

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

Université: D^r.Tahar Moulay SAIDA

Faculté: Technologie

Département: Génie des Procédés



جامعة: د.مولاي الطاهر

كلية: التكنولوجيا

قسم: هندسة الطرائق

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES

Pour l'obtention du diplôme Master

Génie des Procédés

Option : Génie des Procédés des Matériaux

Présenté par

Mr.SOLTANI El Hachemi & Mr.BOUCHAMA Mohamed

THEME

Étude comparative sur l'extraction des éléments de terres rares à partir de solutions aqueuses à l'aide d'un extractants organophosphorés

Soutenu le 10/09/2023

Devant le jury :

Mr Sofiane DAOUDI	Maître de Conférences A	Université de Saida	Président
Mr Abdelkrim GUENDOUZI	Professeur	Université de Saida	Examineur
Mr Mokhtar OUAZENE	Maître de Conférences A	Université de Saida	Rapporteur

Année Universitaire : 2022-2023

Dédicaces

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

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

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

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

A mes amis

Pour leur soutien

SOLTANI El Hachemi

Dédicaces

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

A **ma famille mes proches : A Abdelhak et S Hicham et N Sidahmed** et tous mes amis qui m'aiment.

A Notre spécialiste de labo madame **Saadia et zahra** et mes collègues et tous ceux qui m'ont aidé dans laboratoire

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

BOUCHAMA Mohamed

Remerciements

Nos premiers remerciements vont à ALLAH tout puissant qui nous a donné le courage, la force et la patience d'achever ce modeste travail. La construction de ce mémoire n'aurait été possible sans l'intervention de certaines personnes. qu'elles trouvent ici l'expression de nos plus sincères remerciements pour leurs précieux conseils et leurs aides qui nous ont permis de mener à bien ce travail.

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

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

Nous sommes conscientes de l'honneur que nous a fait . **Mr.DAOUDI Sofian** En étant président du jury et **Mr.GUENDOZI Abdelkrim** d'avoir accepté d'examiner ce travail.

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

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

TABLE DES MATIERES

PARTIE A - BIBLIOGRAPHIE

Chapitre I

Extraction Par Point De Trouble

I.1 Introduction	4
I.2 Définition d'un surfactant.....	4
I.3 Classification des surfactants.....	5
a.Surfactant anioniques	5
b.Surfactant cationiques	6
c.Surfactant amphotères	6
d.Surfactant non ioniques	7
I 4 Point de trouble des surfactants non-ioniques.....	7
I.5 Propriétés d'usage.....	8
I.6 Adsorption aux interfaces.....	9
I.7 Micelles et Concentration Micellaire Critique (CMC)	9
I.8 Point de trouble.....	9
I.8.1 intérêt de la méthode de point trouble	10
I.8.2 Principe d'extraction au point de trouble.....	11
I.8.3 Effet des tensioactifs sur le point de trouble	12
I.8.4 Effet des électrolytes sur le point de trouble	12
I.9 Applications.....	13
Références bibliographiques.....	14

Chapitre II

Généralités Sur Le Terbuim .

II. Généralités sur les éléments de terres rares	18
II.1 Définitions	18
II.2 Généralité sur le Terbium.....	18
II.3 Production	19
II.4 Propriétés physico-chimiques.....	19
II.4.1 Propriétés physique.....	19
II.4.2 Propriétés chimiques et composes	20
II.5 Utilisation de terbium.....	20
II.6 Impact sur l'environnement et la sante	21
Références bibliographiques.....	23

Chapitre III

Extractions Organophosphorés et Carboxyliques

III.1 Introduction générale	25
III.2 Composes organophosphores.....	25
III.3 Acides organophosphores oxygenes.....	25
III.4 L'acide Di(2-Ethylhéxyl) Phosphorique	26
III.4.1 Propriétés physico-chimiques.....	26
III.4.2 Comportement de D2EHPA dans les solvant.....	27
III.4.3 Applications du D2EHPA.....	28
III.5 L'Ethyl Di-amine Tetra Acitique.....	31
III.5.1 Propriétés physiques.....	31
III.5.2 Propriétés chimiques.....	32
Références bibliographiques.....	34

PARTIE B – Partie Expérimentale , Résultats Et Discussions

Chapitre I

Partie Expérimentale , Résultats Et Discussions

I REACTIFS ET APPAREILS UTILISES	38
I.1 Réactifs utilisés.....	38
I.2 Appareils et instruments utilisés.....	39
II EXTRACTION PAR COACERVAT DES IONS Tb^{3+} EN PRESENCE D'UNEXTRACTANT (D₂EHPA et EDTA) D'UN (TRITON X-100).....	41
II.1 L'EXTRACTION AU POINTE DE TROUBLE DES IONS Tb^{+3} EN PRESENCE D'UN EXTRACTANT(D₂EHPA) EN (TRITON X-100).....	42
II.1.1 Droite d'étalonnage.....	43
II.1.2 Effet de la quantité du tensioactif nonionique.....	44
II.1.3 Effetde la concentration en extractant D ₂ EHPA.....	45
II.1.4 Variation du pH.....	46
II.1.5Effetd'additifs sur le point de trouble	47
II.1.5.1Effet des électrolytes sur le point de trouble	47
a.Effet d'ajout KNO ₃	47
b.Effet d'ajoute KCL.....	48

c.Effet d'ajout Na_2SO_4	49
d.Effet d'ajout KSCN	50
II.1.6 Effet de deuxième cycle.....	51
II.2 L'EXTRACTION AU POINTE DE TROUBLE DES IONS Tb^{+3} EN PRESENCE D'UN EXTRACTANT EDTA EN TRITON X100.....	53
II.2.1 Effet de la concentration de EDTA.....	53
II .2.2 Effet des électrolyses sur le point de trouble	54
II.2.3 Effet de deuxième cycle	55
II.3 ETUDE COMPARATIVE SUR L'EXTRACTION DE Tb(III) EN PRESENCE DE DEUX EXTRACTANT D2EHPA ET EDTA D'UN PRESENCE LE SURFACTANT TX 100.....	56
III.3.1 Récapitulatif des conditions optimale de terbuim (III) par (D2EHPA et EDTA)	56
III.3.2 Etude comparative	56
Références bibliographiques.....	57
CONCLUSION GENERAL.....	61

Liste De Figures

Page	Figure
4	Figure 1 : Représentation schématique d'un Surfactant
5	Figure 2: Représentation les types de Surfactant
5	Figure 3: Exemple de tensioactif anionique
6	Figure 4: Tensioactif cationique : le chlorure de triméthyldecylammonium.
6	Figure 5: Exemple de tensioactif amphotère N-dodécyl N,N-diméthylammoniopropanesulfonate ($C_{12}H_{31}N^+, C_3H_6O_2SO^-$)
7	Figure 6: Exemple de tensioactif non ionique
9	Figure 7: Diagramme de phases d'un système eau-tensioactif non ionique
10	Figure 8: Schéma du principe d'extraction par point de trouble.
16	Figure 9: Les éléments des terres rares
17	Figure 10 : Localisations des terres rares dans le tableau périodique
17	Figure 11: échantillon de terbium
24	Figure 12 : Les composés organophosphorés oxygénés les plus utilisés .
25	Figure 13: Structure développée du D2EHPA
26	Figure 14: Structure dimère du D2EHPA
29	Figure 15: Structure de L'EDTA
35	Figure 16 : structure du p-octylpolyethyleneglycolphenyether
40	Figure 17: Droite d'étalonnage de Terbium(III)
41	Figure 18 : Effet de la concentration en surfactant sur l'efficacité d'extraction de Tb(III), $[D_2EHPA]=10^{-2}M$, $[Tb^{3+}] = 10^{-4} M$.
42	Figure 19: Effet de la concentration de D ₂ EHPA sur le rendement d'extraction de Tb (III). $[Tx-100]= 5\%$, $[Tb^{3+}] = 10^{-4} M$.
43	Figure 20: Variation du pH en fonction de $[D_2EHPA]$, $[Triton X-100] = 5 \%$, $[D_2EHPA]=8.10^{-3}M$, $[Tb^{3+}] = 10^{-4} M$.
44	Figure 21 : Effet de l'ajout de KNO_3 sur le rendement d'extraction de Tb(III) et la température du point de trouble. $[Triton X-100] = 5 \%$, $[D_2EHPA]=8.10^{-3}M$, $[Tb^{3+}] = 10^{-4} M$.

