

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTER DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEURE
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE ABOU-BAKR BELKAID
DE TLEMCEM



FACULTE DES SCIENCES

Département de Chimie

Mémoire pour l'obtention du Diplôme de

Master

Option: Sciences Séparatives & Environnement

Présenté par

M^r EL HABIRI Sid Ahmed

Extraction liquide -liquide de Samarium (III) par le
D₂EHPA, TBP, TOP, D₂EHPA/TBP & D₂EHPA/TOP et
du Cuivre(II) par le D₂EHPA

Soutenu le 15 Juin 2014
Devant le jury composé de :

Président

M^r ABDERRAHIM Omar

Maitre de Conférences à l'Université de Tlemcen

Examineurs

M^r BELKHOUCHE Nasr-Eddine

Maitre de Conférences à l'Université de Tlemcen

M^r MAKHOUKHI Benamar

Maitre de Conférences à l'Université de Tlemcen

Rapporteur

M^r DIDI Mohammed Amine

Professeur à l'Université de Tlemcen

Année Universitaire 2013-2014

Dédicace

A mes chers parents qui ont toujours veillé sur moi

A mes chers frères, sœurs, cousins, oncles et tantes

A tous mes chers amis

A tous ceux qui me sont chers.

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au Laboratoire des Technologies de Séparation et Purification, à l'Université Abou Bekr Belkaid-Tlemcen, sous la direction de Monsieur le Professeur **Didi Mohammed Amine**. Qu'il veuille trouver ici l'expression de ma reconnaissance pour l'intérêt et l'encouragement qu'il a manifesté envers mon travail et pour ses précieux conseils.

Mes remerciements les plus sincères s'adressent à Monsieur **Abderrahim Omar**, Maître de Conférences classe A à l'Université de Tlemcen, qui m'a fait l'honneur de présider ce jury.

Mes remerciements s'adressent à Monsieur **Belhouche Nasr-Eddine** et Monsieur **Makhoukhi Benamar**, Maîtres de conférences classe A à l'Université de Tlemcen, pour leurs conseils et d'avoir acceptés d'examiner ce mémoire.

Mes remerciements s'adressent à M^{me} Amara-Rekkab Afaf qui a suivi de très près mon travail et qui m'a encouragé tout au long de mon parcours.

Mes remerciements s'adressent à M^{me} Benaouda Wafaâ pour son aide tout au long de la réalisation de mon projet.

SOMMAIRE

Introduction générale.....	1
-----------------------------------	----------

Partie I : Revue bibliographique

Chapitre I : Aperçu sur l'extraction liquide-liquide

I.1. introduction	2
I. 2. Définition	2
I. 2.1 Extraction	2
I.2.2 Solvant	3
I.2.3 Extractant	3
I.2.4 Diluant	3
I.3. Principe de base de l'extraction liquide-liquide	4
I.4. Evaluation du pouvoir d'extraction liquide-liquide	5
I.4.1 Coefficient de partition	5
I.4.2 Coefficient de distribution	6
I.4.3 Rendement	6
I.5. Etude théorique sur l'équilibre d'extraction	7
I.6. Classification des systèmes d'extraction	7
I.6.1. Extraction par solvation	7
I.6.2. Extraction par échange de cation	8
I.6.3. Extraction par échange d'anion	9
I.6.4. Extraction par chélation	9
I.7. Application du procédé d'extraction liquide-liquide	10
I.8. Phénomène d synergie	10
I.8.1. Définition	10
I.8.2. Système synergique	11

Chapitre II : Extractant Organophosphoré

II.1. Introduction	13
II.2. Aperçu sur les extractant organophosphoré	13
II.1. Introduction	13
II.2. Classification	14
II.3. Revue sur l'acide di(2-éthyl-hexyl) phosphorique	14
II.1. Introduction	14
II.2. propriétés physico-chimique	15
II.3. Comportement du D2EHPA dans les solvants	15
II.4. Revue sur le Tributylphosphate	16
II.1. Généralités	16
II.2. propriétés	17
a/ propriétés physique	17
b/propriétés chimique	18
II.3. Solubilités	18
II.4. Principe de l'extraction des éléments par le TBP	18
II.5. Application	19
II.5. Revue sur le tri-iso-octyl phosphate (TOP)	20
II.1. Généralités	20
II.2. Physico-chimiques du tri-iso-octyl phosphate	20
II.3. Utilisation du Tri-iso-octyl phos phate	21

Chapitre III : Aperçu sur le samarium

III.1. Historique	22
III.2. Sources de samarium	22
III.3. Définition du samarium	23
III.4. propriétés physique de samarium	23
III.5. propriétés chimique de samarium	23
III.6. Effet sur la santé	24
III.7. Impact sur l'environnement	24
III.8. Utilisation de samarium	24

Partie II : Partie expérimentale

1. introduction	25
2. Réactifs chimique utilisés	25
3. Appareille et verrerie utilisés	25
4. Préparation des solutions	26
4.1. Préparation d'une solution d'arsénazo (III) à 10^{-2} mol.L ⁻¹	26
4.2. Préparation d'une solution de samarium à 10^{-2} mol.L ⁻¹	26
4.3. Préparation d'une solution de D2EHPA à 10^{-2} mol.L ⁻¹	26
4.4. Préparation d'une solution de TBP à 10^{-3} mol.L ⁻¹	26
4.5. Préparation d'une solution de TOP à 10^{-3} mol.L ⁻¹	26
4.6. Préparation d'une solution de sulfate de cuivre à $5 \cdot 10^{-3}$ mol.L ⁻¹	27
4.7. Préparation d'une solution de D2EHPA à 10^{-3} mol.L ⁻¹	27
5. Etalonnage	27
6. Extraction du samarium	27
7. Méthodes d'analyse	28
7. 1. Méthode d'analyse de samarium	28
7.2. Méthode d'analyse de la solution aqueuse en Cuivre	28
8. Etude paramétrique	28
8.1. Effet du temps d'extraction	28
8.2. Effet de la concentration initiale de samarium	29
8.3. Effet de la concentration initiale de l'extractant (D2EHPA)	29
8.4. Effet du pH initiale	29
8.5. Effet de la force ionique	29
8.6. Effet de la température	30
8.7. Effet de la synergie	30
8.8. Etude sur le semi-pilote	31
8.8.1 Description de l'appareil semi-pilote	31
8.8.2. Mise en marche	33
8.8.3. Manipulation	33

Partie III : Résultats & discussion

1. Introduction	35
2. Analyses par UV-visible	35
3. Etude cinétique	37
3.1. Introduction	37

3.2. Détermination du temps d'extraction	37
4. Etude paramétrique	38
4.1. Effet de la concentration initiale en Sm (III)	38
4.2. Etude de l'effet de pH initiale	39
4.2.1. Détermination des espèces prédominante de Sm(III)	41
4.3. Effet de la concentration initiale en extractant (D2EHPA)	41
4.4 Effet de sel sur l'extraction de Sm(III)	44
4.5 Effet de synergie	45
4.6. Effet de la température	47
4.7. Paramètre thermodynamique	48
5. L'étude sur le semi pilote	50
5.1. Détermination du temps d'agitation	50
Conclusion Générale	52
Références bibliographique.....	54

Abréviations

D₂EHPA : L'acide di-(2-éthylhexyl) phosphorique,

TBP: Tributylphosphate,

TOP: Tri-iso-octyl-phosphate,

T : Température,

Na₂S₂O₃ : Thiosulfate de sodium,

CH₃COONa : Acétate de sodium,

D: Coefficient de distribution,

V_{aq}: Volume de solution aqueuse,

V_{org}: Volume de solution organique,

A, Abs : l'absorbance.

[Sm³⁺]: Concentration de Samarium dans la phase aqueuse,

[Cu²⁺] : concentration de Cuivre dans la phase aqueuse,

[D₂EHPA]: Concentration de L'acide di-(2-ethylhexyl) phosphorique dans la phase organique,

[TBP] : Concentration de Tributylphosphate dans la phase organique,

[TOP] : Concentration de Tri-iso-octyl-phosphate dans la phase organique,

λ_{max}: Longueur d'onde maximale (nm),

C : La concentration de la solution étudiée

L : Le trajet optique (épaisseur de la cuve).

ε : Le coefficient d'extinction molaire.

ΔH: L'enthalpie libre,

ΔS: L'entropie,

ΔG: Variation dans la fonction de Gibbs,

R : Coefficient de corrélation

t : Le temps.

tpm : tour par minutes.

UV : l'ultraviolet.

C_s : Coefficient synergique

F_e : La fraction de Sm (III) extraite à l'équilibre,

K_c : Constante d'équilibre,

R: Constante des gazes parfaits,

K : kelvin.

Introduction Générale

Introduction générale

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

L'un des principaux avantages de l'extraction liquide-liquide, est qu'elle est réalisée dans un processus en continu par contact entre deux phases, à grande échelle.

Si l'hydrométallurgie représente son domaine de prédilection (extraction et purification, à partir des jus de lixiviation des minerais, de métaux tels que le nickel, le cobalt, les lanthanides ou encore les platinoïdes), ses applications dans d'autres domaines ne sont pas moins fameuses: le nucléaire (purification de l'uranium, retraitement des combustibles usés), la pétrochimie (séparation d'hydrocarbures aromatiques et aliphatiques, raffinage des huiles de graissage) ou encore l'environnement (recyclage de métaux tels que le chrome à partir de déchets, ou d'acides à partir de bains usés de traitement de surface).

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

Dans notre travail nous nous sommes intéressés à l'extraction liquide – liquide à l'échelle laboratoire du Samarium (III), par différents extractants: D2EHPA, TBP et TOP ; puis une extraction liquide-liquide du cuivre à l'échelle semi-pilote par le D2EHPA.

Dans la première partie, nous passons en revue des généralités sur les procédés de séparations en insistant surtout sur l'extraction liquide –liquide, une brève synthèse bibliographique sur les composés organophosphorés, un aperçu sur le samarium.

Dans la deuxième partie nous présentons les protocoles expérimentaux qui incluent l'étude sur un semi-pilote d'extraction liquide- liquide, l'extraction par le kérosène du Cuivre(II). La dernière partie est consacrée à la présentation des résultats obtenus ainsi qu'aux discussions qui s'imposent ; une conclusion générale clôture ce mémoire.

Introduction Générale

I.1. Introduction

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

L'extraction liquide - liquide a connu au cours de la seconde moitié du XX^{ème} un essor considérable notamment avec le développement de l'énergie nucléaire. Ses applications touchent des domaines variés comme l'hydrométallurgie, la pharmacie, le traitement des effluents industriels,... [1]. Elle permet d'extraire et de séparer une grande variété de solutés (métaux, acides, molécules organiques telles que le phénol ou les colorants) à partir de solutions aqueuses (jus de lixiviation, effluents industriels, ...). Elle repose sur la différence de solubilité du soluté entre deux phases non miscibles.

Ce travail porte sur l'extraction liquide– liquide du Samarium (III) en utilisant un complexant organophosphoré soluble dans le kérosène.

I.2. Définition

I.2.1. Extraction

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

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

Le système comprend:

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

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

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

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

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

I.2.2. Solvant

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

I.2.3. Extractant

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

Les critères que doit vérifier l'utilisation d'un bon extractant sont qu'il est [2,3]:

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

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

I.2.4. Diluant

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

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

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

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

I.3. Principe de base de l'extraction liquide – liquide

Le principe de l'extraction liquide-liquide, consiste à rendre soluble un sel ou un acide minéral dans un solvant organique, en le complexant avec un composé ayant un groupement hydrophile et des radicaux hydrophobes.

Le processus de complexation a lieu à l'interface entre les deux liquides mis en contact. L'interface entre les deux phases se caractérise par une forte concentration des molécules d'agents complexants dont les groupement hydrophiles trempent dans la phase aqueuse; il se forme ainsi un front interfacial très polarisé qui a pour effet d'attirer de la phase aqueuse les molécules (cations + anion) des sels ou d'acides [4-5].

L'extraction liquide –liquide est fondée sur la distribution de soluté M entre les deux phases aqueuse et organique immiscibles. Durant ce transport, le potentiel chimique du soluté en phase organique s'accroît tandis que celui de la phase aqueuse diminue.

L'égalité du potentiel chimique d'une molécule dans deux phases en équilibre, se traduit par la proportionnalité des activités relatives, donc approximativement par la proportionnalité des concentrations de cette molécule dans les deux phases [6].

On peut donc écrire:

$$\mu_M = \mu_{\bar{M}}$$

$$\mu_M = \mu_M^o + RT \ln a_M$$

$$\mu_{\bar{M}} = \mu_{\bar{M}}^o + RT \ln a_{\bar{M}}$$

$$\frac{a_{\bar{M}}}{a_M} = \exp \left[\frac{\Delta \mu^o}{RT} \right] = P \quad (1)$$

a : activité chimique de M,

$\Delta\mu^\circ_M$: enthalpie libre de transfert d'une mole de M d'une phase à l'autre,

P : constante de partition.

I.4. Evaluation du pouvoir d'extraction

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

I.4.1. Coefficient de partition

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

$$P = \frac{a_{i_{aq}}}{a_{i_{org}}} = e^{(\Delta\mu_i/RT)} \quad (2)$$

Où

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

a_i : l'activité de l'espèce i.

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

$$a_i = \gamma \times C_i \quad (3)$$

avec:

γ : coefficient d'activité.

C_i : concentration de l'espèce i.

$$P = \frac{a_{i_{aq}}}{a_{i_{org}}} = \frac{(\gamma_i \cdot C_i)_{aq}}{(\gamma_i \cdot C_i)_{org}} \quad (4)$$

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

$$P = \frac{C_{i_{aq}}}{C_{i_{org}}} \quad (5)$$

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

I.4.2 Coefficient de distribution

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

$$D = \frac{C_{M\ aq}}{C_{M\ org}} = \frac{m_i - m_f}{m_f} \times \left(\frac{V_{aq}}{V_{org}} \right) \quad (6)$$

Avec :

$$C_M = \sum n_j C_j \quad (7)$$

où “j” représente une des formes chimiques de M, C_j sa concentration, n_j coefficient stœchiométrique, m_i et m_f étant les masses initiale et finale du métal.

