



Faculté des sciences  
Département de chimie



# MEMOIRE DE FIN D'ETUDES

En vue de l'obtention du diplôme de Master Académique en chimie  
Option: Chimie de l'environnement

*Thème*

## EXTRACTION du FER (III) par l'ACIDE 1,12-DODECYLENE DIPHOSPHORIQUE

Réalisé par:

M<sup>elle</sup> KORSO Atika

M<sup>elle</sup> TEDLOUT Yamina

Présenté devant le jury:

Mr	A. Chaouchi	Maître de Conférences / A	UMMTO	Président
Melle	D. Meziane	Maître de Conférences / A	UMMTO	Promotrice
Mr	A. Elias	Professeur	UMMTO	Co-promoteur
Mme	N. Amaouz	Maître de Conférences/ B	UMMTO	Examinatrice
Mme	N. Ouabadi	Maître Assistante/ A	UMMTO	Examinatrice

Promotion/ 2011 – 2012

## REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé dans les Laboratoires du Département de Chimie, de l'Université Mouloud Mammeri de Tizi Ouzou. Nous tenons tout particulièrement à remercier le chef de Département, Monsieur Moussaoui d'avoir mis à notre disposition les moyens du Département pour réaliser notre mémoire.

Nous tenons tous à remercier l'encadreur, Mademoiselle Meziane Dalila, Maître de conférences à la Faculté des sciences pour tous les efforts qu'il a consentis tous au long de ce travail. Ses encouragements, ses précieux conseils, la confiance qu'elle nous a toujours témoignée nous ont été d'une grande aide et pour tous ce qu'on a appris avec elle.

Nous remercions Monsieur Elias ABDELHAMID, Professeur à la Faculté des Sciences d'avoir accepté de co-diriger ce travail.

Nous remercions Mr S.TAZKRATT, Maître de conférences à l'Université de Tizi-Ouzou qui nous a autorisé à réaliser des analyses de spectroscopie au sein du laboratoire de chimie appliquée et Génie Chimique qu'il dirige.

Nous remercions également :

-Monsieur Chaouchi Ahcen Maître de conférences à la Faculté des Sciences d'avoir accepté de présider le jury.

-Madame Amaouz Nouara, Maître de conférences à la Faculté des Sciences d'avoir accepté de juger notre travail.

-Madame Ouabadi Nadia Maître assistante à la Faculté des Sciences d'avoir accepté de juger notre travail.

Enfin, nous présentons nos remerciements à nos familles qui nous ont aidés toujours un appui par leur soutien et leur encouragement ainsi qu'à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à l'aboutissement de ce travail.

*je dédie ce modeste travail à :*

- *Mes chers parents, pour avoir toujours cru en moi et pour m'avoir permis de réaliser ces longues études. je ne vous le dirai jamais assez: merci pour tout !*
- *Mes frères et mes sœurs pour tous les bons moments passés ensemble.*
- *Tous mes amis, avec qui j'ai passé de merveilleux moment dans notre vie étudiante. Grace à vous ces années ont été ponctuées de moments d'évasion.*
- *Toute personne qui me connaît de près et du loin.*

*ATIKA.*

---

## Sommaire

Remerciements	
Liste des tableaux et figures	
<b>Introduction générale.....</b>	<b>1</b>
<b>I. Partie théorique</b>	
<b>I.1.Méthodes de séparation des métaux-extraction liquide-liquide.....</b>	<b>3</b>
<b>I.2.Evaluation du pouvoir d'extraction par solvant</b>	
I.2.1 Coefficient de distribution .....	4
I.2.2 Rendement d'extraction .....	4
I.2.3.Facteur de séparation ... ..	4
<b>I.3.Mécanisme d'extraction des métaux</b>	
<b>I.3.1.Echange ionique</b>	
a) Extraction de cations métallique par échange d'anions.....	5
b) Extraction de cations métallique par échange de cations.....	5
I.3.2.Extraction par solvatation.....	6
I.3.3.Extraction par chélation.....	6
<b>I.4.Paramètres influençant le pouvoir d'extraction des métaux .....</b>	<b>6</b>
I.5.Généralités et caractéristiques du fer .....	7
I.5.1.Composés du fer et caractéristiques.....	7
I.5.2.pollution par les métaux .....	9
I.5.3.Pollution par le fer.....	9
I.5.4.Extraction liquide-liquide du fer.....	9
<b>II.PARTIE PRATIQUE</b>	
II.1.Présentation des phases impliquées dans l'extraction par solvant.....	11
<b>II.1.1.Phase organique.....</b>	<b>11</b>

---

<b>II.1.2 .Phase aqueuse .....</b>	<b>12</b>
<b>II.2.Méthodes d'analyses.....</b>	<b>12</b>
<b>II.2.1. Spectroscopie Infra Rouge (IRTF).....</b>	<b>12</b>
<b>II.2.2.PH-métrie .....</b>	<b>12</b>
a) Dosage de l'ADDP pur.....	13
b) Dosage de l'ADDP dans les phases organiques d'extraction.....	13
<b>II.2.3. Spectrophotométrie UV – Visible.....</b>	<b>14</b>
<b>II .3 . Etude de l'extraction du Fer (III) par l'ADDP.....</b>	<b>16</b>
II.3.1.Procédure.....	16
II.3.2.Etude paramétrique.....	17
<b>III. Résultats et interprétations.....</b>	<b>19</b>
<b>III .1. Analyse de l'extractant ADDP.....</b>	<b>19</b>
III .1.1. Analyse par spectroscopie infrarouge.....	20
III .1.2. pH-métrie.....	20
<b>III .2. Etude paramétrique.....</b>	<b>23</b>
III .2. 1. Effet du temps de contact.....	24
III.2.2.Effet de la concentration en ADDP.....	26
III.2.3. Effet de la concentration en fer (III).....	27
III .2.4. Effet du rapport volumique $V_a / V_o$ .....	28
III.2.5. Effet du PH.....	28
III .2 .6 . Effet du solvant.....	29
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>31</b>
Références bibliographiques .....	32
Annexe.....	33

---

## Liste des figures et tableaux

### I. Liste des figures

Figure 1. Structure chimique de l'Acide 1, 12-Dodécylène Diphosphorique (ADDP).....	11
Figure 2. Variation de l'absorbance en fonction de la concentration en fer.....	16
Figure 3. Spectre Infra rouge de L'ADDP.....	19
Figure 4. Courbe de titrage de l'ADDP dans l'éthanol par NaOH 0,1M .....	21
Figure 5. Courbe de titrage de l'ADDP dans la phase d'extraction.....	22
Figure 6. Courbe de titrage de la phase organique après extraction.....	23
Figure 7. Variation du rendement d'extraction en fonction du temps.....	25
Figure 8. Variation du rendement d'extraction en fonction de la concentration en ADDP.....	26
Figure 9. Variation du rendement d'extraction en fonction de la concentration en fer(III)...	27

### II- Liste des tableaux

Tableau 1. Caractéristiques du fer.....	8
Tableau 2. Propriétés spectrales de l'extractant.....	12
Tableau 3. Composition des solutions étalons du fer.....	15
Tableau 4. Absorbances des différentes solutions du complexe fer- phénanthroline.....	15
Tableau 5. Conditions de l'étude paramétrique .....	18
Tableau 6. Principales bandes du spectre Infra Rouge de L'ADDP.....	20
Tableau 7. Variation du Rendement en fonction de $V_a/V_o$ .....	27
Tableau 8. Variation du Rendement en fonction du PH initial de la phase aqueuse.....	27
Tableau 9. Rendements d'extraction du fer obtenus avec deux différents solvants.....	28

# *INTRODUCTION GENERALE*

## Introduction générale

Les métaux apparaissent à des concentrations souvent très élevées dans beaucoup de rejets industriels, provoquant des risques de pollution en raison de leur infiltration dans les sols et les eaux des nappes phréatiques. Dans le domaine de l'hydrométallurgie, la séparation et la récupération des métaux d'une manière efficace constituent un enjeu important, tant sur le plan économique que sur le plan de la préservation de l'environnement. Il existe plusieurs techniques d'extraction d'ions métalliques à partir de matrices environnementales on cite : la précipitation, l'échange ionique, l'extraction par solvant, l'adsorption et la récupération électrochimique.

L'extraction liquide-liquide, connue aussi sous le terme d'extraction par solvant, est parmi les procédés physico-chimiques, qui ont connu un développement assez important, comparativement à d'autres méthodes de séparation.

L'extraction liquide-liquide est une technique de séparation largement utilisée à l'échelle industrielle, comme l'industrie nucléaire, la pétrochimie et l'industrie pharmaceutique.

La dissolution du fer dans les eaux souterraines ou les eaux à caractère réducteur peut être effectuée soit à partir des roches et des sols profonds, soit à partir des horizons superficiels du sol, des litières végétales, des sédiments lacustres ou fluviaux; soit, quelquefois, à partir de pollutions diverses, de certains dépôts industriels (équipements de forages par exemple).