45	Figure 22 : Effet de l'ajout de KCl sur le rendement d'extraction de Tb(III) et la température du point de trouble. [Triton X-100] = 5 %, [D ₂ EHPA]=8.10 ⁻³ M, [Tb ³⁺] = 10 ⁻⁴ M.
46	Figure 23 : Effet de l'ajout de Na ₂ SO ₄ sur le rendement d'extraction de Tb(III) et la température du point de trouble. [Triton X-100] = 5 %, [D ₂ EHPA]=8.10 ⁻³ M, [Tb ³⁺] = 10 ⁻⁴ M.
47	Figure 24 : Effet de l'ajout de KSCN sur le rendement d'extraction de Tb(III) et la température du point de trouble. [Triton X-100] = 5 %, [D ₂ EHPA]=8.10 ⁻³ M, [Tb ³⁺] = 10 ⁻⁴ M.
48	Figure 25 : Évolution des rendements d'extraction de deuxième cycle en fonction de [D ₂ EHPA]. [Tb ³⁺] = 10 ⁻⁴ M, [TX-100]= 5 % (V/V)
49	Figure 26 : Effet de la concentration de l'EDTA sur le rendement d'extraction de Tb(III). [Tb ³⁺] = 10 ⁻⁴ M, [TX-100]= 1% (V/V)
50	Figure 27 : Effet des électrolytes sur le point de trouble et le rendement d'extraction de Tb (III),
51	Figure 28: Évolution des rendements d'extraction de deuxième cycle en fonction de [EDTA]. [Tb ³⁺] = 10 ⁻⁴ M, [TX-100]=0.1(V/V)
53	Figure 29: Etude comparative entre les deux extractants (D ₂ EHPA , EDTA)

Liste De Tableaux

PAGE	Tableau
24	<i>Tableau 1: Principales familles de composés organophosphorés.</i>
25	<i>Tableau 2: Propriétés physico-chimiques du D2EHPA.</i>
29	<i>Tableau 3: Propriétés de L'EDTA</i>
34	<i>Tableau 4 : Récapitulatif des réactifs utilisés</i>
36	<i>Tableau 5 : Propriétés physico-chimiques du TX-100</i>
52	<i>Tableau 6 : Récapitulatif des conditions optimales d'extraction par coacervat de terbium (III)</i>

Liste Des Abréviations

ABS	L'absorbance
CMC	Concentration micellaire critique
CPE	Cloud point extraction
CTAB	Bromure de cetyl triméthyl ammonium
Tb	Terbuim
IRM	Imagerie Par Résonance Magnétique
M	Molarité(mol/l)
$m_s(d)$	Masse soluté dans la phase aqueuse diluée
$m_{TA}(d)$	Masse de tensioactifs dans la phase aqueuse diluée
pH	Potentiel hydrogène
R	Rendement(%)

Introduction Générale

INTRODUCTION GENERALE :

Le problème de la pollution est aujourd'hui très préoccupant pour les pays industrialisés et émergents. Les déchets de nature liquide, solide ou gazeux, peuvent modifier le milieu naturel avec des conséquences imprévisibles.

Les risques environnementaux liés au développement d'une exploitation de plus en plus importante de terres rares (Terbium , Gadolinium, Samarium, Europium,) fait partie de cet ensemble polluant.

L'augmentation de la demande en terres rares conduit à l'extraction d'éléments lourds de terres rares à partir de la Bastnaésite et de la Monazite ce qui a pour effet de libérer d'importantes quantités d'éléments radioactifs. La séparation des lanthanides à l'échelle industrielle a validé le développement d'un procédé d'extraction par solvants.

Le terbium est l'un de ces éléments. Cependant, l'extraction du terbium à partir de solutions aqueuses est un processus complexe et coûteux.

Plusieurs moyens et stratégies de dépollution ont été déployés pour lutter contre ce fléau. On peut citer à titre d'exemple les procédés par des opérations chimiques classiques, par oxydation sélective, par réduction sélective ou par les techniques d'échanges d'ions..ect.

L'extraction au point trouble (Cloud Point Extraction), est un procédé d'extraction liquide-liquide préparatoire utilisée généralement pour l'extraction des métaux d'un échantillon en phase aqueuse en vue de la protection de l'environnement, constitue une voie très efficace pour valoriser ou rendre inerte ces déchets et rejets industriels..

Les acides organophosphorés oxygénés comportent un groupement POH(=O) . Ce sont des composés dont les performances extractives vis-à-vis des cations métalliques sont généralement très bonnes, ils sont donc très utilisés en extraction liquide-liquide .Ces extractants sont susceptibles d'extraire les ions métalliques à la fois par échange cationique et par solvation.

Dans le cadre de notre travail nous nous sommes intéressés à l'étude de l'extraction de terbium (III)à partir des solutions aqueuses par deux extractants à savoir, l'acide di-(2-éthylhexyl) phosphorique (D2EHPA), son utilisation, comme agent extractant, présente plusieurs avantages à cause de sa stabilité chimique sa grande souplesse dans l'extraction de divers métaux. Le deuxième extractant est l'acide éthylène diamine tétra acétique(EDTA) est un extractant carboxylique qui montre de bonne performance dans l'extraction des plusieurs métaux.

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

Le premier chapitre, traite des généralités et éléments bibliographiques sur la technique d'extraction point de trouble.

Le deuxième chapitre, résume les généralités et éléments bibliographiques sur les terres rares et le terbium.

Troisième chapitre sera consacré aux généralités et rappels bibliographiques sur les extractants organophosphorés et carboxyliques.

➤ Partie résultats et discussion divisée en deux chapitres :

Le premier chapitre sera réservé à la partie expérimentale du travail réalisé ,ainsi que les protocoles utilisés, les produits chimiques, les dispositifs expérimentaux.

Nous exposerons enfin dans le deuxième chapitre les différents résultats expérimentaux obtenus lors de l'extraction liquide-liquide des cations par les deux extractants dans différents milieux et les discussions des résultats

CHAPITRE I :

Généralités Et Rappels Bibliographiques Sur Extraction par point de trouble

I.1 Introduction :

L'extraction au point de trouble est une technique d'extraction prometteuse qui est basée sur l'usage de surfactants, comme une alternative à l'extraction liquide-liquide classique. Quand on chauffe une solution surfactant au dessus de la température du point de trouble, la solution est séparée facilement en deux phases : l'une phase riche en surfactant de petit volume et une phase aqueuse [1].

I.2 Définition d'un surfactant :

Les tensioactifs, également appelés agents de surface ou surfactant, sont des molécules amphiphiles, d'origine naturelle ou synthétique, dont la structure chimique est constituée de deux parties de polarités différentes : une tête polaire à caractère hydrophile (polaire ou chargée) liée à une chaîne hydrocarbonée à caractère hydrophobe, comme l'illustre **la figure I.1** :

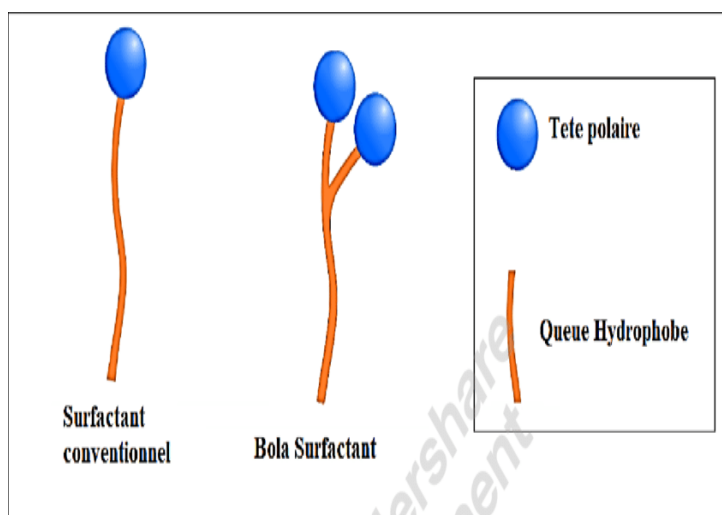


Figure 1 : Représentation schématique d'un Surfactant

L'antagonisme au sein d'une même molécule entre les effets hydrophobe et hydrophile est à l'origine des contraintes locales qui provoquent l'adsorption de molécules de surfactant sur diverses surfaces ou à diverses interfaces (air-eau, huile-eau). Ceci suggère que leur partie polaire se trouve dans l'eau et que leur partie hydrophobe se trouve dans un solvant

organique ou à la surface et, par le fait même, ces molécules altèrent les propriétés de surfaces ou d'inter [2].

