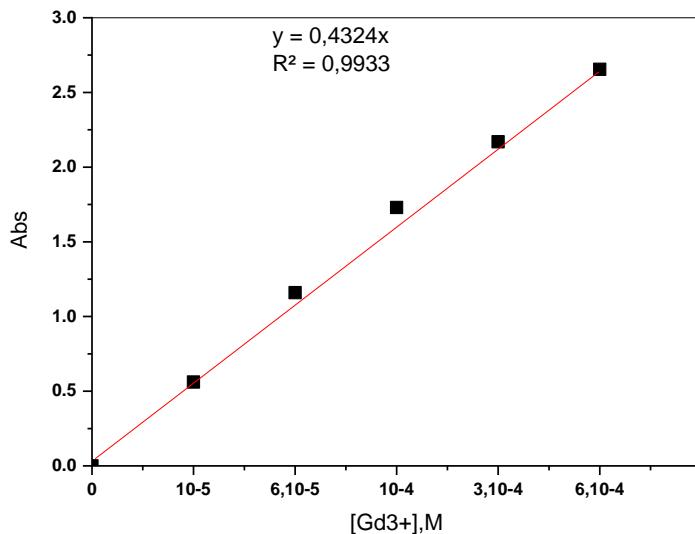


Figure 13 : Droite d'étalonnage de gadolinium (III)

Cette droite nous permet de choisir une concentration de la phase aqueuse $[\text{Gd}^{3+}] = 10^{-4}$ M qu'on utilisera durant toute cette étude.

II.1.2 Effet de la quantité du tensioactif non ionique

Le surfactif non ionique choisi est le Triton X-114. Le point de trouble a été étudié en variant le taux de triton utilisé de 1 à 20 % (% v/v) dans un volume total aqueux de 10 mL, les autres paramètres constants à savoir $[\text{Gd}^{3+}] = 10^{-4}$ M, $[\text{D}_2\text{EHPA}] = 10^{-2}$ M. Les résultats obtenus sont illustrés dans la figure 14.

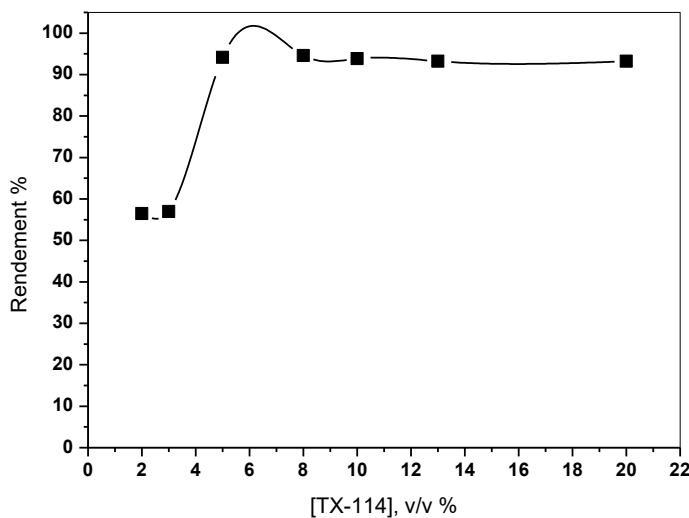


Figure 14 : Effet de la concentration en surfactant sur l'efficacité d'extraction de Gd (III), $[D_2EHPA] = 10^{-3} M$, $[Gd^{3+}] = 10^{-4} M$.

La courbe obtenue reflète une augmentation de l'efficacité d'extraction avec la concentration en surfactant, jusqu'à atteindre sa valeur optimale ($R = 94,60\%$) pour une concentration de 8% (V/V) en surfactant. Au-delà de cette valeur une légère diminution au rendement pour atteindre un minimum de 93% correspondant à une concentration en TX-114 égal à 20%. Dans le reste du travail la concentration en TX-114 est fixée à cette concentration (8% (V/V))

II.1.3 Effet de la concentration en extractant D_2EHPA

La concentration en extractant est un autre paramètre à prendre en compte, lors de la réalisation d'une opération d'extraction d'un cation métallique par point de trouble.