Les activités de l'homme contribuent largement à l'apparition du caractère réducteur des eaux souterraines.

Le but de cette étude est de tester un acide diphosphorique organique dans l'extraction du fer (III). Les composés organophosphorés à longues chaînes hydrocarbonées sont connus comme étant des agents extractant puissants, utilisés même à l'échelle industrielle pour la séparation, la purification et la récupération des métaux.

Dans cette étude, l'acide 1,12-Dodécylène diphosphorique (ADDP), est testé dans l'extraction du fer(III) à partir d'une solution aqueuse ( $\text{FeCl}_3$ ) et une étude paramétrique a été réalisée en observant les effets du temps de contact, des concentrations et du rapport volumique des deux phases sur le pouvoir extractant de cette molécule.

Le travail effectué est présenté dans ce mémoire par :

- Une première partie concernant une synthèse bibliographique
- Une deuxième partie où sont décrites les procédures expérimentales et les méthodes d'analyses.
- Une troisième partie où sont données les principaux résultats de cette étude ainsi que leurs interprétations

Et enfin plusieurs conclusions sont tirées de cette étude.

# *PARTIE TEORIQUE*

## I. Partie Théorique

### I. 1. Méthodes de séparation des métaux -Extraction liquide-liquide

Il existe plusieurs méthodes de séparation des métaux, on cite :

- L'extraction par solvant.
- Séparation par des résines.
- Séparation par des membranes.
- L'adsorption [1].

L'extraction liquide-liquide est une mise en œuvre de l'extraction par transfert entre deux phases liquides. Ainsi, un mélange binaire dont on veut effectuer la séparation est mis en contact avec un troisième liquide non miscible appelé solvant et retenu pour sa capacité à extraire préférentiellement l'un des éléments du mélange. Après l'opération, on récupère deux phases séparées par décantation : l'extrait formé du solvant enrichi en soluté, et le raffinat, qui est le mélange appauvri en soluté

Cette opération, ordinaire dans l'industrie chimique, permet de séparer des produits ayant des températures d'ébullition très voisines (donc une distillation trop délicate) mais ayant des propriétés physico-chimiques différentes.

En pratique, l'utilisation d'un procédé liquide-liquide est réalisée en deux opérations successives :

- Une mise en contact intime des deux liquides par agitation durant un temps suffisant pour l'obtention de l'équilibre pendant lequel le ou les solutés sont transférés de la phase d'alimentation vers le solvant. Dans le cas de la séparation des métaux, l'extraction est basée généralement sur la formation d'un complexe chimique entre l'ion métallique et l'extractant [1].
- Une séparation des deux phases (extrait et raffinat) à l'équilibre par décantation.

## I.2. Evaluation du pouvoir d'extraction par solvant

### I.2.1. Coefficient de distribution D

La distribution, ou le partage d'un soluté entre les deux phases à l'équilibre est évaluée par le coefficient de partage (ou de distribution, ou de répartition). Cette grandeur se définit comme le rapport des teneurs respectives en soluté dans l'extrait et le raffinat lorsque l'équilibre est réalisé. Ce coefficient varie avec la nature des constituants en présence et la température. Il est peu influencé par la pression, il est constant dans le cas de mélanges idéaux, constitués de molécules non associées.

Le coefficient de distribution D, définis comme suit :

$$D = C_o/C_a$$

$C_o$  et  $C_a$  désignent, les concentrations du sel métallique à l'équilibre (après extraction), respectivement dans les phases organique et aqueuse [2].

### I.2 .2 . Rendement d'extraction R

Le rendement d'extraction liquide -liquide d'une espèce s'exprime par le taux :

$$R(\%)=100 .n_o/ (n_o+n_a)$$

$$R (\%) = 100.D/ (D +V_a/V_o)$$

Ou :

$n_o$  et  $n_a$  sont les nombres de moles du sel métallique après extraction, respectivement dans les phases organiques et aqueuses et dont les volumes sont  $V_o$  et  $V_a$  [2].

### I.2 .3 . Facteur de séparation $\alpha_{MN}$

Le facteur de séparation s'exprime par le rapport des coefficients de distribution de deux espèces extraites à partir d'un même milieu et dans les mêmes conditions opératoires.

$$\alpha = D_M /D_N$$

La séparation est meilleure quand la valeur de  $\alpha$  est très différente de l'unité.

### I.3. Mécanismes d'extraction des métaux

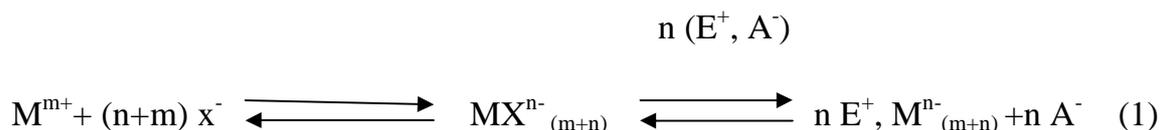
Il existe plusieurs mécanismes réactionnels qui peuvent intervenir dans l'extraction des métaux, et ce selon la nature chimique de l'agent extractant et la composition de la phase aqueuse.

Les principaux mécanismes d'extraction des métaux sont :

#### I.3.1. Echanges ioniques

##### a) Extraction de cations métalliques par échange d'anions

Ce mécanisme a lieu quand l'espèce métallique à extraire peut former un complexe anionique avec un anion minéral du milieu aqueux. Le complexe anionique formé est alors complexé par le cation organique de l'agent extractant pour former une paire d'ions soluble dans la phase organique (équation 1) [3].



##### b) Extraction de cations métalliques par échange de cations.

Ce mécanisme a lieu généralement avec des agents extractant acides, susceptibles de libérer un ou plusieurs protons dans la phase aqueuse et fixer en échange le cation métallique en formant un complexe soluble dans la phase organique les plus courants sont les acides organo phosphorés et carboxyliques (équation 2) [3].

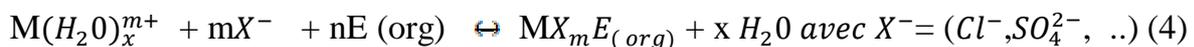
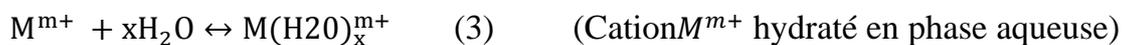


### I.3.2.Extraction par solvation

Ce mécanisme prend place dans le cas des agents extractants possédants des groupements donneurs (O, S, P) d'électrons comme c'est le cas des bases de Lewis hydrophobes donnant lieu a des interactions de type accepteur-donneur avec les cations métalliques de la phase aqueuse.

L'extractant se substitue aux molécules d'eau (molécules d'hydratation) du cation et solvate le métal. Celui -ci est alors coextrait avec un anion minéral sous forme d'un complexe neutre [4].

Dans le cas d'un extractant E, d'un cation métalliques  $M^{m+}$  et d'anions  $X^{-}$ , l'extraction est décrite par l'équilibre suivant (Equation 3 et 4) :



### I.3.3. Extraction par chélation

Ce mécanisme est observé dans le cas des agents extractants qui possèdent d'une part un atome d'hydrogène mobile échangeable et d'autre part un groupement donneur d'électrons. Ces agents extractant peuvent s'unir aux cations métalliques par plus d'une liaison pour former des complexes cycliques très stables appelés chélates solubles dans les phases organiques.

## I.4 .Paramètres influençant le pouvoir d'extraction des métaux

L'extraction est conditionnée par différents paramètres physiques tel que : la température et l'agitation. Elle dépend aussi de certains paramètres chimiques liés à la phase organique (nature du diluant, concentration et nature de l'extractant) et a la phase aqueuse (concentration et natures des ions métalliques).

Les diluants utilisés dans l'extraction des éléments à partir de milieux aqueux, sont des solvants organiques possédants une grande inertie chimique, une faible volatilité et une

densité suffisamment différentes de celles de l'eau, pour permettre une dissolution des composés électriquement neutre et une bonne séparation des phases.

Les agents extractants sont généralement des composés organiques à poids moléculaire élevé, existant sous la forme de liquide visqueux ou même solide et présentent les caractéristiques suivantes : une solubilité élevée en phase organique et très faible dans l'eau, une grande sélectivité vis-à-vis du soluté à extraire [1].

## **I.5 Généralités et caractéristiques du fer**

### **I.5.1. Composés du fer et caractéristiques**

Le fer pur est un métal blanc argenté très ductible et malléable. D'autres caractéristiques sont résumés dans le tableau 1.