I.3 Classification des surfactants :

Les agents surfactants sont historiquement répartis selon la charge qu'ils libèrent en solution aqueuse. Il en existe ainsi quatre grandes classes : cationiques, anioniques, amphotères et non ioniques [3].

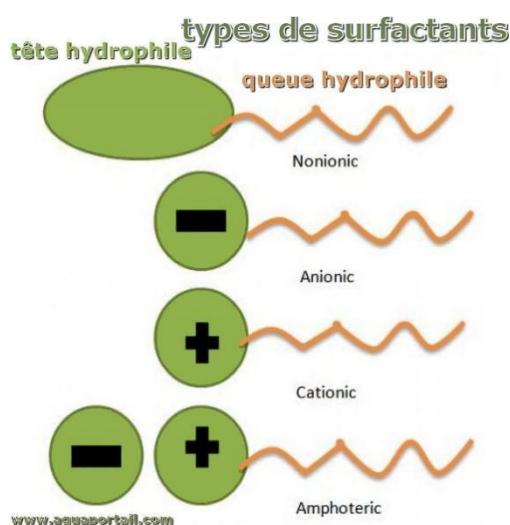


Figure 2: Représentation les types de Surfactant

a) Surfactant anionique :

Les surfactants anioniques s'ionisent en solution aqueuse pour fournir un anion organique surfactant et un cation généralement de faible masse moléculaire, souvent un métal alcalin, un ammonium quaternaire ou une éthanolamine. Cette classe de surfactants est la plus importante industriellement : elle représente environ 55 % de la production mondiale. Dans ce groupe on trouve les alkylbenzènesulfonates, les alkylsulfates, les lignosulfonates, etc[4].



Figure 3: Exemple de tensioactif anionique

b) Surfactant cationique :

Ces surfactants possèdent un ou plusieurs groupements qui s'ionisent en solution aqueuse en donnant naissance à un cation organique tensioactif et à un anion de faible masse moléculaire. En pratique, ces tensioactifs appartiennent soit à la famille des amines grasses soit à celle des hétérocycles azotés. La propriété qui les distingue des autres tensioactifs et qui assure leur développement, est leur caractère bactéricide. De plus, ils ont la propriété physico-chimique de s'adsorber très facilement sur les surfaces chargées négativement, normalement hydrophiles, pour les rendre lipophiles. Cette propriété remarquable est mise à profit dans tous les cas où l'on désire inverser la mouillabilité d'une surface [5] .

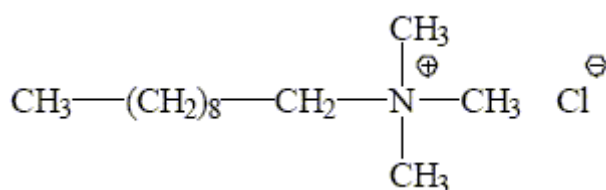


Figure 4: Tensioactif cationique : le chlorure de triméthyldécylammonium.

c) Surfactant zweterionique (Amphotères) :

Les surfactants dits amphotères possèdent deux groupes fonctionnels, l'un anionique et l'autre cationique, comme par exemple les alkylaminoacides et les bétaines.

Selon les conditions du milieu, ils peuvent s'ioniser en solution aqueuse en conférant au surfactant un caractère anionique aux pH alcalins et un caractère cationique aux pH acides.

Au voisinage du point isoélectrique leurs solutions aqueuses ne sont pas conductrices car ils possèdent les deux charges à la fois. De plus, dans ces conditions, ils présentent la particularité d'avoir une solubilité et des propriétés surfactives minimales [6] .

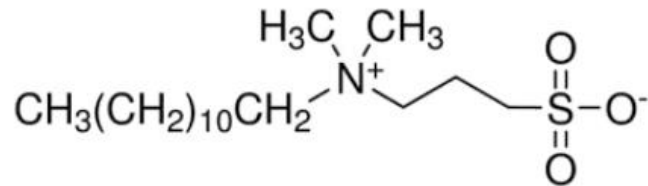


Figure 5:Exemple de tensioactif amphotère N-dodécyl N,N-diméthylammonioethanesulfonate ($C_{12}H_{31}N^+, C_3H_6O_2SO_3^-$)

d) Surfactant non ionique :

Ces surfactants sont constitués de substances qui ne s'ionisent pas en solution aqueuse : leur charge est donc a priori nulle. Cependant, ils ont la particularité de posséder de longues chaînes polaires capables de former des liaisons hydrogène avec des molécules d'eau[7] .

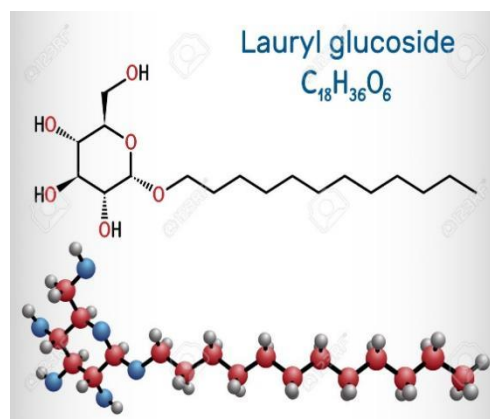


Figure 6:Exemple de tensioactif non ionique

I.4 Point de trouble des surfactants non-ioniques :

En chauffant progressivement une solution de surfactant non-ionique, on peut observer une transition du comportement de phase à une température appelée point de trouble (cloud point).

L'expérience est très simple; il suffit d'augmenter lentement (1 ou 2 °C/min.) , la température d'un tube à essai contenant une solution (par exemple à 1 %) de surfactant, et d'observer la transparence de la solution. A une certaine température, appelée point de trouble, apparaît une opalescence. Si on continue de chauffer au-dessus du point de trouble, on voit des gouttelettes qui sédimentent, et il se produit, finalement, une séparation de phase. Le point de trouble correspond à la température à laquelle commence une transition de phase, dans laquelle une phase contenant du surfactant hydraté se sépare de la solution aqueuse. Le point de trouble est pratiquement indépendant de la concentration du surfactant.

On explique ce phénomène de la manière suivante: au fur et à mesure que la température augmente, les chaînes poly-oxyde d'éthylène se désolvatent, ce qui produit une réduction de l'hydrophilicité du surfactant.

La CMC(Concentration Micellaire Critique) du surfactant diminue et le nombre d'agrégation croît; les micelles augmentent de taille et en arrivant à une certaine valeur (quelques centaines d'Ångströms) commencent à interagir avec la lumière, produisant une turbidité. Si on continue d'augmenter la température, les micelles arrivent à une taille suffisante (micromètre) pour que la gravité puisse les sédimenter, provoquant ainsi une séparation de phase.

Les électrolytes diminuent les interactions hydrophile/eau et ont tendance à abaisser la CMC, donc à diminuer la température à laquelle se produit la séparation de phase [8].