Afin d'optimiser la concentration de l'extractant. L'effet du D_2EHPA sur l'efficacité de l'extraction de gadolinium en présence de TX-114 a été étudié en faisant varier sa concentration de 10^{-3} à $2.10^{-2} M$ et en maintenant constant le taux du surfactant à 8% et la concentration de Gd^{3+} à $10^{-4} M$. La figure 13 illustre les résultats de cette étude.

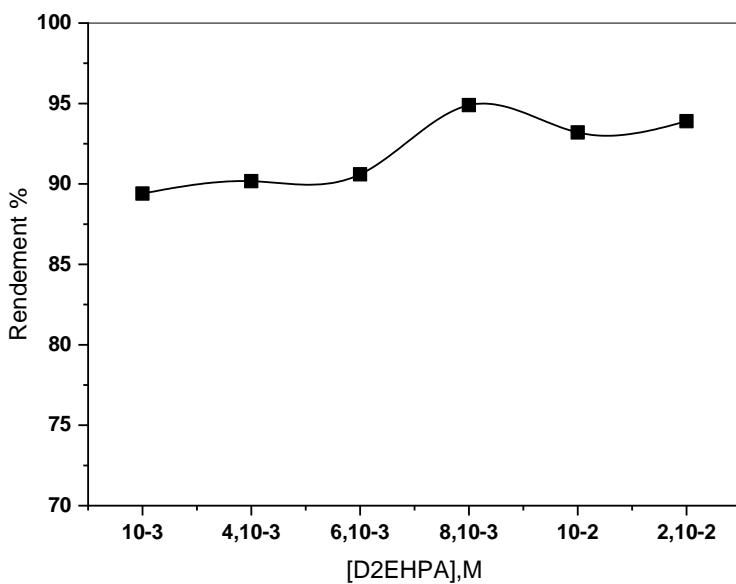


Figure 15 : Effet de la concentration de D₂EHPA sur le rendement d'extraction de Gd (III).

La figure 15, montre clairement que le rendement d'extraction augmente avec l'augmentation de la concentration en extractant pour atteindre un maximum de 95 % pour une concentration de 8.10⁻³M en extractant. Au-delà de cette concentration une stabilité aux rendements d'extraction. Dans le reste du travail la concentration en extractant est fixée à cette concentration.

II.1.4 Variation du pH

Le *pH* des solutions aqueuses micellaires constitue ainsi un paramètre-clef, régissant l'opération d'extraction des cations métalliques.

Nous avons réalisé dans ce cadre, une série d'extractions de Gd (III) par notre extractant en présence le *TX-114* et nous avons suivi l'évolution des rendements de l'extraction de Gd (III) en fonction du pH modifié dans la phase aqueuse. Les résultats sont présentés dans la (figure 16).

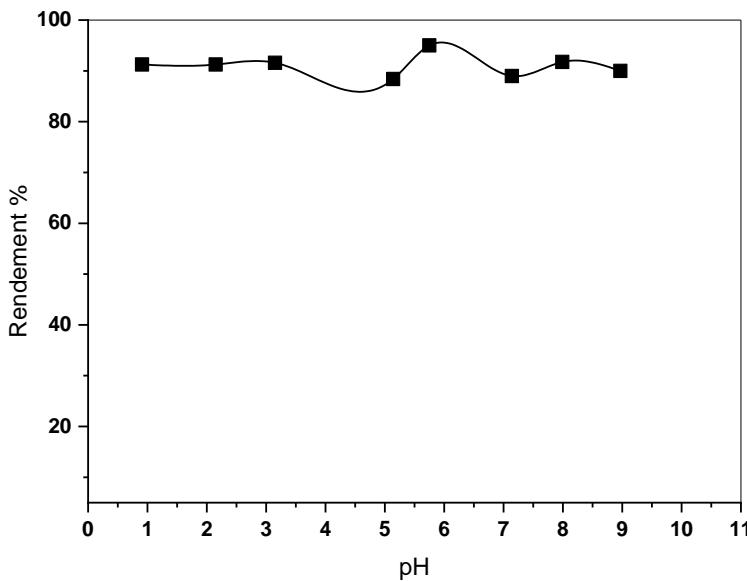


Figure 16 : Variation du pH en fonction de $[D_2EHPA]$, $[Triton X-114] = 8 \%$, $[D_2EHPA] = 8 \cdot 10^{-3} M$, $[Gd^{3+}] = 10^{-4} M$