Le fer compose environ 5% de la croûte de la terre. La majeure partie du fer dans la croûte est combinée avec l'oxygène. Les minerais principaux du fer sont  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

Il existe aussi d'autres minerais sous forme de carbonates, de minerais sulfurés et combinés avec les silices [5]. Par ailleurs, il existe de nombreux composés du fer, on cite :

- Oxydes de fer ( $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , et  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) est utilisé pour la production de fer. Ils sont les composants communs des roches terrestres.
- l'acétate ( $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$ ).
- l'oxalate d'ammonium ( $\text{Fe}(\text{NH}_4)_3(\text{C}_2\text{O}_4)_4$ ).
- l'arséniate ( $\text{FeAsO}_4$ ).
- Hydroxyde de fer (III) ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ) est employé dans des systèmes de purification d'eau.
- Acétate de fer (II) ( $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ ) [6].

Tableau 1 . Généralités et caractéristiques du fer

Nom, symbole, nombre atomique	Fer, Fe, 26
Famille	métaux de transition
Groupe, période, bloc	8 (VIII), 4, d
Aspect	métallique brillant avec une teinte grisâtre
Poids atomique g/mole	55,847
Configuration d'électronique	[Ar] 3d <sup>6</sup> 4s <sup>2</sup>
Degrés d'oxydations	+2 et +3
Masse volumique à 20 C° Kg/m <sup>3</sup>	7100
Point de fusion (°C)	1538
Point d'ébullition (°C)	2872
Energie de 1 <sup>ère</sup> ionisation (ev)	7,87
Rayon atomique	0,1227
Electronégativité (Pauling)	1,8
Structure cristalline	Cubique centré
Chaleur de fusion (kJ·mole <sup>-1</sup> )	15.1981

### **I.5.2. Pollution par les métaux**

#### **✓ Impact sur la santé de l'homme**

Les polluants peuvent atteindre l'homme par passage à travers la peau, ingestion (diffusion par gradient de concentration jusqu'à la circulation sanguine).

Chez les personnes souffrant d'intoxications métalliques, on trouve des métaux toxiques dans la plupart des tissus mous, surtout le foie, les reins mais aussi dans les os. Une fois absorbés, les métaux sont souvent difficiles à éliminer [7].

#### **✓ Impact environnemental**

#### **Contamination des sols**

Lorsque les conditions changent, de telle manière que les métaux redeviennent solubles, l'augmentation de la concentration devient alors une menace directe, pour l'environnement du fait de l'augmentation de leur disponibilité pour les plantes. En outre, depuis quelques années, les pluies acides augmentent la mobilité des métaux dans le sol et causent donc une augmentation de leur concentration dans les produits agricoles.

#### **Contamination de l'air**

Les principales sources de métaux dans l'air sont des sources fixes. De nombreux éléments se trouvent à l'état de traces dans des particules atmosphériques provenant de combustions à haute température, de fusions métallurgiques, des incinérateurs municipaux, des véhicules, etc [7].

### **I.5.3. Pollution par le fer**

Les eaux souterraines peuvent être plus ou moins chargées en fer suivant la nature des terrains qui entourent les nappes.

La dissolution du fer dans les eaux souterraines ou les eaux à caractère réducteur peut être effectuée soit à partir des roches et des sols profonds, soit à partir des horizons superficiels du sol, des litières végétales, des sédiments lacustres ou fluviaux; soit, quelquefois, à partir de pollutions diverses, de certains dépôts industriels (équipements de forages par exemple).

Les activités de l'homme contribuent largement à l'apparition du caractère réducteur des eaux souterraines.

Dans certains cas, la cause initiale est la pollution d'une rivière, l'infiltration d'effluents urbains après lagunage, la modification du régime d'un cours d'eau (barrages, canaux).

Tous ces phénomènes peuvent entraîner des répercussions ultérieures sur les eaux sous-jacentes et les polluer en fer [8].

#### **I. 5.4. L'extraction liquide-liquide du fer.**

L'extraction liquide –liquide du fer a fait l'objet de plusieurs travaux. Les agents extractants utilisés sont généralement les amines, les acides carboxyliques [9- 10] ou les composés organophosphorés tels que les acides mono phosphoriques [11-13].

Le rendement d'extraction dépend de l'extractant mais aussi varie étroitement avec les conditions opératoires [9-13].

Ce travail porte sur l'extraction du fer (III) par un acide alkylène diphosphorique non commercial (de synthèse).

# *PARTIE EXPERIMENTALE*

## II. PARTIE EXPERIMENTALE

### II .1. Présentation des phases impliquées dans l'extraction

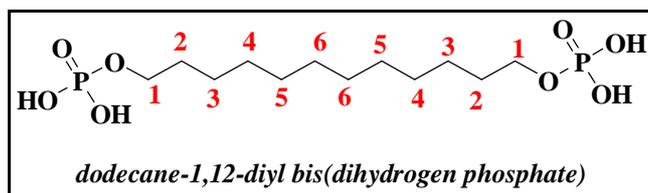
L'opération d'extraction liquide- liquide implique deux phases, l'une organique et l'autre aqueuse.

La phase organique est composée de l'agent extractant, d'un diluant et d'un modifiant.

#### II.1.1.Phase organique

##### Agent extractant

L'extractant utilisé dans cette étude est l'Acide 1, 12-Dodécylène diphosphorique (ADDP). Il s'agit d'un produit de synthèse, de formule brute  $C_{12}H_{28}O_8P_2$  sa masse molaire est de 361,948 g/mol. C'est un solide qui se présente sous forme d'une poudre blanche, dont la température de fusion est de 114°C. Sa structure chimique est représentée ci-dessous :



**Figure 1.** Acide 1, 12-Dodécylène diphosphorique (ADDP)

L'ADDP est synthétisé au laboratoire de chimie, structures et propriétés de Biomatériaux et d'Agents thérapeutiques de l'université de paris 13 [14].

Quelques propriétés spectrales de l'ADDP sont regroupées dans le tableau 2.

Tableau 2 .Déplacement chimique en RMN-<sup>1</sup>H et en RMN -<sup>13</sup>C de l'ADDP [14].

RMN <sup>1</sup> H		RMN <sup>13</sup> C	
δ(ppm)	Attribution (multiplicité)	δ(ppm)	Attribution
3,96	H1(quadruplet)	67,9	C1
1,66	H2 (multiplet)	31,6	C2
1,40	H3(multiplet)	26,3	C3
1,32	H4,H5 et H6 (m)	30,4	C4
		30,7	C5 et C6

Les indices 1-6 indiquent les numéros des atomes de carbones mentionnés sur la structure de la molécule ADDP de la figure1.

### Solvant

Le diluant que nous avons utilisé dans toutes les expériences est l'heptane (fournit par Riedel- Haëneg Seelze-Hannover de pureté égale à 99%). Quelques tests d'extraction ont été réalisés en utilisant le dichlorométhane.

### Modifiant

Les modifiants utilisés sont en général, des alcools tels que l'heptanol et l'octanol. Ils sont additionnés comme additif à la phase organique pour favoriser la dissolution de l'agent extractant et empêcher la formation d'émulsion stable et d'une troisième phase. Dans ce travail nous avons utilisé le Butanol -2 (fournit par Riedel- Haëneg Seelze-Hannover de pureté égale à 99%).

### II.1.2 .Phase aqueuse

La phase aqueuse contient l'espèce métallique à extraire, Dans ce travail nous avons utilisé le chlorure ferrique (FeCl<sub>3</sub>) qui est un produit pur à 99% et de masse molaire M=162 ,24 g /mole. L'eau que nous avons utilisée est une eau distillée caractérisée par un PH de 6,0 à 6,6.

### II.2.Méthodes d'analyses

Différentes méthodes d'analyses sont utilisées dans ce travail. La spectroscopie infrarouge et la pH-métrie sont utilisées pour l'analyse de l'extractant et la spectrophotométrie

UV-visible est employée pour l'analyse quantitative des ions métalliques (fer) dans la phase aqueuse.

### II.2.1. Spectroscopie infrarouge (IRTF)

L'extractant est analysé à l'état solide sous forme d'une pastille fine du KBr (5% massique). Le spectre est réalisé à l'aide d'un spectrophotomètre FTIR-800 à transformée de Fourier modèle SHIMADZU, dans un domaine de nombre d'onde allant de 500 à 4000  $\text{cm}^{-1}$ .

### II.2.2. pH-métrie

Cette méthode est utilisée pour le dosage des phases organiques contenant l'agent extractant (l'acide ADDP).

#### a) Dosage de l'ADDP pur

La procédure de dosage de l'ADDP consiste à faire dissoudre 0,1g de cette substance dans 20 ml d'éthanol ou dans un mélange de 10 ml de l'éthanol et 10 ml d'eau distillée et de titrer sous agitation continue, 10 ml de la solution obtenue par une solution basique NaOH 0,1 ou 0,01 M.

Au cours du titrage, le pH de la solution titrée est noté après chaque addition d'un petit volume de NaOH.

Le pH-mètre utilisé est de marque HANNA (portable), doté d'une électrode au calomel saturé  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$ .