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

I.4.3. Rendement

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

$$R = \frac{(m_i - m_f)}{m_i} \times 100 \quad (8)$$

soit:

$$R = \frac{C_{M\ org} \cdot V_{org}}{C_{M\ aq} \cdot V_{aq} + C_{M\ org} \cdot V_{org}} \times 100 \quad (9)$$

La relation entre D et R est donnée comme suit:

$$D = R / 100 \times (m_i / m_f) (V_{aq} / V_{org}) \quad (10)$$

I.5. Etude théorique sur l'équilibre d'extraction

L'extraction liquide-liquide peut être représentée par un seul équilibre, ne faisant intervenir que les espèces majoritaires [2, 7, 8]. On la représente d'une façon générale par l'équilibre:



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

Où:

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

D'où l'équation d'équilibre :

$$\text{Log } E = i \text{ Log } [L] + e \text{ Log } [Ex] + \text{Cte} \quad (12)$$

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

I.6. Classification des systèmes d'extraction

I.6.1. Extraction par solvatation

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

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

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

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



Où Ex: le composé organique extractant.

M^{+m} : l'ion métallique à extraire.

X^{-} : l'anion qui lui est associé.

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

$$\text{Log } E = m \text{ Log } [X^{-}] + e \text{ Log } [Ex] + \text{Cte} \quad (14)$$

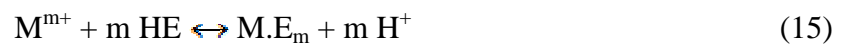
L'étude pratique de cette relation permet de déterminer les coefficients stœchiométriques à l'équilibre.

I.6.2. Extraction par échange de cations

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

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

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



et la relation suivante en appliquant le logarithme:

$$\text{Log } E = \text{Log } K + m \text{ Log } HE + m \text{ pH} \quad (16)$$

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

$$\alpha_{MN} = \frac{E_M}{E_N} \quad (17)$$

d'où :

$$\text{Log } \alpha_{MN} = \text{Log } (K_M / K_N) + (m - n) \text{ Log } HE + (m - n) \text{ pH} \quad (18)$$

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

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

I.6.3. Extraction par échange d'anions

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



Avec : $n > m$

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



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

I.6.4. Extraction par chélation

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

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

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



I.7. Applications du procédé d'extraction liquide-liquide

Cette technique est efficace et peu coûteuse, elle a fait l'objet de plusieurs études et améliorations portant sur la récupération et la purification de molécules chimiques ou de biomolécules. Actuellement, ce procédé est tout particulièrement utilisé lorsque les conditions technologiques ou physico-chimiques lui sont favorables, comme c'est le cas pour:

- la séparation des composés à températures d'ébullition voisines (séparation de certains hydrocarbures aromatiques et aliphatiques) ;
- la séparation de composés thermosensibles ou instables (obtention des antibiotiques);
- la concentration et la purification de solutions diluées, opérations souvent plus économiques que la distillation (cas des solutions diluées de sels métalliques tels que le cuivre, l'uranium et le vanadium);
- la séparation d'éléments ayant des propriétés chimiques voisines (séparation uranium-vanadium et hafnium-zirconium);
- l'obtention de produits de haute pureté (sels d'uranium de pureté nucléaire, sels de terres rares destinés à l'industrie optique ou électronique);
- Production des radionucléides; un grand nombre parmi ces derniers utilisés en agriculture, médecine et dans le domaine de la recherche scientifique sont obtenus par extraction liquide-liquide.

I.8. Phénomène de synergie

I.8.1. Définition

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

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

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

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

$$C_S = \frac{E_{1+2}}{E_1 + E_2} \quad (22)$$

E_1 et E_2 sont les coefficients de distribution du métal avec les extractants $\overline{Ex_1}$ et $\overline{Ex_2}$ pris séparément.

E_{1+2} est le coefficient de distribution obtenu du mélange $\overline{Ex_1 + Ex_2}$.

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

On aura:

- $C_S > 1$ synergie positive.
- $C_S < 1$ synergie négative.
- $C_S = 1$ invariant.

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

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

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

Remarque : on peut utiliser $\log C_S$ ($\log C_S > 0$, $\log C_S = 0$, $\log C_S < 0$)

I.8.2. Système synergique

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

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

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

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

- Un extractant acide est capable de neutraliser la charge du cation métallique.
- Le second se substitue à l'eau de coordination du complexe métallique, le rendant ainsi plus lipophile. Il est donc moins fortement lié que le premier extractant.
- La coordination du métal est favorable.
- La géométrie des extractants n'entraîne pas d'encombrement stérique qui puisse empêcher l'extraction.

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

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



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



De ces deux équilibres découle l'équilibre synergique.



II.1. Introduction

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

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

Les composés, ayant des liaisons carbone-phosphore, sont considérés comme des produits de substitution résultants du remplacement de l'atome d'hydrogène d'une liaison H-P par un groupement alkyle ou aryle.

Tableau 01 : *Nomenclature des composés organophosphorés trivalents les plus répandus.*

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

II.2. Aperçu sur les extractants organophosphorés

II.1. Introduction

Les organophosphorés sont les extractants sélectifs de métaux à l'échelle industrielle qui connaissent aujourd'hui un développement spectaculaire [17-18]. 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. Ils agissent par échange cationique (cas des extractants acides), possèdent de très intéressantes propriétés physiques et chimiques et une grande stabilité thermique [19].

Dans cette thèse, on s'intéresse à l'application de l'acide di-2-éthylhexylphosphorique (D2EHPA) seul, puis combiné au TBP et au TOP.

II.2. Classification

Dans la famille des composés organophosphorés, une catégorie très importante porte le nom d'extractants organophosphorés, utilisés dans de multiples applications industrielles comme l'extraction des métaux lourds, l'enrichissement de l'uranium, etc... Ils sont classés en famille, comme rapporté dans le tableau 2.

Tableau 2: Classification des extractants organophosphorés [4].

Classe	Nom chimique	Abréviation	Utilisation
<u>A/ Extractants solvatants</u> 1-Ester phosphorique 2-Ester phosphonique	Tributylphosphate	TBP	U, Zn/HF, Fe, Terre rare
	Di-butyl butyl phosphonate	DBBP	Thallium
<u>B/ Extractants acides</u> 1-Acides phosphoriques 2-Acides phosphoniques 3-Acides phosphiniques	-Acide di-(2-ethyl hexyl) phosphorique	D2EHPA	Uranium avec H ₃ PO ₄
	-Acide di-p-octyl phenyl phosphorique	O.P.P.A	Uranium avec H ₃ PO ₄
	-Acide mono-2-ethyl hexyl phosphorique	M ₂ EHPA	Co/Ni,Zn,Be,Cu,In,Ge,
	-Acide 2-ethyl hexyl phosphonique	PC-88A	Terre rare, VCo/Ni, Terre rare,
	mono-2-ethyl hexyl ester phosphonique	SME418(RD577)	
	-Acide dodécylhydroxydiphosphonique		
	-Acide diaminododecyl-tetraméthyltétra phosphonique	DHDPA DADTMTPA	Zn,Ag,Ge,Mo,Nb,Ti
	-Acide di-2,4 ,4-trimethyl penthyl phosphinique	Cyanex	Mn, Cu, Zn
	-Acide di-ethyl hexyl phosphinique	P-229	Co/Ni, Terre rare

II.3. Revue sur l'acide di (2-éthylhexyl) phosphorique

II.1. Introduction

Les acides phosphoriques sont utilisés depuis l'année 1949 [20] pour la récupération et la séparation de plusieurs métaux tels que l'uranium, les terres rares ainsi que beaucoup d'autres métaux et substances chimiques [21].

En 1955, l'acide di (2-éthylhexyl) phosphorique a été utilisé comme premier extractant de l'uranium à partir de ses minerais [22].

II.2. Propriétés physico-chimiques

L'acide di (2-éthylhexyl) phosphorique est un liquide visqueux, transparent et incolore. Le tableau 3 [18,20] résume quelques propriétés physiques de cet acide.

Le D2EHPA est connu comme produit dangereux car il provoque de graves brûlures de la peau et des muqueuses. C'est un agent très stable à des températures relativement basses ($\leq 60^{\circ}\text{C}$). Il peut être utilisé ainsi pendant plusieurs mois dans les opérations d'extraction par solvant sans risque de décomposition [21].

Tableau 3: Propriétés physiques du D2EHPA

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

II.3. Comportement du D2EHPA dans les solvants

Le D2EHPA est une substance très soluble dans les solvants organiques. Ses molécules se lient entre elles par des liaisons hydrogènes et forment des polymères dont le degré dépend de la polarité du liquide environnant [19,23]. Dans les solvants non polaires, le D2EHPA est généralement présent sous forme d'un dimère selon la structure suivante (Figure 1):

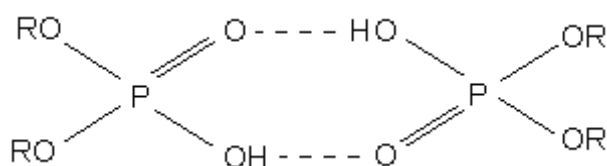


Figure 1 : Structure dimère du D2EHPA [24]

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

Par ailleurs, le D2EHPA est insoluble dans les solutions aqueuses. Il se comporte comme un surfactant. Son groupement polaire (OH), très hydrophile baigne dans les milieux aqueux; quant à sa chaîne hydrocarbonée (hydrophobe), elle se maintient à l'extérieur de cette phase aqueuse [25].

Dans les solutions aqueuses alcalines, la solubilité du D2EHPA varie largement avec la concentration et la nature des sels ou des ions contenus dans ces solutions. En général, la solubilité du D2EHPA diminue avec l'augmentation importante de la concentration des sels et croît avec l'augmentation de la température [24].

Dans les solutions aqueuses acides, la solubilité du D2EHPA est inférieure à 30 ppm et varie peu avec le pH de celles-ci [21].

II.4. Revue sur le tributylphosphate

II.1. Généralité

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

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

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

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

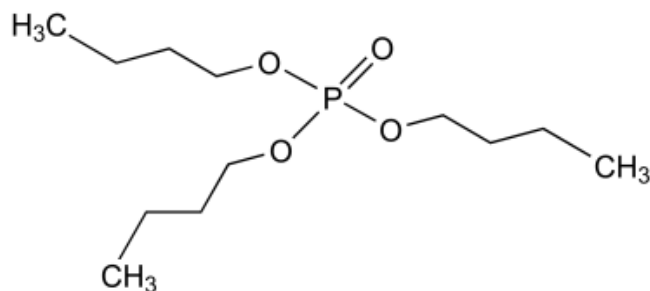


Figure 2 : *Le tributylphosphate.*

II.2. Propriétés

a/ Propriétés Physiques

Le TBP est un liquide incolore, d'aspect huileux, non volatile et non inflammable à la température ambiante. C'est une substance toxique; une quantité de 5 ppm est déjà suffisante pour entraîner par contact des irritations des yeux et des membranes des muqueuses [17,19-22]. D'autres propriétés physiques du TBP sont présentées aussi dans le tableau 1.

Tableau 4: *Propriétés physiques du TBP*

Propriétés	Valeurs
Masse moléculaire (g/ mole)	266,32
température d'ébullition (°C) à 1 atm	284
température de fusion (°C)	< - 80
Masse volumique (g/ mol)	0,9727
Indice de réfraction de la raie D du Na à 25 °C	1,4225
tension de surface (mN/ m) à 20°C	27,55
Constante diélectrique à 25°C	8,05-8,13
point d'éclair (°F)	295
Viscosité (c. poise)	3,32
moment dipolaire (debyes)	3,1

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

b/ Propriétés chimiques

Le TBP est un composé qui se dégrade par chauffage et sous l'action de certaines substances comme les acides et le POCl_3 . Il est stable pour des températures inférieures à $100\text{ }^\circ\text{C}$. Il se décompose thermiquement en formant 1,2 % d'acide orthophosphorique pendant 70 heures à $178\text{ }^\circ\text{C}$ et 8,4 % en 2 heures à $240\text{ }^\circ\text{C}$. La pyrolyse du TBP a lieu aux environs de $300\text{-}350\text{ }^\circ\text{C}$; elle engendre la décomposition du TBP en composés acides du phosphore et en hydrocarbures non saturés (oléfines) [23-26].

II.3. Solubilité

Le TBP est très peu miscible dans l'eau, soluble dans la majorité des solvants organiques. Sa solubilité dans les solutions aqueuses est déterminée par la technique des traceurs [19].

II.4. Principe de l'extraction des éléments par le TBP

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



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

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

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



Ce mécanisme peut être généralisé à d'autres acides, le principe étant le même et consiste dans la formation de combinaisons telles HCl-TBP , $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-TBP}$, $\text{HClO}_4\text{-TBP}$, etc...

II.5. Applications

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

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

Parmi ces avantages on peut citer:

- ★ Bonnes propriétés physiques (densité, viscosité, point éclair).
- ★ Stabilité acceptable à l'acide nitrique.
- ★ Pouvoir extractant convenable.
- ★ L'utilisation de sels neutres n'est pas nécessaire.
- ★ Bonne décontamination des produits de fission.
- ★ dans des conditions plus sévères (échelle industrielle):
 - a. La précipitation est évitée.
 - b. Les procédés ne nécessitent pas de grandes quantités de liquides.
 - c. La corrosion est minimisée.
 - d. La dégradation des solvants est minimisée.

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

Ce qui détermine dans la plupart des cas certains inconvénients dans l'utilisation du TBP sont:

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

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

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

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

II.5. Revue sur le tri-iso-octyl phosphate (TOP)

II.1. Généralités

Le tri-iso-octyl phosphate (TOP), plus communément connu sous le nom de tris (2 -éthylhexyle) phosphate , porte la formule chimique $C_{24}H_{51}O_4 -P$, et qui est identifié par le Chemical Abstracts Service (CAS) . Il apparaît comme un liquide visqueux, transparent et incolore, possédant une faible pression de vapeur. Il est soluble dans l'alcool, l'acétone et l'éther, mais insoluble dans l'eau. Il est produit à partir de phosphore et l'oxychlorure de 2 -éthyl-hexanol [27 - 28].

Le tri-iso-octyl phosphate (TOP), a été utilisé comme agent d'extraction pour l'extraction d' uranium (VI) et le thorium (IV). Un prolongement de ces travaux a montré que le TOP pourrait également être utilisé pour l'extraction de tellure en milieux halogénures [29].

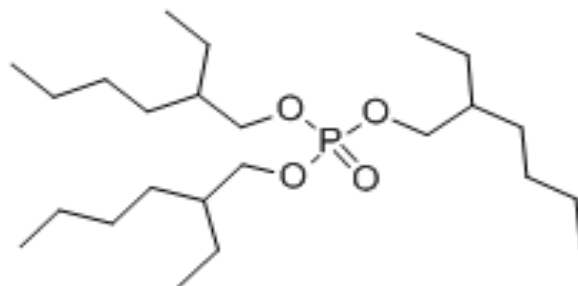


Figure 3 : *Le tri-iso-octyl phosphate*

II.2. Physico-chimiques du tri-iso-octyl phosphate

Le tri iso octyl phosphate est un liquide visqueux, transparent et incolore. Le tableau 5 résume quelques propriétés physiques.