I.5 Propriétés d'usage :

Les tensioactifs en solution possèdent pour la plupart une ou plusieurs des propriétés d'usage suivantes [9] :

- 1- le pouvoir dispersant ou la capacité à augmenter la stabilité de suspensions de petites particules solides dans un liquide.
- 2- le pouvoir émulsifiant ou la capacité de former une émulsion, (dispersion de fines gouttelettes d'un liquide dans un autre).
- 3- le pouvoir mouillant, ou la possibilité d'étalement d'un liquide sur une surface solide.
- 4- le pouvoir moussant ...
- 5- le pouvoir solubilisant ou l'amélioration significative de la solubilité apparente d'un corps dans un solvant, par incorporation d'un soluté hydrophobe dans le cœur de la micelle,

association d'un soluté amphiphile à la micelle ou même adsorption d'espèces ioniques à la surface de la micelle.

Le pouvoir détergent (nettoyant, principalement par dégraissage) des tensioactifs est la résultante de l'ensemble de ces propriétés.

I.6 Adsorption aux interfaces :

Du fait de leur structure amphiphile, les tensioactifs sont capables de s'adsorber aux interfaces lorsqu'ils sont dissouts ou dispersés dans un liquide. Une telle propriété d'adsorption génère deux effets conduisant à l'abaissement de la tension superficielle du solvant : la diminution d'une ou de plusieurs forces de liaisons aux interfaces du système, et la stabilisation des interfaces par formation de couches adsorbées, s'opposant mécaniquement à toute diminution de l'aire inter faciale et à leur disparition [10]. Notons enfin que les molécules tensioactives modifient non seulement les propriétés de la surface mais également les interactions entre les surfaces.

I.7 Micelles et Concentration Micellaire Critique (CMC) :

A partir d'une certaine concentration, les interactions hydrophobes entre molécules de surfactants deviennent suffisamment importantes par rapport aux interactions hydrophiles surfactant/eau pour que se forme spontanément une association.

En milieu aqueux, les micelles peuvent regrouper plusieurs dizaines voire centaines de molécules; la dimension et la géométrie de ces conglomerats dépendent essentiellement de la structure du surfactant et de l'environnement physico-chimique [8]. La formation de micelles dépend de la température et de la concentration en TA [9].

I.8 Point de trouble :

Le point de trouble est un paramètre caractéristique des surfactants non ioniques. Lorsqu'on chauffe une solution micellaire d'un surfactant non ionique, initialement limpide, celle-ci tend à devenir trouble au-delà d'une certaine température appelée point de trouble. Le chauffage d'une solution micellaire d'un tensioactif non ionique provoque une déshydratation partielle de ses chaînes hydrophiles, en rompant les liaisons hydrogène entre les molécules d'oxyde d'éthylène et les molécules d'eau et conduit à une séparation en deux phases en équilibre (**Figure 7**) :

- la phase riche en tensioactif, ou coacervat (concentrée en surfactant),

- la phase pauvre en tensioactif ou phase diluée (la concentration en surfactant est voisine de la CMC). [9,11-14].

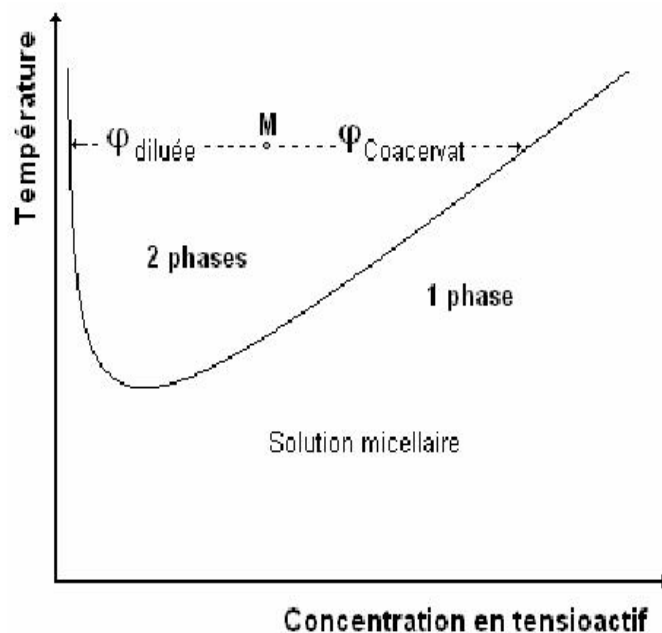


Figure 7 Diagramme de phases d'un système eau-tensioactif non ionique [9].

I.8.1 Intérêt de la méthode de point trouble :

L'utilisation de systèmes micellaires comme une alternative de séparation présente les avantages suivants [15] :

-Les tensioactifs non ioniques sont moins dangereux que les solvants organique semployés généralement dans l'extraction liquide-liquide.

Ils ne sont ni volatils, ni inflammables. Ils sont biodégradables, ce qui permet de classer la EPT parmi les procédés de chimie verte.

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

-Ils possèdent une ample capacité de concentrer une grande variété d'analytes de natures diverses et à de faibles concentrations même à l'échelle de traces.

-La technique au point trouble nécessite une quantité minimale de tensioactif (en général quelques milligrammes).

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

-La basse température du point de trouble pour certains tensioactifs permet la

séparation ou la pré-concentration des molécules thermosensibles d'intérêt biologique ou environnemental.

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

I.8.2 Principe d'extraction au point de trouble :

Le phénomène du point de trouble est notamment à la base de l'extraction à deux phases aqueuses (ou extraction par coacervat). Les phénomènes de solubilisation et de point de trouble rendent donc possible l'extraction par coacervat, utilisable par exemple dans des opérations de dépollution d'effluents industriels ou de concentration de produits de la chimie fine en vue de leur valorisation. Un tiers corps dissous dans l'eau, tel qu'un composé organique ou une macromolécule biologique, se partagera nettement en faveur du coacervat grâce au phénomène de solubilisation micellaire [16].

Il s'établit un équilibre dont les caractéristiques dépendent de la nature et de la quantité de tensioactif et de solubilisé ainsi que de la température [3].

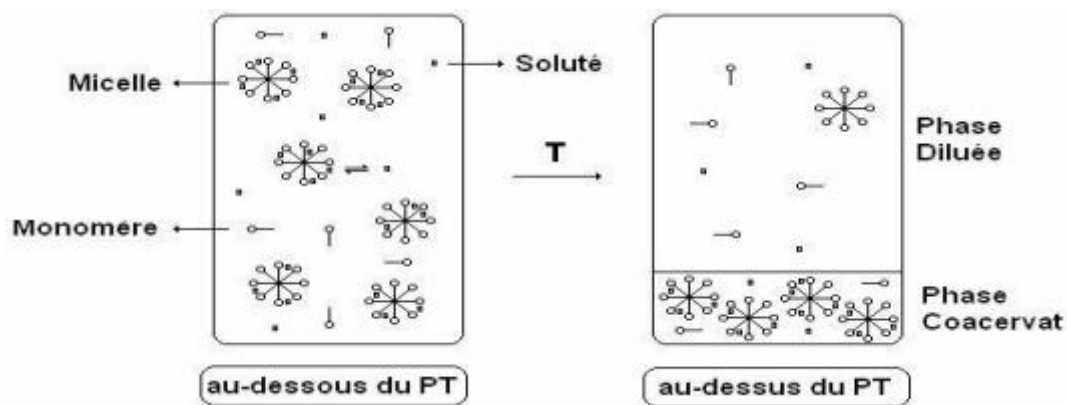


Figure 8: Schéma du principe d'extraction par point de trouble.

Le point de trouble des surfactants non ioniques est fortement influencé par différents des facteurs, dont notamment leurs formules chimiques (la température de trouble augmente avec le nombre de groupements oxyde éthylène de la tête polaire), ainsi que l'addition d'agents externes divers (électrolytes, composés organiques,...).

I.8.3 Effet des tensioactifs sur le point de trouble :

Le point de trouble des tensioactifs non ioniques augmente de façon importante par addition d'une faible quantité d'un tensioactif anionique ou cationique [17]. Gu et Galera [18] ont remarqué que l'addition de 1,25 mM de dodécylsulfate de sodium (SDS) ou de bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB) à une solution 1% massique de Triton X-114 provoque une augmentation du point de trouble de 50°C (de 25°C à 75°C). Cette augmentation est due à la formation de micelles mixtes : au fur et à mesure que les molécules de tensioactif ionique sont ajoutées au système, une partie d'entre elles pénètrent dans les micelles du tensioactif non ionique et chargent leur surface. Cela augmente les forces de répulsion entre les micelles et les rend plus hydrophiles. Ainsi le point de trouble augmente.