#### b) Dosage de l'ADDP dans les phases organiques d'extraction

Après chaque opération d'extraction, la phase organique est dosée par pH-métrie. La procédure consiste à prélever 1ml de la phase organique et le diluer dans 2ml d'éthanol.

La solution obtenue est titrée par NaOH 0,01M sous agitation continue, la valeur du pH est notée après chaque addition d'un volume de la base.

Un essai à blanc a été préalablement réalisé en analysant une phase organique mise en contact avec un même volume d'eau.

### II.2.3. Spectrophotométrie UV - Visible

Le fer (III) présent dans la phase aqueuse est dosé par spectrophotométrie uv-visible, après complexation préalable par la Phénanthroline -1,10.

Le spectrophotomètre utilisé est de type SHIMADZU UV 1601PC. Les cellules utilisées sont en quartz de 1 cm de trajet optique.

Le fer donne plusieurs complexes colorés avec différents réactifs tels que les thiocyanates ou la phénanthroline. La méthode la plus sensible est celle qui utilise la phénanthroline-1,10. En effet le fer (II) donne un complexe rouge orangé très stable dans un milieu réducteur et tamponné, La mesure de l'absorbance est révélée à la longueur d'ondes  $\lambda = 510$  nm (norme : NF T90-017)

La procédure consiste d'abord à établir une courbe d'étalonnage  $A=f$  [complexe].

La courbe d'étalonnage est établie en préparant des solutions de différentes concentrations en complexe du sel de Mohr ( $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2(\text{NH}_4)_2$ ), comme c'est indiqué dans le tableau suivant. Les réactifs sont introduits, dans l'ordre, dans des fioles de 25 ml, le volume est ajusté à chaque fois au trait de jauge avec de l'eau distillée.

**Tableau 3.** Composition des solutions étalons du Fer.

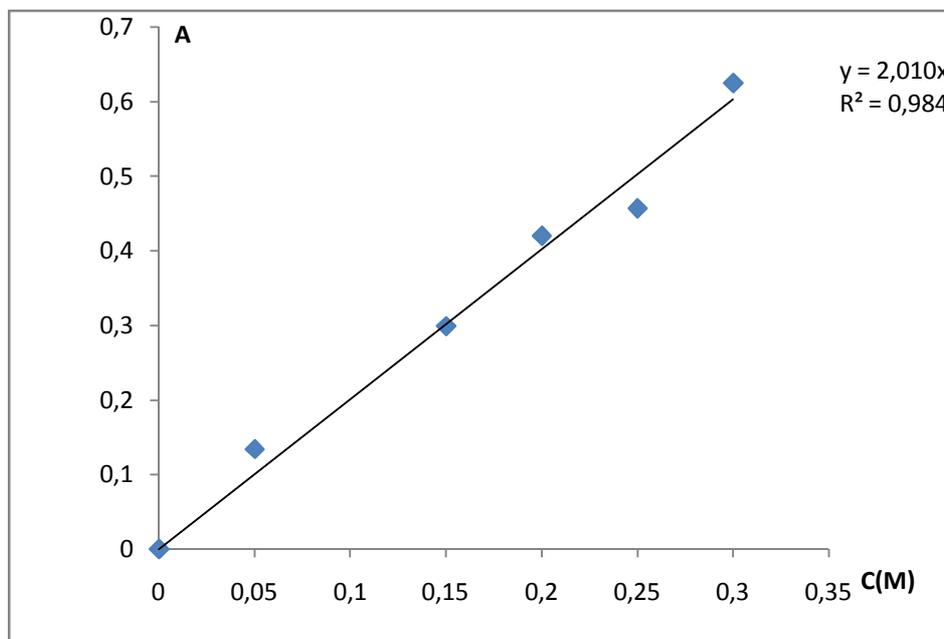
Solutions Etalons Constituants	Volumes des constituants (ml)					
	Blanc	Etalon 1	Etalon 2	Etalon 3	Etalon 4	Etalon 5
Solution du sel de Mohr $5 \cdot 10^{-4} \text{M}$	0	0,25	0,75	1	1,25	1,5
HCl 6 N	1	1	1	1	1	1
$\text{NH}_2\text{-OH}$ , HCl $10^{-2} \text{M}$	2	2	2	2	2	2
Acétate de sodium 2M	10	10	10	10	10	10
Phénantroline $10^{-2} \text{M}$	2	2	2	2	2	2
Eau distillée	10	9,75	9,25	9	8,75	8,5
$[\text{Fe}^{2+}] \cdot 10^4 \text{M}$	0	0,05	0,15	0,2	0,25	0,3

Les absorbances des différentes solutions du complexe Fe-Phénanthroline 1,10 sont mentionnées dans le tableau 4.

**Tableau 4.** Absorbances des différentes solutions du complexe fer- phénanthroline

$[\text{Fe}^{2+}] \cdot 10^4 \text{M}$	0	0,05	0,15	0,2	0,25	0,3
Absorbance	0	0,134	0,299	0,420	0,457	0,625

La courbe d'étalonnage correspondante ( $A = f[\text{complexe}]$ ) est représentée dans la figure 2.



**Figure .2. Absorbance en fonction de la concentration du fer (courbe d'étalonnage)**

Cette courbe d'étalonnage est utilisée pour le dosage du fer dans les phases aqueuses avant et après chaque opération d'extraction.

## II .3 . Etude de l'extraction du Fer (III) par l'ADDP

### II .3 .1.Procédure

La procédure d'extraction du fer (III) par l'ADDP consiste à mettre en contact, sous agitation (400 tours/minute), les phases aqueuses et organiques, contenant respectivement le cation Fer (III) et L'ADDP, et ce pendant une durée allant de 5-30min. La phase aqueuse est composée du sel de  $\text{FeCl}_3$  de concentration allant de  $10^{-3}$  à  $10^{-2}$  M. La phase organique est composée de diluant (heptane), de l'aditif (butanol-2 : 10% volumique) et de l'agent extractant avec des concentrations allant  $10^{-3}$  à  $5 \cdot 10^{-2}$  M.

Les volumes respectivement de la phase organique et aqueuse sont variables entre 5-10ml et 10-25ml. Le pH de la phase aqueuse avant extraction varie entre 1,5 et 4,7.

### II.3.2. Etude paramétrique

Une étude paramétrique a été réalisée en faisant varier : le temps de contact des phases aqueuses et organiques, les concentrations en  $\text{FeCl}_3$  et en ADDP, le rapport volumique des phases aqueuses et organiques ( $V_a/V_o$ ) et le pH de la phase aqueuse avant extraction.

L'effet de chaque paramètre est étudié en le faisant varier dans les domaines précités, en gardant les autres paramètres constants.

Cette étude est résumée dans le tableau 5, les principaux résultats sont présentés et interprétés dans la troisième partie de ce mémoire.

**Tableau 5. Variation des paramètres influençant le rendement d'extraction du fer par l'ADDP**

Paramètres variants	Domaine de variation	Paramètres fixes
t (min)	5-30	pH <sub>0</sub> =1,85, Ca =10 <sup>-3</sup> M, [ADDP] <sub>0</sub> =5.10 <sup>-2</sup> M, V <sub>a</sub> /V <sub>o</sub> =1
pH <sub>0</sub>	1,5 - 4,7	t= 30 min, Ca=10 <sup>-3</sup> M, [ADDP] <sub>0</sub> =10 <sup>-2</sup> M, V <sub>a</sub> /V <sub>o</sub> =1
[FeCl <sub>3</sub> ] <sub>0</sub> (M)	10 <sup>-3</sup> - 10 <sup>-2</sup>	[ADDP] <sub>0</sub> = 5.10 <sup>-2</sup> , V <sub>a</sub> /V <sub>o</sub> =4, t=30min
[ADDP] <sub>0</sub> (M)	2.10 <sup>-2</sup> - 1,25.10 <sup>-3</sup>	t= 30, Ca =10 <sup>-3</sup> M, V <sub>a</sub> /V <sub>o</sub> =1, pH <sub>0</sub> = 3,18
V <sub>a</sub> /V <sub>0</sub>	2-5	pH <sub>0</sub> =2,8, Ca =10 <sup>-2</sup> M, [ADDP] <sub>0</sub> =5.10 <sup>-2</sup> M, t=30min

$$Ca=[FeCl_3]_0$$

Dans la première étape de cette étude, l'effet de la durée de contact entre les phases aqueuses et organiques a été étudié et le temps d'équilibre, correspondant au transfert des cations métalliques vers la phase organique, a été déterminé et trouvé égale à 30 minute. Ainsi, l'effet des autres paramètres ont été étudiés en fixant la durée de contact des phases à 30 min.

En générale, la concentration initiale en cations métalliques est fixée à 10<sup>-3</sup>M, la concentration initiale en ADDP à 5.10<sup>-2</sup>M et le rapport volumique des phases à 1. Le pH<sub>0</sub> initiale de la solution aqueuse est variable avec la concentration en FeCl<sub>3</sub>.





