

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة عبد الحميد بن باديس-مستغانم-

كلية العلوم الدقيقة والإعلام الآلي

تصريح شرقي خاص بالالتزام بقواعد النزاهة العلمية
لإنجاز البحث

أنا الممضي أدناه،

الطالب(ة): جمال بنت أحمد رقم التسجيل الجامعي: 34030084

الحامل لبطاقة التعريف الوطنية رقم 1107309630010900 والصادرة بتاريخ: 2023.06.10

عن

المسجل بكلية العلوم الدقيقة والإعلام الآلي / قسم علوم ما.د.د.د.

شعبة كيمياء / التخصص كيمياء ت.د.د.د.د.

والمكلف بإنجاز مذكرة ماستر بعنوان:

Etude de l'extraction liquide-liquide des cations Eu(III)

en milieu nitrate

أصرح بشرقي أنني ألتزم بمراعاة المعايير العلمية والمنهجية ومعايير الأخلاقيات العلمية والنزاهة الأكاديمية
المطلوبة في إنجاز البحث ، وأتحمل المسؤولية الشخصية عن كل المحتوى المتضمن في البحث المذكور أعلاه .

التاريخ: 18/06/2023

إمضاء المعني

* ملحق القرار الوزاري رقم 933 المؤرخ في 28 جويلية 2016 الذي يحدد القواعد المتعلقة بالوقاية من السرقة العلمية ومكافحتها.

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة عبد الحميد بن باديس-مستغانم-

كلية العلوم الدقيقة والإعلام الآلي

تصريح شرفي خاص بالالتزام بقواعد النزاهة العلمية
لإنجاز البحث

أنا الممضي أدناه،

الطالب(ة): السيد
رقم التسجيل الجامعي: 39029901

الحامل لبطاقة التعريف الوطنية رقم 11.00.20.36.304496 والصادرة بتاريخ: 2020/02/06

عن مستغانم

المسجل بكلية العلوم الدقيقة والإعلام الآلي / قسم
شعبة
التخصص
التخصص

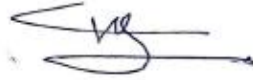
والمكلف بإنجاز مذكرة ماستر بعنوان:

Etude de l'extradition des liq. des castans
Européens (III) en milieu mixtes

أصرح بشرفي أنني ألتزم بمراعاة المعايير العلمية والمنهجية ومعايير الأخلاقيات العلمية والنزاهة الأكاديمية
المطلوبة في إنجاز البحث ، وأتحمل المسؤولية الشخصية عن كل المحتوى المتضمن في البحث المذكور أعلاه .

التاريخ: 12/06/2021

إمضاء المعني



* ملحق القرار الوزاري رقم 933 المؤرخ في 28 جويلية 2016 الذي يحدد القواعد المتعلقة بالوقاية من السرقة العلمية ومكافحتها.

**Etude de l'extraction liquide-liquide des cations
Europium(III) en milieu nitrates**

Présenté par :

M^{elle} SANA asmae

M^{elle} BOUTOULA wafaa

Soutenu le : 12/06/2025

Devant le jury composé de :

PRESIDENTE: Dr. HAMMOUDI Naima

Université de Mostaganem

EXAMINATRICE : Dr. KHALDI Hafsa

Université de Mostaganem

ENCADRANTE : Dr. BOULENOUAR Imane

Université de Mostaganem

Année universitaire : 2024/2025

الملخص

ينقسم هذا العمل إلى قسمين رئيسيين أولاً، درسنا استخلاص الكاتيونات اليوروبيوم الثلاثي بطريقة السائل-السائل في أوساط النترات حُسبت كفاءات استخلاص اليوروبيوم الثلاثي المختلفة باستخدام طريقة القياس الطيفي الضوئي تمت دراسة العديد من العوامل المثلى التي تؤثر على هذه العملية، بما في ذلك: تأثير نسب الحجم، وحركية الاستخلاص، وتأثير تركيز المستخلص، وتأثير الرقم الهيدروجيني للوسط، وتأثير القوة الأيونية.

تم ملاحظة أفضل أداء أثناء الاستخلاص باستخدام سيانكس 921 مع مردود استخلاص يبلغ 84 بالمائة، $10^{-4}M$ من كاتيونات اليوروبيوم الثلاثي و $V_{aq}/V_{org}=1$ وحركية استخلاص تبلغ 45 دقيقة.

في القسم الثاني تمت دراسة استخلاص اليوروبيوم في وسط مائي ثنائي الطور باستخدام سيانكس 921 ومادة توين 80 الخافضة للتوتر السطحي غير الأيونية. تشمل العوامل التي تمت دراستها: تأثير تركيز المادة الخافضة للتوتر السطحي، وتأثير تركيز سيانكس 921، وتأثير الرقم الهيدروجيني، و القوة الأيونية.

وبحسب النتائج التي تم الحصول عليها، فإن هذه الطريقة مجدية اقتصادياً لاستخراج كاتيونات من خلال إجراء الاستخلاص باستخدام 3% توين 80 و $10^{-2}M$ من سيانكس 921 مرتين.

الكلمات المفتاحية: استخلاص سائل-سائل، استخلاص في وسط مائي ثنائي الطور ، اليوروبيوم الثلاثي،

سيانكس 921، توين 80

Résumé

Ce travail se divise en deux grandes sections. Dans un premier temps, nous avons examiné l'extraction liquide-liquide des cations Eu (III) en milieu nitrate. Les différents rendements d'extraction de l'Eu(III) ont été calculés en employant la méthode spectrophotométrique. Nous avons analysé plusieurs paramètres opérationnels optimaux qui influencent ce procédé, notamment : l'effet des rapports volumiques, la cinétique d'extraction, l'impact de la concentration en extractant, l'effet du pH du milieu et l'effet de la force ionique. La meilleure performance est constatée lors de l'extraction par Cyanex avec un rendement de 84 % °C, $V_{aq}/V_{org}=1$, $[Eu(III)] = 10^{-4}M$, et une cinétique d'extraction de 45 minutes.

Dans la seconde partie, nous avons étudié l'extraction par point de trouble de l'euporium(III) à l'aide de Cyanex 921 et d'un surfactant non ionique le tween 80 dans un milieu biphasique aqueux. Les paramètres examinés incluent : l'effet de la concentration en surfactant, l'effet de la concentration en Cyanex 921, l'effet du pH et l'effet de la force ionique. Selon les résultats obtenus, cette méthode est économiquement viable pour extraire les cations Eu(III) en effectuant l'extraction avec 3 % de Tween 80 et $10^{-2}M$ en Cyanex 921 deux fois.

Mots clés : l'extraction liquide-liquide, l'extraction par point de trouble, l'euporium(III)

Cyanex 921, le tween 80.

Abstract

This work is divided into two main sections. First, we examined the liquid-liquid extraction of Eu(III) cations in nitrate media. The various Eu(III) extraction efficiencies were calculated using the spectrophotometric method. We analyzed several optimal operational parameters that influence this process, including: the effect of volume ratios, extraction kinetics, the impact of extractant concentration, the effect of medium pH, and the effect of ionic strength. The best performance is observed during extraction by Cyanex with a yield of 84% °C, $V_{aq}/V_{org}=1$, $[Eu(III)] = [10]^{-4}M$, and an extraction kinetics of 45 minutes.

In the second part, we studied the cloud point extraction of europium(III) using Cyanex 921 and a non-ionic surfactant, Tween 80, in a biphasic aqueous medium. The parameters examined include: the effect of surfactant concentration, the effect of Cyanex 921 concentration, the effect of pH, and the effect of ionic strength. . According to the results obtained, this method is economically viable to extract Eu(III) cations by performing the extraction with 3% Tween 80 and 10-2M in Cyanex 921 twice.

Key words : liquid-liquid extraction, cloud point extraction, europium(III), Cyanex 921, Tween 80

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

Remerciements

Ce travail n'aurait pas pu être réalisé sans l'aide de Dieu le tout puissant, qui nous a donné la force et sans l'aide précieuse de nombreuses personnes. On tient chaleureusement à remercier celle et ceux qui nous ont accompagné tout au long de ce travail.

Ce mémoire a été réalisé au sein du laboratoire de chimie appliquée de l'université Abdelhamid Ibn Badis de MOSTAGANEM

Nos remerciements les plus sincères s'adressent à notre encadreur Mme. BOULENOUAR Imane pour les efforts qu'elle a consentis et pour avoir mis à notre disposition les moyens nécessaires afin de mener notre travail à bon port. Ses encouragements, ses conseils et la confiance qu'elle nous a toujours témoignée nous ont été d'une grande aide.

On remercie également Mme HAMMOUDI Naima docteur à l'université de Mostaganem, pour l'honneur qu'elle nous fait d'avoir accepté d'être présidente du jury de soutenance de notre mémoire.

Nos sincères remerciements vont à Mme KHALDI Hafsa docteur à l'université de Mostaganem, pour l'honneur qu'elle nous fait en acceptant de faire partie du jury et d'examiner ce travail de fin d'étude. On leur adresse nos plus sincères remerciements.

Enfin, une pensée particulière est adressée aux enseignants qui nous ont bien guidés et orientés durant notre parcours universitaire, ainsi qu'au doyen et au Chef de Département.

Dédicaces

***Au nom de Dieu, le clément, le très
miséricordieux***

A ma très chère mère et mon très cher père

*Pour tous leurs sacrifices, leur amour, leur
tendresse, leur soutien et leurs prières tout de ma
vie et dans mes études,*

A toute ma famille

A ma binôme Wafaa et toute sa famille

*A tous mes amis ainsi qu'à tous mes camarades de
"master"*

Asmae

Dédicaces

***Au nom de Dieu, le clément, le très
miséricordieux***

A ma très chère mère et mon très cher père

*Pour tous leurs sacrifices, leur amour, leur
tendresse, leur soutien et leurs prières tout de ma
vie et dans mes études,*

A toute ma famille

A ma binôme Asmae et toute sa famille

*A tous mes amis ainsi qu'à tous mes camarades de
"master"*

Wafaa

Table des matières

المخلص	i
Résumé.....	i
Abstract	i
Remerciements.....	iii
Dédicace.....	iv
Liste des abréviations.....	ix
Liste des schémas.....	x
Liste des figures.....	xi
Liste des tableaux.....	xii
Introduction générale.....	1
Chapitre I : mis au point bibliographique.....	4
I.1. Généralités sur les terres rares.....	5
I.2. Applications des terres rares.....	6
I.3. Sources des terres rares.....	6
I.3.a. Ressources primaires.....	7
I.3.b. Ressources secondaires.....	7
II. Revue bibliographique sur l'Europium.....	7
II.1.Histoire et découverte.....	7
II.2.Propriétés physicochimiques.....	8
II.3.Les applications.....	9
II.4.Impacts sur la santé humaine et les êtres vivants.....	9
II.5.Impacts sur l'environnement.....	10
III. Aspects théoriques sur l'extraction liquid-liquide	11
III.1 Introduction	11
II.2. Définition	11
III.2.a. Procédé d'extraction.....	11
III.2.b. L'extractant.....	11
III.2.c. Diluant (solvant).....	12
III.3. Principe de l'extraction liquide-liquide.....	13
III.4. Les types d'extraction liquide-liquide.....	14
III.5.Types de solvants.....	15
III.5.a.Les solvants polaires	16
IV. Aspects théoriques sur l'extraction par point de trouble	16
IV.1 Introduction	16
IV.2. Les tensioactifs.....	17
IV.3. Concentration micellaire critique CMC.....	17
IV.4. Classification des tensioactifs.....	18
IV.4.a. Les tensioactifs anioniques.....	18
IV.4.b. Les tensioactifs cationiques.....	18
IV.4.c. Les tensioactifs non ioniques.....	19
IV.4.e. Les tensioactifs zwitterionique ou amphotère.....	19
IV.5. Principe de l'extraction par point de trouble.....	20
V. Généralités sur la spectrophotomètre UV-visible.....	22

V.1 Introduction.....	22
V.2.Domaine spectrale de l'UV-visible.....	23
V.4.La loi de Beer-Lambert.....	24
Chapitre II. Stratégie du travail, réactifs, matériel et méthodes expérimentales....	26
II.1. Introduction	26
II.2. Réactifs et produits utilisés	26
II.3. Protocole expérimental.....	26
Chapitre III. Stratégie du travail, réactifs, matériel et méthodes expérimentales.....	29
III.1. introduction.....	30
III.2.Méthode d'expérimentation de l'extraction liquide-liquide.....	30
III.3. Courbe d'étalonnage.....	31
III.4. Effet des rapports volumiques.....	31
III.5. L'étude cinétique.....	32
III.6. Effet de la vitesse d'agitation.....	33
III.7. Effet de la concentration en extractant.....	34
III.8. Effet du pH du milieu	35
III.9. Effet de la force ionique.....	36
Chapitre IV. Etude de l'extraction par point de trouble des cations Eu(III) en milieu nitrates par le Cyanex 921 et le tween-80.....	39
IV.1.Introduction.....	40
IV.2. Le concept vert dans l'utilisation des surfactants non-ionique.....	40
IV.3. Le choix du Tween 80.....	41
IV.4. Propriétés physicochimiques du Tween 80.....	42
Iv.5.procedure d'extraction par de trouble.....	43
IV.6. Détermination des températures du point de trouble	43
IV.7. L'effet de la concentration en surfactant.....	44
IV.8. Effet de la concentration en Cyanex 921.....	45
IV.9. Effet du pH du milieu.....	46
IV.10. L'effet de la force ionique.....	47
Conclusion générale et perspectives.....	49
Références bibliographiques.....	51

Liste des abréviations

Ln : Lanthanide

Ln(III) : Cation lanthanide trivalent

UV/VIS : Spectroscopie ultraviolette et visible

A : L'absorbance

E: Coefficient d'extinction molaire

L: Longueur du trajet optique

C : Concentration de la solution (en mol·L⁻¹).

Eu(III): Ions Europium

M : Métal

M^{m+}: L'ion métal à isoler.

D: Coefficient De Distribution

R : Rendement d'extraction

%(V/V): pourcentage volumique

K: la constante d'équilibre de la réaction d'extraction.

V_{aq}: Volume de la phase aqueuse

V_{org} : Volume de la phase organique

BHL : La balance hydrophile-lipophile

CMC: Concentrations micellaire critique

μi : la force ionique de la phase aqueuse

Liste des schémas

Schéma 1 : Les éléments des terres rares (TRs) (éléments marqués en rouge) dans le tableau périodique.