Le tri-iso-octyl phosphate est connu comme une substance avec peu de risque toxique, résultant en une bonne performance de résistance à haute température et à basse température, la tension interfaciale de tri-iso-octyl phosphate pur peut atteindre plus de 21 mN/m [30].

Tableau 5: *Propriétés physiques du tri-iso-octyl phosphate*

Propriétés	Valeurs
Masse moléculaire (g/ mole)	434,63
Indice de réfraction	1,44342
Densité (g/cm ³) à 20 °C	0,924
Point de fusion (°C)	<-70
Point d'ébullition à 0,7 KPa (°C)	220
Viscosité dynamique à 20 °C (mPa.s)	14
Point flash (°C)	206,6
Température de décomposition (°C)	280
Température d'inflammation (°C)	370
Solubilité du TOP dans l'eau à 18 °C (%mas)	< 0,1

II.3. Utilisation du Tri-iso-octyl phosphate

Le Tri-iso-octyl phosphate (TOP) a été largement utilisé comme plastifiant, retardateur de feu et de solvant. En tant que plastifiant, il est utilisé en tant que composant de stabilisateurs de vinyle, des additifs et des compositions de graisse ignifugeants pour le plastique de vinyle et des composés de caoutchouc de synthèse. Comme retardateur de feu, il est utilisé dans les produits de consommation, tels que des vêtements.

Aujourd'hui principalement utilisé en tant que solvant de traitement, au lieu de l'hydro terpinéol, pour la production de peroxyde d'hydrogène par le procédé à l'antraquinone. Il s'agit d'un solvant idéal dans ce procédé, pour sa faible volatilité et son bon coefficient de distribution, la propriété de résistance à froid est supérieure aux esters adipates.

III.1. Historique

Le Samarium a été découvert par spectroscopie en 1853 par le chimiste suisse Jean Charles Galissard de Marignac par ses lignes nettes d'absorption dans le didyme, et isolé à Paris en 1879 par le chimiste français Paul Émile Lecoq de Boisbaudran du samarskite minérale $(Y, Ce, U, Fe)_3 (Nb, Ta, Ti)_5 O_{16}$. Bien que le samarskite ait été découvert dans l'Oural, à la fin des années 1870, un nouveau dépôt a été situé en Caroline du Nord. Le minerai samarskite été nommé par Vasili Samarsky - Bykhovets, le chef d'état-major (colonel) du Corps des ingénieurs des mines de Russie en 1845-1861. Le nom de l'élément est dérivé du nom du minerai. En ce sens, le samarium a été le premier élément chimique à être nommé d'après une personne vivante. Avant l'avènement de la technologie de séparation par échange d'ions dans les années 1950, le samarium n'avait pas d'utilisation commerciale à l'état pur. Cependant, un sous-produit de la purification par cristallisation fractionnée de néodyme est un mélange de samarium et de gadolinium qui a acquis le nom de " Lindsay Mix " auprès que l'entreprise qui l'a faite. Ce matériau est considéré comme ayant été utilisé pour des barres de commande nucléaires dans certains réacteurs nucléaires. Aujourd'hui, un produit de base similaire est sous le nom de concentré " samarium- europium - gadolinium " (ou SEG concentré). Il est préparé par extraction au solvant des lanthanides mélangés extraits de bastnaesite (ou monazite). Etant donné que les lanthanides lourds ont la plus grande affinité pour le solvant utilisé, ils sont facilement extraits de la masse en utilisant des proportions relativement faibles de solvant. Tous les producteurs de terres rares non bastnaesite qui transforment, le font sur une grande échelle suffisamment avant de poursuivre la séparation des composants du SEG, ce qui le rend à 1 ou 2% du minerai d'origine. Ces producteurs font donc du SEG un produit en vue de sa mise en marché pour fabriquer les processeurs spécialisés. De cette manière, la teneur en europium de valeur du minerai est recueilli pour une utilisation dans la fabrication de luminophore. La purification du samarium suit le retrait de l'Europium. À l'heure actuelle, étant en surplus, l'oxyde de samarium est moins coûteux à l'échelle commerciale à cause de la relative abondance du minerai.

III.2. Sources de samarium

Le Samarium se trouve avec d'autres éléments de terres rares dans de nombreux minerais, y compris la monazite (2,8 pour cent) et la bastnasite, qui sont des sources commerciales. Alors que le samarium n'a pas été isolé dans sa forme pure, jusqu'à récemment, Mischmetall contenant environ 1 pour cent de samarium métallique, a été utilisé pendant une

longue période. L'extraction par solvant et d'échange d'ions ont simplifié la séparation des terres rares les uns des autres et, plus récemment, le dépôt électrochimique, en utilisant une solution électrolytique de citrate de lithium et une électrode de mercure a été utilisé. Réduire l'oxyde de lanthane peut produire le samarium métallique. Le Samarium naturel est un mélange de plusieurs isotopes, dont trois sont instables ayant une longue demi-vie et 21 isotopes de samarium existent. [35].

III.3. Définition

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

Dans sa forme élémentaire, le samarium a un aspect blanc argenté. On ne trouve pas le samarium comme élément libre dans la nature, mais se trouve dans les minerais de cerite, gadolinite, samarskite, monazite et bastnaésite. Bien que le samarium soit classé comme un élément de terres rares, il est l'élément le plus abondant dans la croûte terrestre. Il est Parmi les éléments de terres rares ou lanthanides qui sont fréquents mais difficiles et coûteux à extraire de la terre [35].

III.4. Propriétés physiques de samarium

Le Samarium est un métal blanc argenté avec un point de fusion de 1072 ° C (1962 ° F) et un point d'ébullition d'environ 1900° C (3450 ° F). Sa densité est de 7,53 g/cm³. Le samarium est le plus dur et le plus cassant des éléments des terres rares.

III.5. Propriétés chimiques de samarium

Le Samarium est un métal assez réactif. Il a tendance à se combiner avec d'autres substances dans des conditions relativement douces. Par exemple, il réagit avec l'eau pour libérer de l'hydrogène gazeux. Il se combine facilement avec l'oxygène et de s'enflammer à environ 150 ° C (300 ° F) [36-37]

III.6. Effets sur la santé

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

III.7. Impact sur l'environnement

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

III.8. Utilisations de samarium

Le samarium présente des utilisations analogues à celles des autres éléments de terres rares. Par exemple, il peut être ajouté au verre de couleur ou des propriétés optiques particulières (lumière). Il est également utilisé pour faire des lasers pour des applications spéciales.

L'une des utilisations les plus importantes de samarium est dans la fabrication d'aimants très puissants. Le samarium est combiné avec le cobalt métallique pour rendre le samarium-cobalt ou SmCo, aimants. Ils sont parmi les aimants les plus puissants connus. Ils ont aussi d'autres propriétés souhaitables. Par exemple, ils peuvent être utilisés à des températures élevées et ne réagissent pas facilement avec des substances qui les entourent. Les Aimants SmCo sont largement utilisés dans les moteurs, tels que ceux utilisés pour alimenter les types d'avions spécialisés.

Partie II
Etude expérimentale

1. Introduction

Ce présent chapitre est consacré à la description de l'ensemble des expériences effectuées ainsi que les méthodes d'analyse utilisées, on s'est intéressé à l'extraction du Samarium à partir d'une solution aqueuse de $\{\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}$ par différents extractants: D2EHPA, TBP, TOP avec la technique d'extraction liquide – liquide à l'échelle laboratoire. Le Samarium (III) en phase aqueuse est analysée par UV/Visible, et une extraction liquide-liquide à l'échelle semi-pilote du cuivre (II) en milieu sulfate par le D2EHPA, et est analysé par spectrométrie d'absorption atomique.

Ce travail étudie différents paramètres, qui sont:

- Effet du temps d'agitation,
- Effet de la concentration initiale du Samarium,
- Effet du pH initiale de la phase aqueuse,
- Effet de la concentration initiale de l'extractant (D2EHPA),
- Effet d'un ajout de sel en phase aqueuse,
- Effet de synergie,
- Effet de la température, et
- Etude sur le semi-pilote.

2. Réactifs chimiques utilisées

Nitrate de samarium $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich), sulfate de cuivre CuSO_4 (Sigma Aldrich), Solution tampon à pH=4 (Prolabo), Hydroxyde de sodium (Sigma Aldrich), Acide nitrique HNO_3 (69 %) (Sigma Aldrich), Thiosulfate de sodium (Sigma Aldrich), Acétate de sodium (Sigma Aldrich), Kérosène (Sigma Aldrich), Arsénazo (III) (Sigma Aldrich), Tri-iso-octyl-phosphate (Alfa Aesar), Tri butyl phosphate (Sigma Aldrich), Di (2-ethyl-hexyl) phosphate (Sigma Aldrich). Kérosène (Naftal).

3. Appareils et verrerie utilisées

Pour les mesures du pH, on a utilisé un pH mètre (Adwa) muni d'une électrode en verre combinée. Pour les mesures dans le visible, on a utilisé un Spectrophotomètre UV-Visible (Specord 210 plus). Le dosage du cuivre a été effectué sur un spectromètre d'absorption atomique (PINA cle 900 H - Perkin Elmer), appareille semi pilote (E Lettronica Veneta) pour l'extrctation du cuivre. Le matériel utilisé est: Micropipette (Accumax), Balance analytique,

Agitateur magnétique multiposte avec un régulateur de température, KIKA-WERKE, Banc vibrant (Haier), Verreries ordinaires (Bêcher, Erlenmeyer, Ampoule à décanter) et de mesure (Fiole jaugée, Pipette,.....).

4. Préparation des solutions

4.1. Préparation d'une solution d'arsénazo (III) à $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

Dans une fiole jaugée de 50 mL, on introduit une masse d'arsénazo (III) = 0,0388 g ($M = 776,37 \text{ g/mol}$); la dissoudre dans un minimum d'eau distillée, puis on a compléter jusqu'au trait de jauge.

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

4.2. Préparation d'une solution de samarium à $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

Dans une fiole jaugée de 100mL, on introduit 0,4447 g de nitrate de samarium hexa hydraté ($M = 444,47 \text{ g/mol}$).on ajoute un minimum d'eau distillée pour dissoudre, puis on a compléter jusqu'au trait de jauge.

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

4.3. Préparation d'une solution de D2EHPA à $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

Dans une fiole jaugée de 100mL, on introduit 0,3224 g de **D2EHPA** ($M = 322,43 \text{ g/mol}$). On ajoute un minimum du diluant kérosène pour le dissoudre, puis on complète jusqu'au trait de jauge.

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

4.4. Préparation d'une solution de TBP à $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

Dans une fiole jaugée de 100mL, on introduit 0,02663 g de **TBP** ($M = 266,31 \text{ g/mol}$). On ajoute un minimum du diluant kérosène pour dissoudre, puis on complète jusqu'au trait de jauge.

4.5. Préparation d'une solution de TOP à $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

Dans une fiole jaugée de 100mL, on introduit 0,0434 g de **TOP** ($M = 434,6331 \text{ g/mol}$). On ajoute un minimum du diluant kérosène pour dissoudre et on complète jusqu'au trait de jauge.

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

4.6. Préparation d'une solution de sulfate de cuivre de concentration ($5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$)

Dans une fiole jaugée de 5 L, on introduit 3,99 g de sulfate de cuivre ($M = 159,61 \text{ g/mol}$). On ajoute un minimum d'eau distillée pour dissoudre, puis on complète jusqu'au trait de jauge.

4.7. Préparation d'une solution de D2EHPA à $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

Dans une fiole jaugée de 5L, on introduit 1,61 g de D2EHPA ($322,43 \text{ g/mol}$). On ajoute un minimum du diluant kérosène industriel pour le dissoudre, puis on complète jusqu'au trait de jauge.

5. Etalonnage

Le dosage de samarium, avant extraction, est effectué par spectrophotométrie UV/Visible à une longueur d'onde spécifique au complexe métal-arsénazo(III), qui est de 654 nm. Pour cela, on met dans des tubes à essais 1,8 mL de la solution tampon à $\text{pH}=4$, 100 μL de la solution de samarium à différentes concentrations et 1mL de la solution d'arsénazo(III). Pour la référence, on introduit dans un tube à essais les mêmes solutions d'arsénazo(III) et de tampon mais en remplaçant la solution de samarium par de l'eau distillée.

6. Extraction du samarium

L'extraction du samarium à partir d'une solution aqueuse par la technique d'extraction liquide-liquide est réalisée dans des Erlenmeyers de 10mL. Un volume bien déterminé de la solution de l'élément à extraire (5 mL) est mis en contact avec différents extractants (D2EHPA, TBP, TOP) contenus dans un volume de 5mL ; ceci pendant le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre sous des conditions fixées de pH_i , ... etc.

A la fin de l'extraction, les deux phases sont séparées par décantation. Des prélèvements de 100 μL de samarium sont dosés par UV-Visible après l'ajout de 1,8mL de tampon à $\text{pH}=4$ et 1mL d'Arsénazo III.

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

7. Méthodes d'analyse

7.1. Méthode d'analyse de samarium

Le suivi de la concentration de l'ion samarium en phase aqueuse avant et après extraction est réalisé par la spectrophotométrie UV/Visible en utilisant l'Arsénazo III comme agent complexant et une solution tampon (pH = 4). L'analyse suit le protocole ci-dessous:

Dans un tube à essai, on introduit:

- à l'aide d'une pipette, 1,8 mL d'une solution tampon (pH = 4.0),
- à l'aide d'une micropipette (20–200) μL , on ajoute 100 μL de solution Samarium à analyser,
- à l'aide d'une pipette, on ajoute 1mL de solution d'Arsénazo (III) à $5 \cdot 10^{-4}\text{M}$.

On mesure ensuite l'absorbance de la solution obtenue à $\lambda_{\text{max}} = 654 \text{ nm}$.

Comme solution de référence, on a utilisé une solution qui est un mélange de 1,8 mL de tampon, 100 μL d'eau distillée et 1mL d'Arsénazo III.

7.2. Méthode d'analyse de la solution aqueuse en Cuivre

Le dosage de l'ion cuivrique, après extraction, est effectué par spectrométrie d'absorption atomique. Pour cela, on met dans des tubes différentes concentrations de cuivre pour faire l'étalonnage et les solutions de la phase aqueuse de cuivre à analyser, dans l'un des tubes on met l'eau distillée comme référence.

8. Etude paramétrique

Afin de déterminer les meilleures conditions pour l'extraction de samarium par le D2EHPA, TBP, TOP, du Cuivre par le D2EHPA différents paramètres ont été étudiées.