Il est généralement possible d'élever le point de trouble d'un agent non ionique en y ajoutant un autre tensioactif polyéthoxylé de température de trouble supérieure [19,20].

Il semble cependant que peu d'études systématiques sur ces variations de température de trouble aient été publiées.

I.8.4 Effet des électrolytes sur le point de trouble :

En présence d'électrolytes, le point de trouble est extrêmement sensible aux interactions avec le système dans lequel les électrolytes se trouvent. A des concentrations inférieures à 0,01 M la plupart des électrolytes n'ont pas d'influence significative sur le point de trouble des solutions de tensioactif non ionique [21]. Plusieurs auteurs ont néanmoins montré que les électrolytes abaissent généralement le point de trouble mais les concentrations nécessaires pour provoquer cet effet sont habituellement élevées (supérieure à 0,1 M) [22]. L'abaissement du point de trouble suite à l'addition des électrolytes dans les solutions de tensioactif non ionique est expliqué par le phénomène de relargage (salting-out) qui affaiblit la liaison hydrogène entre la molécule d'eau et la tête polaire du tensioactif en raison de la solvation des ions. Le phénomène de relargage est dû principalement à l'anion de l'électrolyte (Broze) [23]. Le cation a une influence moins importante car il peut former des complexes avec les atomes d'oxygène des fonctions éther du tensioactif. Les ions se classent dans l'ordre suivant leur pouvoir décroissant sur le point de trouble [24]:

Pour les cations : Ba^{+2} , Ca^{+2} , Mg^{+2} , Cs^{+2} , Rb^{+} , NH_4^{+} , K^{+} , Na^{+} , Li^{+} .

Pour les anions (série de Hofmeister): SO_4^{2-} , $\text{CH}_3\text{COO}^{-}$, Cl^{-} , Br^{-} , NO_3^{-} , I^{-} , SCN^{-} , ClO_4^{-} (Schott et al., 1982), ce qui correspond à la série de Hofmeister (solubilité croissante des protéines) et au pouvoir de relargage (salting-out) décroissant, les derniers anions de la liste donnant lieu au 'salting in'.

I.9 Applications :

L'extraction au point de trouble est très employée dans divers domaines, tel que l'extraction des métaux lourds [25,26], l'extraction des protéines[27], la dépollution des sols contaminés [28], le traitement des eaux [29,30] et des hydrocarbures[31] et l'élimination des toxins [32].

References chapitre I :

- [1] İ Durukan , Ç A Şahin, N Şatiroğlu, S Bektaş, Determination of iron and copper in food samples by flow injection cloud point extraction flame atomic absorption spectrometry, Microchemical Journal 99 **2011** 159–163, pp 159
- [2] C Rondel, Thèse de doctorat « Synthèses et propriétés de mélanges de nouvelles molécules polyfonctionnelles lipopeptidiques tensioactives », Université de Toulouse, **2009**, 16-19.
- [3] N duarte Lindemberg de Jesus THESE Extraction A Deux Phases Aqueuses A L'aide D'alcools Polyethoxyles En Vue De L'élimination De Polluants Organiques Et D'ions Metalliques (UFRN – Brésil) **2005**
- [4] D Attwood , A T Florence , Surfactant Systems: Their Chemistry, Pharmacy and Biology Chapman and Hall, Londres **1983**.
- [5] E Jungerman, "Cationic Surfactants", M. Dekker Eds., New York, **1970**,19-27.
- [6] F Krafft, H Wiglow, Ber. Otsch. Chem. Ces., 28, **1895**, 2566-2573.
- [7] G Bognolo , Nonionic Surfactants. in Lipid Technologies and Applications, éd. Gunstone, F D, Padley, F B Marcel Dekker, New York,**1997** 633-694.
- [8] J L Salager chaier firp N° F201-A surfactifs en solution Aqueuse Version # 2 **1993** Page 3
- [9] H Benkhedja. Extraction au point de trouble de substances organiques et électrolytes à l'aide de mélangeurs-décanteurs. **2015**. Thèse de doctorat.
- [10] S Ide and M Takagi ; Journal of Analytical Science, 2(3), 265-269 **1986**
- [11] M Corti, C Minero and V Degiorgio ; The Journal of Physical Chemistry, 88(2), 309-317 **1984**
- [12] F H Quina and W L Hinze ; Industrial Engineering and Chemistry Research, 38(11), 4150-4168 **1999**
- [13] L Ho tan tai ; Détergents et produits de soins corporels, Ed. Dunod, Paris **1999**
- [14] C L Zhang, K T Valsaraj, W D Constant and D Roy ; Water Research, 33(1), 115-124 **1999**
- [15] E K Paleologos,D L Giokas ,M I Karayannis, Micelle-mediate dseparation and cloud point extraction, Trends in Analytical Chemistry **2005**, 24:5, 426-436.
- [16] B Moreno,. "Cloud point methodology: A new approach for preconcentration and separation in hydrodynamic systems of analysis." Talanta 40.11 **1993**, 1703-1710.

- [17] P Mukherjee et coll., Clouding behaviour in surfactant systems, *Advances in Colloid and Interface Science* **2011**, 162, 59-79.131
- [18] S Kumar, K. U. Din, Effect of Additives on the Clouding Behavior of Sodium Dodecyl Sulfate +Tetra-n-butylammonium Bromide System, *Journal of surfactants and detergents* **2004**, 7:3, 271-275.
- [19] B S Valaulikar, C Manohar, The mechanism of clouding in triton X-100: The effect of additives, *J Colloid Interface Sci.* **1985**, 108, 403.
- [20] M N Garcia-Lisbona et coll., An Examination of the Cloud Curves of Liquid–Liquid Immiscibility in Aqueous Solutions of Alkyl Polyoxyethylene Surfactants, *J Am Chem Soc.* **1998**, 120:17, 4191-4199.
- [21] M Jan et coll., Clouding behavior of nonionic–cationic and nonionic–anionic mixed surfactant systems in presence of carboxylic acids and their sodium salts, *Colloid Polym Sci* **2007**, 285, 631-640.
- [22] B Haddou , Purification d’effluents par extraction à deux phases aqueuses, Thèse de doctorat en génie des procédés et de l’environnement **2003**, Institut national polytechnique, Toulouse, p21.
- [23] S Kumar, Z A Khan, and K U Din, Clouding phenomenon in ionic micellar solutions: Role of the counterion, *Journal of surfactants and detergents* **2004**, 7:4, 367-371.
- [24] M Hadj Youcef, Extractions synergiques du cuivre (II) à l’aide d’ortho-hydroxy-bases de Schiff, en présence d’agents surfactants, Thèse de doctorat en chimie **2013**, Université Mohamed Boudiaf (USTO),Oran, p58.
- [25] A Raúl ,Gil, et al. "Flow injection system for the on-line pre-concentration of Pb by cloud point extraction coupled to USN–ICP OES." *Microchemical Journal* 95.2 **2010**: 306-310.
- [26] V A Lemos ,D T Graciete Cloud point extraction system for flame atomic absorption spectrometric determination of trace manganese in food samples *Microchemical Journal* 94 **2010** 42–47.
- [27] W L Hinze ,Saitoh, Tohru,. "Use of surfactant-mediated phase separation (cloud point extraction) with affinity ligands for the extraction of hydrophilic proteins." *Talanta* 42.1 **1995**: 119-127.
- [28] K Hiller, Gábor, and R V Wandruszka. "Decontamination of oil-polluted soil by cloud point extraction." *Talanta* 42.1 **1995**: 83-88.

[29] H İ Ulusoy , R Gürkan, Ü Aksoy, M Akçay. Development of a cloud point extraction and preconcentration method for determination of trace aluminum in mineral waters by FAAS
Microchemical Journal 99 **2011** 76–81.