Schéma 2 : Les principaux domaines d'applications des TRs .

Schéma 3 : Schéma de Principe de l'extraction liquide-liquide.

Schéma 4 : Représentation schématique d'une molécule de tensioactif

Schéma 5 : Exemple de tensioactif anionique-le dodécylsulfate de sodium

Schéma 6 : Exemple de tensioactif cationique-le bromure decétyltriméthylammonium.

Schéma 7 : Exemple de tensioactif non ionique-leTween20.

Schéma 8 : Exemple de tensioactif zwitterionique-le cocamidopropylbétaine.

Schéma 9 : Schéma du phénomène de point de trouble

Schéma 10 : Schéma du principe d'extraction par point de trouble

Schéma 11 : Présentation schématique d'une micelle

Schéma 12 : spectre électro magnétique de la lumière UV-visible

Schéma 13 : schéma de principe d'un spectrophotomètre UV-visible mono-faisceau

Liste des figures

Figure 1 : courbe d'étalonnage des cations Eu(III)

Figure 2 : Effet des rapports volumiques sur l'extraction des cations Eu(III)

Figure 3 : La cinétique d'extraction des cations Eu (III)

Figure 4 : Effet de la vitesse d'agitation sur l'extraction des cations Eu (III)

Figure 5 : Effet de la concentration en extractant sur l'extraction des cations Eu(III)

Figure 6 : Rendement d'extraction de l'Eu (III) en fonction du pH

Figure 7 : Effet de la force ionique en fonction de l'ajout de NaNO₃.

Figure 8 : Structure développée du Tween 80.

Figure 9 : Le phénomène d'extraction par point de trouble

Figure 10: Effet de la concentration en surfactant sur l'extraction au point de trouble de l'Eu (III)

Figure 11 : Schéma Effet de la concentration en Cyanex 921 sur l'extraction au point de trouble de l'Eu (III)

Liste des tableaux

Tableau 1 : Propriétés physicochimiques de l'Europium

Tableau 2: Réactifs utilisés.

Tableau 3 : Propriétés physico-chimiques typiques du Tween 80

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

Les terres rares sont un groupe modérément abondant de 17 éléments comprenant les 15 lanthanides, le scandium et l'yttrium. Les éléments lanthanides sont classés en deux groupes : les terres rares légères du lanthane à l'euprécium ($Z = 57$ à 63) et les terres rares lourdes du gadolinium au lutécium ($Z = 64$ à 71).

En raison de leur utilisation croissante dans divers domaines liés à l'économie mondiale, les terres rares sont de plus en plus utilisées dans la production de produits électroniques comme les smartphones, les écrans extraplats, les moteurs électriques, batteries nickel-hydrure métallique (NiMH), alliages métalliques à hautes performances et même catalyseurs automobiles [1].

En plus, ils sont nécessaires pour l'ingénierie pétrochimique, la métallurgie, les machines, la défense nationale, l'énergie, l'industrie légère, l'agriculture, la médecine et la protection de l'environnement [2].

Parallèlement au développement rapide de l'industrie électronique, la demande en terres rares a explosé au cours des dernières décennies, soulevant ainsi de nouvelles préoccupations environnementales pour la biosphère [3].

Leur risque environnemental a été largement négligé jusqu'à ces dernières années. En fait, avec l'exploitation minière croissante et les applications industrielles continues des terres rares ainsi que l'élimination inappropriée des matériaux contenant ces composés, les concentrations de terres rares peuvent atteindre des niveaux élevés dans l'environnement [4], dépassant ainsi les niveaux détectés dans l'eau naturelle, qui étaient généralement de quelques ng/L à quelques µg/L [4].

En plus, ça entraîne la libération d'une grande quantité de terres rares dans l'atmosphère, dans l'eau et dans le sol, et finalement dans le corps humain par l'intermédiaire de la chaîne alimentaire [5,6]; qu'il est nécessaire d'adopter des techniques de dépollution pour réduire leurs effets néfastes.

L'extraction liquide-liquide est généralement considérée comme la technique la plus appropriée pour la séparation et l'extraction des terres rares [7].

Les procédés d'extraction par solvant pour la séparation et la purification des terres rares ont été examinés au cours des années 1990 et plusieurs extrants ont été investigués [7]. Les extractants organophosphorés ont été utilisés commercialement à cette fin en raison de leurs propriétés de solvation ainsi que de leur stabilité chimique et de leur faible solubilité aqueuse.

Dans ce contexte, nous avons réalisé dans cette étude l'extraction de l'Europium (III), un élément représentatif de la série des lanthanides par le Cyanex 921. L'objectif est d'identifier les principaux paramètres d'extraction de ce cation métallique. Dans ce travail, nous avons exploré deux axes principaux :

- ✓ *L'extraction liquide-liquide de l'Eu(III), en milieu nitrate à l'aide de Cyanex 921.*
- ✓ *L'extraction au point de trouble de l'Eu(III) en utilisant un surfactant non ionique, dans le but d'optimiser et de rendre le procédé d'extraction plus écologique, tout en évitant l'utilisation de solvants organiques.*

Ce mémoire est divisé en trois sections :

- ✓ La première section proposera d'abord une revue bibliographique sur l'Eu(III), l'extraction liquide-liquide et l'extraction au point de trouble.
- ✓ La deuxième section présentera tous les réactifs et les équipements utilisés durant nos expériences.
- ✓ Enfin, la troisième section sera consacrée à une étude approfondie de l'extraction liquide-liquide et de l'extraction au point de trouble de l'Eu(III).

Une conclusion générale viendra clore ce travail, mettant en avant à la fois les points forts identifiés et les perspectives futures.

Chapitre **I**

MISE AU POINT BIBLIOGRAPHIQUE

Les premiers membres de la famille des TRs ont été identifiés en 1788. Toutefois, c'est à partir des années 1960, après la découverte de leurs propriétés.[4] que l'utilisation de ces éléments a considérablement investi notre vie quotidienne .

I.2. Applications des terres rares

Ces « vitamines de l'industrie moderne », grâce à leurs caractéristiques physiques, chimiques, magnétiques et luminescentes distinctives, sont employées dans divers équipements technologiques comme les appareils électroniques, les écrans télévisés, les aimants permanents de pointe, ou encore les batteries rechargeables [9]. Ces composants sont désormais couramment intégrés dans les catalyseurs pour automobiles, la métallurgie, les dispositifs médicaux, les technologies avancées, ainsi que dans les systèmes de défense militaire. Ils sont également présents dans des énergies renouvelables telles que les turbines éoliennes, les voitures électriques et hybrides, les panneaux solaires photovoltaïques et l'éclairage fluorescent

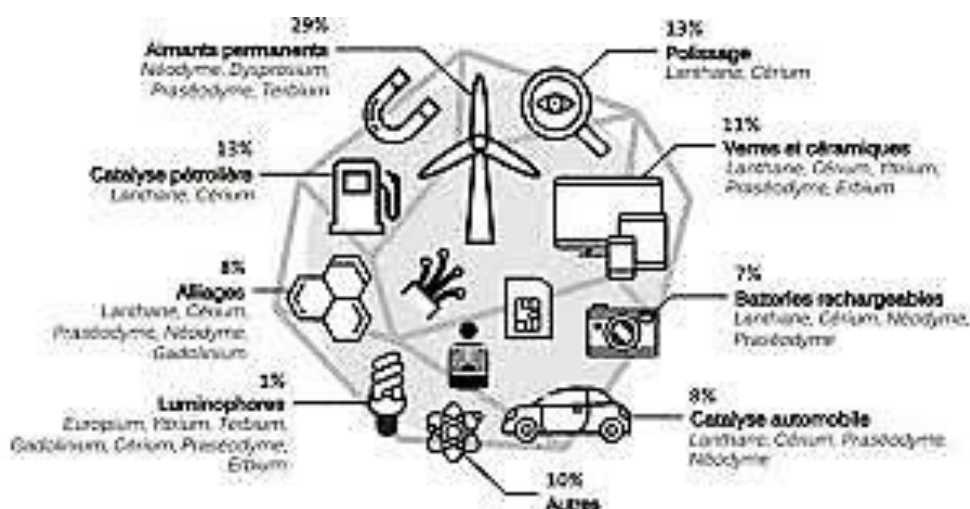


Schéma 2. Les principaux domaines d'applications des TRs [12].

I.3. Sources des terres rares

On distingue généralement deux sources principales pour se procurer des TRs. Premièrement, on distingue des ressources primaires, généralement d'origine minérale naturelle (anciennes mines ou nouveaux gisements, sédiments sous-marins...) et des ressources secondaires, dérivées de la valorisation des déchets comme les résidus électroniques.

I.3.a.Ressources primaires

Les Terres Rares ne se présentent pas sous forme de métaux isolés dans la nature, mais sont plutôt intégrées à divers minerais comme composants principaux ou secondaires. Actuellement, on connaît plus de 200 variétés de minerais de TRs, incluant les silicates, les carbonates, les oxydes et les phosphates [13]. Cependant, pour le moment, seuls quelques-uns d'entre eux ont un intérêt économique : la bastnaésite, la monazite, la loparite [14] Ces éléments ne sont pas aussi rares que leur nom l'indique. Leurs minerais sont repartis partout dans le monde, relativement abondants dans la partie supérieure de la croûte terrestre, relativement abondants dans la partie supérieure de la croûte terrestre un nombre de ces composants sont tout aussi répandus, voire plus, que des métaux comme le zinc (Zn), le cuivre (Cu), le chrome (Cr), le nickel (Ni) ou l'étain (Sn). La croûte terrestre présente une concentration totale de ces éléments de 169,1 ppm, répartis en 137,8 ppm de LREEs et 31,3 ppm de HREEs [10]. Par exemple, la prévalence du Cérium (Ce), qui atteint 60 à 70 ppm, dépasse celle du Cu (28 ppm) [10]. Même si les HREEs sont moins répandus que les LREEs, ils demeurent présents à des niveaux plus élevés que le cadmium (Cd), l'antimoine (Sb), le sélénium (Se) et d'autres métaux précieux comme l'or (Au), le platine (Pt) et le palladium (Pd). [15]

I.3.b. Ressources secondaires

Les ressources secondaires peuvent inclure les divers déchets produits tout au long du cycle de vie des TRs. Ces résidus vont des déchets résultants du processus d'extraction et de fusion des ressources minérales, jusqu'aux résidus produits pendant la fabrication de biens manufacturés qui contiennent les TRs. Parmi les ressources secondaires, on peut énumérer :le phosphogypse .les boues rouges les résidus issus des activités minières, les déchets d'appareils électriques et électroniques (DEEEs)

II. Revue bibliographique sur l'Europium

II.1.Histoire et découverte

Paul-Émile Lecoq de Boisbaudrana découvre l'euporium en 1890, en isolant une fraction concentrée du samarium-gadolinium qui possède des lignes spectrales n'étant associées ni au samarium ni au gadolinium. Cependant, c'est généralement au chimiste français Eugène Anatole Demarçay que l'on attribue le mérite de la découverte. En 1896, il a soupçonné que des échantillons de samarium récemment identifiés étaient contaminés par un

élément encore inconnu. Il a réussi à isoler l'euporium en 1901[16,17]. On a procédé à la synthèse de clathrates d'euporium dans l'espoir qu'ils présentent des caractéristiques thermoélectriques intéressantes.

L'euporium, dont le nom est dérivé du continent européen, est un métal argenté d'une dureté comparable à celle du plomb et assez ductile, ce qui en fait un élément relativement tendre. Les études scientifiques ont souligné la grande réactivité de l'euporium, le lanthanide le plus rare et le plus réactif. Cet élément s'embrase de lui-même à une température comprise entre 150 et 180 °C et réagit très vivement lorsqu'il est en contact avec l'oxygène et l'eau. Lorsqu'il est refroidi à 1.8 K sous une pression de 80 GPa, l'euporium se transforme en supraconducteur [18].

II.2. Propriétés physicochimiques

L'euporium (Eu) est le métal le plus réactif de la série des terres rares qui appartient à la famille des lanthanides dans le tableau périodique. Présenté en tant que métal argenté, hautement ductile. Son numéro atomique est $Z = 63$ et sa masse atomique est de $151,964 \pm 0,001$ u. L'atome d'euporium possède un rayon de 185 picomètres et une portée de Van der Waals de 247 picomètres, avec une électronégativité de 1,2.

Sa masse volumique est de $5,244 \text{ g/cm}^3$. L'euporium à l'état solide est un métal de couleur grise et se présente comme un élément chimique hautement réactif qui s'oxyde facilement dans l'air, tout en étant également fortement soluble dans l'acide sulfurique.

Tableau. 1 : Propriétés physicochimiques de l'Euporium

Masse atomique relative	151,96u
Numéro atomique	63
Configuration électronique	[Xe] 4f⁷ 6s²
Densité (g/cm³) à 20°C	5,24 g/cm³
Volume molaire (cm³/mol) à 25°C	Environ 28,9 cm³/mol
Electronégativité de Pauling	1,2

Energie d'ionisation (eV) I II III IV	5,670 eV 11,24 eV 24,9 eV >50 eV
Point d'ébullition (°C)	1529 °C
Rayon atomique (de Van Der Walls) (nm)	0,233 nm (ou 233 pm)
Degré d'oxydation	+II, +III

II.3.Les applications

L'euporium est employé dans divers domaines tel que:

- ✓ Le domaine industriel, l'euporium est principalement utilisé pour activer le phosphore, responsable de la teinte rouge sur les écrans de télévision. Il est également présent dans les afficheurs des équipements à rayons X, ainsi que dans les alliages super-conducteurs et les lasers, pour lesquels il constitue l'un des matériaux de fabrication.
- ✓ On l'utilise pour renforcer certains plastiques en vue de la fabrication de lasers.
- ✓ Étant donné sa capacité efficace à capter les neutrons, son emploi dans les réacteurs nucléaires a été examiné. La plupart des barres de contrôle pour les réacteurs nucléaires des sous-marins russes sont fabriquées à partir d'euporium
- ✓ En géochimie, l'euporium est employé : il se fixe de manière privilégiée dans les feldspaths plagioclases calciques (anorthites).les Highlands lunaires (anorthosites) affichent une anomalie positive pour l'euporium comparativement aux autres éléments rares, tandis que les mers lunaires (coulées basaltiques) montrent une rareté de cet élément[19].
- ✓ L'euporium et ses composés peuvent être employés pour altérer le déplacement chimique de certains noyaux en Résonance Magnétique Nucléaire (RMN), suite à une fixation sélective sur des atomes semblables à ceux des bases de Lewis, par exemple. Cela donne la possibilité d'identifier des structures moléculaires complexes de produits organiques naturels synthétiques [19].