8.1. Effet du temps d'extraction

L'étude cinétique permet la détermination du temps suffisant et nécessaire pour atteindre un temps d'extraction. L'étude est faite pour les extractants D2EHPA, TBP et TOP ($2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, 10^{-3} M et 10^{-3} M respectivement). Pour cela, on prend des Erlenmeyers de 10mL dans lesquels on introduit un volume de 5 mL de l'extractant, puis on ajoute 5 mL d'une solution de samarium. On met les Erlenmeyers sous agitation sur un agitateur magnétique multipostes à 1000 tpm pendant une durée de temps déterminée, allant de 2 à 20 minutes pour le D2EHPA

et de 2 à 15 minutes pour le TBP et TOP. A la fin du temps fixé on sépare les deux phases par décantation, et on dose la quantité de métal restante dans la phase aqueuse par UV/visible.

8.2. Effet de la concentration initiale de samarium

Des solutions de samarium à différentes concentrations ont été introduites dans des Erlenmeyers de 10 mL auxquelles a été ajoutée une solution d'extractant (D2EHPA), puis mises sous agitation sur un agitateur magnétique multipostes durant 15 minutes. Après le temps écoulé, on sépare les deux phases par décantation, et on dose la quantité de métal restante dans la phase aqueuse par UV/visible.

8.3. Effet de la concentration initiale de l'extractant (D2EHPA)

Des solutions d'acide di-(2-ethylhexyl) phosphorique à différentes concentrations (10^{-3} M, $2 \cdot 10^{-3}$ M, $6 \cdot 10^{-3}$ M et $8 \cdot 10^{-3}$ M) ont été introduites dans des Erlenmeyers de 10 mL aux quelles a été ajouté un volume de la solution aqueuse de samarium 10^{-3} M, puis mis sous agitation sur un agitateur magnétique multipostes durant 15 minutes. Après que le temps soit écoulé, on sépare les deux phases par décantation, et on dose la quantité de métal restante dans la phase aqueuse par UV/visible.

8.4. Effet du pH initiale

L'extraction est réalisée à partir de plusieurs solutions de métal de même concentration, 10^{-3} mol.L⁻¹, mais à des pH initiaux différents. L'ajustement du pH est effectué par ajout d'une solution d'acide nitrique ou l'hydroxyde de sodium. On prend des Erlenmeyers dans lesquels on introduit un volume de 5 mL de D2EHPA ($2 \cdot 10^{-3}$ mol L⁻¹) et on y ajoute 5 mL de solutions de samarium dont le pH a été ajusté. Les deux phases sont mises sous agitation sur un agitateur magnétique multipostes durant 15 minutes. Les deux phases sont séparées par décantation, et on dose la quantité de métal restante dans la phase aqueuse par UV/visible.

8.5. Effet de la force ionique

Pour chaque Erlenmeyer contenant une solution de samarium de concentration de 10^{-3} mol.L⁻¹ de même volume (5 mL) et de même volume d'extractant D2EHPA ($2 \cdot 10^{-3}$ mol L⁻¹), on ajoute des quantités différentes de sel (acétate de sodium ou thiosulfate de sodium). Chaque mélange est soumis à une agitation sur un agitateur magnétique multipostes pendant

15 minutes. Après que le temps soit écoulé, les deux phases sont séparées par décantation, et on dose la quantité de métal restante dans la phase aqueuse par UV/visible.

8. 6. Effet de la température

Pour l'étude de ce paramètre, le même procédé opératoire précédant est suivi. On met un volume de 5 mL de D2EHPA ($2 \cdot 10^{-3}$ M) et 5 mL de la solution de samarium de concentration 10^{-3} mol.L⁻¹, dans les mêmes conditions opératoires mais à différentes températures, en utilisant une plaque agitatrice chauffante multiposte avec régulateur de température. Les températures prises sont de 298,15K, 305.15K, 312.15K, 325.15K, 398.15K ± 1 . Le mélange est mis sous agitation pendant 15 minutes. Après la séparation des deux phases, on dose la quantité de métal restante dans la phase aqueuse par UV/visible.

8.7. Effet du mélange d'extractants

L'étude sur le D2EHPA est effectuée pour voir s'il y a une synergie avec le TBP & le TOP ou non, c'est-à-dire pour vérifier si l'incorporation de l'un des deux permet d'avoir un effet synergique supérieur à 1.

Pour cela, on prend des Erlenmeyers (10mL) dans lesquels on introduit un rapport volumique de 5 mL du mélange d'extractants et on ajoute 5 mL d'une solution de samarium. On met les Erlenmeyers sous agitation sur un agitateur magnétique multipostes pendant une durée de temps déterminée pour chaque mélange. A la fin du temps fixé à 11minutes, on sépare les deux phases par décantation, et on dose la quantité de métal restante dans la phase aqueuse par UV/visible.

8.8. Etude sur le semi-pilote

8.8.1. Description de l'appareil semi-pilote

L'appareil est constitué des éléments suivants:

- Colonne d'extraction DN50, en verre borosilicate de hauteur H=600 mm symbole (C1).
- Agitateur à 14 disques en acier inox AISI 316.
- Moteur électrique alimenté en courant continu pour l'agitateur symbole(M1) la vitesse d'agitation est de 0 à 1000 tr/min.
- Décanteur de fond (inférieur) DN100, en verre borosilicate, symbole (S1).
- Décanteur de tête (supérieur) DN100, en verre borosilicate, symbole (S2).
- Deux pompes à engrenage en acier inox AISI 316, symbole (G1 et G2).
- Deux réservoirs (back) d'alimentation en matière plastique (capacité 30L) symbole (D1 et D2).
- Réservoir (back) de récupération de la phase extraite, en matière plastique et de (capacité de 30L) symbole (D3).
- Réservoir (back) de récupération de la phase raffinée, en matière plastique (capacité 30 L) symbole D4.
- Table électrique de commande comprenant :
 - Réglage des débits d'entrée (4 à 40 l/h).
 - Réglage de la vitesse d'agitation (indicateur de nombre de tours/min)
 - Boutons de marche et d'arrêt.
 - Bouton de secours.



Figure 4 : Photos de l'extracteur semi-pilote

8.8.2. Mise en marche

On procède à la mise en marche comme suit (voir figure ci-dessous):

- fermer les vannes $V_2, V_3, V_4, V_5, V_6, V_7, V_9,$ et V_{10}
- Ouvrir les vannes V_1 et V_8
- Remplir les réservoirs d'alimentation par le mélange à raffiner (eau + Cuivre) en D_1 et le solvant (kérosène) enrichi en D2EHPA en D_2 , de façon que la phase lourde (eau cuivre) entre par le haut de la colonne et le solvant entre par le bas de la colonne (extraction à contre courant).

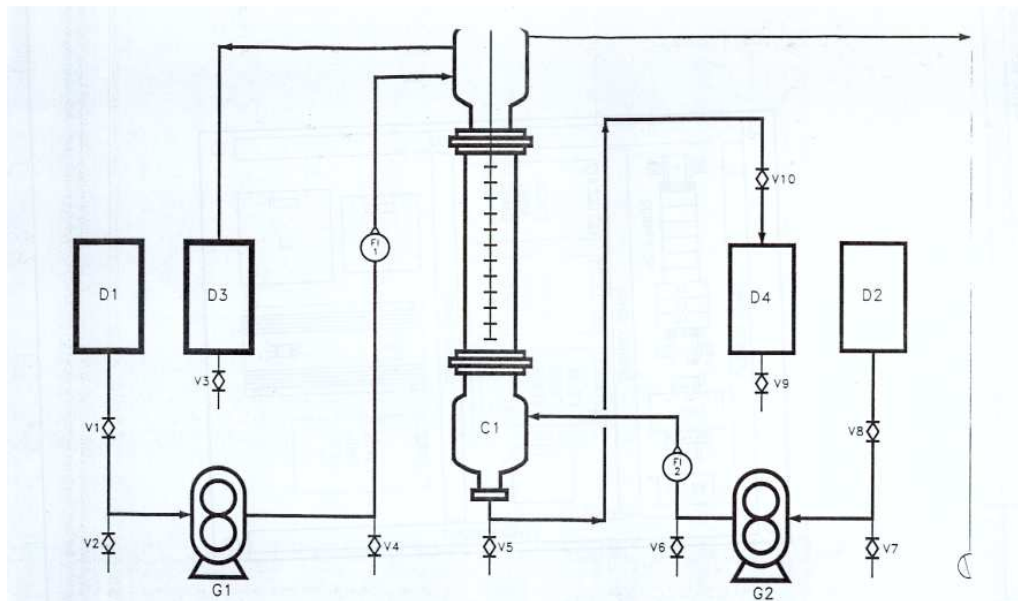


Figure 5 : Schéma simplifié de l'extracteur.

8.8.3. Manipulation

Dans notre étude on fait une extraction en circuit fermé. Les bacs de récupération ne sont utilisés qu'en fin de cycle. On lance l'appareil et on règle le débit d'entrée à 28 L/h de la phase lourde et légère, la vitesse d'agitation à l'aide des potentiomètres des pompes G_1 et G_2 et aussi du moteur M_1 . La récupération de la phase aqueuse appauvrie en sulfate de Cuivre se fait à partir du décanteur (séparateur) du fond en ouvrant en partie la vanne V_{10} de telle façon qu'on garde l'équilibre à l'interface entre les deux phases, ainsi la récupération de la phase organique (Kérosène) enrichi en D2EHPA se fait par débordement du solvant au niveau du décanteur (séparateur) de tête. Puisqu'on travaille dans un circuit fermé chaque phase récupérée retourne vers les réservoirs d'alimentation de la colonne jusqu'à épuisement total.

NB: lorsqu'on veut arrêter l'appareil on doit d'abord fermer la vanne V_{10} et mettre tous les potentiomètres à « 0 » puis appuyer sur le bouton d'arrêt.

En cas d'urgence on appuie sur le bouton de secours.

On effectue l'opération d'extraction à la vitesse d'agitation (V) de 1000 tpm, de concentration de la charge (C) et avec un rapport des débits d'entrée des deux phases égale à 1 (aqueuse et organique) (Q) défini par l'équation:

$$Q = \frac{q_k}{q_{aq}} : \text{Rapport des débits d'entrée} \quad (28)$$

q_k : débit d'entrée de la phase organique (kérosène)

q_{aq} : débit d'entrée de la phase aqueuse (eau + cuivre)

On prépare une charge initiale à raffiner en solubilisant une masse de Cuivre de 3,99g dans un volume de 5 litres d'eau. Cette charge est introduite dans le bac d'alimentation et entre par le haut de la colonne en traversant un débitmètre. Dans le deuxième bac d'alimentation on introduit 5 litres du kérosène enrichi en D2EHPA à une masse 1,61g qui entre par le bas de la colonne en traversant un débitmètre. On règle la vitesse d'agitation et les débits d'entrée des deux phases aqueuses et organiques à l'instant où on lance l'extraction.

Dans toutes ces manipulations on fait des prélèvements pendant chaque 5 minute et on dose une prise d'essai de 10 mL de la phase aqueuse avec spectrométrie d'absorption atomique.

Partie III

Résultat & discussion

1. Introduction

Notre travail porte sur l'extraction de Sm (III) à partir de solution nitrée en utilisant des extractants organophosphorés. C'est la raison qui nous a poussés à adopter la spectrophotométrie UV/Visible en utilisant l'Arsénazo III comme complexant pour le samarium, méthode très sensible, et une extraction de Cu (II) en milieu sulfaté par le D2EHPA sur un semi-pilote.

2. Analyse par UV-visible

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

Trois concentrations de Sm(III) variantes de $1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ à $10 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ont été préparées pour tracer la courbe d'étalonnage. La mesure de l'absorbance de ces solutions est faite dans les conditions opératoires suivantes:

- ✓ Mesure référence: Dans les deux cuves en quartz (référence et mesure), on introduit la solution formée du mélange 1,8 mL de solution tampon (pH = 4,0) et 100 μL d'eau distillée et 1mL d'Az(III) à $5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$.

- ✓ Mesure échantillon: Dans la cuve, on introduit la solution formée du mélange 1,8 mL de solution tampon (pH= 4) et 100 μL de Sm (III) à différentes concentrations, et 1mL d'Az III à $5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$. Les résultats sont donnés dans la **Figure 6**.

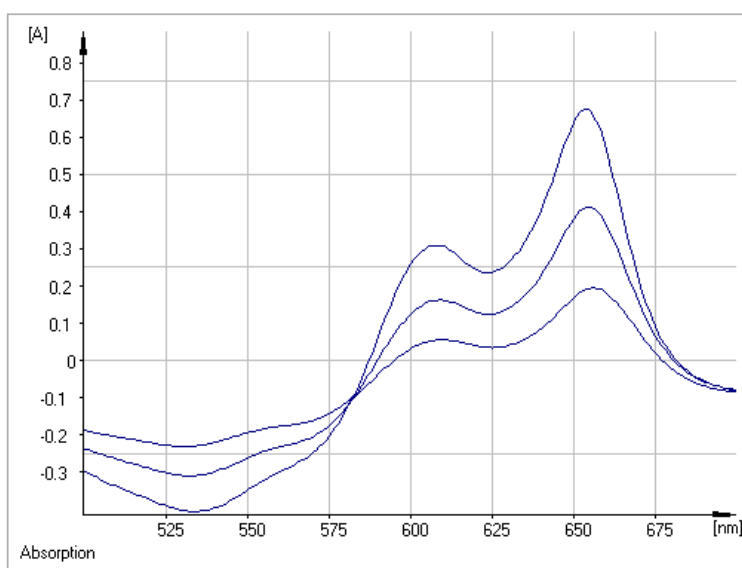


Figure 6 : Evolution de l'absorbance de solutions de samarium à différentes concentrations.

La courbe d'étalonnage pour le samarium par UV-visible est représentée dans la **Figure 7**.