# *RESULTATS ET INERPRETATIONS*

### III. Résultats et Interprétations

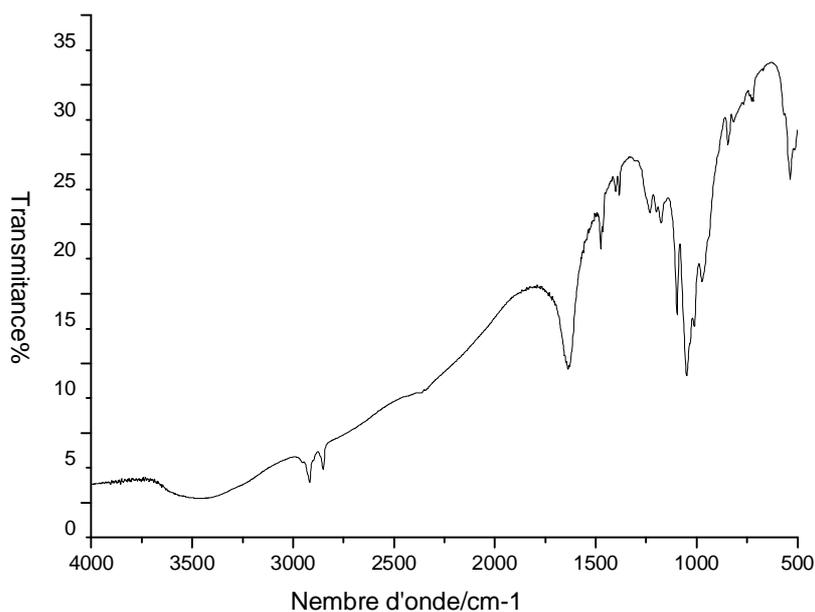
Dans cette partie nous présentons les principaux résultats obtenus lors de l'étude de l'extraction liquide - liquide du Fer (III) par l'acide dodécylènediphosphorique (ADDP).

Dans un premier temps nous avons effectué l'analyse de l'extractant sous forme solide par spectroscopie infrarouge et en solution par pH-métrie. Par la suite nous avons étudié l'influence de quelques paramètres sur le rendement de l'extraction des ions ferriques par cet extractant à partir des solutions aqueuses de  $\text{FeCl}_3$ .

#### III .1. Analyse de l'extractant ADDP

##### III .1.1. Analyse par spectroscopie infrarouge

Le spectre obtenu lors de l'analyse de l'ADDP par spectroscopie infrarouge est représenté dans la figure 3. L'attribution des bandes principale est mentionnée dans le tableau 6.



**Figure 3. Spectre infrarouge de L'ADDP**

**Tableau 6. Principales bandes du spectre Infra Rouge de L'ADDP**

Bandes d'absorption en (cm <sup>-1</sup> )	Attribution
3450	Vibration d'elongation de la liaison O-H
2919, 2852	Vibrations d'elongation de la liaison C-H
1600	Vibration de déformation de la liaison O-H
1474	Vibration de déformation de la liaison C-H
1234	Vibration de la liaiso P=O
1012, 937	Vibration d'elongation des liaisons P-O-C

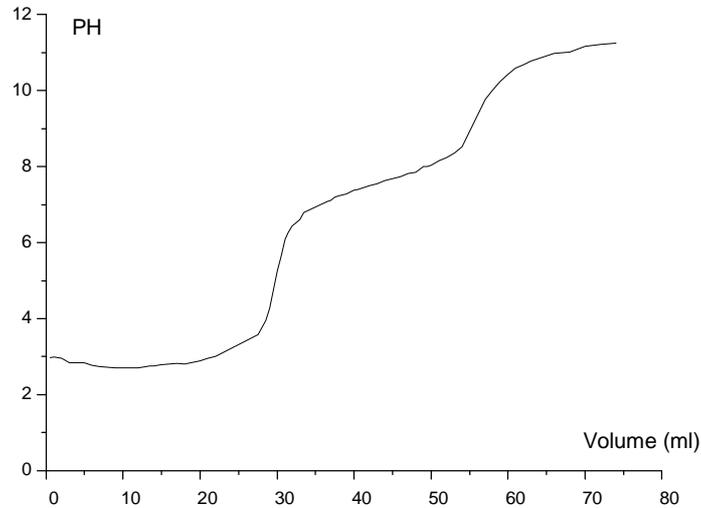
Le spectre infrarouge de L'ADDP, analysé sous forme d'une pastille du KBr, révèle plusieurs bandes caractéristiques en accord avec sa structure.

### III .1.2. pH-métrie

L'acide dodécylènediphosphorique présente quatre groupements O-H, les protons de ces groupements présentent un caractère acide plus ou moins prononcé.

La pH -mètrie est utilisée pour le dosage de l'agent extractant ADDP pur et dans la phase d'extraction.

La courbe de titrage obtenue dans le cas du dosage de l'ADDP pur est représentée dans la figure 4. Les valeurs des pH en fonction du V<sub>NaOH</sub> sont montrées dans le tableau A<sub>1</sub> de l'annexe.



**Figure 4. Courbe de titrage de l'ADDP pur dans l'éthanol par NaOH 0,01M**

$(m_{\text{ADDP}})_{\text{pesée}} = 50\text{mg}, v_{\text{éthanol}} = 10\text{ml}$

La courbe de titrage révèle deux virages : l'un au  $\text{pH}_1 = 4,3$  correspondant aux premiers protons sur chacun des deux groupements phosphorylés. Le deuxième virage est obtenu au  $\text{pH}_2 = 9,2$  ; il est relatif à la neutralisation du second proton (faiblement acide) sur les deux groupements phosphorylés.

Les valeurs des  $\text{Pka}_1$  et  $\text{Pka}_2$  correspondant sont :  $\text{Pka}_1 = 2,9$  et  $\text{Pka}_2 = 5,7$ .

Les volumes de NaOH versé pour neutraliser les deux types de protons sont égaux dans l'ADDP pur. La masse dosée et la pureté de l'ADDP peuvent être déterminées à partir de cette courbe par la relation suivante.

$$(m_{\text{ADDP}})_{\text{déterminée}} = N_{\text{NaOH}} \cdot (V_{\text{NaOH}})_1 \cdot M_{\text{ADDP}} / (2 \cdot 1000)$$

$$(m_{\text{ADDP}})_{\text{déterminée}} = 0,053\text{g}$$

$$P(\%) = 100 \cdot (m_{\text{ADDP}})_{\text{pesée}} / (m_{\text{ADDP}})_{\text{déterminée}}$$

$$P(\%) = 100 \cdot 0,05 / 0,053 = 94,33\%$$

Où :

$M_{\text{ADDP}}$  : masse Molaire de l'ADDP = 361,948g/mole

P : pureté

$N_{\text{NaOH}}$  : normalité de la soude

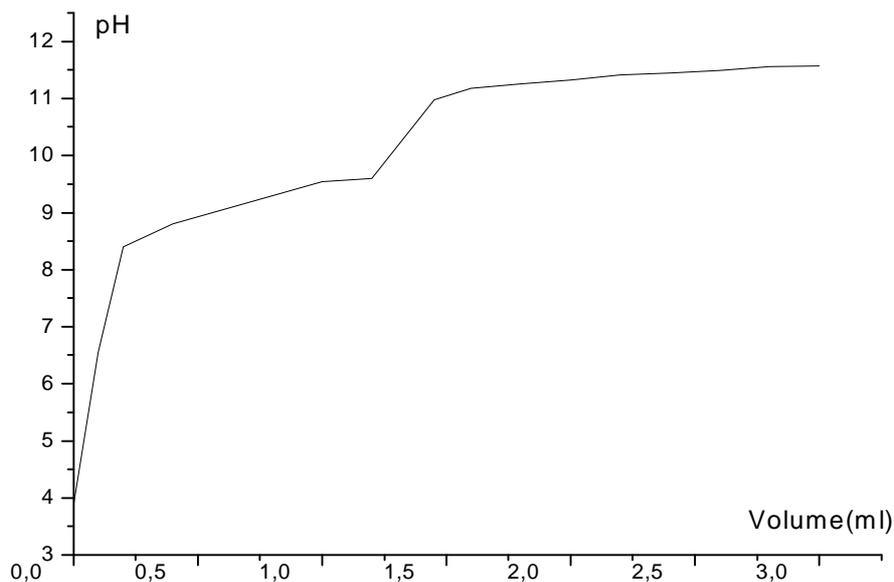
$(V_{\text{NaOH}})_1$  : volume de NaOH versé au premier point de neutralisation égale à 29,3 mL

A savoir qu'on peut utiliser le 2<sup>ème</sup> point de neutralisation pour déterminer la masse  $(m_{\text{ADDP}})_{\text{déterminée}}$ , et ce en mettant 4.1000 au dénominateur à la place de 2.1000 dans la relation correspondant.