II.4.Impacts sur la santé humaine et les êtres vivants

L'euporium fait partie du groupe des terres rares, qui inclut également le lanthanide, le scandium et. Les éléments rares possèdent des caractéristiques similaires, se trouvent principalement dans deux sortes de minerais : la monazite et la bastnaésite. Ils sont employés

en catalyse, en métallurgie, dans la fabrication des verres et céramiques, ainsi que pour certains types de lampes (fluorescentes, etc.). L'euporium est rare dans la nature, puisqu'il se trouve en quantités modestes. L'euporium présente surtout un risque sur le lieu de travail, car il peut être inhalé sous forme de vapeurs et de gaz avec l'air. Cela peut entraîner des embolies pulmonaires, particulièrement lors d'expositions prolongées. L'euporium et les éléments des terres rares en particulier ont une propension à s'accumuler dans le foie il est aussi neurotoxique [18,19].

II.5.Impact sur l'environnement

L'euporium ainsi que les éléments de terres rares en général sont relâchés dans l'environnement, principalement par les industries de production d'essence (catalyseurs pour le craquage, additifs). On élimine également des terres rares dans l'environnement lorsqu'on se débarrasse de certains appareils domestiques, comme les téléviseurs. L'euporium s'accumule progressivement dans le sol et dans les cours d'eau, ce qui conduira à une augmentation de sa concentration, ainsi que celle d'autres terres rares, chez l'homme, les animaux et dans le sol. L'euporium chez les espèces aquatiques engendre des lésions au niveau des membranes cellulaires, ce qui impacte de manière défavorable la reproduction et le fonctionnement du système nerveux [20].

II.6.Conclusion

Cette partie de chapitre a permis de mettre en lumière l'importance croissante des terres rares, en particulier de l'euporium, dans les domaines scientifiques, industriels et technologiques. Ces éléments, bien que désignés comme « rares », sont relativement abondants dans la croûte terrestre, et leurs applications variées leur confèrent un rôle central dans l'évolution des technologies modernes. L'euporium, notamment, se distingue par ses propriétés physicochimiques uniques et sa réactivité exceptionnelle, ce qui en fait un matériau stratégique dans les écrans, les dispositifs nucléaires et la recherche scientifique. Toutefois, son extraction, son utilisation et son rejet soulèvent des préoccupations environnementales et sanitaires majeures, justifiant une attention accrue quant à sa gestion durable.

III. Aspects théoriques sur l'extraction liquide-liquide

III.1. Introduction

Depuis les années 60, l'industrie utilise couramment la séparation liquide-liquide, au même niveau que d'autres méthodes de séparation telles que la distillation, l'échange d'ions, la précipitation et plus récemment, les techniques de membranes. C'est grâce aux secteurs nucléaire et pharmaceutique que les premiers progrès industriels ont été réalisés entre les années 1940 et 1950, suivis par l'industrie pétrolière et pétrochimique entre 1955 et 1965. Depuis 1960, elle a véritablement prospéré dans le secteur de l'hydrométallurgie en facilitant l'extraction de métaux présents dans diverses solutions aqueuses (comme le cuivre, l'uranium, le gallium, les terres rares, etc.).

À l'heure actuelle, cette méthode de séparation des composants d'un mélange et/ou de concentration est particulièrement mise en œuvre lorsque les conditions technologiques ou physico-chimiques sont propices à son application [21].

III.2. Définition

III.2.a. Procédé d'extraction

Méthode d'extraction par solvant ou extraction liquide-liquide est une méthode de séparation qui facilite le passage d'un ou plusieurs solutés présents initialement dans une phase aqueuse vers une phase organique qui n'est pas miscible.

III.2.b. L'extractant

L'extractant est généralement dissous dans un solvant lors de la phase organique. L'agent d'extraction est un composé organique qui peut créer avec le soluté métallique dans la phase aqueuse, une espèce organométallique qui est soluble dans la phase organique [22]. La sélection de l'extractant pour un processus d'extraction liquide-liquide est une phase déterminante afin d'effectuer une extraction efficiente. Habituellement, le choix est fait suite à un compromis entre des considérations technico-économiques et des propriétés physico-chimiques. Cependant, il est crucial que l'extractant possède plusieurs caractéristiques, dont on peut mentionner [23-24] :

- ✓ Posséder un coefficient de distribution élevé par rapport au soluté à isoler.
- ✓ Être peu soluble ou quasiment insoluble dans l'eau, ceci afin de réduire la perte lors de l'extraction dans la phase raffinée et d'éviter que le processus ne se transforme en simple transfert de pollution.

- ✓ Il est nécessaire d'avoir une différence d'environ 10% dans les masses volumiques entre les phases présentes (organique et aqueuse). Ceci afin de garantir une séparation facile. Il est courant d'ajouter un second composant dans la phase organique (agent de dilution) pour ajuster la densité de l'extractant (soit en l'augmentant, soit en l'abaissant selon sa relation avec la densité de l'eau) .
- ✓ Avec une viscosité inférieure à 3 mPa.s, la quantité d'énergie nécessaire au système (agitation, pompes...) pour garantir une dispersion des phases propice au transfert de matière est directement influencée par cette valeur. L'efficacité de la dispersion est influencée par la tension interraciale, qui joue un rôle crucial. Une tension interfaciale trop importante nuit à la dispersion mutuelle des phases, ce qui entraîne un contact moins efficient. Cependant, une valeur trop faible de la tension interfaciale entraîne la création d'une émulsion stable : la décantation devient alors pratiquement irréalisable.
- ✓ Une stabilité physico-chimique, l'extractant doit être résistant à l'oxydation, à une hausse de la température ou du pH. Il ne doit également pas s'engager dans des réactions irréversibles avec les solutés.
- ✓ Lors de l'application du processus, il est essentiel de prendre en compte la toxicité, l'inflammabilité et la volatilité. être pris en compte. L'extractant employé doit être sans toxicité et non corrosif, et pour minimiser les pertes, seuls les extractants ayant une faible volatilité sont utilisés dans un équipement ouvert.

III.2.c. Diluant (solvant)

L'extractant est généralement un liquide assez épais ou un solide. L'objectif du diluant est de rendre l'extractant soluble et la phase organique peu visqueuse. C'est l'élément dominant de la phase organique

Dans le processus d'extraction liquide-liquide, la phase organique utilisée en tant qu'agent extractif est définie non seulement par sa capacité d'extraction, mais aussi par :

- ✓ une différence de densité avec l'eau qui facilite la séparation après que les deux phases ont été mises en contact.
- ✓ une viscosité réduite qui prévient les problèmes de pompage et favorise l'interaction et la séparation de ces deux phases.

- ✓ une solubilité en eau extrêmement faible.
- ✓ Il faut parvenir à un équilibre avec une tension interfaciale modérée vis-à-vis de la phase aqueuse pour favoriser la dispersion des phases et maximiser le contact, sans toutefois qu'elle soit trop faible pour favoriser une rapide coalescence lors de la décantation.
- ✓ Un coût réduit et une disponibilité élevée.
- ✓ des risques minimes.

Le solvant doit être capable de dissoudre les éléments de la phase d'extraction. Toutefois, il n'est pas impératif qu'il soit chargé d'extraire uniquement le soluté, mais il doit plutôt assurer la solubilisation du complexe formé entre le soluté et l'extractant [25].

III.3. Principe de l'extraction liquide-liquide

L'extraction liquide-liquide est une opération unitaire utilisée dans le domaine du génie chimique et du génie des procédés. Elle découle de la chimie analytique, dont les procédés d'identification des espèces en solution reposent sur des méthodes de séparation. L'extraction liquide-liquide est un processus qui facilite la séparation de deux ou plusieurs composants d'un mélange en exploitant leur répartition inégale entre deux liquides presque non miscibles.

En général, une solution d'alimentation contenant les composants à séparer (solutés) est mise en contact étroit avec une seconde phase liquide nommée solvant, généralement composée d'un extractant et d'un diluant, voire d'un modificateur de phase. Cette opération permet l'extraction préférentielle de un ou plusieurs des solutés. Le terme 'extrait' est utilisé pour désigner le solvant qui contient un ou plusieurs solutés, tandis que la solution d'alimentation, ayant perdu la majorité de ses composants, (figure n°3)[21].

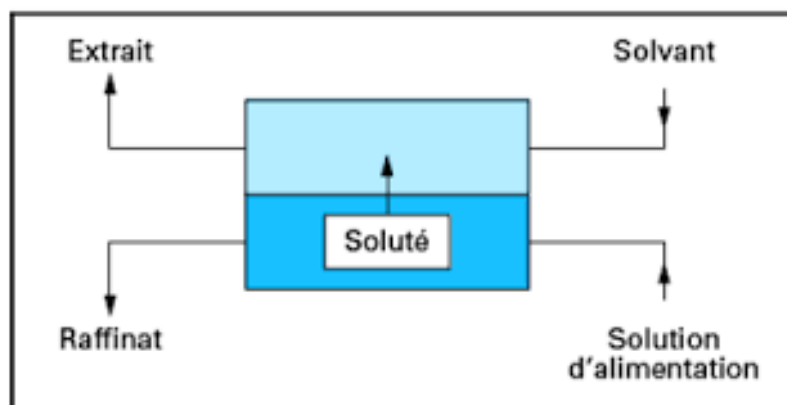


Schéma.3 : Schéma de Principe de l'extraction liquide-liquide [21].

III.4. Les types d'extraction liquide-liquide

Dans une démarche d'extraction, le passage d'un soluté ionique d'une phase à une autre est réalisé par le biais d'une réaction chimique entre le soluté et l'extractant. En fonction de la nature chimique des extractions et des réactions chimiques, on distingue quatre types d'extraction :

III.4.a. Extraction par échange cationique : Cette extraction implique le transfert d'un ou plusieurs protons de l'extractant acide vers un cation métallique contenu dans la phase aqueuse. L'extraction peut être illustrée par l'équation d'équilibre général suivante :



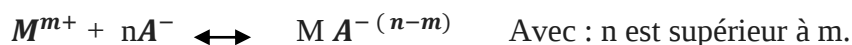
Et le coefficient de distribution se formule ainsi :

$$\text{Log } D = \log k + (m+n) \log HE + m \text{ pHe}$$

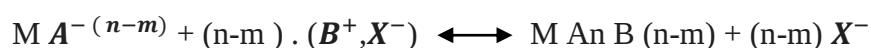
Où K est la constante d'équilibre de la réaction d'extraction. [26]

III.4.b. Extraction par chélation : Dans ce scénario, l'extractant a à la fois une fonction acide faible (-OH ou -SH) et un groupement qui donne un doublet électronique (comme l'atome d'oxygène ou d'azote), pouvant se coordonner avec le métal. On procède alors à l'extraction sous la forme d'un chélate métallique. Par exemple, lors de l'extraction du cuivre à l'aide de l'acétylacétone [27].

III.4.c. Extraction par échange anionique : Des espèces anioniques se forment lorsque certains milieux aqueux complexent les cations métalliques. L'extraction peut être définie par l'équation d'équilibre générale suivante :

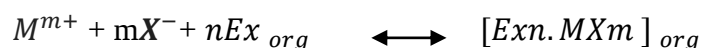


Ces entités ne sont isolées que lorsqu'il y a un extractant avec un anion échangeable contre l'anion métallique, c'est-à-dire :



Les cations ammonium et arsonium sont les extractants majeurs qui font partie de ce mécanisme. On continue principalement d'utiliser les sels d'ammonium quaternaires et les amines tertiaires à longues chaînes carbonées [28].

III.4.d. Extraction par solvation : On qualifie de solvant un composé organique s'il possède un atome d'oxygène, de soufre, de phosphore ou d'azote capable de participer à une liaison via un doublet électronique. Les éthers, les cétones, les alcools et les composés phosphorylés sont ceux qui sont le plus couramment utilisés. Voici comment le processus d'extraction est écrit :



Ex : le composé organique utilisé pour l'extraction.

M^{m+} : L'ion métal à isoler.

X^{-} : L'anion qui lui est lié.

On peut établir le coefficient stœchiométrique n'au moyen d'une analyse pratique de cette réaction[29].

III.5.Types de solvants

Il y a plusieurs manières de classer les solvants : selon la composition chimique du composé, sa polarité, ses caractéristiques physico-chimiques, le domaine d'application, son degré de toxicité, sa provenance (pétrolière ou à base de produits agricoles), entre autres. Les solvants organiques peuvent être divisés en deux catégories en fonction de leur polarité.

III.5.a.Les solvants polaires : Ce sont des solvants contenant des atomes porteurs de charges électriques distinctes plus ou moins accentuées dans leurs molécules, comme les liaisons OH. Cette répartition déséquilibrée des charges convertit le couple atomique en dipôle. Ceci leur permet de se rattacher plus ou moins intensément à des produits qui eux-mêmes portent des charges, tels que les sels minéraux, les acides, les bases, certains composés métalliques et certains sels organiques.

III.5.b.Les solvants non polaires : Ils ne présentent pas de moment dipolaire permanent. Il s'agit de molécules qui montrent une distribution équilibrée d'électrons entre deux atomes, soit en raison de l'arrangement symétrique des liaisons polaires. Par exemple, on peut citer les hydrocarbures : le benzène, les alcanes linéaires, ramifiés ou cycliques, ainsi que les alcènes.
[30]

III.6. Conclusion

Cette technique a une efficacité élevée tout en consommant peu d'énergie ; par exemple : séparation paraffiniques/aromatiques dans le secteur pétrolier. On peut traiter des produits thermosensibles à une température ambiante ou modérée (par exemple, la fabrication de vitamines) [31].

Dans notre cas l'extraction liquide-liquide s'avère être d'une grande importance, cette technique est employée pour la récupération des cations métalliques en employant un extractant organophosphorés et afin de rendre ce procédé bénin nous avons utilisé aussi la technique d'extraction par point de trouble.

IV. Aspects théoriques sur l'extraction par point de trouble

IV.1. Introduction

Les premières applications de l'extraction par point de trouble ont été décrites par Miura, Ishii et Watanabe en 1976, puis par Watanabe et Tanaka en 1978.