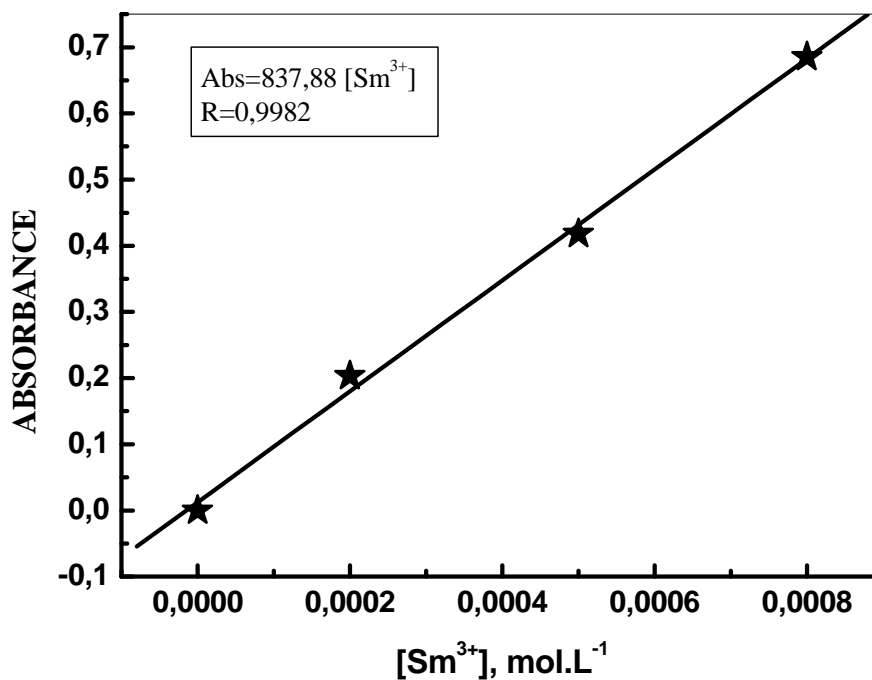


Figure 7: Courbe donnant l'absorbance des solutions en fonction des concentrations de Sm (III)

Dans cet intervalle de concentration, la droite qui donne l'absorbance en fonction de la concentration permet d'appliquer la loi de Beer Lambert « $A = \epsilon * L * C$ ».

L'équation de la courbe est :

$$\text{Absorbance (\%)} = 837,88 [\text{Sm}^{3+}] \quad \text{avec} \quad R = 0,9982$$

On peut tirer l'expression qui donne la concentration en Sm (III) en utilisant l'équation suivante:

$$[\text{Sm}^{3+}] = \frac{\text{Absorbance (\%)}}{837,88} \quad \text{mol/l}$$

3. Etude cinétique

3.1. Introduction

L'extraction du Sm (III) en milieu nitré, est réalisée par agitation sur un agitateur magnétique multiposte. On mélange 5mL de chaque extractant, D2EHPA, TBP, TOP à 5 mL de solution de samarium, à un pH initial égale à 5,3.

3.2. Détermination du temps d'extraction

L'effet du temps de contact entre les deux phases est parmi les paramètres les plus importants dans une extraction [31]. Le temps d'extraction est le temps nécessaire et suffisant d'échange de Sm^{3+} entre la phase aqueuse et la phase organique. On peut le déterminer expérimentalement où des extractions « extractants-solution de Sm(III) » sont réalisées pendant différents temps allant de 2 jusqu'à 20 minutes. Les résultats obtenus sont représentés dans la **Figure 8**

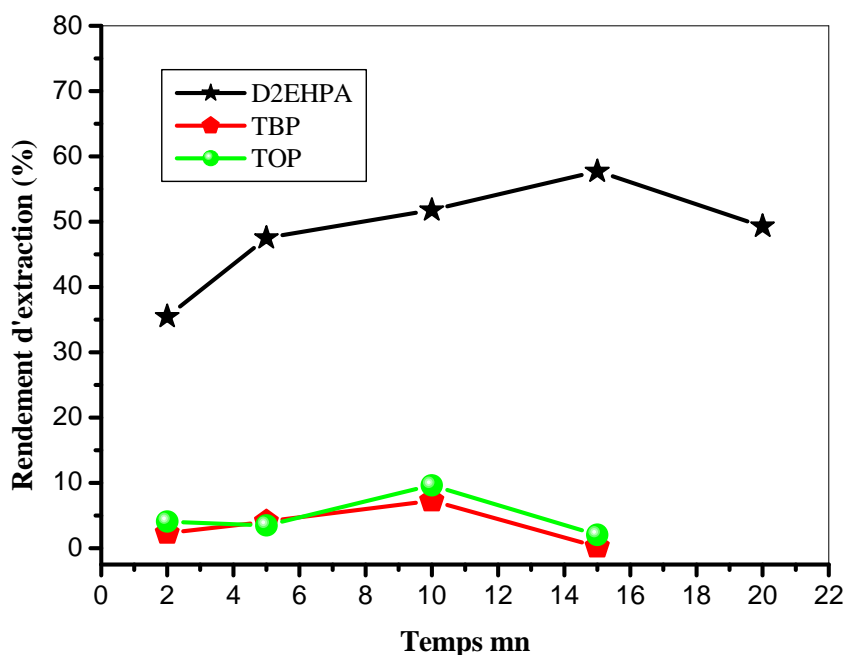


Figure 8 : Evolution du rendement d'extraction en fonction du temps. $[\text{Sm}^{3+}] = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{D}_2\text{EHPA}] = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{TBP}] = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{TOP}] = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; $V_{\text{org}} = 5 \text{ mL}$; $V_{\text{aq}} = 5 \text{ mL}$; $\text{pHi} = 5,3$; vitesse d'agitation = 1000 tpm ; $T = 298,15 \text{ K} \pm 1$.

La **Figure 8** nous permet de remarquer que le maximum de rendement d'extraction est obtenu après un temps égal à 15 minutes pour le D2EHPA, c'est ce temps d'extraction qui va

être utilisé comme temps d'agitation pour les différentes extractions qui suivront, et 10 minutes pour les deux extractants solvatants TBP et TOP, Au-delà de ces temps on remarque un début de relargage.

R. Torkaman et Col. [32] ont mené une étude sur l'extraction par solvant du samarium en milieu nitré par le Cyanex301 combiné au D2EHPA. Ils ont trouvé un temps d'équilibre de 10 minutes. Cela confirme que notre temps d'équilibre obtenu est proche de celui obtenu dans notre étude.

Y.A. El-Nadi [33] a mené une étude sur l'effet de diluants sur l'extraction du praseodymium et du samarium par le Cyanex 923 en milieu acide nitrique. L'étude cinétique a permis de fixer le temps d'équilibre à 30 minutes. Il a pu prouver que l'effet de solvant et en milieu acide fort influent sur le temps d'équilibre.

4. Etude paramétrique

4.1. Effet de la concentration initiale en Sm (III)

Dans cette étude, on fait varier la concentration initiale en $[Sm^{3+}]$ et on garde constante la concentration de l'extractant (D2EHPA à $2.10^{-3}M$). Les résultats obtenus sont présentés dans la **Figure 9** suivante:

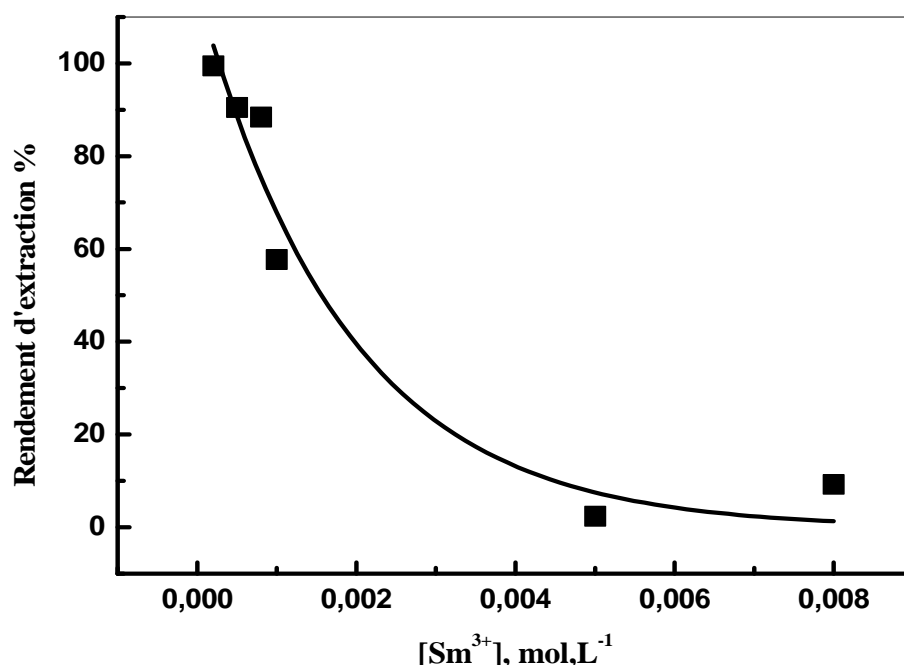


Figure 9: Effet de la concentration initiale de Sm(III) sur le rendement d'extraction: $[D_2EHPA]=2.10^{-3} mol.L^{-1}$; $V_{org}=V_{aq}=5 mL$; $pHi=5,3$; $t=15 mn$, $T=298,15K \pm 1$; vitesse d'agitation : 1000rpm.

De la **Figure 9** on observe que le rendement d'extraction est à son maximum (99,4%) à une concentration en samarium de $2 \cdot 10^{-4}$ M ; au-delà de cette concentration le rendement diminue. Cette chute est due à la saturation de l'extractant (D2EHPA) qui est fixée à la concentration de $2 \cdot 10^{-3}$ M.

Le rapport molaire D2EHPA/ Sm est de 10. Afin de diminuer ce rapport d'autres paramètres seront étudiés.

4.2. Etude de l'effet de pH initial

Le pH initial en phase aqueuse est un facteur important. Le pH_i agit simultanément sur la prédominance des espèces de samarium présentes en solution aqueuse et sur la forme protonée ou ionisée de notre extractant. L'étude de l'effet de pH initial sur le rendement d'extraction de samarium a été réalisée en variant le pH initial entre 0,89 et 6,0. Afin de vérifier si le pH_i permet de faire augmenter le rendement d'extraction, on a pris une concentration en samarium égale à 10^{-3} M au lieu de $2 \cdot 10^{-4}$ M (100%).

Les résultats obtenus sont donnés dans la **Figure 10**.

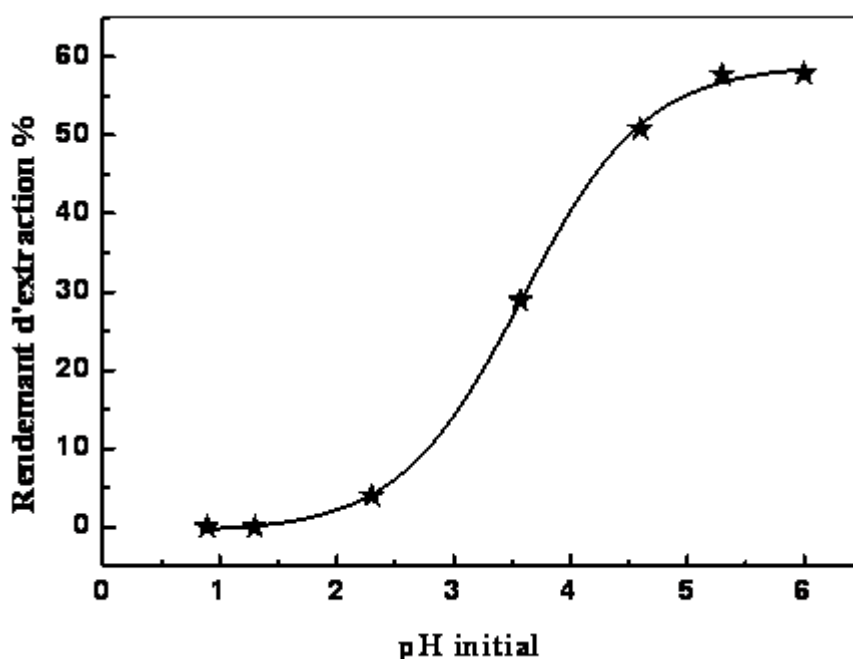


Figure 10: Evolution du rendement d'extraction en fonction du pH initial.

$V_{org} = 5$ mL, $V_{aq} = 5$ mL, $t = 15$ mn, $[Sm^{3+}] = 10^{-3}$ mol.L⁻¹, $[D_2EHPA] = 2 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹,

$T = 298,15$ K ± 1 ; vitesse d'agitation = 1000 tpm.

La **Figure 10** montre que la quantité de Sm (III) extraite augmente avec le pH initial, où elle atteint un rendement maximal de 57,8% à $\text{pHi} = 6$. On remarque qu'à ce pH, la seule espèce présente est Sm^{3+} (Voir **Figure 12**). Dans un échange cationique, plus le milieu est acide et plus le rendement d'extraction diminue.

N.E. El-Hefny ont trouvé que le pH optimum dans l'extraction du Samarium par le Cyanex 272 est de 5,1 [34]. Ce pH est proche à celui trouvé dans notre étude.

Afin de pouvoir déterminer l'équation d'extraction à l'équilibre, on trace la courbe qui donne la variation du logarithme népérien du coefficient de distribution en fonction du pH initial (voir **Figure 11**).

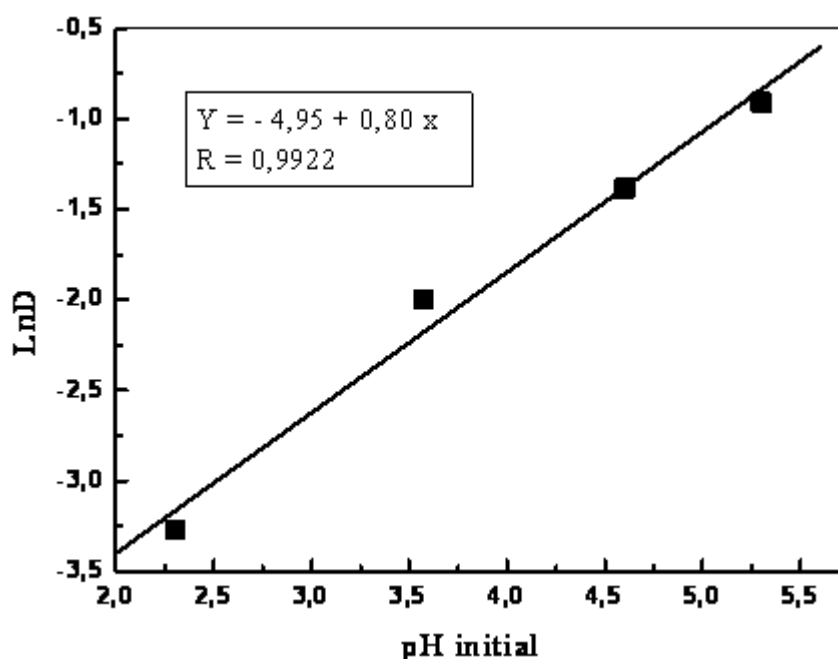


Figure 11 : Evolution du Ln D en fonction du pH initial.

$$V_{aq}/V_{org} = 1 ; t = 15 \text{ mn} ; [D2EHPA] = 2.10^{-3} \text{ M}, [Sm^{3+}] = 10^{-3} \text{ M} ; T = 298,15 \text{ K} \pm 1.$$

La **Figure 11** donne l'évolution de LnD en fonction de pHi , d'équation:

$$\text{LnD} = -4,95 + 0,80 \text{ pHi}$$

Le coefficient de corrélation est $R = 0,9922$. Les valeurs de D sont calculées à partir des rendements. La valeur de la pente de la droite $\text{Ln D} = f(\text{pHi})$ est égale à 0,80 proche de 1.