[30] K C Teo ,Chen, Jianrong . "Determination of cobalt and nickel in water samples by flame atomic absorption spectrometry after cloud point extraction." Analytica Chimica Acta 434.2 **2001**: 325-330.

[31] J Liang, and B H Chen. "Equilibrium partition of polycyclic aromatic hydrocarbons in a cloud-point extraction process." Journal of colloid and interface science 263.2 **2003**: 625-632.

[32] Yu, HongXia, et al. "Cloud-point extraction of nodularin-R from natural waters." Analytica chimica acta 509.1 **2004**: 63-70.

CHAPITRE II :

Généralités sur le Terbium

II. Généralités sur les éléments de terres rares :

II.1 Définitions :

Les éléments de terres rares (ETR) regroupent 16 éléments (la série des lanthanides, l'yttrium et le scandium). Le prométhium n'étant pas un élément stable, il n'est pas inclus dans la famille éléments de terres rares dans ce document. Ces 16 éléments se retrouvent habituellement ensemble dans les minéraux d'où ils sont extraits [1].

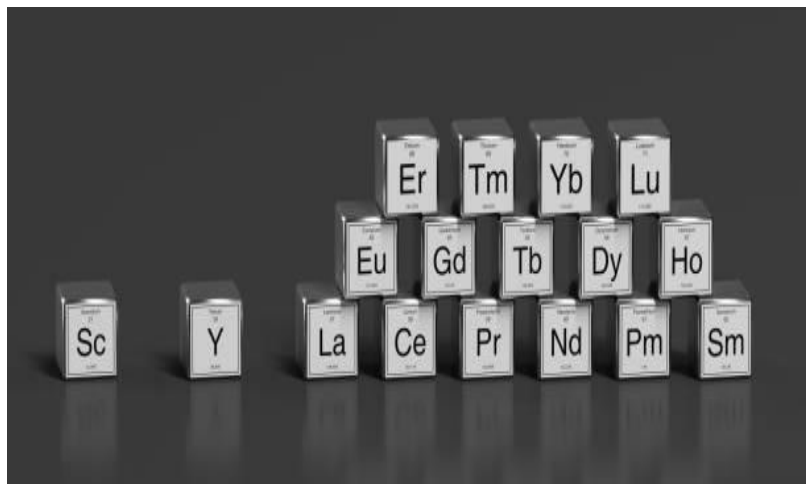


Figure 9 Les éléments des terres rares

Les terres rares sont divisées en deux sous-groupes, les cériques ou terres rares légères sont (scandium, lanthane, cérium, praséodyme, néodyme, prométhium et samarium) et les yttriques ou terres rares lourdes (yttrium, europium, gadolinium, terbium, dysprosium, holmium, erbium, thulium, ytterbium, lutétium) [2].

Terres Rares Lourdes ou Yttrique

H																			He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne		
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar		
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr		
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe		
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn		
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Uut	Uuq	Uup	Uuh	Uus	Uuo		

La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

Terres Rares Légères ou Cériques

Figure 10 : Localisations des terres rares dans le tableau périodique

II.2 Généralité sur le Terbium :

Le terbium est un élément chimique de symbole Tb et de numéro atomique 65. Il appartient à la famille des lanthanides [3]. Il est relativement rare dans la croûte terrestre, mais peut être trouvé dans divers minéraux, notamment la monazite et la xénotime .

Le terbium, Tb, est l'un des éléments les plus rares de la croûte terrestre . Il n'y a pas eu de découvreur officiel de l'élément terbium, mais plusieurs scientifiques travaillaient à l'étude de différents éléments au cours de la même période, et en 1843, l'élément Tb a été découvert par le scientifique suédois Carl Gustaf Mosander [3]. Il a été isolé sous sa forme pure uniquement dans les années 2000, grâce aux techniques d'échange d'ions[4].



Figure 11 Echantillon de terbium

II.3 Production :

Le terbium peut être obtenu à partir du minerai de xenotime (YPO_4 et d'euxenite ($\text{Y,Ca,Er,La,Ce,U,Th})(\text{Nb,Ta,Ti})_2\text{O}_6$ qui contient parfois plus de 1% de terbium .on extrait aussi le terbium du sable de monazite ($\text{Ce,La,Th,Nd,Y PO}_4$, un matériau riche en terres contient jusqu'à 0.03% terbium par échange d'ions et par extraction par solvants .

A l'industrie on applique plus généralement la réduction métallothermique de son fluorure ou de son chlorure avec le calcium sous atmosphère d'argon [5].



II.4 Propriétés physico-chimiques :

II.4.1 Propriétés physiques :

Terbium présente des propriétés physiques intéressantes qui contribuent à sa plénitude dans différentes industries. Voici quelques caractéristiques clés:

- Terbium est un métal mou et malléable avec une couleur blanc argenté il est malléable, ductile et assez mou pour être coupé avec un couteau. Il est assez stable dans l'air, et existe sous deux formes allotropiques, avec un changement de phase à 1289 °C. Cet élément est stable dans l'air par rapport aux autres terres rares mais reste très réactif : il réagit lentement avec l'eau froide et rapidement avec l'eau chaude pour former de l'hydroxyde de terbium [6].

II.4.2 Propriétés chimiques et composés :

Le terbium possède des propriétés chimiques uniques qui le rendent polyvalent dans diverses réactions chimiques. Voici quelques caractéristiques notables :

1. **Réactivité :** Le Terbium est un élément moyennement réactif. Il réagit lentement avec l'eau et s'oxyde dans l'air, formant une couche d'oxyde protectrice . Cependant, il ne se dissout pas facilement dans la plupart des acides .
2. **Propriétés fluorescentes :** Le Terbium est connu pour sa capacité à émettre une fluorescence verte intense lorsqu'il est exposé à la lumière ultraviolette. Cette propriété le rend précieux dans la production de luminophores utilisés dans les lampes fluorescentes et les écrans de télévision.
3. **Agent d'alliage :** Le terbium peut être allié à d'autres métaux pour améliorer leurs propriétés. Par exemple, il est souvent ajouté aux alliages d'aluminium pour améliorer leur solidité et leur résistance à la corrosion[7].

En solution, le métal existe seulement à l'état trivalent : $[\text{Tb}(\text{H}_2\text{O})_n]^{3+}$. Le terbium forme un certain nombre de composés binaires avec des éléments comme l'oxygène (TbO_2 , Tb_2O_3 , Tb_7O_{12} , $\text{Tb}_{11}\text{O}_{20}$), l'hydrogène (TbH_2 , TbH_3), les halogènes (TbF_3 , TbF_4 , TbI_3), l'azote (TbN), le phosphore (TbP), le soufre (TbS) [8].

II.5 Utilisation de Terbium :

Les propriétés uniques de fluorescence du terbium ont trouvé des applications dans un large éventail de domaines. Voici quelques utilisations notables :

Les luminophores à base de terbium sont largement utilisés dans les lampes fluorescentes, les écrans de télévision et d'autres technologies d'affichage.

L'émission verte vibrante de terbium contribue à la qualité des couleurs et à la luminosité de ces appareils.

Diagnostic médical : Les sondes fluorescentes à base de terbium sont utilisées dans le diagnostic médical pour la détection et l'imagerie de molécules spécifiques ou de marqueurs biologiques. Ces sondes peuvent être utilisées pour identifier les maladies, surveiller l'administration des médicaments et étudier les processus cellulaires.

La fluorescence du terbium est utilisée dans la surveillance environnementale pour détecter et quantifier les polluants dans l'eau, l'air et le sol. Les capteurs à base de terbium peuvent se lier sélectivement aux substances cibles, permettant une détection précise et sensible.

Fonctions de sécurité : les phosphores à base de terbium sont utilisés dans la production d'encre et de balises de sécurité. Ces luminophores émettent une fluorescence unique difficile à reproduire, ce qui les rend précieux pour les mesures anti-contrefaçon.

Recherche et développement : La fluorescence du terbium est largement étudiée dans le domaine de la science des matériaux. Les chercheurs explorent les propriétés des composés à base de terbium et développent de nouveaux matériaux luminescents, dispositifs optiques et capteurs.