Sur la Figure 16, nous pouvons voir nettement que le meilleur rendement d'extraction est de 95% à un pH 5.75. Au-delà de cette valeur une légère diminution au rendement d'extraction. La formation de précipité gadolinium (III) se produisant à pH basique conduit également à la diminution de la quantité des (Gd^{3+}) libre en solution et de ce fait le rendement en extraction diminue.

II.1.5 Effet d'additifs sur le point de trouble

L'extraction par point de trouble est basée sur le phénomène de démixtion d'une solution aqueuse de certains tensioactifs, le plus souvent non ioniques. La courbe de démixtion peut être modifiée par l'ajout de différents types d'additifs, qui abaissent ou élèvent la température de trouble de ces solutions [1]. Ceci présente un grand intérêt pour notre étude et peut jouer un rôle primordial du point de vue énergétique. C'est pourquoi nous avons étudié l'effet de quelques électrolytes inorganiques et un tensioactif ionique

II.1.5.1 Effet des électrolytes sur le point de trouble

L'influence de différents types d'électrolytes sur le point de trouble des tensioactifs non ioniques a fait l'objet de nombreux travaux. Nous nous sommes intéressés au nitrate de sodium, sulfate de sodium et au Thiocyanate de potassium.

a. Effet d'ajout KNO_3

Ce sel est ajouté avec des quantités différentes (0,01- 0.1M) aux phases aqueuses afin d'étudier son effet sur l'extraction de gadolinium ainsi sur le point de trouble. Les conditions opératoires sont fixées comme précédemment. Les résultats obtenus sont rassemblés dans la figure ci-dessous (figure 17).

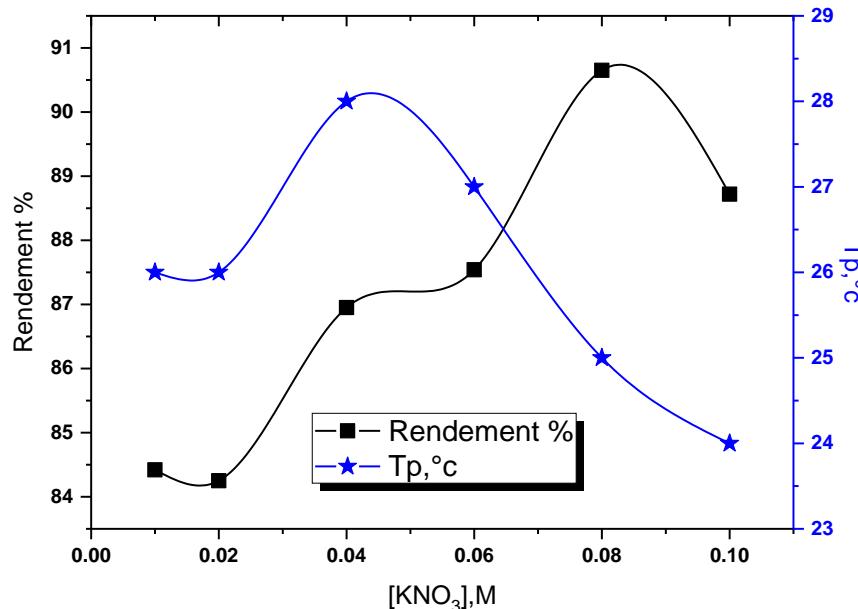


Figure 17 : Effet de l'ajout de KNO_3 sur le rendement d'extraction de $\text{Gd}(\text{III})$ et la température du point de trouble.