D'après ce dosage la pureté de l'ADDP utilisé est de 94,33% massique.

Ces dosages peuvent s'effectuer en dissolvant l'ADDP dans l'éthanol ou le mélange éthanol-eau.

La courbe de titrage de l'ADDP dans la phase d'extraction (10% butanol+90% heptane) présente la même allure (figure 5)

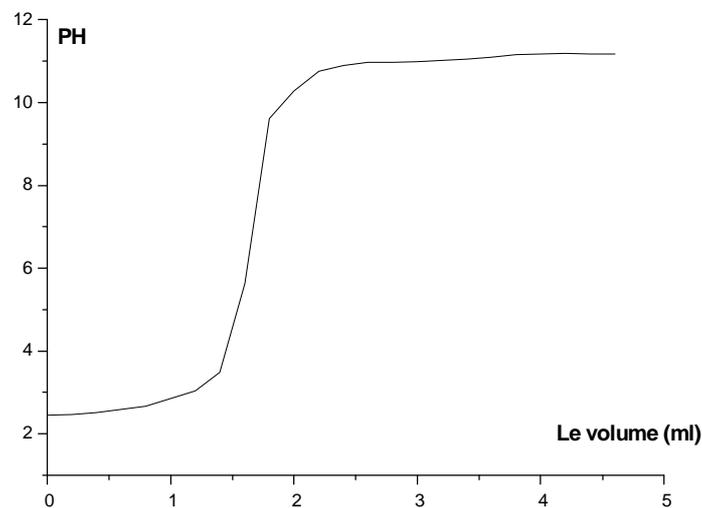


**Figure 5. Dosage de l'ADDP dans la phase organique avant l'extraction de Fer**

$[\text{ADDP}] = 10^{-3} \text{M}$ ,  $[\text{NaOH}] = 0,01 \text{M}$

La courbe de titrage de l'ADDP présente dans ce cas aussi deux virages au  $pH_1=4,16$  et  $pH_2=10,1$ . Cependant, le premier virage est moins apparent, ce qui rend le dosage moins précis dans les phases organiques d'extraction. Cela est dû à la formation d'émulsion dans le mélange : NaOH, ADDP, heptane et butanol.

Un exemple de courbes de titrage de la phase organique après extraction, contenant le complexe ADDP-Fe, est représenté dans la figure 6.



**Figure 6. Courbe de titrage d'une phase organique après extraction du Fer**

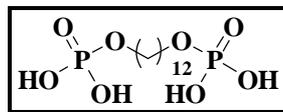
$[ADDP]=5.10^{-2}M$ ,  $V_o=5mL$ ,  $[Fer(III)]=10^{-2}M$ ,  $V_a=20mL$ ,  $t=30min$ ,  $[NaOH]=0,01M$

Cette courbe, contrairement à celles obtenues dans le cas de l'ADDP pur (sans l'ion métallique  $Fe^{+3}$ ), ne présente qu'un seul palier. Ceci montre qu'il y a eu formation de nouvelles espèces dans cette phase. Probablement il y a eu un échange protons –  $Fe^{3+}$  entre les deux phases aqueuse et organique, ceci est aussi indiqué par l'augmentation du pH de la phase organique et une diminution de ce dernier dans la phase aqueuse.

La même allure est obtenue pour toutes les phases organiques indépendamment des conditions opératoires d'extraction. Seul le point d'équivalence est différent ; ce dernier dépend de la concentration de l'ADDP et aussi de celle des ions ferriques.

### III .2. Etude paramétrique

Dans cette partie nous étudions le pouvoir des acides alkylènediphosphoriques dans l'extraction liquide -liquide des métaux, grâce à leur structure chimique qui favorise la complexation des métaux par échange de protons (P-O-H) et/ ou par solvataion (P=O).



#### ADDP

Le taux d'extraction dépend des différents paramètres tel que : la composition des phases aqueuse et organique, l'acidité, la température, le temps d'agitation, le rapport volumique des phases et le procédé d'extraction, le mécanisme d'extraction, la nature, la structure et les caractéristiques des complexes formés.

Le pouvoir d'extraction peut être évalué à partir des valeurs des rendements d'extraction R ou du coefficient de distribution D, définis comme suit :

$$D = C_o/C_a = (C_i - C_a) / C_a$$

Et

$$R (\%) = 100. (C_i - C_a) / C_i = 100 .D / (D + V_a / V_o)$$

Où :

$C_o$  et  $C_a$  désignent, les concentrations du sel métallique à l'équilibre (après extraction), respectivement des phases organique et aqueuse.

$C_i$  est la concentration initiale en fer dans la phase aqueuse.

$V_a$  et  $V_o$  sont respectivement les volumes de la phase aqueuse et organique.

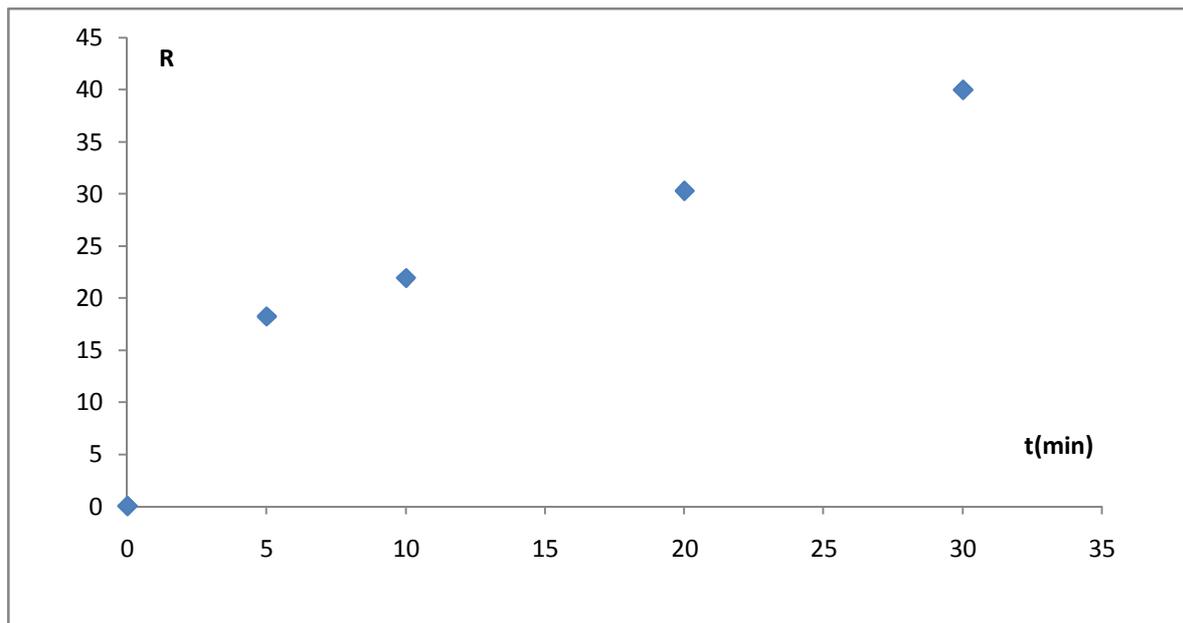
### III .2. 1. Effet du temps de contact

L'effet du temps ou de la durée de contact entre la phase aqueuse et organique au cours de l'extraction est étudié en fixant une concentration de  $5 \cdot 10^{-2}$  M pour l'agent extractant dans le solvant organique et de  $10^{-2}$  M en fer (III) dans la solution aqueuse de  $\text{FeCl}_3$ . Les volumes des phases aqueuses et organiques sont fixés à 10 ml et la durée de leur contact est variée de 5 à 30min.

Les quantités de fer (III) extraites sont déterminées en analysant les phases aqueuses par spectrophotométrie visible ( $\lambda = 510$  nm), et ce par dosage du complexe fer- phénantroline préalablement préparé par la procédure décrite dans la partie expérimentale où d'autres détails sont mentionnés.

Les valeurs du rendement en fonction du temps sont mentionnées dans le tableau A<sub>2</sub> de l'annexe.

La variation du rendement d'extraction R en fonction du temps est représentée par la courbe de la figure 7.



**Figure 7. Variation du rendement d'extraction en fonction du temps de contact**

$[\text{ADDP}]_0 = 5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ ,  $[\text{FeCl}_3] = 10^{-2} \text{ M}$ ,  $V_a/V_o = 1$ ,  $\text{pH}_0 = 1,85$

Cette courbe montre que le rendement d'extraction augmente avec le temps de contact entre les phases au cours de l'extraction.

Cette courbe montre une allure caractérisée par une forte augmentation du taux d'extraction pour une durée de contact inférieure à 20 minutes.