Après cette date, cette technique a commencé à susciter un intérêt croissant, cet intérêt s'explique par des propriétés de « chimie verte » telles que la faible toxicité des tensioactifs, leur faible coût par rapport aux solvants organiques et leur faible volatilité avec une meilleure efficacité de récupération

Les surfactant non ioniques sont non volatils et respectent mieux l'environnement, ce qui les rend une alternatives aux solvants organiques traditionnels pour les procédés d'extraction liquide-liquide. Par conséquent, les surfactants non ioniques sont mieux adaptés à l'extraction de composés polaires et apolaires à partir de différentes matrices grâce à leurs propriétés physico-chimiques. Les applications des surfactants non ioniques dans diverses procédures analytiques et environnementales ont été décrites dans la littérature et, en particulier, l'extraction efficace de certains cations métalliques a été décrite.

En utilisant la solubilisation micellaire de composés hydrophobes, amphiphiles ou ioniques et en exploitant leur concentration dans le volume de coacervat, il est possible d'effectuer une extraction à deux phases aqueuses qui peut être mise en œuvre pour des processus de dépollution d'effluents industriels [32-35].

IV.2. Les tensioactifs

Les agents tensioactifs sont aussi appelés comme agents de surface, surfactants ou amphiphiles. On définit exactement ce patronyme comme ce genre de particule car il est

d'origine grecque : « amphi » signifiant « les deux côtés », et « phile » signifiant « qui aime ».

Effectivement, une molécule amphiphile se compose d'une chaîne organique peu lipophile (ou hydrophobe) et à faible solubilité qui se dissout dans les huiles, tout en étant peu soluble dans l'eau, associée à une polarité hydrophobe (ou lipidique), ce qui lui confère une certaine solubilité dans l'eau [37].



***Schéma.4.** Représentation schématique d'une molécule de tensioactif*

IV.3. Concentrations micellaire critique « CMC »

Cette dernière concentration micellaire critique est le résultat de la saturation de l'interface par le tensioactif, influencée par des facteurs tels que les forces ioniques, la température et le type de tension qui a permis la formation des micelles ou des agrégats. Avec l'adsorption en interface, la propriété la plus captivante des tensioactifs dans l'eau est sans doute leur aptitude à créer des agrégats structurés [40]. La CMC est influencé principalement par les caractéristiques chimiques du tensioactif, telles que la longueur de la chaîne, le volume de la tête polaire et celui de l'ion opposé. Il est également déterminé par des facteurs externes comme la concentration en sel et la température [40-43].

IV.4. Classification des tensioactifs

Les tensioactifs peuvent être catégorisés selon la structure de leur molécule ou en fonction du type de dissociation qui se produit dans l'eau. On identifie les surfactants comme étant ioniques (qu'ils soient cationiques ou anioniques), non ioniques et zwitterioniques (ou amphotères) [37].

IV.4.a. Les tensioactifs anioniques

Les tensioactifs anioniques se séparent en un anion et un cation, ce dernier étant généralement soit un métal alcalin, soit un ammonium quaternaire [39]. Les tensioactifs anioniques possèdent un ou plusieurs groupes fonctionnels, et ils sont largement utilisés dans l'industrie. On les retrouve principalement dans les produits cosmétiques. Des produits comme le savon, le shampoing et le gel douche montrent une grande résistance à la

formation de mousse et à l'émulsif cation [40].

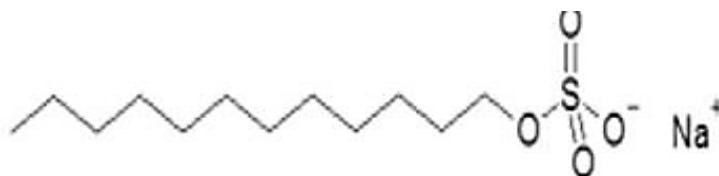


Schéma.5 Exemple de tensioactif anionique-le dodécylsulfate de sodium.

IV.4.b. Les tensioactifs cationiques

Dans une solution aqueuse, les tensioactifs cationiques se dissocient en un cation organique et un anion généralement halogéné. La plupart des tensioactifs cationiques sont composés de sels d'amines grasses ou de sels d'ammonium quaternaire à base de composés azotés[37]. On utilise le moins souvent ces tensioactifs dans le secteur industriel. Par exemple, ils sont employés comme émulsionnants adoucissants pour textiles et comme shampoings bactéricides [37].



Schéma.6 Exemple de tensioactif cationique-le bromure decéyltriméthylammonium.

IV.4.c. Les tensioactifs non ioniques

Ce genre de tensioactif ne s'ionise pas dans une solution aqueuse, la tête polaire n'est pas chargée mais a un moment dipolaire non nul [40]. Cette catégorie de tensioactifs comprend divers groupes tels que les alcools polyéthoxylés, les alkyl-phénols polyéthoxylés, les esters d'acides gras et de polyéthylène glycol, etc [42]. Les tensioactifs non ioniques constituent environ 30% de la production mondiale [37]. C'est le deuxième groupe le plus important en termes d'application industrielle et le premier pour ce qui est des publications scientifiques [43].

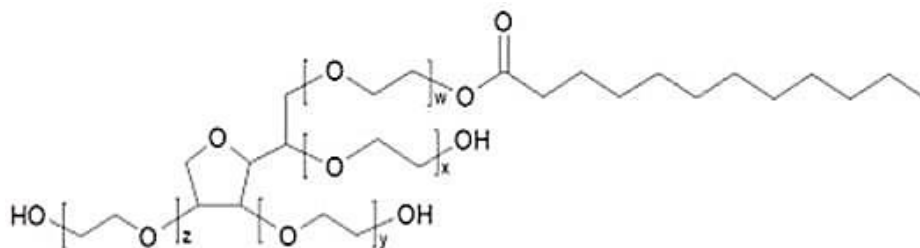


Schéma.7: Exemple de tensioactif non ionique–leTween20.

IV.4.e. Les tensioactifs zwitterionique ou amphotère

Les tensioactifs amphotères, également appelés tensioactifs zwitterioniques ou tout simplement tensioactifs, possèdent une tête polaire qui est composée d'une charge positive et d'une charge négative. En fonction de leurs conditions de présence, ces tensioactifs peuvent se transformer en cationiques, anioniques ou neutres électriquement. [43]. On y trouve principalement : des bétaines, des sulfo-bétaines, des dérivés d'acides aminés, et ainsi de suite. Ces catégories englobent les tensioactifs conventionnels, tout comme il existe des tensioactifs atypiques : les sels biliaires (sels d'acide cholique) et des substances telles que le dexverapamil-HCl.[42]

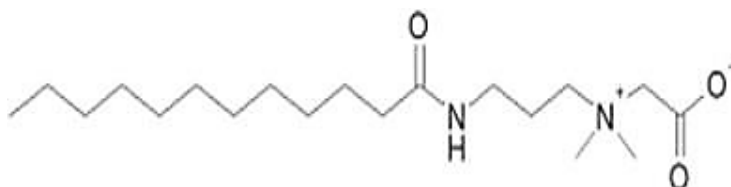


Schéma.8 Exemple de tensioactif zwitterionique-lecocamidopropylbétaine.

IV.4. Principe de l'extraction par point de trouble

Le phénomène de trouble est caractérisé par plusieurs interprétations hautement convergentes qui se complètent mutuellement. En théorie, l'attraction hydrophobe pousse les molécules non polaires (comme les queues hydrophobes) à se rassembler dans un environnement aqueux pour minimiser les interactions défavorables avec l'eau en réduisant la surface « interfaciale ». Autrement dit, la présence d'un élément hydrophobe perturbe la configuration initiale des molécules d'eau et contraint ces dernières à adopter une nouvelle organisation(Tandford,1980).[32]

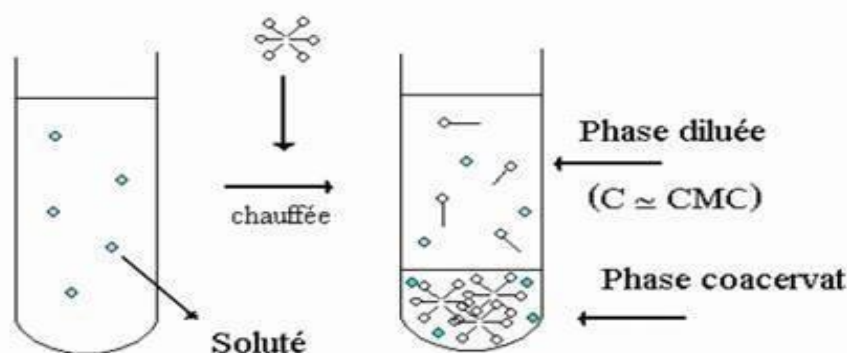


Schéma.9 du phénomène de point de trouble

Le phénomène du point de trouble est un paramètre caractéristique des surfactants non ioniques. Lorsqu'une solution micellaire contenant des alcools polyéthoxylés, l'apport d'énergie thermique conduit à une déshydratation partielle de la chaîne qui aime l'eau "chaîne hydrophile" en rompant les liaisons hydrogène entre l'oxyde d'éthylène et les molécules d'eau.

Si le nombre de ces liaisons est insuffisant pour équilibrer l'enchaînement de la chaîne hydrocarboné du tensioactif, la taille des micelles augmente rapidement et sépare le système en deux étapes équilibrées. Le coacervat, qui est le tensio-actif le plus concentré, et l'autre phase diluée sont présents, avec une concentration en tensio-actif souvent proche de la CMC. Le processus d'extraction se base sur les trois phases suivantes :

- a) Première étape:** solubilisation de l'analyte dans les agrégats micellaires formés ;
- b) Deuxième étape :** manifestation du trouble (sous l'influence de la température) ;
- c) Troisième étape:** séparation des phases pour l'analyse (une phase coacervat dense et fortement concentrée en TA, et une autre phase considérée comme diluée, pauvre en TA). [34]

On caractérise les deux phases présentes comme suit:

- ✓ **Une phase aqueuse micellaire appelée aussi phase diluée**, fortement diluée et pauvre en analyte à extraire et en tensioactif.
- ✓ **Une phase riche en surfactant** hautement chargée en micelles de surfactant.

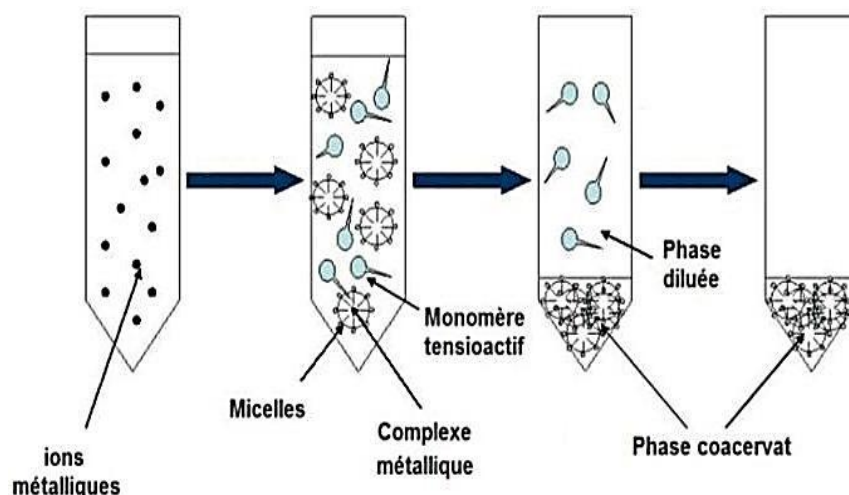


Schéma.10 du principe d'extraction par point de trouble

Les tensioactifs ont la capacité de s'agréger pour créer des agglomérats de masse colloïdale, connus sous le nom de micelles, qui constituent des entités microscopiques. Au cours de leur formation, les micelles tensio-actives ont la capacité d'attraper une multitude de substances hydrophobes et de les séparer du reste de la solution.

Au-delà de la température précisément définie, appelée température du point de trouble (TCP), la capacité des tensioactifs non ioniques ou zwitterioniques à se solubiliser dans l'eau est considérablement réduite.

L'extraction par coacervat représente ainsi le résultat de la séparation d'un soluté entre deux phases aqueuses, l'une contenant une forte concentration de tensioactif et l'autre contenant une faible concentration, en fonction de son affinité pour ce tensioactif. [35]

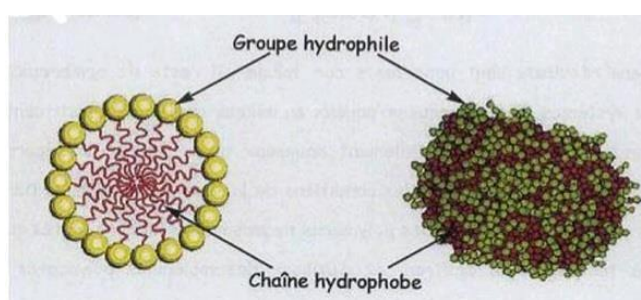


Schéma.11 Présentation schématique d'une micelle

IV.5. Conclusion

L'extraction par point de trouble est utilisée pour la séparation et/ou la pré-concentration de molécules ou cations métalliques de grande importance, elle est largement utilisée pour l'extraction et la récupération des cations Ln(III) à partir des déchets industriels

aqueux. À partir des travaux initiaux de Watanabe et al. un large éventail de ligands a été employé pour la récupération des ions métalliques lors de l'extraction du nickel et du zinc.[35]

L'extraction par point de trouble, en présence d'un d'agent complexant devient plus intéressante et efficace ce dernier a la capacité de former des complexes hydrophobes avec les cations métalliques en question.

Dans notre travail nous avons employé un extractant organophosphoré le Cyanex 921 et la détermination des concentrations des cations métalliques après extraction a été effectuée par spectrophotométrie UV/Visible.

V. Généralités sur la spectrophotométrie UV-visible

V.1.Introduction

La spectrométrie UV-visible est une méthode analytique basée sur l'observation de la variation de l'intensité de la lumière passant à travers une solution colorée. Cette technique est utilisée dans une plage de longueurs d'onde allant de 200 à 800 nm pour quantifier les concentrations des substances absorbantes.[45].