4.2.1. Détermination des espèces prédominante de Sm(III)

D'après le logiciel Cheaqs v. L20.1 (A Program for Calculating Chemical Equilibria in Aquatic Systems (2004), RIVM, Bilthoven, The Netherlands), nous avons déterminé les espèces de Sm(III) prédominantes en fonction du pH. Cette étude révèle sept types d'espèces extractibles dans le milieu de pH comprises entre 1 et 14 et pour une concentration de nitrate de samarium ($\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$) égale à 10^{-3}M , comme montré dans la **Figure12** suivante:

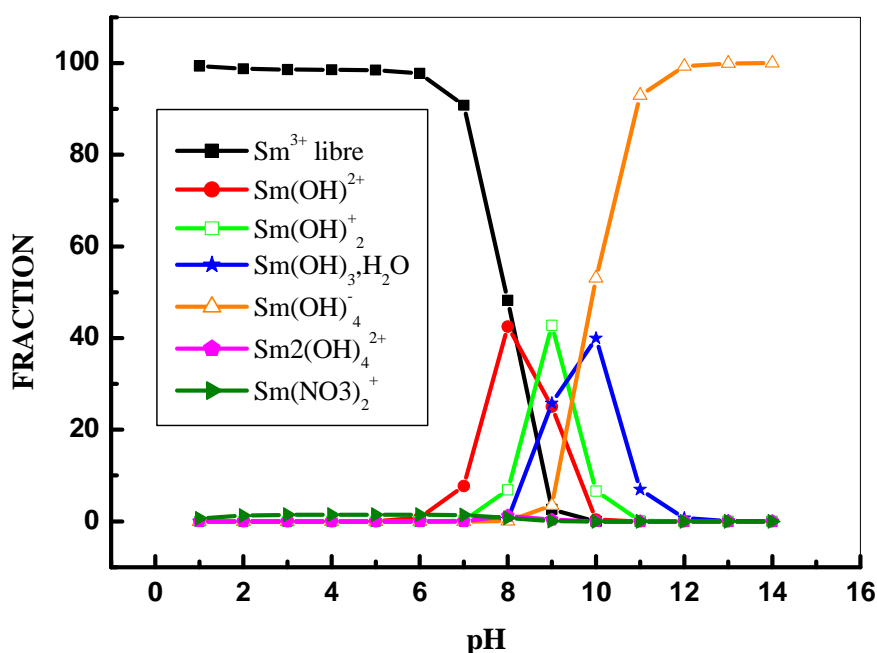


Figure 12 : Diagramme de prédominance des espèces de Sm(III) en phase aqueuse en fonction du pH; donné par CHEAQS ; $[\text{Sm}(\text{NO}_3)_3]=10^{-3}\text{M}$; $1 \leq \text{pH} \leq 14$

On peut conclure que le pH initial de la phase aqueuse est un facteur très important pour l'extraction du samarium. Il agit simultanément sur la prédominance des espèces de l'ion de samarium présentes en solution et sur la forme acide ou basique de notre échangeur de cation (D2EHPA). On s'est limité à un pH initial de 5,3 ; car au-delà de $\text{pH}=6,0$, d'autres espèces commencent à apparaître (Voir **Figure 12**).

4.3 Effet de la concentration en extractant

L'effet de la concentration en D2EHPA est étudié en faisant varier sa concentration de 10^{-3} à $8 \cdot 10^{-3}\text{M}$; et en gardant la concentration de samarium constante ($10^{-3}\text{mol. L}^{-1}$). On a

pris une concentration en samarium supérieure à $2 \cdot 10^{-4}$ M dans le but d'améliorer le procédé dans la suite de notre étude. Les résultats de cette étude sont présentés dans la **Figure 13**.

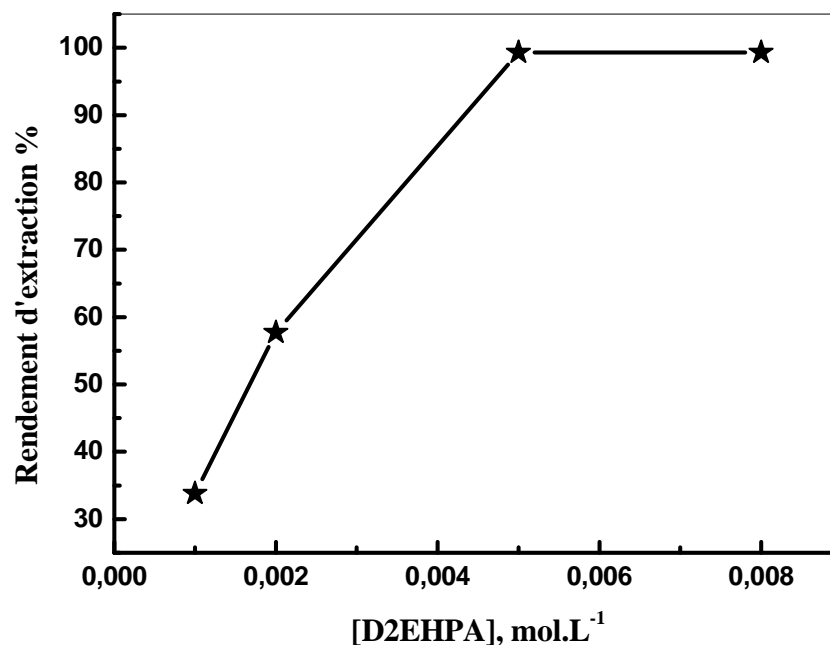


Figure 13: Evolution du rendement d'extraction en fonction de la concentration initiale en extractant. $V_{org} = 5$ mL ; $V_{aq} = 5$ mL ; $pHi = 5,3$; $[Sm^{+3}] = 10^{-3}$ mol.L⁻¹ ; $t = 15$ mn ; $T = 298,15K \pm 1$; vitesse d'agitation : 1000 tpm.

De la **Figure 13**, on observe que le rendement d'extractant augmente avec l'augmentation de la concentration de D2EHPA. Le meilleur rendement est atteint (99,6 %) à une concentration égale à $5 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹ en D2EHPA et avec une concentration en samarium égale à 10^{-3} mol. L⁻¹. Il n'est plus nécessaire d'aller à une concentration en D2EHPA supérieure à $5 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹ car l'extraction est quasi quantitative. Le rapport molaire D2EHPA/Sm est de 5. On est donc passé de 10 à 5, ce qui a permis d'améliorer les conditions d'extraction.

R. Torkaman et Col. [32] ont mené une étude sur l'extraction par solvant du samarium en milieu nitré par le Cyanex 301. L'extraction de Sm^{3+} à différentes concentrations (0 à 0,75 M) en extractant fait augmenter le rendement d'extraction à la concentration de 0,5 M [32]. Dans notre cas on consomme beaucoup moins d'extractant.

Avec une concentration de $5 \cdot 10^{-3}$ M du D2EHPA on trouve que la quantité de Sm(III) retenue est de **93,26 mg/g** d'extractant pour une concentration en Sm(III) = 10^{-3} M. Ce résultat est très important en hydrométallurgie.

Afin de pouvoir écrire l'équation à l'équilibre, on trace la courbe qui donne la variation du logarithme népérienne du coefficient de distribution en fonction de la concentration initiale du D2EHPA, représentée dans la **Figure 14**.

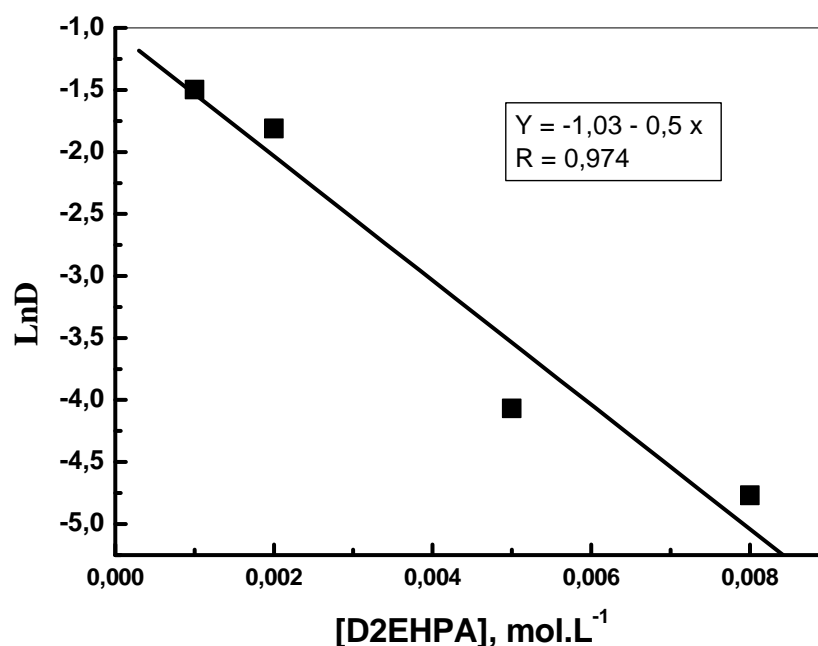


Figure 14 : Evolution du Ln D en fonction de la concentration initiale du D2EHPA

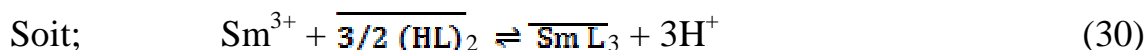
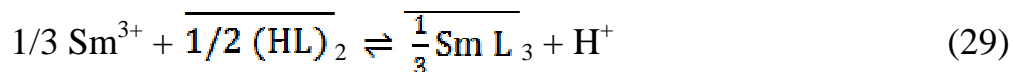
$$V_{aq}/V_{org} = 1 ; t = 15 \text{ mn} ; M, [Sm^{3+}] = 10^{-3} \text{ M} ; T = 298,15 \text{ K} \pm 1.$$

La **Figure 14** donne l'évolution de Ln D en fonction de [D2EHPA], d'équation :

$$\text{Ln} D = -1,03 - 0,5 [\text{D2EHPA}] \text{ et de coefficient de corrélation } R = 0,974.$$

Dans le domaine de concentration de D2EHPA [$10^{-3} - 8 \cdot 10^{-3}$ M]. Les valeurs de D sont calculées à partir des rendements. D'après la valeur de la pente qui égale à 0,5. On peut conclure que 0,5 espèces dimériques de D2EHPA participent à la coordination d'1/3 de l'espèce métallique extraite.

L'équilibre global de l'extraction peut être formulé dans l'équation (29), sous la forme suivante :



4.4 Effet de sel sur l'extraction de Sm(III)

En général, la plupart des métaux dans la nature et dans les rejets se trouvent mélangés à d'autres composés chimiques et se trouvent sous plusieurs formes en fonction de leurs origines (minerais) ou en fonction des procédés adoptés pour leur extraction et traitement.

Nous avons essayé dans cette étude de voir l'effet de la présence de différents sels, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ et CH_3COONa sur l'efficacité de l'extractant à extraire le Samarium.

Les résultats obtenus lors de l'étude de l'effet de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ puis de CH_3COONa dans la phase aqueuse sont représentés dans la **Figure 15**.

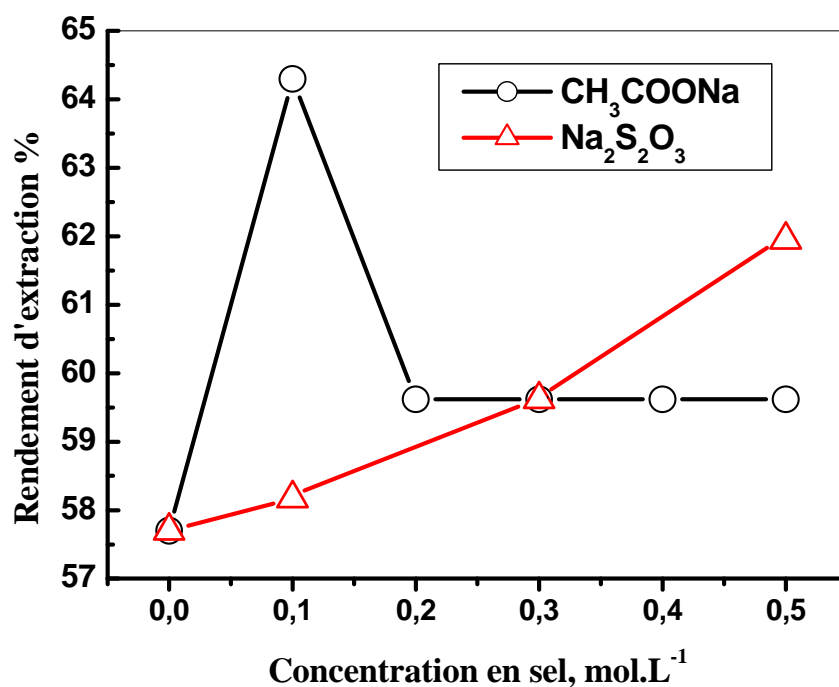


Figure 15: Variation du rendement d'extraction de Sm (III) en fonction de différentes concentrations de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ et CH_3COONa .

$V_{\text{org}} = 5 \text{ mL}$, $V_{\text{aq}} = 5 \text{ mL}$, $\text{pH}_i = 5,3$, $[\text{D}_2\text{EHPA}] = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $t = 15 \text{ mn}$; $T = 298,15 \text{ K} \pm 1$, vitesse d'agitation = 1000rpm

Les résultats de la **Figure 15** montrent que l'addition de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ jusqu'à une concentration de 0,5M, améliore sensiblement le rendement d'extraction. Tandis que pour CH_3COONa , l'effet positif est obtenu pour une concentration de 0,1M. Au-delà de cette concentration le rendement diminue, mais reste toujours supérieur au rendement sans ajout. Un phénomène de compétition dans l'extraction de Sm^{3+} et Na^+ est probable.