L'interprétation des résultats de cette figure fait ressortir plusieurs points importants :

- En général, l'ajout de nitrate de potassium, conduit à l'augmentation du rendement d'extraction. Le meilleur rendement (90.65%) est obtenu après l'ajout de 0.08M de KNO_3 . Cependant, ce dernier reste inférieur à celui obtenu en absence de l'ajout (milieu neutre).
- Le point de trouble d'un surfactant non-ionique est généralement influencé par l'addition, dans le système binaire eau / surfactant.

L'élévation de la concentration en KNO_3 ajouté, aura pour effet d'abaisser la température du point de trouble. La température de trouble de TX-114 diminue de 44°C (8 % (v/v) en surfactant sans ajout) à 24°C (8 % (v/v) en surfactant avec l'ajout KNO_3 0.1M).

b. Effet d'ajout KCl

L'influence de la variation de la concentration en chlorure de potassium dans la phase aqueuse sur la température de trouble a été étudiée dans le domaine 0.01 et 0.15M. Les conditions opératoires sont fixées comme précédemment.

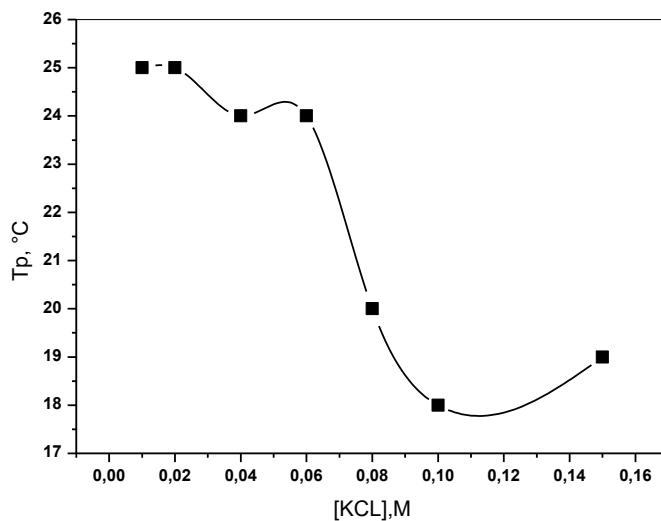


Figure 18 : Effet de l'ajout de KCl sur la température du point de trouble.

Les résultats de la figure 18 montre que, l'élévation de la concentration dans l'intervalle [0.01 – 0.15M] s'accompagnant d'une diminution progressive à la température de point de trouble pour atteindre une température de 18°C.

c. Effet d'ajout Na₂SO₄

Nous discuterons dans ce qui suit l'influence de la variation de concentration en Na₂SO₄ sur le rendement et la température du point de trouble. Pour ce faire, nous avons effectué une série d'expériences, en faisant varier la concentration du sel et en maintenant fixes, la concentration de Gadolinium (III) et de surfactant constant. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 19.

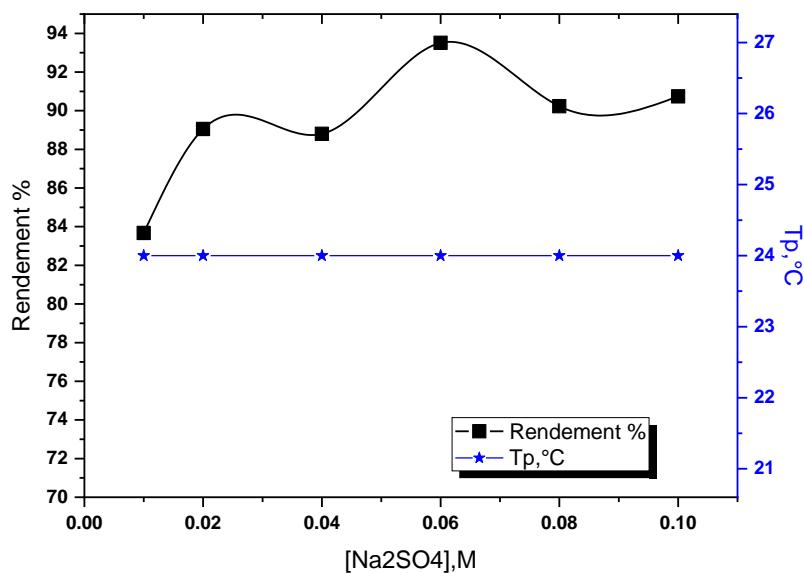


Figure 19 : Effet de l'ajout de Na₂SO₄ sur le rendement d'extraction de Gd (III) et la température du point de trouble.