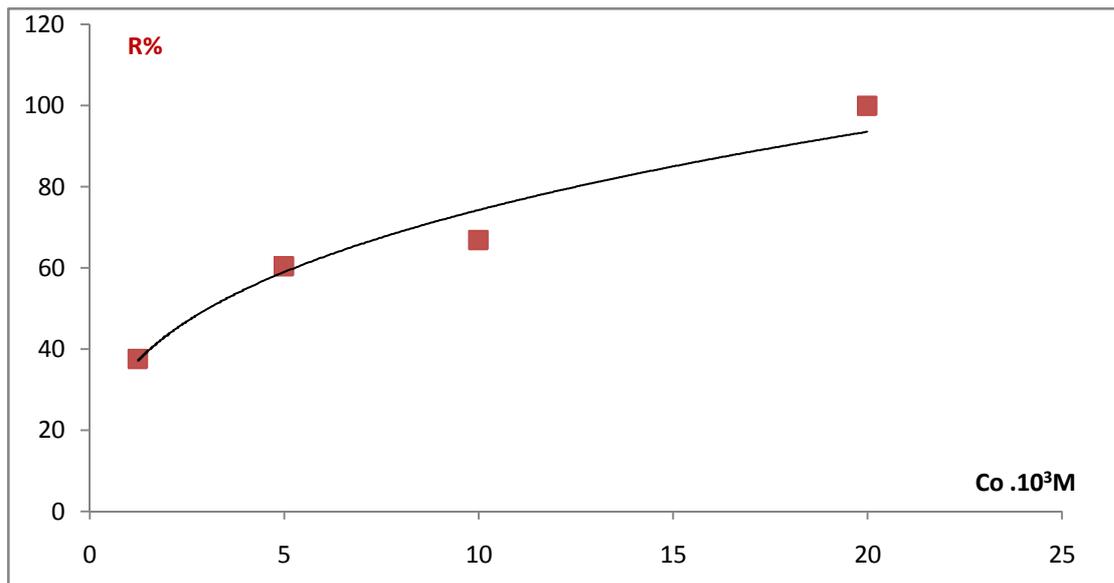
Le rendement d'extraction varie très peu au-delà de 20 minutes. Ainsi les autres expériences de l'étude paramétrique ont été effectuées en fixant la durée à 30 minutes, considéré comme étant le temps d'équilibre correspondant au transfert du Fe(III) vers la phase organique.

### III.2.2.Effet de la concentration en ADDP

Cette étude est effectuée à des concentrations de  $1,25 \cdot 10^{-3}$  à  $2 \cdot 10^{-2}$  M en agent extractant dans le solvant organique et en fixant la concentration de la phase aqueuse à  $10^{-3}$  M en fer (III) dans une solution aqueuse de  $\text{FeCl}_3$ . Les volumes de la phase organique et aqueuse sont fixés à 5ml et la durée de leur contact est de 30min.

Les valeurs du rendement en fonction des concentrations en ADDP sont représentées dans le tableau A<sub>3</sub> de l'annexe.

La variation du rendement d'extraction en fonction de la concentration en ADDP est représentée par les courbes de la figure 8.



**Figure 8. Variation du rendement d'extraction en fonction de la concentration en ADDP**

$[[\text{FeCl}_3]_0=10^{-3}\text{M}, V_a/V_o=1, \text{pH}_0=3,18$

Les résultats obtenus, montrent que le rendement d'extraction augmente avec la concentration de l'ADDP. Cela montre qu'en enrichissant la phase organique en agent extractant, on favorise la formation du complexe Fe-ADDP, (principe de Lechatelier).

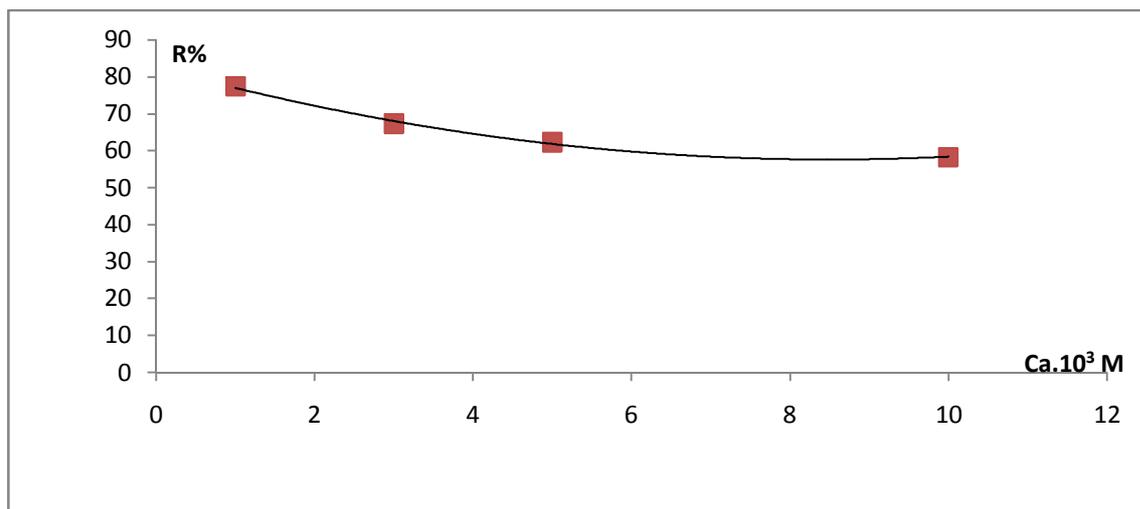
Ces résultats montrent qu'un rapport molaire  $R_m$  (ADDP /Fe(III)) de 5 permet d'extraire 60% des ions Fe(III) et que l'extraction de la totalité de Fe(III), nécessite un rapport  $R_m$  de 20.

### III.2.3. Effet de la concentration en fer (III)

Cette étude est effectuée avec une concentration de  $5 \cdot 10^{-2}$  M en agent extractant dans le solvant organique et la concentration de la phase aqueuse est variée de  $10^{-3}$  à  $10^{-2}$  M en fer (III) dans une solution aqueuse de FeCl<sub>3</sub>. Le rapport volumique des deux phases  $V_a / V_o = 4$  ( $V_o = 5$  ml,  $V_a = 20$  ml).

Les valeurs du rendement en fonction de la concentration en fer (III) sont représentées dans le tableau A<sub>4</sub> de l'annexe.

La variation du rendement d'extraction R en fonction de la concentration en fer(III) est représentée par la courbe de la figure 9.



**Figure 9. Variation du rendement d'extraction en fonction de la concentration en Fer (III)**

$$[ADDP]_0 = 5 \cdot 10^{-2} \text{ M}, [FeCl_3] = 10^{-2} \text{ M}, V_a / V_o = 4, C_a = [FeCl_3]_0$$

Les résultats obtenus montrent que le rendement d'extraction diminue avec l'augmentation de la concentration en sel métallique. Ceci peut s'expliquer par la relation

$$R\% = 100 \cdot (C_i - C_a) / C_i$$

Où R diminue avec la concentration initiale en fer (III)  $C_i$ .

Le résultat concorde avec celui obtenu dans l'étude de l'effet de la concentration de l'ADDP ou on a été constaté qu'un rapport molaire ADDP /Fe(III) de 20 est nécessaire pour complexer la totalité du fer (III). Mais le rendement d'extraction reste important (66%) même pour un rapport  $R_m$  ADDP/FeCl<sub>3</sub> =1.

### III .2.4. Effet du rapport volumique $V_a / V_o$

L'effet de  $V_a / V_o$  sur le rendement R est élucidé par le biais des valeurs mentionnées dans le tableau 7.

**Tableau 7. Variation du Rendement en fonction de  $V_a / V_o$**

$V_a / V_o$	2	3	4	5
R(%)	62,55	64,14	64,45	64,24

$t = 30\text{min}$ ,  $[\text{ADDP}] = 5 \cdot 10^{-2}\text{M}$ ,  $[\text{Fe(III)}] = 10^{-2}\text{M}$ ,  $V_o = 5\text{mL}$ .

L'effet du rapport volumique  $V_a / V_o$  n'est pas important comparativement aux autres paramètres étudiés. La variation du rendement est moins de 2%. Ce résultat ne semble pas correspondre aux variations de R avec  $(V_a / V_o)$ . D'autres expériences sont nécessaires en gardant les nombres de moles de Fe(III) et de l'ADDP constants.

### III.2.5. Effet du pH

L'effet du pH de la phase aqueuse (avant extraction) sur le rendement d'extraction R est élucidé par le biais des valeurs mentionnées dans le tableau 8.

**Tableau 8 .Variation R en fonction du pH initial de la phase aqueuse**

<b>C<sub>a</sub>(M)</b>	10 <sup>-2</sup>	5.10 <sup>-3</sup>	3.10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-3</sup>
<b>pH<sub>a</sub></b>	2,24	2,47	2,50	2,79
<b>R(%)</b>	58,3	62,34	67,29	77,34

t = 30min, [ADDP]=5.10<sup>-2</sup>M, va/vo=4

Le rendement d'extraction R diminue avec l'acidité .Cela peut être dû, d'une part à l'augmentation de la concentration en Fe(III) dans la phase aqueuse et d'autre part au déplacement de l'équilibre vers la droite (principe de Lechatelier) par augmentation de la concentration en ions H<sup>+</sup> dans la phase aqueuse .Cela montre que le mécanisme d'extraction peut être ,en partie ,un échange de cations mais la solvation reste possible aussi .D'autres expériences sont nécessaires pour confirmer ces résultats.