4.5 Effet du mélange d'extratants

Le coefficient synergique C_s des systèmes mixtes d'extractants, a été étudié pour l'extraction du Sm (III) par les mélanges (D2EHPA + TBP) puis (D2EHPA + TBP) en milieu neutre (Sm(III) sans ajout). Les expériences ont été réalisées en maintenant les concentrations de D2EHPA, TBP et TOP à 10^{-3} M et en faisant varier le volume tout en gardant le volume total constant (5 mL) pendant 11 minutes. Les résultats obtenus sont représentés dans la **Figure 16**.

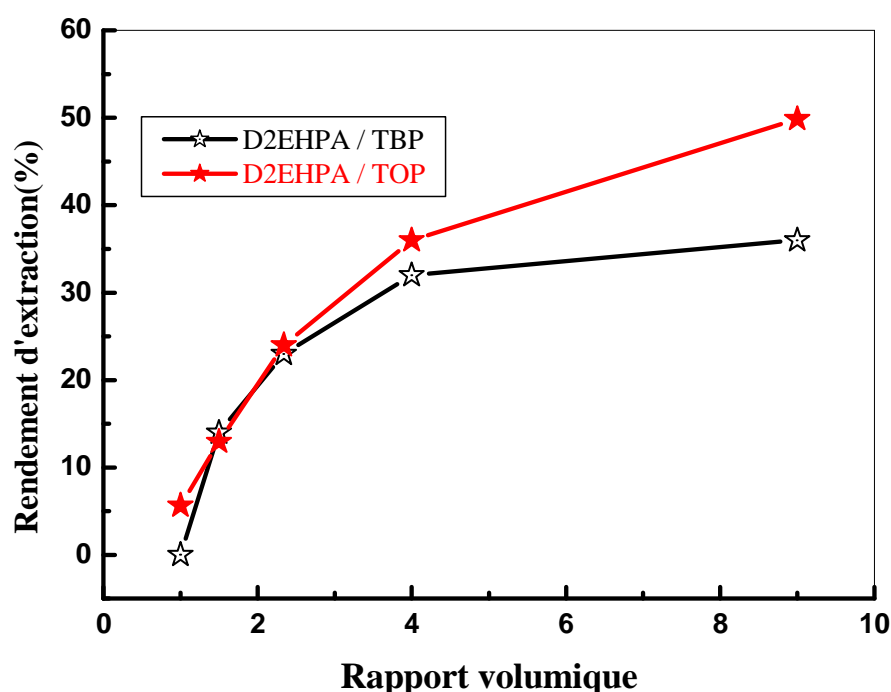


Figure 16 : Evolution du rendement d'extraction en fonction du rapport volumique. $V_{org} = 5 \text{ mL}$, $V_{aq} = 5 \text{ mL}$, $\text{pH} = 5,3$; vitesse d'agitation : 1000tpm ; $[\text{Sm}^{3+}] = 10^{-3} \text{ M}$; $[\text{D2EHPA}]/[\text{TBP}]$; $[\text{D2EHPA}]/[\text{TOP}] = 10^{-3} \text{ M}$; $t = 11 \text{ mn}$; $T = 298,15 \text{ K} \pm 1$.

La **figure 16** nous montre que le rendement d'extraction augmente avec la variation du rapport volumique où il passe de 5,64% à 49,89 pour le mélange D2EHPA+TOP, de même pour le mélange D2EHPA+TBP, elle passe de 1,8% à 36% lorsque le rapport passe de 2,5 / 2,5 à 4,5 / 0,5.

Dans certaines conditions bien définies, le mélange de deux agents extractants peut conduire à l'extraction de certains métaux plus forts que ceux produits par une action séparée. Les seuls systèmes d'intérêt pratique est de combiner l'action d'un échangeur de cations (acide dialkylphosphorique) et un solvant (phosphate neutre). Pour quantifier l'effet de synergie, on a utilisé le coefficient synergique C_s :

$$C_s = \frac{E_{1+2}}{E_1 + E_2} \quad (31)$$

Les coefficients synergiques C_s , sont calculés à l'aide de l'équation 31, les résultats obtenus sont regroupés dans le Tableau 6 suivant :

Tableau 6 : Représente différent rendement d'extraction du D₂EHPA, TBP, TOP, D₂EHPA/TBP & D₂EHPA/TOP et leur C_s .

Rapport volumique D2EHPA : TBP ou TOP	Rapport volumique					
	5 : 0	2,5 : 2,5	3 : 2	3,5 : 1,5	4 : 1	4,5 : 0,5
Rendement D2EHPA (%) à 10 ⁻³ M	33,8	-	-	-	-	-
Rendement TBP (%) à 10 ⁻³ M	7,28	-	-	-	-	-
Rendement TOP (%) à 10 ⁻³ M	9,61	-	-	-	-	-
Rendement D2EHPA +TBP (%)	-	1,8	14	23	32	36
Rendement D2EHPA +TOP (%)	-	5,64	12,94	24	36	49,89
C_s D2EHPA/TBP	-	0,043	0,34	0,56	0,79	0,88
C_s D2EHPA/TOP	-	0,13	0,30	0,55	0,83	<u>1,15</u>

D'après les résultats obtenus dans le tableau précédent on remarque que les coefficients synergiques C_s du mélange D2EHPA +TOP sont supérieurs à ceux du D2EHPA+TBP. Seul le rapport volumique (4,5 : 0,5) entre le D2EHPA et le TOP, a produit un effet synergique $C_s = 1,15 > 1$.

R. Torkaman et Col. [32] ont montré dans l'extraction du Samarium que l'addition du D2EHPA au Cyanex 301 conduit à un effet synergique dans un faible domaine de concentration (0,01–0,05 M).

4.6. Effet de la température

L'étude de l'effet de température a été réalisée en effectuant des extractions aux différentes températures : 298,15K, 305,15K, 312,15K, 325,15K 398,15K ± 1 .

Les résultats obtenus sont présentés dans la **Figure 17** ci-dessous:

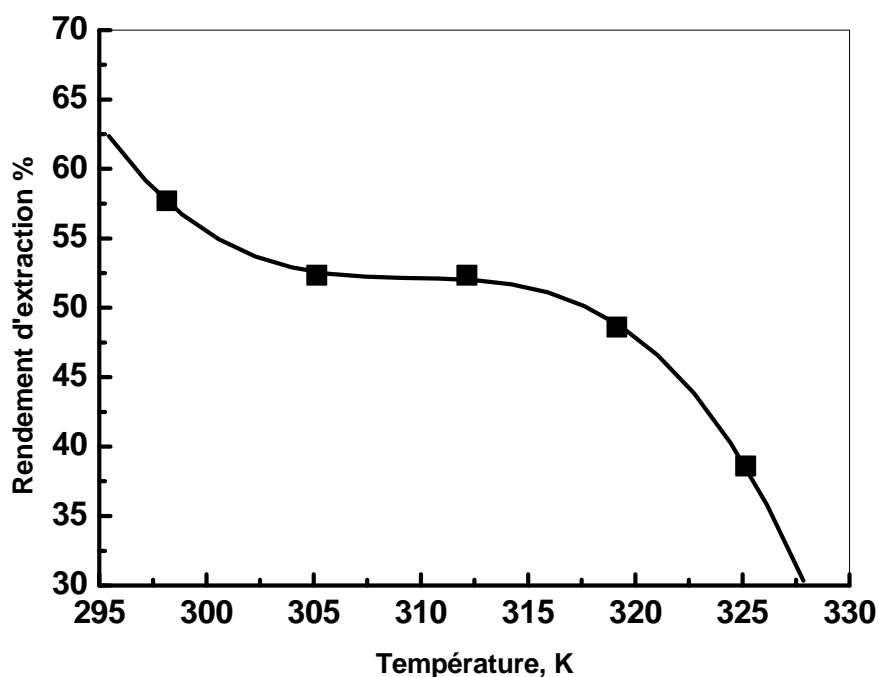


Figure 17: Evolution du rendement d'extraction en fonction de la température, $V_{org} = 5 \text{ mL}$, $V_{aq} = 5 \text{ mL}$, $pHi = 5,3$, $[D_2EHPA] = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $[Sm^{3+}] = 10^{-3} \text{ M}$; $t = 15 \text{ mn}$, vitesse d'agitation = 1000 tpm.

Le D2EHPA est un agent très stable à des températures $\leq 333,15 \text{ K} \pm 1$. Dans ces conditions, il peut être utilisé pendant plusieurs mois dans les opérations d'extraction par solvant sans risque de décomposition. Cependant, pour des températures, relativement plus élevées ($348,15 \text{ K} - 358,15 \text{ K} ; \pm 1$), la décomposition devient plus rapide [38].

La courbe de la **Figure 17**, montre qu'une augmentation de la température de l'extraction dans le domaine [$298,15 \text{ K} - 325,15 \text{ K} ; \pm 1$] fait diminuer le rendement d'extraction où il passe de 57,7 % à 38,61%.

Au vu de la décroissance de la courbe avec inversion de pente, il est souhaitable de travailler à la température ambiante. En effet, l'augmentation de la température ne favorise par l'extraction du Samarium par le D2EHPA.

4.7. Paramètres thermodynamiques

L'étude de l'effet de température a permis de déterminer les paramètres thermodynamiques de l'extraction, dans nos conditions opératoires, tels que, l'enthalpie libre (ΔH), l'entropie (ΔS) et l'enthalpie libre (ΔG).

L'effet de la température sur l'extraction de Sm(III) par le D2EHPA a été examiné pour $T = 298,15 \text{ K}, 305,15 \text{ K}, 312,15 \text{ K}, 398,15 \text{ K}, 325,15 \text{ K} \pm 1$ respectivement. Différents paramètres thermodynamiques ont été calculés en utilisant l'équation de Van't Hoff sous la forme [39]:

$$\ln Kc = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (32)$$

$$\Delta G = -RT \ln Kc \quad (33)$$

où ΔH , ΔS , ΔG , T , et R sont l'enthalpie, l'entropie, l'énergie libre de Gibbs, la température en Kelvin, et la constante des gaz parfait respectivement. Les valeurs de la constante d'équilibre (Kc), ont été calculées à chaque température en utilisant la relation.

$$K_c = Fe / (1 - Fe) \quad (34)$$

Où Fe est la fraction de Sm (III) extraite à l'équilibre.

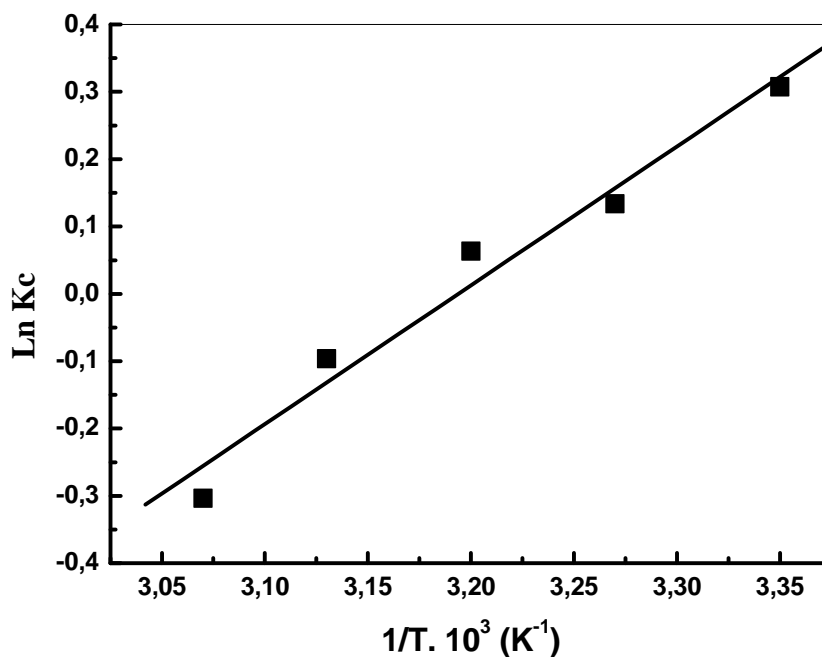


Figure 18: L'évolution de l'équation thermodynamique de l'extraction de Sm(III) par le D2EHPA

Les paramètres thermodynamiques (ΔH , ΔS et ΔG), sont déterminés graphiquement à l'aide de l'équation de la droite obtenue; les résultats sont regroupés dans le tableau ci-dessous :

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Ln } K_c = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \\ \text{Ln } k_c = -6,5872 - 2062,45(1/T) \end{array} \right. \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} \Delta S = -6,5872 * 8,314 \\ \Delta H = -2062,45 * 8,314 \end{array} \right. \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} \Delta S = -54,76 \text{ J/mol.K} \\ \Delta H = -17,14 \text{ KJ/mol} \end{array} \right.$$

Tableau 7 : Calcul de différents paramètres thermodynamiques (ΔH , ΔS et ΔG):

Paramètres thermodynamiques	ΔH (kJ/mol)	ΔS (J/mol.K)	ΔG (kJ/mol)		
			298,15	305,15	312,15
Température (K)	-	-	298,15	305,15	312,15
Valeurs	-17,14	-54,76	-0,813	-0,43	-0,047

D'après les valeurs mentionnées dans le Tableau précédent on déduit que :

Le Ln Kc fonction de $1 / T$ est une droite comme le montre la **Figure 18** avec un bon coefficient de corrélation ($R=0,9839$). Les valeurs numériques de ΔH , ΔS , sont calculées à partir de la pente et de la valeur à l'origine. La valeur négative de l'énergie libre de Gibbs, comme indiqué dans le **Tableau 7** indique la nature spontanée de l'extraction, tandis que la valeur négative de ΔH montre que le processus d'extraction est exothermique. Ce qui explique qu'une élévation de température défavorise le procédé d'extraction (principe de Le chatelier). La valeur négative de ΔS indique la stabilité du complexe obtenu dans la phase organique.

5. L'étude sur le semi pilote

5.1. Détermination du temps d'agitation

Le temps nécessaire et suffisant pour atteindre l'équilibre d'échange de Cu(II) entre la phase aqueuse et la phase organique est déterminé expérimentalement . Un mélange de phase organique (D2EHPA + Kérosène) et de phase aqueuse (eau + Cu(II)) sont soumis à des agitations sur le semi pilote pendant des durées de temps différentes allant de 5 jusqu'à 120 minutes. On fait des prélèvements pendant chaque 5 minutes et on dose une prise d'essai avec 10 mL de la phase aqueuse avec spectrométrie d'absorption atomique, les résultats sont représentés dans la **Figure 19**.