A l'instar de l'ajout de nitrate de potassium, le Na₂SO₄ conduit à la diminution au point de trouble de surfactant à une température constante (24°C), probablement du fait du phénomène de relargage (salting-out) induit par l'électrolyte solvaté. Cependant, le rendement reste inférieur à celui obtenu en absence de l'ajout (milieu neutre).

d. Effet d'ajout KSCN

Nous avons entamé dans un troisième temps l'étude de l'influence de thiocyanate de potassium sur la température de trouble. Des expériences ont été menées dans un intervalle de concentration [0.01-0.1M] et en maintenant fixes, la concentration de gadolinium (III) et de surfactant. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 20.

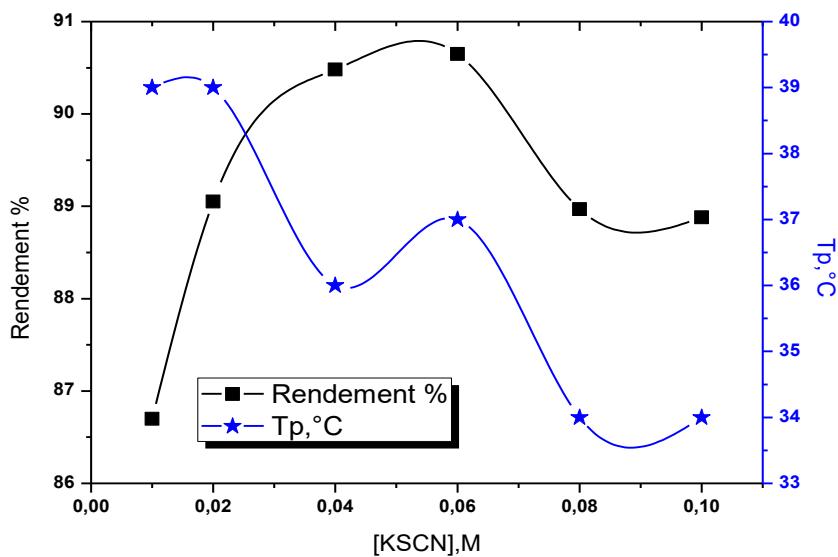


Figure 20 : Effet de l'ajout de KSCN sur le rendement d'extraction de Gd (III) et la température du point de trouble.

L'allure générale des graphes obtenus montre que la température de trouble diminue progressivement après l'ajout de KSCN quel que soit la concentration. Cependant, la température de point de trouble reste supérieure à celui obtenu avec les autres sels. La température de trouble de TX-114 diminue de 39°C (8 % (v/v) à 34°C (8 % (v/v) en surfactant avec l'ajout KNO₃ 0.1M).

II.1.5.2 Effet d'un Tensioactif ionique

L'objectif de cette étude est de mettre en évidence l'effet d'un tensioactif ionique sur la température de trouble. Des essais d'extraction à différentes concentrations de SDS 0.004 - 0.02M ont été réalisés. Les résultats obtenus sont donnés dans la figure 21 suivante.