Le résultat obtenu se présente sous la forme de spectres d'émission ou d'absorption qui ressemblent à des courbes montrant la variation de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde. Ces spectres sont générés à l'aide d'un spectrophotomètre utilisant une lumière monochromatique. Le chromophore, qui est le site de la structure de l'élément étudié, a la capacité d'absorber les photons UV ou visibles. [46,42]

V.2.Domaine spectral de l'UV-visible

L'UV-visible a une plage de longueurs d'onde allant de 10nm à 400nm, tandis que la lumière visible se situe entre 400nm et 800nm. [48]

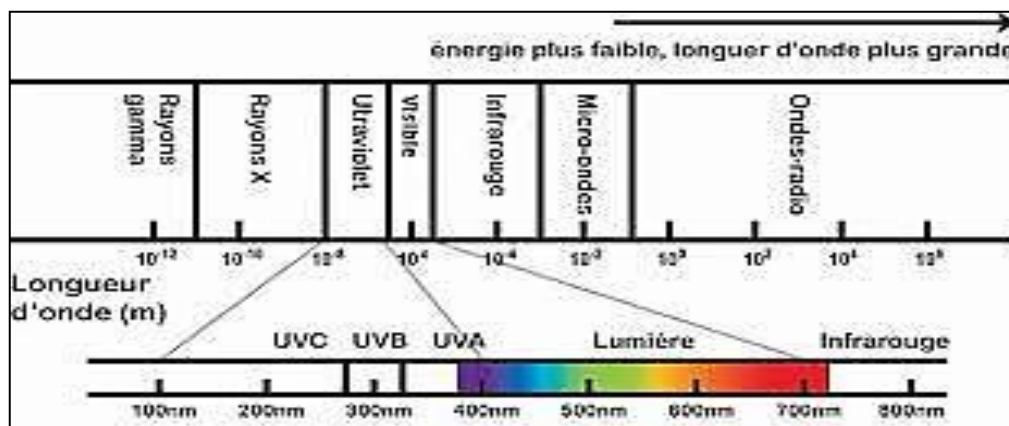


Schéma.12 spectre électro magnétique de la lumière UV-visible

V.3.Appareillage

Un spectrophotomètre est un instrument utilisé pour évaluer l'absorbance d'une solution à différentes longueurs d'onde. Il fonctionne en faisant passer un rayon lumineux d'une longueur d'onde spécifique à travers un récipient contenant la solution à analyser. [47]

Il est courant d'utiliser des appareils à double faisceaux. La lumière blanche provenant de la source lumineuse est divisée en deux faisceaux. Un des faisceaux est dirigé vers la cuve de référence qui contient le solvant, tandis que l'autre traverse l'échantillon à analyser. [48]

- ✓ Source lumineuse
- ✓ Cellule de mesure (cuve)
- ✓ Détecteur qui mesure l'intensité lumineuse
- ✓ Photo-détecteur ou traitement du signal.

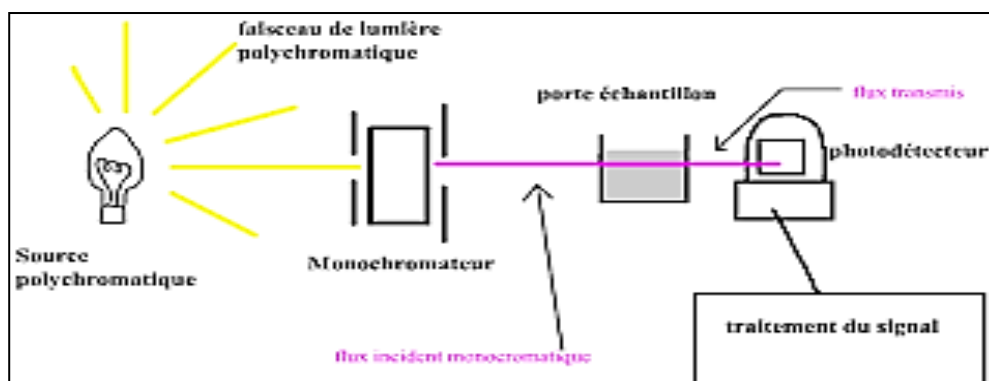


Schéma.13 de principe d'un spectrophotomètre UV-visible mono-faisceau

V.4.La loi de Beer-Lambert

L'analyse quantitative fait souvent usage du domaine spectral UV-visible. La loi de Beer-Lambert est utilisée pour établir un lien entre l'absorbance, l'épaisseur de l'échantillon et la concentration des substances absorbantes.

$$A = \text{Log} (I_0 / I) = \epsilon . L . C$$

Pour que cette loi soit vérifiée, il est nécessaire que les conditions suivantes soient remplies : utilisation de lumières monochromatiques, des solutions très diluées, et absence de réflexion, diffusion ou fluorescence du faisceau incident. [47]

V.5.Conclusion

La spectrophotométrie UV-visible constitue une méthode analytique puissante et largement utilisée pour l'étude des composés absorbants. Grâce à un appareillage relativement simple, elle permet de déterminer la concentration d'une substance en solution à partir de sa capacité à absorber la lumière à une longueur d'onde donnée.

Chapitre II

STRATEGIE DU TRAVAIL, REACTIFS, MATERIEL ET METHODES EXPERIMENTALES

Chapitre II. Stratégie du travail, réactifs, matériel et méthodes expérimentales

II.1. Introduction

Ce chapitre présentera la stratégie du travail, les réactifs et le matériel utilisés au cours de ces travaux de mémoire, les méthodes ainsi que les techniques expérimentales permettant l'extraction des cations métalliques sont décrites dans cette partie.

La procédure d'extraction liquide-liquide faisant appel à l'utilisation d'un solvant organique et l'extraction dans un système biphasique aqueux via l'emploi d'un surfactant non ionique seront présentées dans ce chapitre.

II.2. Réactifs et produits utilisés

Tous les produits et réactifs chimiques utilisés lors de la réalisation de nos travaux de mémoire pour l'extraction des cations métalliques, sont regroupés dans le tableau 3.

Tableau 2. Réactifs utilisés.

Réactifs utilisés	Formule	Mw (g.mol ⁻¹)	N° CAS
Nitrates d'Europium	$\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	445,06	10031-53-5
Acétates de sodium	$\text{C}_2\text{H}_3\text{NaO}_2$	82,0343	127-09-3
Acide acétique	CH_3COOH	60,05	64-19-7
Dichlorométhane	CH_2Cl_2	84,93	75-09-2
Cyanex 921	$(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{PO}$	386	111183-74-5
Tween 80	$\text{C}_{64}\text{H}_{124}\text{O}_{26}$	1310	9005-65-6
Nitrates de sodium	NaNO_3	74,55	7447-40-7

II.3. Protocole expérimental

Dans cette étude, nous avons examiné l'extraction de l'euporium(III) sous forme de nitrate hydraté ($\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) en utilisant deux méthodes différentes :

- ✓ L'extraction liquide-liquide classique par le Cyanex 921
- ✓ L'extraction par point de trouble en présence de surfactant (Tween 80).

L'objectif est de comprendre et d'optimiser les conditions d'extraction en fonction de divers paramètres expérimentaux.

II.3.1. Extraction liquide-liquide de l'euporium(III) par le Cyanex 921

L'extraction des cations Eu(III) a été réalisée en milieu organique en présence du Cyanex 921, un agent complexant de type phosphine oxyde.

Dans notre étude on a effectué quelques tests d'extraction pour étudier les effets des paramètres suivants :

- ✓ Courbe d'étalonnage
- ✓ L'Effet des rapports volumiques
- ✓ La cinétique d'extraction
- ✓ L'Effet de la concentration en extractant
- ✓ L'Effet du pH du milieu
- ✓ L'Effet de la force ionique

II.3.2. Extraction par point de trouble de l'euporium(III) par le Cyanex 921 et le Tween 80

Dans cette méthode, l'extraction se fait en formant des micelles de surfactant non ionique dans un milieu biphasique aqueux les paramètres étudiés sont :

- ✓ L'effet de la concentration en surfactant
- ✓ L'effet de la concentration en Cyanex 921
- ✓ L'effet du pH du milieu
- ✓ L'effet de la force ionique.

II.4. Appareils et instruments de mesure

- ✓ Verrerie ordinaire (bêchers, erlenmeyers, tubes à essais,...)
- ✓ Aimant magnétique
- ✓ Micropipette de volume entre (50 à 3000 μl)

- ✓ Balance analytique pH mètre
- ✓ Agitateur magnétique
- ✓ Spectrophotomètre UV-visible.
- ✓ Thermomètre

Chapitre III

ETUDE DE L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE DES CATIONS Eu(III) EN MILIEU NITRATES PAR LE CYANEX 921

Chapitre III. Etude de l'extraction liquide-liquide des cations Eu(III) en milieu nitrates par le Cyanex 921

III.1. Introduction

Cette partie est dédiée à la description de la technique d'extraction liquide-liquide classique des cations Eu (III) en milieu nitrates par le Cyanex 921 avec une étude des paramètres qui gouvernant les systèmes de cette méthode d'extraction.

L'extraction est étudiée en termes de rendement d'extraction et coefficient de distribution définis par les relations ci-dessous :

$$R(\%) = \frac{A_i - A_f}{A_i} \times 100$$

Et

$$E = \frac{(A_i - A_f)}{A_f}$$

III.2. Méthode d'expérimentation de l'extraction liquide-liquide

Au cours de cette étude les influences respectives de la variation des rapports volumiques, du temps d'agitation, de la concentration de l'extractant, sur l'extrahibilité du système ont été mises en évidence.

La vitesse d'agitation qui constitue un rôle très important dans l'étude des systèmes d'extraction a été investiguée.

L'effet de la nature du milieu sur le rendement d'extraction a été étudié dans les cas suivants :

- ✓ Variation du pH du milieu.
- ✓ Variation de la force ionique.

III.3. Courbe d'étalonnage

Lorsque l'agent spécifique réagit avec l'Eu (III), la formation d'un complexe de couleur bleue-verte se produit très rapidement. Ce complexe absorbe dans la plage visible à une longueur d'onde maximale de 655 nm.

La courbe d'étalonnage pour l'Europium (III) est représentée par la [figure 01](#).

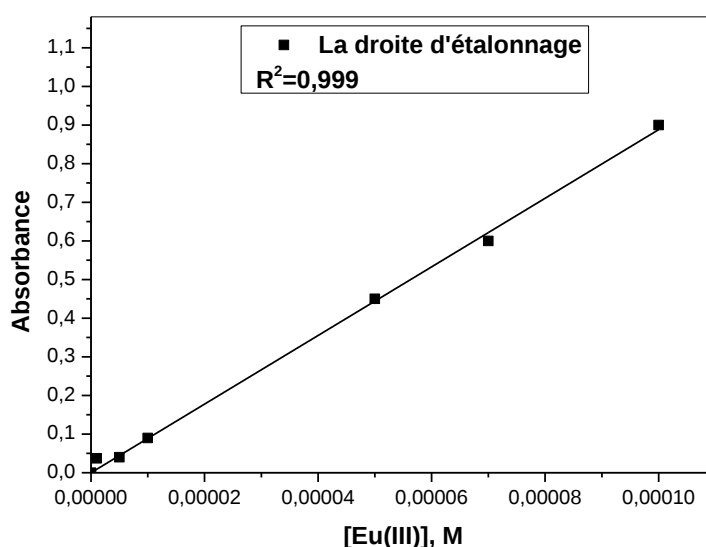


Figure 01 : Courbe d'étalonnage des cations Eu(III)

Dans l'intervalle de concentration représenté, on a une droite qui donne l'absorbance en fonction de la concentration, la loi de Beer Lambert est applicable.

La courbe d'étalonnage a été réalisée permettant la détermination de la concentration du cation Eu (III) dans la phase aqueuse. Nous avons choisi d'étudier l'extraction des cations Eu(III) d'une solution aqueuse de $10^{-4}M$.

III.4. Effet des rapports volumique

Une étude du rapport volumique V_{aq}/V_{org} a été effectuée pour établir le rapport optimum d'extraction.

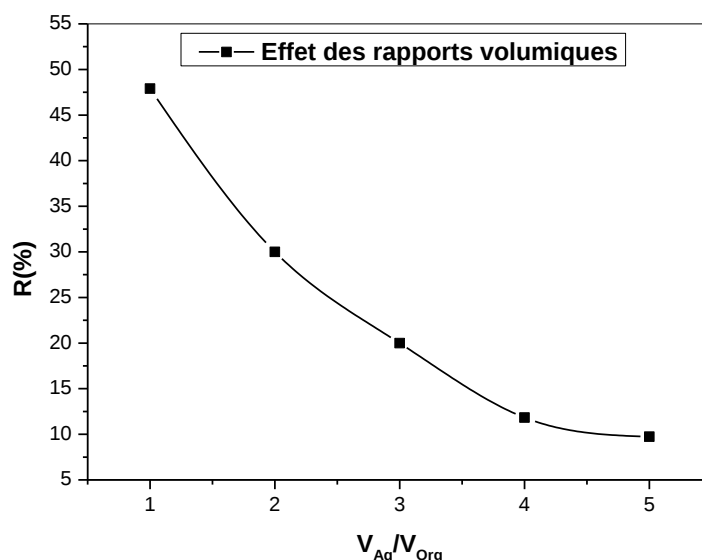


Figure 02 : Effet des rapports volumiques sur l'extraction des cations Eu(III)

$$[Eu(III)] = 10^{-4} M, [Cyanex\ 921] = 10^{-3} M$$

D'après les résultats obtenus, le meilleur rendement a été obtenu à $\frac{V_{aq}}{V_{or}} = 1$, donc on utilisera durant toute cette étude le rapport volumique 1.

III.5. L'étude cinétique

Le temps de contact représente la durée nécessaire et suffisante pour parvenir à l'équilibre d'échange de l'Europium (III) entre la phase aqueuse et la phase organique. Il s'agit d'un paramètre crucial dans le processus d'extraction.

En effectuant des extractions d'europium selon le même procédé mais à différents intervalles de temps allant de 1 minute à 60 minutes, on peut observer l'évolution de ce processus.

Après la séparation des deux phases, la quantité d'europium(III) restant dans la phase aqueuse est mesurée à l'aide de la spectrophotométrie UV-visible. En analysant les données, une courbe est obtenue, illustrant le rendement de l'extraction en fonction du temps.