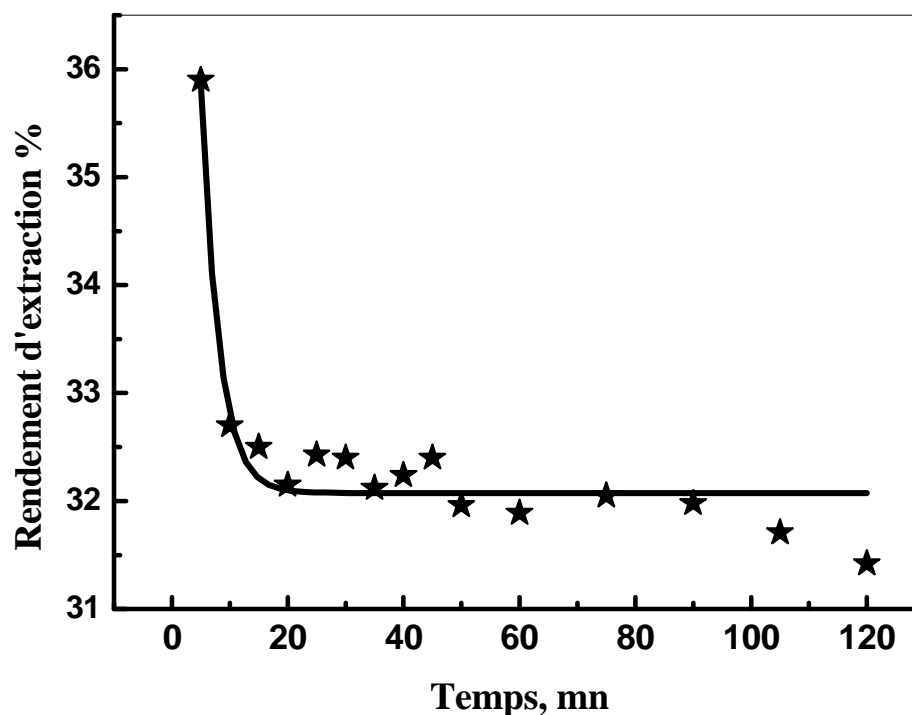


Figure 19 : Evolution du rendement d'extraction en fonction du temps.
 $[Cu^{2+}] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; $[D_2EHPA] = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; $V_{org} = 5L$; $V_{aq} = 5L$; $pHi = 5,5$; vitesse d'agitation = 1000 tpm ; $T = 298,15K \pm 1$

La **Figure 19** nous permet de remarquer qu'avec l'augmentation du temps d'agitation, on observe une légère diminution du rendement d'extraction du cuivre où il passe de 35,9 à 31,4%. Les résultats montrent que la cinétique d'extraction est rapide et que le meilleur rendement est obtenu après 5 minutes d'agitation.

Conclusion Générale

Conclusion générale

L'objectif de notre travail est une contribution à la séparation du Samarium (III) et de Cuivre (II) par: extraction liquide-liquide à l'échelle laboratoire, extraction liquide-liquide à l'échelle semi-pilote.

Notre étude expérimentale, basée sur les deux techniques, a eu pour objectif de tester les performances d'extractants commerciaux et d'en déduire leurs conditions optimales d'extraction; la première étude a été consacrée à l'extraction liquide-liquide à l'échelle laboratoire du cation samarium par différents extractants, D2EHPA, TBP et TOP ainsi que leurs mélanges, et la deuxième à l'échelle semi-pilote du cuivre par le D2EHPA.

L'étude cinétique de l'extraction de l'ion de samarium par différents extractants, D2EHPA, TBP et TOP a montré que le temps d'extraction par le D2EHPA est de 15 mn, différent du TBP et TOP qui est de 10 mn. Après ces temps d'extraction on observe un phénomène de relargage.

L'extraction du samarium(III) en milieu nitré par l'acide di-(2-ethylhexyl) phosphorique a été étudiée en fonction des paramètres suivants:

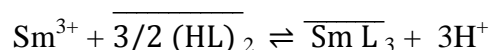
- Le rendement d'extraction atteint son maximum à des concentrations très faibles de samarium, mais lorsque la concentration augmente le rendement diminue, cette chute est due à la saturation de l'extractant, où elle atteint sa valeur maximale de 99,4 % à une concentration égale à $2 \cdot 10^{-4}$ mol/l en samarium et $2 \cdot 10^{-3}$ M en D2EHPA.
- Le rendement d'extraction augmente rapidement avec l'augmentation de pH initial. Il atteint une valeur maximale de 57,7% à pH initial 5,3; $[\text{Sm}^{3+}] = 10^{-3}$ M D2EHPA = $2 \cdot 10^{-3}$ M ceci montre que l'acidité de la phase aqueuse fait diminuer le rendement. Ce constat apporte une preuve supplémentaire que l'extraction se fait par échange cationique entre le D2EHPA et la phase aqueuse.
- Concentration en D2EHPA: l'efficacité de l'extraction augmente avec la concentration du D2EHPA, Ce résultat est dû à la disponibilité d'une quantité supérieure d'extractant pour complexer le cation présent en phase aqueuse.

La quantité de Sm(III) retenue est de **93,26 mg/g** d'extractant pour une concentration en Sm(III)= 10^{-3} M et D2EHPA = $5 \cdot 10^{-3}$ M.

- L'étude de l'effet de la force ionique a montré que l'ajout de l'acétate de sodium jusqu'à une concentration de 0,5M, améliore sensiblement le rendement d'extraction, et pour le thiosulfate de sodium on a obtenu un effet positif à une concentration 0,1 M.
- Le rapport volumique du (D2EHPA:TBP), ne produit pas un effet synergique, et le rapport volumique du (D2EHPA:TOP) donne un effet synergique seulement dans le rapport (4,5 :0,5).
- L'augmentation de la température de l'extraction dans le domaine [298,15 –330,15K±1] fait diminuer le rendement d'extraction. La valeur négative de ΔS indique la stabilité du complexe formé dans la phase organique, la valeur négative de ΔH montre que le processus d'extraction est exothermique. Ce qui explique qu'une élévation de température défavorise le procédé d'extraction (principe de Le Chatelier), et les valeurs négatives de l'énergie libre de Gibbs (ΔG) indique la nature spontanée de l'extraction.

La stœchiométrie du complexe extrait a été déterminée par la méthode des pentes. Le complexe organométallique extrait dans la phase organique est de type Sm L₃.

L'équilibre d'extraction du Samarium (III) peut être décrit comme suit:



L'étude cinétique de l'extraction de l'ion cuivrique par le D2EHPA sur le semi-pilote a montré que le temps d'extraction pour le D2EHPA est de 5 minutes. Après ce temps d'extraction on observe un léger phénomène de relargage.

Référence
Bibliographique

- [1] S. Azzoug, O. Arous, H. Kerdjoudj. J. Soc. Alger. Chim., 20 (2), 73-82,(2010).
- [2] A. Hamdi, Thèse de magister. Université Houari Boumèdiene, Alger, (1985).
- [3] D. S Flett, D .R. Spink. Hydrométallurgies, 1, 207, (1974).
- [4] W. W. Schulz, J. D. Navratil, Ed. CRC Press, Vol. 1, P. 3, Florida, USA, (1984).
- [5] A. Oubouzar, Thèse de magister, USTHB-Alger, (1983).
- [6] D. Barkat, Thèse Doctorat d'état, U.S.T.M.B, Oran, Algérie, (2001).
- [7] F. habaschi, Gordon and Breach, New york, (1970).
- [8] G. M. Ritcey, A.W. Ashbook, Part I ;(1984).
- [9] J. A. Adam, E. Booth and, J. D. H. Strickland, Anal. Chem; Acta, 6, 462 (1952).
- [10] M .TAUBE, Siekierskis, Nucléonica 6, 489, (1961).
- [11] C. A. Blake, J. R. Baes, KB .BROWN, C.F.COLEMAN, Proc. second. Intern. Conf. Peaceful Uses Atomic energy 28, PP.289-298 (1958).
- [12] P. Pascal, G. Dupont, F. R Jacques, E. BOGNAR, " *Techniques de l'Ingénieur* ", J 2550 - 2 (1965).
- [13] J.G. Cunningham, Scargillid, H. Willish. Brit. Rept. AERE/C/M, 215 (1954).
- [14] B.A .Diantouba, thèse doctorat de l'U.L.P, Strasbourg (1988).
- [15] T.V .HEALY, Gmelin handbuch, Band 21 Teil D2 . N° 21, Springer Verlag Berlin, P.360 (1975).
- [16] N .Irving, D. N .Dincton, J. Inorg. Nuc. Chem, 47 (14), 2385–2389, (1975).
- [17] M. Attou, Thèse de magister, CEN-Alger, (1986).
- [18] T. Ishihara et K. Owada, J. Nucl. Sci. Technol., 3(2), 67-71, (1966).
- [19] A. Azzouz, M. Attou, L. Seridi et A. Berrak, Ed. OPU, 1-7, Alger (1984).
- [20] B. Pavlov et A. Terentiev, "Chimie Organique", Ed. Mir, Moscou, (1974).
- [21] C. Lorrain, Ed. Techniques de l'ingénieur, J33, 2755, (1983).
- [22] J. Wiley & Sons, New York, 631, (1983).
- [23] H. E. Baumgarten, R. A. Setterquist, J. Am. Chem. Soc, 79, (1957).

- [24] C. E. Higgins, W. H. Baldwin, *J. Organ. Chem.*, 30 (9), 3230, (1965).
- [25] S.N.Bhattacharya et B.Gaaingyly, *J.Colloid.Interface Sci.*, 118 (1), 1519, (1987).
- [26] C. Bruneau, L. Vernique, A. C. Gerard, S. Noal, *Inis Atomindex*, 12 (19), (1981).
- [27] W, M. Kluwe; J. Huff; E. HB, Matthews, Irwin R, Haseman JK. *Carcinogenèses* 6,1577-1583, (1985).
- [28] B. Report., *Beratergremium Fur Umweltrelevante Altstoffe*, 172, pp. 1-125., (1997).
- [29] G. S. Desai; V. M. Shinde. *Talanta*, 39 (4), 405408, (1992).
- [30] G.J. Van Esch, Bilthoven, The Netherlands. World Health Organization Geneva, (2000).
- [31] J. Emsley, *Nature's building blocks: an A-Z guide to the elements.*, Oxford University Press, 372, (2003).
- [32] R. Torkaman, M.A. Moosavian, M. Torab-Mostaedi,, J. Safdari. *Hydrometallurgy* 137,101–107 (2013).
- [33] Y.A. El-Nadi. *Journal Of Rare Earths*, 28 (2), 215, (2010).
- [34] N.E. El-Hefny, Y.A. El-Nadi, J.A. Daoud. *Separation and Purification Technology*. 75, 310–315., (2010).
- [35] F. Szabadváry, *Handbook of the Chemistry and Physics of the Rare Earths Vol. 11.*, Elsevier Science Publishers., p.52., (1998).
- [36] P. Enghag, *Encyclopedia of the elements: technical data, history, processing, Applications.*, John Wiley and Sons, page 485, (2004).
- [37] A. Rahmati, A. Ghaemi, M. Samadfam. *Annals of Nuclear Energy*, 39 (1), 42–48, (2012).
- [38] B. A. Arbuzov, *Colloques Internationaux du CNRS, Vol 182, Ed CNRS, P.3-22, Paris* (1970).
- [39] A. Kadous, M. A. Didi, D. Villemin. *J Radioanal Nucl Chem.*, 284, 431– 438, (2010).

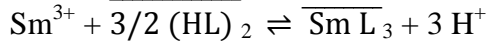
Résumé

Ce travail porte sur l'étude de l'extraction liquide-liquide du Samarium(III), en milieu nitré par différents extractants organophosphorés : (D2EHPA), (TBP), (TOP), et l'extraction liquide-liquide sur le semi pilote du cuivre (II), en milieu sulfate par (D2EHPA).

Des paramètres sont étudiés tels que : le temps d'extraction, effet de la concentration initiale en samarium, effet de pH initial, effet de la concentration initiale en D2EHPA, effet de la force ionique, effet de mélange et la température.

La quantité de Sm^{3+} retenue par gramme d'extractant (D2EHPA) est de 93,26 mg/g pour une concentration en $Sm^{3+}=10^{-3}$ M.

L'équation de l'équilibre est



L'étude cinétique sur le semi-pilote du cuivre(II) par le D2EHPA donne un rendement 35,9%, durant 5 minutes d'agitation à 1000 tpm.

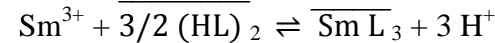
Mots Clés : Extraction liquide-liquide,(D2EHPA), (TBP), (TOP), Samarium(III), Cuivre (II).

Abstract

This work focuses on the study of liquid-liquid extraction of Samarium (III) in nitrate media by organophosphorus extractants : (D2EHPA) , (TBP) , (TOP) , and liquid-liquid extraction at semi pilot copper (II) sulphate medium by (D2EHPA) .

Parameters are studied at laboratory scale such as the extraction time, effect of initial concentration of samarium, effect of pH initial, effect of initial concentration of D2EHPA, the effect of ionic strength, effect of synergy and the temperature.

The amount of Sm^{3+} extractant retained by a gram (D2EHPA) is 93,26 mg / g for a Sm^{3+} concentration = 10^{-3} M. The equation of equilibrium extraction of samarium is

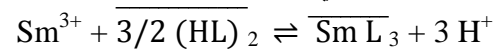


The kinetic study on the pilot of Cu (II) by the D2EHPA gives a extraction yield 35.9% at t=5min.

Keywords: Liquid-Liquid Extraction, (D2EHPA), (TBP), (TOP), Samarium (III), Copper (II).

خلاصة

يرتكز هذا العمل على دراسة استخلاص سائل-سائل لساماريوم (III) في وسط نيتريتي باستعمال أحماض فوسفورية : (D2EHPA) ، (TBP) ، (TOP) . ثم تتم استخلاص سائل-سائل لنحاس (II) في وسط كبريتي باستعمال (D2EHPA) . تمت دراسة تأثير بعض العوامل مثل : الدراسة الحركية ، تأثير التركيز الأولي من Sm(III) ، تأثير درجة الحموضة ، تأثير تركيز الأولي من D2EHPA ، تأثير القوة الأيونية ، تأثير مزج أحماض فوسفورية و أخيرا درجة الحرارة . كمية Sm(III) المستخلصة من قبل غرام من (D2EHPA) هي 93,26 ملغ / غ في وسط تركيزه 10^{-3} مول/ل معادلة التوازن هي :



قيمة المرودود للاستخلاص سائل سائل على المستوى الشبه صناعي للنحاس (II) باستعمال (D2EHPA) المتحصل عليه في الدراسة الحركية هي 35.9% أثناء 5 دقائق.

مفاتيح: استخلاص سائل - سائل ، D2EHPA ، TBP ، TOP ، Sm(III) ، Cu(II) .