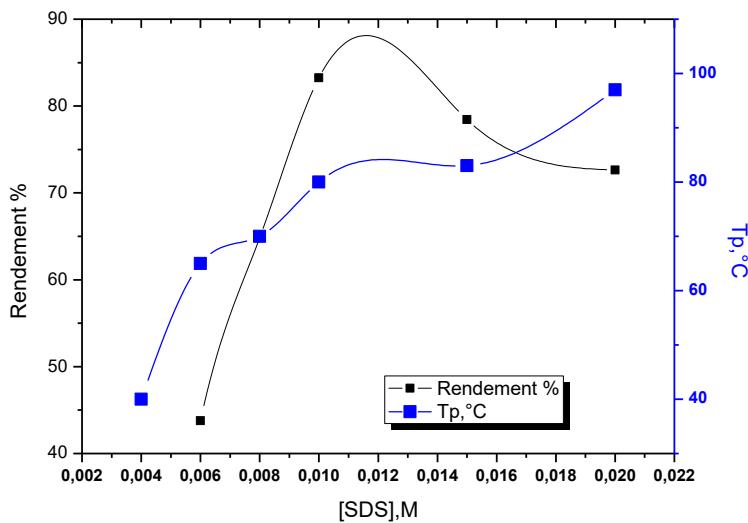


Figure 21 : Effet de l'ajout de SDS sur le rendement d'extraction de Gd (III) et la température du point de trouble.

Les solutions aqueuses de tensioactifs ioniques et non ioniques sont connues pour donner lieu à la formation de micelles mixtes non idéales (Valaulikar et Manohar, 1985 ; Marszall, 1987, 1988 ; Schott, 1990) [1]. Comme nous pouvons le remarquer sur la Figure.19, l'ajout de dodécylsulfate de sodium (SDS) aux solutions de tensioactifs non ioniques augmente considérablement le point de trouble.

La formation de micelles mixtes par incorporation du tensioactif ionique dans les micelles non ioniques produit une répulsion électrostatique entre les micelles, empêchant ainsi la formation de la phase de coacervat et élevant considérablement la température de trouble [1].

II.3 Fraction volumique du coacervat (φ_c)

L'exploration de tels paramètres est d'autant plus justifiée, qu'ils permettent d'évaluer la performance à l'échelle industrielle, du procédé d'extraction par point de trouble de gadolinium (III) à l'aide de notre extractant.

a- Fraction volumique, φ_c du coacervat

Les différentes valeurs de φ_c obtenues en changeant la concentration en surfactant sont résumées dans le tableau suivant :

Tableau 4 : Les différentes valeurs de Fraction volumique de coacervat (φ_c)

Triton X-114 + Gd (III) [D₂EHPA] = 8.10⁻³ M		
[Surfactant] , (% v/v)	R %	φ_c <i>Fraction volumique de coacervat</i>
2	56,46	0.07
3	56,98	0.07
5	94,14	0.10
8	94,6	0.10
10	93,85	0.35
13	93,21	0.55
20	93,21	0.46

Il est enfin à souligner que le paramètre φ_c joue un rôle décisif lors de la mise en œuvre du procédé d'extraction à deux phases aqueuses à l'échelle industrielle. En effet, les données de la littérature indiquent que le meilleur compromis entre $R(%)$ et φ_c exige des fractions volumiques inférieures à 15% [3].

II.4 Récapitulatif des conditions optimales d'extraction de Gadolinium (III) par D₂EHPA

Les résultats représentés dans le tableau 5, rassemblent les conditions optimales d'extraction de gadolinium (III) par D₂EHPA

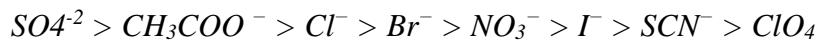
Tableau 5 : Récapitulatif des conditions optimales d'extraction par coacervat de Gadolinium (III).

Paramètres	TX-114
Concentration en surfactant, (% (v/v))	8
Concentration en extractant D ₂ EHPA, (mol /l)	8.10⁻³
[Gd ³⁺].M (mol/l)	10⁻⁴
pH initial	5.75
pH optimal	5.75
Rendement %	95

Conclusion :

Des travaux ayant utilisé les surfactants non-ioniques en présence des sels minéraux sont évoquées dans la bibliographie et qui établissent les résultats suivants :

- les sels comme (KCl , Na_2SO_4), agissant par leur effet structurant (augmentant la formation d'agrégats d'eau), diminuent le point de trouble,
- les sels hydrotropes ($KSCN$, $NaClO_4$) augmentent au contraire celui-ci, en raison de leurs propriétés déstructurantes de l'eau (phénomène *salting-in*),
- le point de trouble est affecté essentiellement par l'anion. L'influence des anions sur le point de trouble suit en général la séquence descendante suivante (série de *Hofmeister*) [3] :



REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Benkhedja, Houaria. *Extraction au point de trouble de substances organiques et électrolytes à l'aide de mélangeurs-décanteurs*. Diss. (2015).
- [2] Rohwer, Hans, and Eric Hosten. "pH dependence of the reactions of arsenazo III with the lanthanides." *Analytica chimica acta* 339.3 (1997), 271-277.
- [3] Hadj Youcef Mohammed. Extractions synergiques du cuivre (II) à l'aide d'ortho-hydroxybases de Schiff, en présence d'agents surfactants ; étude dans des systèmes à deux phases aqueuses et aqueuse-organique.thèse doctorat.(2013/2014), 182

CONCLUSION GÉNÉRALE

CONCLUSION GENERALE

Les solutions aqueuses de certaines micelles de tensioactifs présentent une séparation de phases par modification de la température. Il est clair que ce phénomène peut être exploité dans la science des séparations pour le développement de l'extraction, la purification ou la pré-concentration.

Cette technique représente une approche pratique qui répond relativement aux exigences de la chimie verte, puisqu'elle élimine la nécessité de l'utilisation de solvants organiques employés dans l'extraction liquide-liquide pour les remplacer par un tensioactif biodégradable et avec un coût énergétique bas.

Le but de notre travail est de contribuer à l'étude théorique et expérimentale de la séparation de gadolinium (III) par le procédé d'extraction par point de trouble.

Les résultats expérimentaux obtenus nous ont permis d'établir les points et les conclusions suivants :

Les expériences d'extraction ont montré que les ions de gadolinium sont extraits avec les paramètres optimaux suivants :

➤ L'efficacité d'extraction maximale obtenu est : ($R = 95\%$) pour une concentration de 8% (V/V) en surfactant TX -114, $[D_2EHPA] = 8.10^{-3}M$, $[Gd^{3+}] = 10^{-4} M$ et $pH = 5.75$

➤ Les faibles rendements constatés à des pH basique s'explique par la formation de précipité de Gadolinium (Gd III).

➤ L'effet de la force ionique par les ajouts de KCl , KNO_3 , Na_2SO_4 aura pour effet diminuer le la température de trouble.

➤ L'ajout de dodécylsulfate de sodium (SDS) aux solutions de tensioactifs non ioniques augmente considérablement le point de trouble.

Il reste, bien sûr, à mettre en œuvre ce procédé à plus grande échelle et à l'appliquer à des effluents réels.

Le travail de recherche que nous présentons traite un axe de développement courant dans leurs utilisations et montre quelques nouveaux domaines potentiels pour leur exploitation future.

Liste Des Figures

Figure	Page
Figure 1 : Représentation schématique d'une molécule de tensioactif.	04
Figure 2 : Tensioactif anionique.	05
Figure 3 : Tensioactif cationique.	05
Figure 4 : Evolution du comportement de tensioactifs en solution.	07
Figure 5 : Diagramme de phases d'un système eau-tensioactif non ionique.	08
Figure 6 : Représentation schématique d'extraction au point trouble.	09
Figure 7 : Structure générale des organophosphorés	26
Figure 8 : Quelques exemples de composés organophosphorés.	27
Figure 9 : Structure chimique de l'acide di-(2-éthylhexyl) phosphorique	28
Figure 10 : Structure dimère du D ₂ EHPA	28
Figure 11 : structure de surfactant Triton X-114	38
Figure 12 : Procédure d'extraction des cations Gd (III) dans un système micellaire via les Triton X -114 comme surfactant et l'D ₂ EHPA en tant que extractant	42
Figure 13 : Droite d'étalonnage de gadolinium (III)	43
Figure 14 : Effet de la concentration en surfactant sur l'efficacité d'extraction de Gd (III), [D ₂ EHPA] = 10 ⁻³ M, [Gd ³⁺] = 10 ⁻⁴ M.	44
Figure 15 : Effet de la concentration de D ₂ EHPA sur le rendement d'extraction de Gd (III).	45
Figure 16 : Variation du pH en fonction de [D ₂ EHPA], [Triton X-114] = 8 %, [D ₂ EHPA] = 8.10 ⁻³ M, [Gd ³⁺] = 10 ⁻⁴ M	46
Figure 17 : Effet de l'ajout de KNO ₃ sur le rendement d'extraction de Gd (III) et la température du point de trouble.	47
Figure 18 : Effet de l'ajout de KCl sur la température du point de trouble.	48
Figure 19 : Effet de l'ajout de Na ₂ SO ₄ sur le rendement d'extraction de Gd (III) et la température du point de trouble.	49
Figure 20 : Effet de l'ajout de KSCN sur le rendement d'extraction de Gd (III) et la température du point de trouble.	50
Figure 21 : Effet de l'ajout de SDS sur le rendement d'extraction de Gd (III) et la température du point de trouble.	51