(Equation 5)

Où :

LH<sub>4</sub> : l'acide ADDP.

m : le nombre de ligand qui se fixe à chaque ion Fe<sup>+3</sup>.

n : la charge de l'ion métallique

x : le nombre de protons non échangés par l'acide.

Fe(LH<sub>x</sub>)<sub>m</sub> : le complexe métallique formé dans la phase organique. Il peut être sous forme hydratée, de même que l'ion Fe<sup>+n</sup>.

### III .2 .6 . Effet du solvant

Cette étude est effectuée à des concentrations allant de 10<sup>-3</sup>M à 5 .10<sup>-3</sup> en fer (III) dans une solution aqueuse de FeCl<sub>3</sub> et en fixant la concentration en agent extractant à 10<sup>-3</sup> M dans le

solvant organique (heptane et chlorométhane). Le volume de la phase organique et aqueuse est fixé à 5mL et la durée de leur contact est 30min.

L'effet de solvant dense et léger sur le rendement d'extraction R est élucidé par les valeurs mentionnées dans le tableau 9.

**Tableau 9. Rendements d'extraction du fer obtenus avec deux différents solvants**

Solvant	Heptane		Dichlorométhane	
	<b>C<sub>a</sub> M</b>	5 .10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-3</sup>	5.10 <sup>-3</sup>
<b>R%</b>	53,57	97,8	44,49	98,51

Comme le montre le tableau 9, lorsqu'on fixe tous les autres paramètres (temps, concentrations...), les rendements d'extraction obtenus avec l'heptane ou le dichlorométhane sont comparables. On peut dire que l'effet de la densité du solvant n'est pas très apparent comparativement aux autres paramètres étudiés, cependant d'autres solvants et d'autres compositions, pour la phase organique (Solvant/Diluant), méritent d'être testés.

## *CONCLUSION GENERALE*

## Conclusion générale

Cette étude préliminaire, concernant les testes effectués sur le pouvoir d'extraction de l'ADDP pour les ions Fe(III) a montré que :

- L'ADDP peut extraire les ions Fe(III) et que l'extraction est quantitative en présence d'un excès de l'agent extractant .A titre d'exemple pour un rapport molaire ADDP /Fe(III)=20, les rendements d'extraction dépassent les 95%.

L'étude paramétrique préliminaire a montré que :

-Le rendement d'extraction de Fe(III) par l'ADDP augmente avec la concentration de l'agent extractant et diminue avec l'augmentation de la concentration du sel métallique dans la phase aqueuse. Cependant le rendement d'extraction est important ( $\approx 66\%$ ) même avec un rapport molaire ADDP/Fe(III)  $\approx 1$ .

-L'équilibre d'extraction est assez rapide ( $\approx 30\text{min}$ ).Il peut probablement être amélioré par activation thermique ou par irradiations Micro-onde [14].

-L'effet du rapport volumique, des phases mise en jeu, n'apparaît pas dans les conditions testées .D'autres essais semblent être nécessaire pour confirmer ces résultats.

-L'acidité du milieu ne semble pas favoriser le pouvoir d'extraction de l'ADDP dont le mécanisme d'action vis-à-vis des cations Fe(III) reste à élucider.

-Les solvants apolaire (heptane) et léger ou moyennement polaire ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) et dense ont un effet comparable sur le pouvoir d'extraction de l'ADDP sur les ions Fe(III).

Cette étude paramétrique préliminaire, reste à compléter par d'autres testes dans d'autres conditions opératoires, avec confirmations de la nature des complexes ADDP-Fer(III) formés, en utilisant plusieurs techniques d'analyses, comme la spectroscopie infrarouge et l'analyse par la diffraction des rayons X, ....etc.

## Références Bibliographiques

- [1] Technique de l'Ingénieur, Opérations Chimiques Unitaires - extraction liquide-liquide, p 27551-275514, (1989 )
- [2] Rydberg, J. ; Musikas C. ; Choppin, G .R.Principles and Practices of Solvent Extraction, Marcel Dekker, New York, (1992)
- [3] Charlot, G. Chimie analytique quantitative, Masson; vol. I. (1974)
- [4] Marcel Loncin, Opérations unitaires du Génie Chimique, Dunod, Paris,( 1961).
- [5] C.Chaussin, G. Hilly, Métallurgie, alliages métalliques Tome 1, 7ème édition, DUNOD, Paris, (1967)
- [6] C.Chaussin, G. Hilly Métallurgie, élaboration des métaux Tome 2, 7ème édition, DUNOD, Paris, (1968)
- [7] C.Chaussin, G. Hilly Techniques de l'ingénieur 21, rue de la casquette, Paris 6<sup>ème</sup>
- [8] [www.lenntech.fr/eaux\\_souterraines/fer.htm](http://www.lenntech.fr/eaux_souterraines/fer.htm)
- [9] Mingyu Li ; Zhimei il ; Li Zhou ; Hydrometallurgy .106, 170-174. (2011)
- [10] M.R.C. Ismael, J.M.R. Carvalho, Mineral Engineerig, 16, 31-30, (2003)
- [11] Didi, M, A.; Elias, A.; Willemin, D. Solvent Extraction and ion exchange, 20, 407, (2002)
- [12] Demopoulos, G.P., Pouskouleli, G., Can. Metall. Quart., 28 (1), 13–18. (1989)
- [13] Demopoulos, G.P., Principe, F.T., 1998. Mishra, B. (Ed.), Proceedings of the EPD Congress. The Minerals Metals and Materials Society, pp. 267–287. (1989)
- [14] D Meziane, Synthèse de ligands phoshyrés sous irradiation micro-ondes – Application à l'extraction liquide –liquide des métaux. Thèse de Doctorat en Chimie Organique, Université Mouloud Mammeri, Tizi Ouzou, 2010.

## ANNEXE

Tableau A<sub>1</sub> de variation des valeurs du PH de l'ADDP en fonction du volume de NaOH

[NaOH]=0,1M, [ADDP] /éthanol=5g /l

V <sub>b</sub> (ml)	0	0,5	1	1,5	2	3	5	6	7	8	9	10
PH	2,86	2,96	2,99	2,95	2,84	2,83	2,76	2,73	2,72	2,71	2,70	2,70

12	13	13,5	14	15	16	17	18	20	21	22	24	25
2,70	2,74	2,75	2,76	2,78	2,80	2,82	2,81	2,89	2,95	3	3,08	3,16

26	27	27,5	28,5	29	29,5	30	30,5	31	31,5	32	33	33,5
3,28	3,45	3,58	3,95	4,27	4,75	5,26	5,64	6,08	6,27	6,44	6,6	6,79

34	34,5	35	35,5	36	36,5	37	37,5	38	39	39,5	40	40,5
6,81	6,86	6,92	6,99	7,04	7,08	7,11	7,19	7,22	7,29	7,32	7,38	7,40

42	43	44	45	46	47	48	49	49,5	50	51	52	53
7,5	7,55	7,63	7,68	7,74	7,81	7,85	8	8	8,04	8,15	8,23	8,35

54	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68
8,52	9,77	10	10,24	10,42	10,60	10,67	10,78	10,85	10,9	10,98	11	11,02

70	72	74	75
11,16	11,21	11,25	11,30

Tableau A<sub>2</sub> de variation des valeurs du rendement et du facteur de distribution en fonction du temps

[ADDP]= $5 \cdot 10^{-2}$ M, [FeCl<sub>3</sub>]=  $10^{-2}$ M, V<sub>a</sub> /V<sub>o</sub>=1

<b>t (min)</b>	0	5	10	20	30
<b>R%</b>	0	18,22	21,92	30,3	40

Tableau A<sub>3</sub> de variation des valeurs du rendement et du facteur de distribution en fonction des concentrations en ADDP

[FeCl<sub>3</sub>]= $10^{-3}$ M, t=30min, V<sub>a</sub> /V<sub>o</sub>=1

<b>C<sub>o</sub> M</b>	$2 \cdot 10^{-2}$	$10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$1,25 \cdot 10^{-3}$
<b>R%</b>	99,99	66,89	60,45	37,63

Tableau A<sub>4</sub> de variation des valeurs du rendement et du facteur de distribution en fonction de la concentration en Fer(III)

[ADDP]= $5 \cdot 10^{-2}$ M, t=30min, V<sub>a</sub> /V<sub>o</sub>=4

---

<b>C<sub>a</sub>(M)</b>	$10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$10^{-3}$
<b>R%</b>	58,3	62,34	67,29	77,34