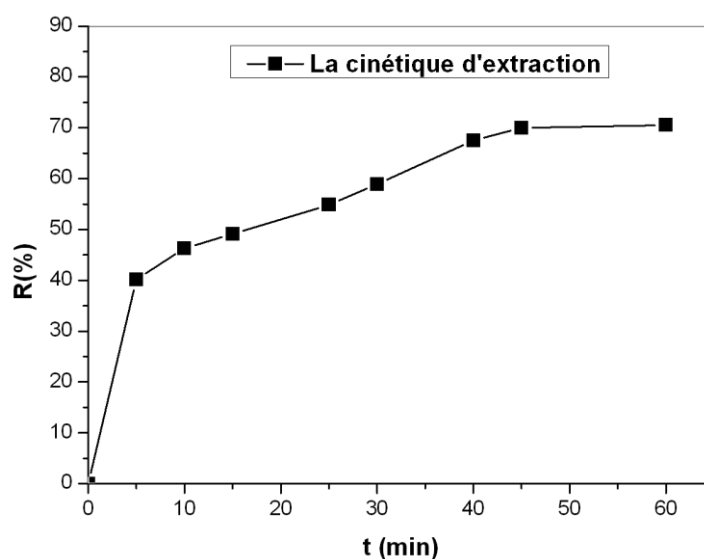


Figure 03 : La cinétique d'extraction des cations Eu (III)

$$[\text{Eu(III)}]=10^{-4}M, [\text{Cyanex 921}]=10^{-3}M, \frac{V_{\text{aq}}}{V_{\text{or}}}=1$$

L'étude cinétique nous montre que l'extraction quantitative est atteinte à un temps d'agitation de 45min avec un rendement est de 70%.

III.6. Effet de la vitesse d'agitation

Les systèmes d'extraction liquide-liquide sont très influencés par la vitesse d'agitation, pour examiner ce facteur nous avons étudié l'influence l'agitation lente et rapide en maintenant les mêmes paramètres fixés précédemment. Les résultats sont représentés sur la figure 04.

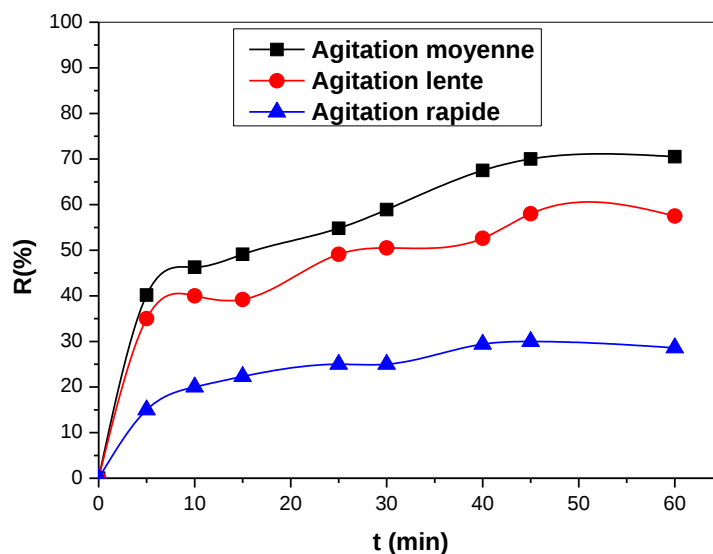


Figure 04 Effet de la vitesse d'agitation sur l'extraction des cations Eu (III)

$$[\text{Eu(III)}]=10^{-4}M, [\text{Cyanex 921}]=10^{-3}M, \frac{V_{\text{aq}}}{V_{\text{or}}} = 1$$

A partir des résultats obtenus on constate que le rendement d'extraction est fortement influencé par la vitesse d'agitation et que l'agitation forte ou lente auront un effet antagoniste sur l'extraction.

III.7. Effet de la concentration en extractant

L'optimisation de la concentration de l'extractant est d'une grande importance pour la récupération des cations métalliques. Pour atteindre cet objectif, une série d'expériences ont été réalisées dans lesquelles la concentration de l'extractant a été variée.

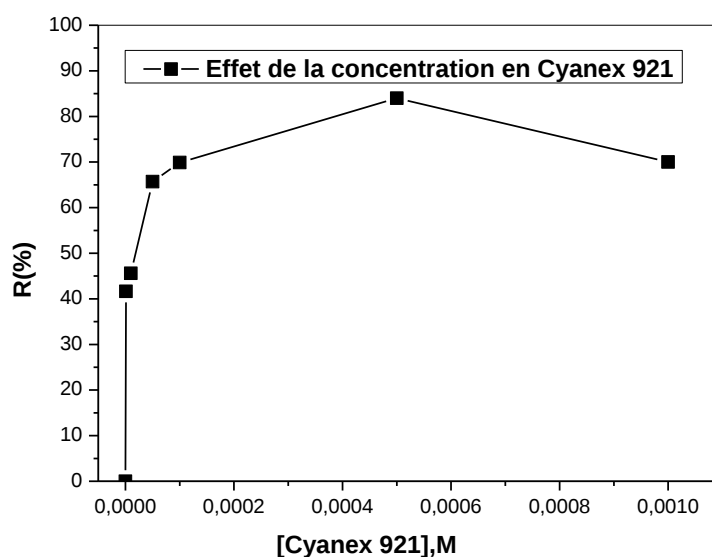


Figure 05: Effet de la concentration en extractant sur l'extraction des cations Eu(III)

$$[\text{Eu(III)}]=10^{-4} \text{ M} , [\text{Cyanex 921}]=10^{-3} \text{ M} , \frac{V_{\text{aq}}}{V_{\text{or}}} = 1 , t = 45 \text{ min}$$

Il a été observé que l'efficacité d'extraction augmente avec l'augmentation de la concentration en extractant. Une efficacité d'extraction maximale de 84% a été obtenue à une concentration de 5.10^{-4} M en Cyanex 921. Il semble que l'extraction des cations Eu(III) augmente avec l'augmentation de la concentration en extractant, mais au-delà de cette concentration le rendement d'extraction diminue pour une concentration de 10^{-3} M .

Ce résultat peut s'expliquer par l'augmentation du nombre de molécules d'extractant qui conduit à une extraction quantitative. L'application de concentrations trop élevées en Cyanex 921 en phase organique n'est pas rentable ce qui peut être expliqué par l'encombrement stérique qui se produit entre les molécules de l'extractant à des concentrations élevées.

Par conséquent, on a choisi une concentration optimale en extractant de 5.10^{-4} M pour les expériences qui suivent.

III.8. Effet du pH du milieu

Une étude a été menée pour examiner l'influence du pH sur l'extraction liquide-liquide du cation Eu (III). Le pH a été ajusté de 1 à 12 en utilisant de l'acide nitrique HNO_3 et de la soude NaOH . La figure 06 montre l'évolution du rendement d'extraction d'Eu(III) en fonction du pH.

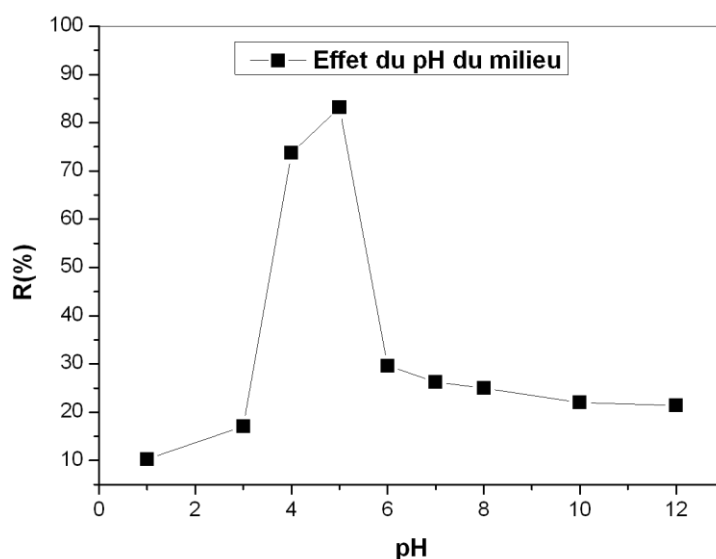


Figure 06 : Rendement d'extraction de l'Eu (III) en fonction du pH

$[Eu(III)] = 10^{-4} M$, $[Cyanex\ 921] = 5 \cdot 10^{-4} M$, $\frac{V_{aq}}{V_{or}} = 1$, $t = 45\ min$

- **pH < 3.5** : l'extraction montre une efficacité limitée, ce qui se traduit par des rendements inférieurs à 30 %. L'extraction des H^+ par le Cyanex 921 est plus favorable dans ce cas
- **pH entre [4-5.9]** : le taux de rendement augmente de manière significative dès que le pH atteint 4, permettant ainsi d'extraire 84 % de l'Eu (III).
- **pH > 6** : on observe une diminution progressive du rendement. En revanche, lorsque le pH devient basique, l'efficacité de l'extraction est considérablement réduite.

III.9. L'effet de la force ionique

La force ionique est une mesure de la tension du champ électrique présente dans une solution. Afin d'étudier l'impact de la force ionique sur l'efficacité de l'extraction, nous avons modifié celle-ci dans la phase aqueuse en ajoutant des nitrates de potassium et des sulfates de sodium.

La force ionique est calculée en utilisant la formule de D. Huckel.:

$$\mu_i = \frac{1}{2} \sum_i (C_i Z_i^2)$$

Avec :

μ_i : la force ionique de la phase aqueuse

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

Z_i : sa charge

Les nitrates étant fréquemment présents dans les solutions industrielles, il est intéressant de déterminer leur impact sur l'efficacité du procédé d'extraction. Par conséquent, l'influence de l'anion du sel inorganique est utilisée pour contrôler la force ionique, a été étudiée. Les concentrations en NaNO_3 sont prises égales à (0,001M, 0,05M, 0,1M, 0,2 M, 0,5M, 0,8M, 1M). La Figure 06 montre l'effet de la force ionique en fonction de l'ajout de NaNO_3 .

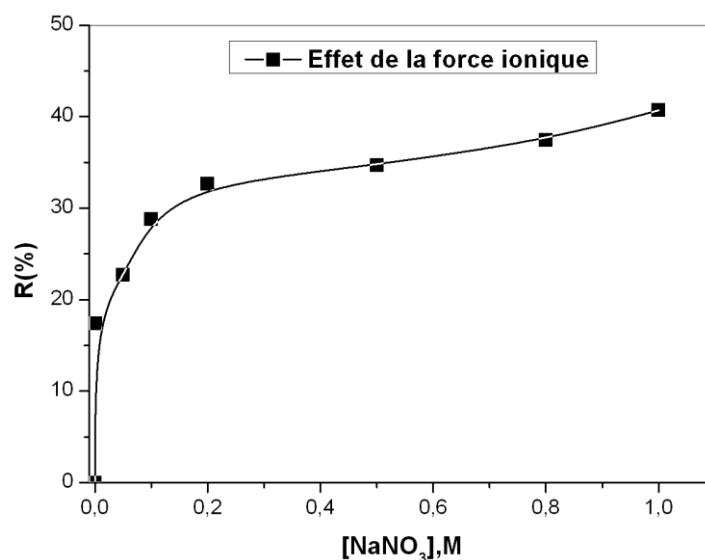


Figure 07: Effet de la force ionique en fonction de l'ajout de NaNO_3 .

$$[\text{Eu(III)}]=10^{-4}\text{M} , [\text{Cyanex 921}]=5.10^{-4}\text{M} , \frac{V_{\text{aq}}}{V_{\text{or}}} = 1 , t = 45 \text{ min}$$

D'après la figure -06- correspondante, on remarque que le rendement d'extraction meilleur est de 43% pour une concentration NaNO_3 de 1M.

III.10. Conclusion

Ce chapitre a permis d'étudier en détail l'extraction liquide-liquide des cations Eu(III) en milieu nitrates à l'aide de l'extractant Cyanex 921. Plusieurs paramètres influençant le rendement d'extraction ont été analysés :

- Le rapport volumique optimal $V_{\text{aq}}/V_{\text{org}} = 1$ a montré un rendement d'extraction satisfaisant.

- La cinétique d'extraction a montré qu'un temps d'agitation de 45 minutes permet d'atteindre l'équilibre avec un rendement maximal de 70 %.
- La vitesse d'agitation influence significativement l'efficacité du transfert ; une agitation modérée semble être la plus favorable.
- La concentration en Cyanex 921 optimale est de $5 \cdot 10^{-4}$ M, au-delà de laquelle l'encombrement stérique réduit l'efficacité de l'extraction.
- Le pH du milieu joue un rôle crucial : un pH compris entre 4 et 5 permet d'atteindre un rendement de 84 %, tandis que des milieux trop acides ou basiques sont défavorables.
- Enfin, la force ionique, modulée par l'ajout de NaNO_3 , influence également le rendement. Un maximum de 43 % a été observé à une concentration de 1 M en NaNO_3 .

Chapitre IV

ETUDE DE L'EXTRACTION PAR POINT DE TROUBLE DES CATIONS EU(III) EN MILIEU NITRATES PAR LE CYANEX 921 ET LE TWEEN-80

Chapitre IV. Etude de l'extraction par point de trouble des cations Eu(III) en milieu nitrates par le Cyanex 921 et le TW-80

IV.1. Introduction

L'extraction par point de trouble a suscité un intérêt considérable car elle est conforme au principe de la « chimie verte ». De plus, elle est simple, peu coûteuse, très efficace et rapide, et de faible toxicité. Le point de trouble est la température au-dessus de laquelle les solutions aqueuses de tensioactifs non ioniques deviennent troubles.

Plus précisément, au-dessus du point de trouble, la solution est séparée en deux phases : une phase riche contenant une forte concentration en tensioactif dont le volume est faible et l'autre phase diluée appauvrit en cations métallique.

Par conséquent, tous les cations métalliques interagissant directement avec les micelles ou après complexation préalable par un ligand formant un complexe hydrophobe peuvent être extraits par la procédure d'extraction point de trouble.

Dans cette partie, nous avons appliqué l'extraction par point de trouble afin d'extraire les cations Eu(III) par le Tween-80 comme tensioactif non ionique et le ligand organophosphorés le Cyanex 921.

La connaissance complète de l'extraction par point de trouble nécessite l'étude de différents paramètres influençant l'efficacité de l'extraction micellaire, tels que les effets de la concentration en Tween 80, en Cyanex 921, le pH et la force ionique qui ont été systématiquement étudiés.

IV.2. Le concept vert dans l'utilisation des surfactants non-ioniques

L'extraction via les systèmes micellaires a considérablement attiré l'attention de la communauté scientifique. Cette méthode a plusieurs avantages tel que : la procédure expérimentale simple, le coût bas, et le facteur de concentration élevé ; en plus, c'est une méthode qui respecte l'environnement comparée avec les procédés d'extraction liquide-liquide classiques qui généralement font appel à des solvants organiques souvent coûteux et/ou toxiques.

Ces aspects l'incluent dans l'ensemble des méthodes analytiques en bon accord avec les principes de la "chimie verte". La chimie Verte peut être définie comme étant la réalisation

des synthèses et des procédés chimiques pour diminuer ou éliminer l'usage ou la génération de substances toxiques dangereuses pour la santé humaine et pour l'environnement.