List Des Tableau

Tableau	Page
Tableau 1 : Propriétés atomiques de gadolinium	19
Tableau 2 : Propriétés physiques du D₂EHPA.	29
Tableau 3 : Récapitulatif des réactifs utilisés	37
Tableau 4 : Les différentes valeurs de Fraction volumique de coacervat (φ_c)	52
Tableau 5 : Récapitulatif des conditions optimales d'extraction par coacervat de Gadolinium (III).	53

Résumé :

Parmi les nombreux procédés de traitement d'effluents domestiques et industriels contenant le gadolinium (Gd^{3+}) et les autres éléments de terres rares, la technique d'extraction à deux phases aqueuses (dite extraction par coacervat) compte parmi les procédés les plus récents et les plus avantageux qui s'adhèrent avec les principes de la chimie verte.

Dans le cadre de notre travail nous nous sommes intéressés à l'étude de l'extraction des cations métalliques de gadolinium (III) par la technique d'extraction coacervat à l'aide d'un extractant organophosphoré le D_2EHPA en présence d'un surfactant non ionique le TX-114 dans un milieu micellaire.

Le but consiste à déterminer et améliorer les principaux paramètres d'extraction de ce cation. Des tests préliminaires montrent des résultats satisfaisants en termes de rendement allant jusqu'à 95%.

Mots clés : organophosphoré, coacervat, D_2EHPA , TX-114.

Abstract :

Among the many treatment processes for domestic and industrial effluents containing gadolinium (Gd^{3+}) and other rare earth elements, the aqueous two-phase extraction technique (known as coacervate extraction) is one of the most recent and beneficial ones that adhere to the principles of green chemistry.

As part of our work, we were interested in studying the extraction of metal cations of gadolinium (III) by the coacervate extraction technique using an organophosphorus extractant D_2EHPA in the presence of a surfactant. nonionic TX-114 in a micellar medium.

The goal is to determine and improve the main extraction parameters of this cation. Preliminary tests show satisfactory results in terms of efficiency of up to 95%.

Keywords: organophosphate, coacervat, D_2EHPA , TX-114.

ملخص :

من بين العديد من عمليات المعالجة للنفايات السائلة المنزلية والصناعية التي تحتوي على الجادولينيوم (Gd^{3+}) وعناصر أرضية نادرة أخرى، تعد تقنية الاستخلاص المعروفة باسم (تقنية استخلاص بال coacervate) واحدة من أحدث التقنيات المفيدة التي تلتزم بمبادئ الخضراء كيمياء.

جزء من عملنا، كنا مهتمين بدراسة استخلاص الكاتيونات المعدنية بالجادولينيوم (III) (بتقنية الاستخلاص بـ coacervate) باستخدام مستخلص الفسفور العضوي D_2EHPA في وجود surfactant غير الأيوني TX-114 في وسط ميسيلار.

الهدف هو تحديد وتحسين معاملات الاستخلاص الرئيسية لهذا الكاتيون. تظهر الاختبارات الأولية نتائج مرضية من حيث الكفاءة تصل إلى 95٪.

الكلمات المفتاحية: الفسفات العضوي، Coacervat, D_2EHPA , TX-114