En générale, pour construire des aimants puissants cela nécessite des milliers de molécules ou d'atomes individuels. Les sels de terbium ont été exploités dans les fibres optiques, appareils laser et comme dopant pour les matériaux dans les appareils semi-conducteurs. Pour détecter la présence de microbes, on utilise les ions de Tb (III).

Sa fluorescence verte sert notamment à la fabrication des tubes fluorescents pour l'éclairage et radiographie médicale. Cette propriété est par ailleurs utilisée par les billets d'euro afin de les protéger contre la falsification. Le terbium est aussi utilisé dans les piles à combustible de certaines voitures électriques comme celle sur l'image[7, 9-12].

II.6 Impact sur l'environnement et la santé :

Dans l'environnement, les terres rares en général et le terbium en particulier sont rejetés par les usines productrices de carburants car ils sont utilisés comme additifs et catalyseurs pour craquage. L'accumulation du terbium dans les eaux et dans le sol, provoque chez l'homme et les animaux des dégâts de santé importants. Il provoque des dégâts au niveau des membranes cellulaires ; cause des problèmes sur la reproduction et sur le fonctionnement du système nerveux [13]. Le Terbium provoque des embolies pulmonaires, spécialement lors de longues expositions. D'autres composés du terbium, principalement les halogénures qui s'hydrolysent en chauffant et élimineront les vapeurs acides. Le terbium et les terres rares généralement s'accumulent dans le foie parce lorsqu'ils sont absorbés [14].

References Chapitre II :

- [1] A Soukeur. Valorisation des éléments de terres rares par procédés membranaires (ETR lourds). Chimie inorganique. Université Rennes 1; Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene (Alger), **2022**. Français.
- [2] N Charles, J Tuduri, G Lefebvre, O Pourret, F Gaillard, K Goodenough .Ressources métalliques: cadre géodynamique et exemples remarquables. ISTE Science Publishing Ltd-Wiley, **2021**
- [3] B Medjahed , M A Didi ,D Villemin , Factorial design in optimization of extraction procedure for copper (II) using Aliquat 336 and Tri-n-butylphosphate based supported liquid membrane. Desalination and Water Treatment, 52, **2014**, 3237-3245.
- [4]<https://www.futura-sciences.com/sciences/definitions/chimie-terbium-15224/>
- [5]R Roger , Introduction a la metallugie extraction teres rares ISBN 978-0-359-39561-3 fourth **2018**
- [6]<https://sagascience.com/mendeleiev/terbium/#:~:text=Propri%C3%A9t%C3%A9s%20et%20g%C3%A9n%C3%A9ralit%C3%A9s,la%20monazite%20et%20la%20bastna%C3%A9site>
- [7]https://fr.lambdageeks.com/terbium-properties/#google_vignette
- [8] P Hänninen et H Härmä, L Luminescence : Photophysical, Analytical and Biological Aspects, Springer Science & Business Media, **2011**, 388 p. (lire en ligne).
- [9] <http://geoparcjbelbani.com/geoeco/article/vulgarisation-la-gologie/16/46/1360/lutilisation-du-terbium-goparc-jbel-bani>
- [10] M J Schneider ,L Yun , S J Lehotay , Terbium-sensitised luminescence screening method for fluoroquinolones in beef serum. Journal of Food Additives and Contaminants: Part A, 30, **2013**, 666-669.
- [11] D L Rosen , Bacterial Spore Detection and Determination by Use of Terbium Dipicolinate Photoluminescenc. Journal of analytical chemistry, 69, **1997**, 1082-1085.
- [12] E G L .Martínez , J F G Reyes , P O Barrales ,A M Díaz , Terbium-sensitized luminescence optosensor for the determination of norfloxacin in biological fluids. Analytica Chimica Acta, 532, **2005**, 159-164.
- [13] H Shimada , Pulmonary toxicity of systemic terbium chloride in mice. Journal of Toxicology and Environmental Health, 48, **2010**, 81-92.
- [14] L Wang ,Q Zhou , B Zhao ,X Huang , Toxic effect of heavy metal terbium ion on cell membrane in horseradish. Chemosphere, 80, **2010**, 28-34

CHAPITRE III

Extarctant Organophosphores et Carboxyliques

III.1 Introduction général :

La chimie du phosphore offre un large champ d'applications scientifiques et est devenue une science à part entière. Elle est basée sur l'existence de nombreux groupes fonctionnels stables qui contiennent la liaison carbone-phosphore ou qui sont des dérivés organiques d'acides phosphoriques inorganiques [1].

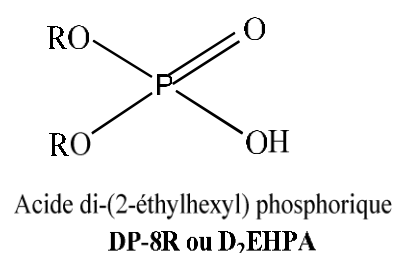
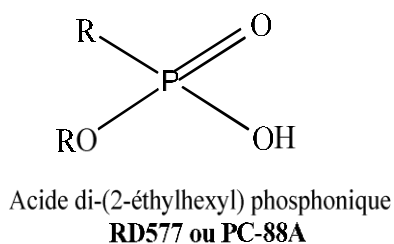
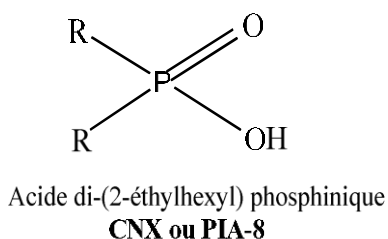
I.2 Composes organophosphores :

Les composés organophosphorés sont des composés organiques contenant au moins un atome de phosphore dans leur structure chimique. Du point vue structural, ces composés sont tous des dérivés de l'acide phosphorique. Selon la structure chimique, ils sont répartis en trois grands groupes : Les dérivés aliphatiques (avec une chaîne carbonée) ; Les dérivés phénylés, qui contiennent un noyau phényle dans leur structure ; Les dérivés hétérocycliques, dans lesquels le ou les cycles incluent des atomes d'oxygène, d'azote ou de soufre.

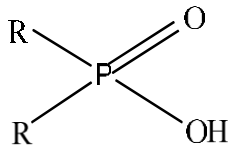
La synthèse et les propriétés chimiques des extractants organophosphorés multifonctionnels ont été intensivement étudiées au cours des deux dernières décennies [2]. Ainsi les composés organophosphorés sont particulièrement utiles en synthèse organique. L'oléfination de Wittig est certainement la réaction la plus connue avec toutes les variantes qu'elle comprend [3].

I.3 Acides organophosphores oxygènes :

Les acides organophosphorés oxygénés comportent un groupement ($O=POH$). Ces composés sont classés parmi les plus performants comme agents extractants dans les procédés de l'extraction liquide-liquide des cations métalliques. L'extraction des ions métalliques peut s'effectuer à la fois par échange cationique et par solvation. En effet, l'extraction par solvation se fait à travers l'atome d'oxygène doublement lié avec l'atome de phosphore. Compte tenu de son pKa relativement faible, le groupement hydroxyle peut, quant à lui, perdre un proton et réaliser ainsi une liaison covalente. Les composés organophosphorés oxygénés les plus utilisés sont présentés dans la figure 1 [4].



avec R: $CH_3(CH_2)_3CH(C_2H_5)CH_2-$



avec R: $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$

Acide di-(2,4,4-tri-méthylpentyl) phosphinique
Cyanex 272

Figure 12 : Les composés organophosphorés oxygénés les plus utilisés [4].