IV.3. Le choix du Tween 80

Pour cette étude, un surfactant non ionique a été choisi; le Tween 80 ce choix se justifie par un compromis entre les caractéristiques physico-chimiques, les aspects technico-économiques et les aspects environnementaux ainsi que par la disponibilité de nombreuses données physiques et chimiques.

Il est important de mentionner que, entre les surfactants non ioniques, on peut déjà éliminer l'emploi d'autres surfactants en raison d'un point de trouble très élevé, ce qui pour la mise en œuvre d'un procédé industriel est souvent défavorable du point de vue opérationnel.

Le Tween 80 a été choisi en raison de sa disponibilité commerciale sous une forme homogène hautement pure, de ses faibles propriétés toxicologiques et son faible coût. De plus, la forte densité de sa phase riche en surfactant facilite la séparation de phases.

Le Tween 80, est une molécule appartenant à la famille des surfactants non-ioniques, dont la formule est représentée comme suit :

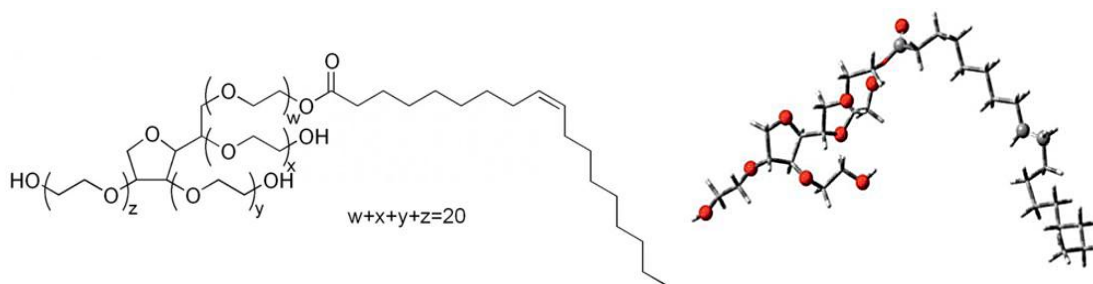


Schéma.13 Structure développée du Tween 80.

Le Tween 80, souvent appelé Polysorbate 80, est un tensioactif non ionique de la famille des polysorbates. C'est un liquide hydrosoluble largement utilisé comme stabilisant, émulsifiant et solubilisant dans divers secteurs, notamment l'alimentation, les produits pharmaceutiques et les soins personnels.

Il est issu de sources naturelles telles que le sorbitol, l'oxyde d'éthylène, Il est généralement considéré comme bénin par les organismes de réglementation et possède un large éventail d'applications grâce à ses propriétés polyvalentes.

IV.4. Propriétés physicochimiques du Tween 80

D'après une recherche bibliographique, nous avons rassemblé les propriétés du Tween 80, qui sont illustrées dans le tableau-03-.

Tableau.3 Propriétés physico-chimiques typiques du Tween 80.

Etat physique	Liquide visqueux
Odeur	Légère, caractéristique
Masse molaire g.mol⁻¹	1310 g/mol
Rapport molaire	Sorbitan mono-oléate + 20 moles d'oxyde d'éthylène
Point de trouble (°C)	69
CMC	0,012 mM
HLB	15 (très hydrophile)
Pression de vapeur h Pa	Négligeable à 20 °C
Densité g .cm⁻³	1,06 g/cm³ à 20 °C
Solubilité	Très soluble dans l'eau et dans l'éthanol
Point d'ébullition (°C)	> 100 °C (décomposition possible)

Cependant, ces surfactants non ioniques sont des liquides ou des pâtes, très visqueux rarement solides, dérivés du polyoxyde d'éthylène montrent l'effet inverse de la température avec la solubilité dans l'eau, ils peuvent devenir insolubles dans l'eau en chauffant.

IV.5. Procédure d'extraction par point de trouble

Les solutions aqueuses, contenant le Eu (III) avec une concentration égale à 10^{-4}M , TW 80 à différentes concentrations volumiques en présence d'un extractant organophosphoré le Cyanex921 à de concentration 10^{-3}M , ont été préparées à partir de solutions mères. La solution a été chauffée pendant 10 min à une température pour laquelle il aura formation des agrégats micellaires, le système est maintenu à cette température pendant 10 minutes, les deux phases se séparent. La séparation est rendu facile après avoir refroidi l'échantillon à 18°C . La phase aqueuse supérieure a été enlevée alors, et la concentration des cations Eu(III) dans cette phase a été déterminée spectrophotométriquement.

La réalisation de l'extraction par coacervat (figure), passe par les principales étapes suivantes :

- Ajout du surfactant à la solution aqueuse renfermant le métal à extraire
- Chauffage de la solution et séparation des deux phases : la phase riche en surfactant et la phase aqueuse appauvrie en métal.

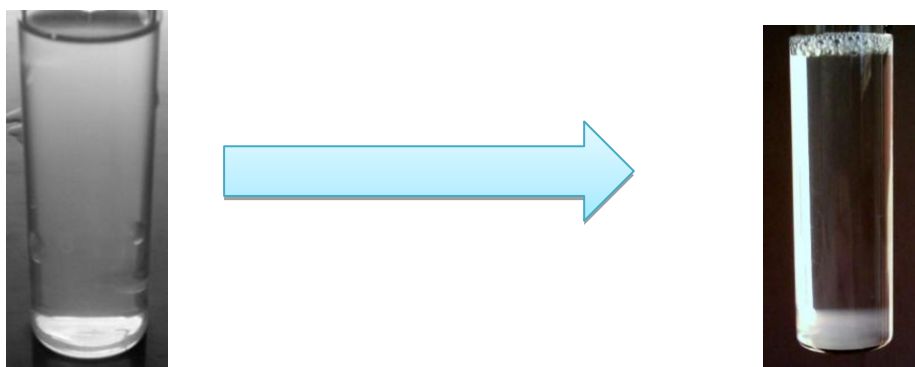


Schéma.14 *Le phénomène d'extraction par point de trouble*

IV.6. Détermination de la température du point de trouble

Le point de trouble est déterminé visuellement par chauffage des solutions micellaires des échantillons dans des tubes à essais immergés dans un bain thermostaté.

La température augmente graduellement jusqu'au début de trouble cette température était notée. Pour un surfactant non ionique tel que le TW-80, la température pour laquelle le trouble disparaît a été prise comme étant la température du point de trouble du système.

IV.7. Effet de la concentration en surfactant

La concentration en surfactant non ionique le Tween 80 joue un rôle important non seulement dans l'efficacité d'extraction, mais aussi dans le volume de phase riche en tensioactifs.

La variation du rendement d'extraction, en fonction de la concentration en Tween 80, est illustrée à la figure 08.

La figure -08- montre l'effet de la concentration en surfactant (%v/v), sur le rendement d'extraction au point de trouble ; la concentrations des cations Eu(III) égales à 10^{-4} , La gamme des concentrations en surfactant étudiée est entre 0.1% et 3% (v/v).

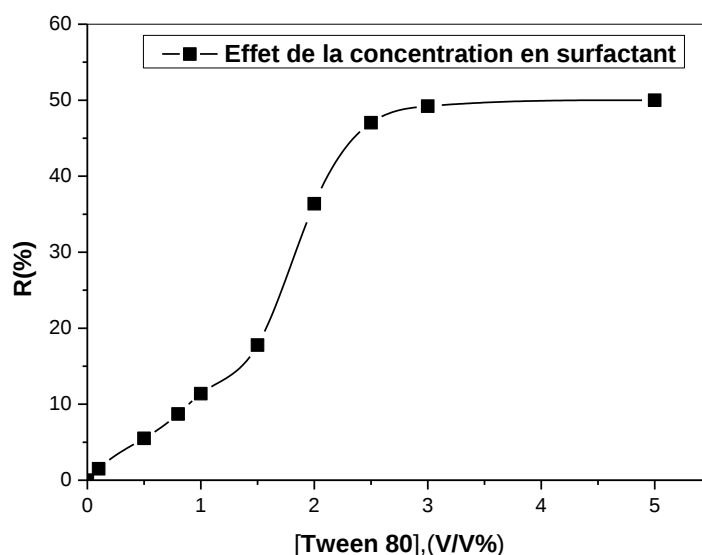


Figure 0 8: Effet de la concentration en surfactant sur l'extraction par point de trouble de l'Eu (III)

$$[\text{Eu(III)}]=10^{-4}M, [\text{Cyanex 921}]=10^{-3}M,$$

L'extrahibilité du système augmente rapidement avec l'augmentation de la concentration en surfactant de 0.1% jusqu'à 5%. Le taux de récupération est maximal environ 50% pour une concentration en Tween 80 de 3%(v/v). À des concentrations plus faibles, l'efficacité d'extraction est faible, l'assemblage étant inadéquat pour piéger le complexe. Par conséquent, une concentration de 3% (v/v) a été choisie pour des études ultérieures.

IV.8. Effet de la concentration en Cyanex 921

Les extractants solvatants extraient probablement grâce à une interaction spécifique, telle qu'une liaison hydrogène, entre les groupes fonctionnels présents sur ces derniers et l'oxygène de l'éther ou le groupe OH terminal du tensioactif non ionique. Les complexes sont ensuite extraits dans la partie hydrophobe des micelles agrégées.

Dans ce travail, le Cyanex921 a été utilisé comme ligand complexant, car il forme des complexes suffisamment hydrophobes avec les cations Eu(III). Les résultats sont présentés sur la figure 09.

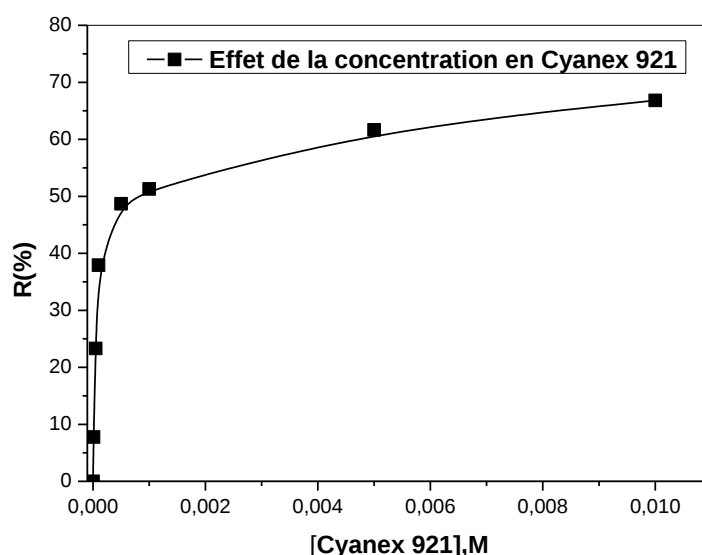


Figure 09: Effet de la concentration en Cyanex 921 sur l'extraction par point de trouble de l'Eu (III)

$$[\text{Eu(III)}] = 10^{-4} \text{ M}, [\text{Tween 80}] = 3\% \text{ (V/V)}$$

On observe une évolution importante du rendement d'extraction en fonction de la concentration en extractant; donc plus la concentration en extractant est importante plus l'extraction est meilleure.

D'après la figure, on remarque que le rendement d'extraction par point de trouble des cations Eu(III) augmente avec l'augmentation de la concentration de Cyanex 921 (augmentation de la quantité d'extractant dans la solution micellaire).

Le maximum est atteint pour une concentration $[\text{Cyanex921}] = 10^{-2} M$. A cet optimum, la concentration en Eu (III) dans la phase aqueuse après extraction est minimale. Au vu des résultats figurant sur la courbe on remarque un rendement important de 68%.

IV.9. Effet du pH du milieu

Le pH est un paramètre crucial pour la coacervation des micelles et la complexation du ligand avec les ions métalliques. L'effet du pH sur l'extraction des ions métalliques a été évalué en faisant varier le pH de 1 à 12. La figure 10 montre l'évolution du rendement d'extraction d'Eu(III) en fonction du pH.

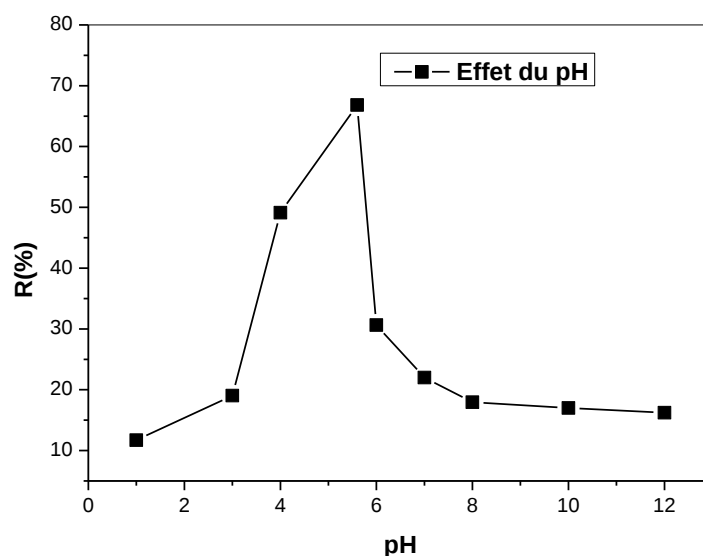


Figure 10 : Effet du pH du milieu sur l'extraction par point de trouble de L'Eu (III),

$[\text{Eu(III)}] = 10^{-4} M$, $[\text{Tween 80}] = 3\% \text{ (V/V)}$, $[\text{Cyanex 921}] = 10^{-2} M$

Comme le montre la figure, l'efficacité d'extraction optimale a été observée pour des valeurs de pH comprises entre 3,0 et 6,0. L'extraction optimale est probablement due à la formation d'un complexe neutre dans cette plage de pH. Cette explication a été confirmée par notre étude précédente [34]. Pour le reste du processus d'optimisation, un pH de 5.8 a été utilisé. Le rendement maximal est atteint à un 5.8, $R=68\%$.

IV.10. L'effet de la force ionique

Des études sur les effets de certains additifs, tels que les tensioactifs anioniques et non ioniques et les électrolytes, comme NaNO_3 , Na_2SO_4 et NaCl , sur le comportement du point de trouble des tensioactifs non ioniques ont été rapportées.

Il a été observé que la présence d'électrolytes diminue le point de trouble (effet de relargage), ce qui entraîne une extraction plus efficace. Le point de trouble plus bas est attribué aux électrolytes favorisant la déshydratation des chaînes poly(oxyéthylène) [40].

Selon Hiller et al. [41], le phénomène de relargage est directement lié à la désorption des ions vers les parties hydrophiles des micelles, augmentant l'interattraction entre les micelles et conduisant par conséquent à la précipitation des molécules de tensioactif. Sur la base de cette discussion, l'effet de relargage a été étudié en présence de différentes concentrations de NaNO_3 .

Pour étudier l'effet de l'addition d'un électrolyte sur le rendement d'extraction au point de trouble des cations Eu(III) , l'ajout de NaNO_3 a été étudié dans la gamme des concentrations de (0,001M, 0,05M, 0,1M, 0,2 M, 0,5M, 0,8M, 1M).

Les conditions opératoires sont fixées comme précédemment. Les résultats obtenus sont rassemblés dans la figure ci-dessous (Figure-11-)

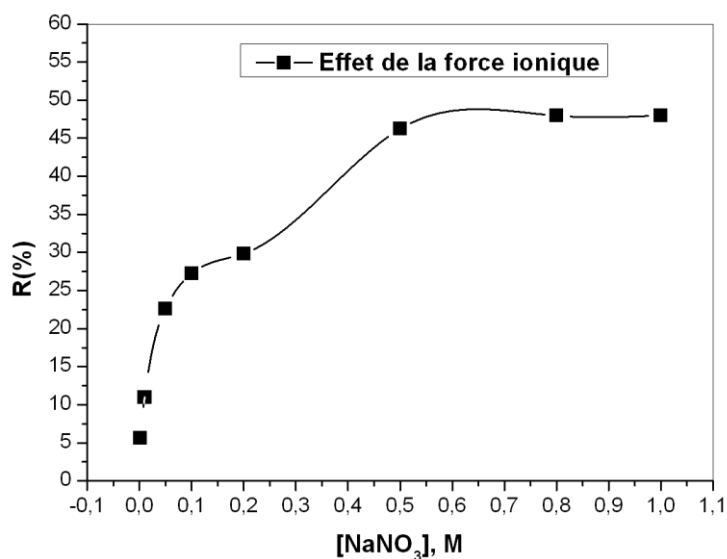


Figure 11 : Effet de l'ajout de NaNO_3 sur l'extraction par point de trouble de l'Eu (III),

$[\text{Eu(III)}]=10^{-4} \text{M}$, $[\text{Tween 80}]= 3\% \text{ (V/V)}$, $[\text{Cyanex 921}]=10^{-2} \text{M}$

A des concentrations de 0,001 à 1 M. Le meilleur rendement est de 48% pour une concentration en NaNO_3 égale à 1M,

IV.11. Conclusion

La méthode d'extraction par point de trouble offre un procédé simple, rapide et peu coûteux, et contrairement à d'autres techniques elle ne pollue pas l'environnement. Tout cela contribue à populariser la recherche et l'application de la méthode d'extraction micellaire comme alternative aux méthodes d'extraction conventionnelles.

Selon les résultats obtenus, cette méthode est économiquement viable pour extraire les cations Eu(III) en effectuant l'extraction deux fois avec 3 % de Tween 80 et 10^{-2}M en Cyanex 921.

CONCLUSIONS GENERALES

ET PERSPECTIVES

Conclusions générales et perspectives

Le travail effectué dans ce mémoire présente un intérêt double. D'une part, il vise à protéger l'environnement de la pollution importante causée par le rejet d'effluents industriels contenant des cations métalliques Eu(III), et d'autre part, il cherche à récupérer ces cations en vue de les valoriser.

Dans la première partie de notre étude, nous avons mis en œuvre un système d'extraction utilisant le Cyanex 921 solubilisé dans le dichlorométhane.

Les résultats de cette étude ont démontré que l'extraction de l'euporium(III) serait quantitative dans les conditions expérimentales suivantes :

Dans la première partie, lors de l'extraction Liquide-Liquide simple, le rendement est de 84%, $V_{aq}/V_{org}=1$, $[Eu^{3+}] = 10^{-4}M$, $[Cyanex\ 921] = 5.10^{-4}M$ le temps d'agitation est de 45 minutes et le pH est de 5.8.

La deuxième partie concerne l'extraction de l'euporium (III) par le Cyanex 921 et le Tween 80 en utilisant la méthode du point de trouble. Cette technique implique la formation de micelles de surfactant non ionique dans un système biphasique aqueux pour réaliser l'extraction.

On a obtenu un meilleur rendement $R=68\%$ pour $[Cyanex\ 921] = 10^{-2}M$, et $[Tween\ 80] = 3\%$ et le pH est de 5.8.

En perspectives, nous développons l'étude de certains paramètres ayant la faculté de rendre l'extraction au point de trouble faisable à température ambiante. Bien que peu d'information sont disponible à ce propos dans la littérature; il sera très intéressant de réaliser l'extraction au point de trouble à température ambiante.

Références bibliographiques

- [1] Verplanck, P.L., Antweiler, R.C., Nordstrom, D.K., Taylor, H.E., 2001. Standard reference water samples for rare earth element determinations. *Appl. Geochem.* 16, 231–244.
- [2] Wang, K., Yang, X., 2011. The Biological Effect and Medicinal Research of Rare Earth: Research on Inorganic Chemistry of Cell. Peking University Medical Press, Beijing.
- [3] Giovanni Paganoa, Philippe J. Thomas, Aldo Di Nunzio, Marco Trifuoggi. Human exposures to rare earth elements: Present knowledge and research prospects, *Environmental Research* 171 (2019) 493–500.
- [4] Lihong Wang, Jingfang He, Ao Xia , Mengzhu Cheng, Qing Yang, Chunlei Du, Haiyan Wei , Xiaohua Huang, Qing Zhou. Toxic effects of environmental rare earth elements on delayed outward potassium channels and their mechanisms from a microscopic perspective , *Chemosphere* 181 (2017) 690-698.
- [5] J. Li et al. Coherent toxicity prediction framework for deciphering the joint effects of rare earth metals (La and Ce) under varied levels of calcium and NTA, *Chemosphere* 254 (2020) 126905.
- [6] Zhang, S., Ding, Y., Liu, B., Pan, D., Chang, C., Volinsky, A.A., 2015b. Challenges in legislation, recycling system and technical system of waste electrical and electronic equipment in China. *Waste Manage.* 45, 361–373.
- [7] P.A. Yudaev, N.A. Kolpinskaya, E.M. Chistyakov, Organophosphorous extractants for metals, *Hydro metallurgy* 201 (2021) 105558.
- [8] Nomenclature of Inorganic Chemistry – IUPAC Recommendations 2005. Chemistry International – Newsmagazine for IUPAC 27.
- [9] Gosen BSV, Verplank PL, Long KR, Gambogi J, Seal RR (2014) The Rare-Earth Elements vital to modern technologies and lifestyles

- [10] Zhou B, Li Z, Chen C (2017) Global Potential of Rare Earth Resources and Rare Earth Demand from Clean Technologies. *Minerals* 7 :203–217.
- [11] Klinger JM (2015) A historical geography of rare earth elements :From discovery to the Atomic age. *The Extractive Industries and Society* 2 :572–580.
- [12] De Pas A (2017) Les terres rares. Dossier enjeux des géosciences :1–7, WWW.BRGM.FR.
- [13] Levy SI (1924) The Rare Earths: Their occurrence, Chemistry and technology. *American Astronomical Society* 8 :226–227. <https://doi.org/10.1086/142928>
- [14] Suli LM, Ibrahim WHW, Aziz BA, Deraman MR, Ismail NA (2017) A Review of Rare Earth Mineral Processing Technology. *Chemical Engineering Research Bulletin* 19 :20–35.
- [15] Dang DH, Thompson KA, Ma L, Nguyen HQ, Luu ST, Duong MTN, Kernaghan A (2021) Toward the Circular Economy of Rare Earth Elements : A Review of Abundance, Extraction, Applications, and Environmental Impacts. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 81 :521–530. <https://doi.org/10.1007/s00244-021-00867-7>
- [16] Hannachi Douniazed, « Etude théorique de la structure électronique, des propriétés optiques et magnétiques des composés du type $[ML_n]2(\mu-\eta^2 :N_2)$. L : ligand donneur d'électrons ; M : Lanthanide », thèse de Doctorat, Université Hadj Lakhder – Batna, Algérie (2011)
- [17] Busch, G., Magnetic Properties of Rare-Earth Compounds. *Journal of Applied Physics*, 1967.38(3): p. 1386-1394.
- [18] Paulin R. "Radionucléides naturels" in: *Toxiques Nucléaires*, Galle P., 2e Edition (Masson Ed.) (1997) pp 3-22.
- [19] C. H. Evans, *Episodes from the History of the Rare Earth Elements*, Kluwer, (1996).
- [20] A. Lévêque, P. Maestro, *Terres rares, Génie des procédés, Techniques de l'ingénieur*, (1992).
- [21] www.techniques-ingenieur.fr.
- [22] W. Mecibah, R .Delimi, M. Gabli, (2010). Elimination du plomb de l'acide Phosphorique par électrodialyse, *Communication Science & Technologie* N° 8, Université D'Oran.

- [23] E. Sabolova, S. Schlosser, J. Martak . (2001). Liquid-liquide equilibria of butyric acid in Water plus solvent system with trioctylamine as extractant, J. Chem. Eng.
- [24] R W. Cusack, (1996). Apply liquid-liquid Extraction today's Problems, Chem.
- [25] Ka Ho Yim. (2013). Thèse de Doctorat Génie des Procédés « Comparaison de Procédés d'extraction appliqués au domaine des biotechnologies blanches », Ecole centrale paris De l'acide Mohammed V. Faculté sciences RABAT.
- [26] A. E. CHETTIR, « Effet de la force ionique sur l'extraction liquide- liquide du nickel Par D2EHPA, Mémoire de Master, Université Mohamed Khider – Biskra, Juin 2015, p8.
- [27] N.MESSIKH, « Application Des Réseaux De Neurones Pour Prédire Le Rendement De L'extraction Liquide-Liquide Du phénol», Thèse Doctorat, Université BADJI Mokhtar. Annaba 2008, P 32-33.
- [28] J. A. Adam, E. Booth and, J. D. H. Strickland, Anal. Chem; Acta, 6, 462 (1952).
- [29] G. M. Ritcey and A. W. Ash book, « Solvent Extraction- Principales Applications to Process Metallurgy', part I; 19-97, (1984).
- [30] A. GUERDOUH. (2017). Thèse de Doctorat LMD en Chimie Industrielle ; Option Génie des Procédés et Environnement « Effet du Solvant sur L'extraction Liquide-Liquide Du Cuivre(II) et du Chrome(III) par L'acide L'aurique et La Salicylidèneaniline », Université de BISKRA
- [31] I .AIT Khaldoun, « Optimisation Du Transport Des Cations Cu(II), Zn(II) Et Cd(II) Par Le TRI-n-Butylphosphate (TBP) A Travers Les Membranes D'Affinité », Thèse de magister, Université Mouloud Maameri de TiziOuzou, 20/12/2011, p12.
- [32] Nogueira, D., Extraction a deux phases aqueuses à l'aide d'alcools polyéthoxyles en vue de L'élimination de polluants organiques et d'ions métalliques. Thèse doctorat (2005), L'institut national polytechnique de Toulouse.
- [33] Semmoud, R., Extraction du Cuivre(II) par coacervat. Mémoire de Master (2016), Université Abou Bekr Belkaid Tlemcen.

- [34] NaitTahar,S.,Extraction par coacervat de polluants inorganiques: UO_2^{2+} , Sm^{3+} et La^{3+} / Optimisation du procédé. Thèse doctorat (2016), Université Abou Bekr Belkaid Tlemcen.
- [35] Sekkal,AR.,Extraction par membranes liquide supportée et par point de trouble du chrome(III)/ Optimisation du procédé. Thèse doctorat (2009), Université Abou BekrBelkaid Tlemcen.
- [36] Micheline,D.,Système de séparation pour l'industrie nucléaire de l'élaboration du systèmea sa validation en milieura dioactif .Mémoire (2004),Université PIERREET MARIECURIE, ParisVI
- [37] Sébastien G.,Aspects structuraux et thermodynamiques de la complexation en solution aqueuse de lanthanides trivalents par des dérivés hydrophobes de l'acide gluconique et des molécules apparentées. Perspectives pour l'extraction liquide-liquide de ces cations. Thèse doctorat(1999), Université Henri Poincaré, Nancy 1.
- [38] Benzine, M, Synthèse de nouveaux matériaux soporeux Application à l'extraction liquide-solide. Thèse de Magister (2007),Université d'Oran ES-SENIA
- [39] Salles, K., Approche thermodynamique et cinétique de l'extraction a deux phases aqueuses à l'aide de tensioactifs non ioniques. Thèse doctorat(2004), Institut national polytechnique TOULOUSE.
- [40] Messaad, A.,et Hallab,W.,L'effet de la température sur le propriétés (CMC) de tripolyphosphate de sodium (STPP). Mémoire de Master (2017), UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF-M'SILA
- [41] Zelmat, CH.,Micellisation d'un système modeltensioactif mixte cationique/non ionique. Mémoire Magister (2008), Université d'Oran ES-SENIA.
- [42] Benkhedja,H.,Extraction au point de trouble de substances organique et d'électrolytes a l'aide de melangeurs-decanteurs. Thèse doctorat(2015),Université de TOULOUSE
- [43] Audrey,A.,Dispersions acide myristique-ydroxyde de choline:de la compréhension des mécanismes d'auto-association à l'étude des propriétés moussantes et émulsifiantes. Thèse doctorat (2015), Université Nantes Angers Le Mans.
- [44] Benhamza,M.,Nouvelles formulations pour peintures, résines et adjuvants à base de tensioactifs biodégradables. Projet PNR, Université 08 Mai 1945 – Guelma.

[45] Yahiaoui N ; Mémoire de magister ; Etude de l'adsorption des composés phénoliques Des margines d'olive sur carbonate de calcium, hydroxyde patite et charbon actif, université de Tiziouzuou. (2012).

[46] Ramdani S ; Soltana F ; Mémoire d'ingénieur ; Détermination simultanée de l'aluminium Et du fer par spectrophotométrie dérivée à l'aide de la méthode Zero-Crossing, université de a. Mira Bejaïa. (2003).

[47] BURGOT G et al chimie analytique.3ème édition. France : la voisier (mai 2017)

[48] Ferrah. N ; Thèse de doctorat ; Fonctionnalisation de Matrices Polymériques et leurs Applications dans la Rétention de Cd(II), Cu(II), U(VI) et Eu(III), université aboubekr Belkaid-tlemcen. (2013).