Tableau 1: Principales familles de composés organophosphorés

Nomenclature	Acides correspondants
Phosphines	H_3P
Oxydes de phosphines	H_3PO_4
Phosphoranes	H_5P
Acides phosphoreux	$\text{P}(\text{OH})_3$
Acides phosphineux	$\text{PH}_2(\text{OH})$
Acides phosphoniques	$\text{H}(\text{OH})_2\text{PO}$
Acides phosphiniques	$\text{H}_2(\text{OH})\text{PO}$
Phosphoranes et esters phosphoriques	$(\text{OH})_3\text{PO}$
Pyrophosphates et ester spyrophosphoniques	$(\text{H}_2\text{PO})_2(\text{O})$

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

Les composés organophosphorés sont d'excellents agents extractants des ions métalliques [5]. À l'échelle industrielle plusieurs types de ces composés portent le nom d'extractants organophosphorés, utilisés pour réaliser la séparation des métaux de terres rares, des radio éléments, l'extraction des métaux lourds et l'enrichissement de l'uranium, etc.

Les acides organophosphorés, tels : le D₂EHPA et le PC88A, sont largement utilisés dans la séparation des terres rares.

III.4 L'acide Di(2-Ethylhexyl) Phosphorique :

Les acides phosphoriques sont appliqués depuis l'année 1949 [6]. Ils sont largement utilisés dans l'extraction des terres rares, l'uranium et aussi dans beaucoup d'autres métaux et substances chimiques [7]. La sélection de l'extractant est un élément essentiel du procédé d'extraction, doit avoir une bonne extraction (thermodynamique) et être plus rapide (aspect cinétique) et d'être facultativement sélective vis-à-vis du soluté. Ces propriétés doivent être réalisées indépendamment de la nature de la composition des solutions aqueuses traitées. L'acide di (2-éthylhexyl) phosphorique (D2EHPA) est un agent extractant organophosphoré acide, polyvalent. Parmi ces multiples utilisations, il est utilisé dans la purification et l'extraction des métaux de transition divalents tels que le manganèse, le cobalt, le fer, le cuivre, les terres rares et d'autres métaux [8,9].

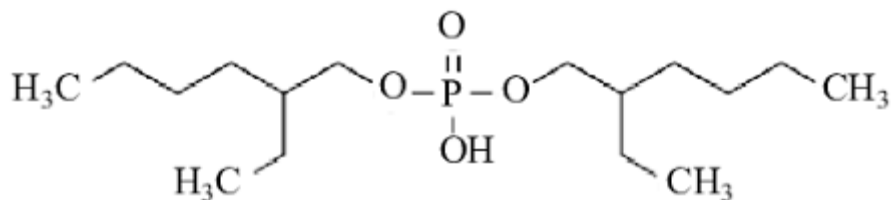


Figure 13: Structure développée du D2EHPA

III.4.1 Propriétés physico-chimiques :

L'acide di(2-éthylhexyl) phosphorique ou di(2-éthylhexyl) phosphate [3,10] est un liquide visqueux (huileux), incolore, transparent et non miscible à l'eau. Le Tableau 4 regroupe quelques propriétés physico-chimiques principales [11,12].

Tableau 2: Propriétés physico-chimiques du D2EHPA.

Caractéristiques	Valeurs
Masse molaire (g/mole)	322,43
Masse volumique (g/ml) à 25°C	0,976 – 0,977
Indice de réfraction n_{20D}	1,442
Pka (Ka: constante d'acidité)	1,72
Constante de dimérisation (Kd)	5,01. 10 ⁴

Viscosité dynamique (poise) à 20°C	0,56
Température d'ébullition (°C) à 0,015 Torr	155
Point flash (°C) (méthode à capsule ouverte)	171
Solubilité du D2EHPA dans l'eau (% mas) à 20°C	0,01
Tension de surface (dyne.cm-1)	34,0 ±3,0
Solubilité de l'eau dans le D2EHPA (% mas) à 20°C	2,40
Polarisabilité (cm³)	34,88 ± 0,5 10 ⁻²⁴

Le D2EHPA est très stable aux températures jusqu'à 60°C. Dans les opérations d'extraction, il peut être appliqué dans plusieurs cycles durant plusieurs mois sans risque de désintégration [13]. Néanmoins, à des températures plus élevées entre 70 et 80°C, sa désintégration devient plus rapide [14]. Il est connu en tant que produit dangereux parce qu'il cause des brûlures très graves sur peau et sur les muqueuses et par contre très peu corrosif pour la plupart des métaux. Le D2EHPA est un produit commercial qui contient généralement des impuretés, les plus importantes sont l'alcool 2-ethylhexanol et l'acide monoéthylhexyl phosphorique (M2EHPA), ainsi que d'autres impuretés comme le poly et le pyrophosphate et le tri-alkylphosphate présent en quantité très faible et peuvent être négligées [15].

III.4.2 Comportement de D2EHPA dans les solvants :

Le D2EHPA est une substance très soluble dans les solvants organiques. Ses molécules se lient entre elles par des liaisons hydrogènes et forment des polymères dont le degré dépend de la polarité du liquide environnant [16,17]. Dans les solvants non polaires le D2EHPA est généralement présent sous forme d'un dimère selon la structure suivante (Figure 14).

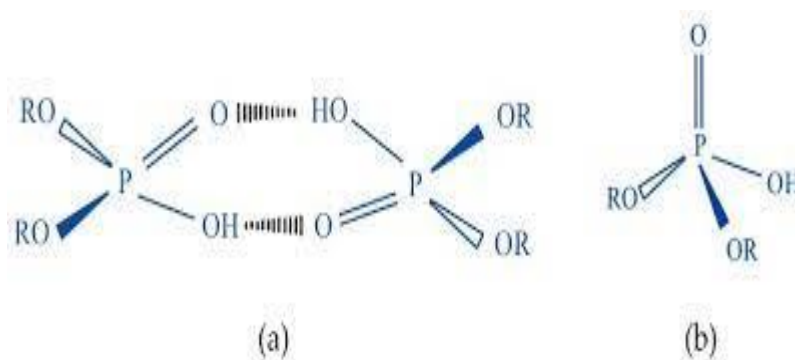


Figure 14: Structure dimère du D2EHPA [18]

Dans les solvants polaires, tels les alcools ou les acides organiques, les interactions des molécules du solvant et celles du D2EHPA s'opposent à l'association des molécules de ce dernier, se trouvant alors sous forme de monomère. Par ailleurs, le D2EHPA est très peu soluble dans les solutions aqueuses. Il se comporte comme un surfactant. Son groupement polaire (OH), très hydrophile baigne dans le milieu aqueux; quant à sa chaîne hydrocarbonée (hydrophobe), elle se maintient à l'extérieur de cette phase aqueuse [16].

Dans les solutions aqueuses alcalines, la solubilité du D2EHPA varie largement avec la concentration et la nature des sels ou des ions contenus dans ces solutions. En général, la solubilité du D2EHPA diminue avec une importante augmentation de la concentration des sels et croît avec l'augmentation de la température [19].

Dans les solutions aqueuses acides, la solubilité du D2EHPA est inférieure à 30 ppm et varie peu avec le pH de celles-ci [20]

III.4.3 Applications du D2EHPA :

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

D. D. Pereira et coll. [21] ont étudié l'extraction du zinc par le D2EHPA. Ils ont étudié la récupération du sulfate de zinc à partir d'un effluent industriel produit par Votorantim Co. (Brésil), qui contient plusieurs espèces métalliques tels que le cadmium, le cobalt, le fer, le plomb, le calcium, le magnésium, le manganèse et le nickel.

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

Hung-Sheng Tsai et coll. [22] ont effectué l'extraction de l'indium (III) en milieu acide nitrique par l'acide di(2-éthylhexyl) phosphorique dilué dans le kérosène. Par une analyse graphique et numérique, ils ont examiné les compositions de complexes d'indium

D2EHPA dans la phase organique et la stœchiométrie de la réaction d'extraction. Ils ont montré aussi que le coefficient de distribution de l'indium (III) entre la phase organique et la solution aqueuse augmente avec l'augmentation du pH de la solution aqueuse et / ou la concentration de l'agent d'extraction en phase organique.

M. A. Olazabal et coll.[23] ont étudié dans un système biphasique l'extraction du nitrate de cuivre par le mélange d'extractants le "1-phényl-1,3-décanedione (HR) et l'acide di(2-éthylhexyl) phosphorique (HL)" dilué dans toluène. Ils ont prouvé la formation du complexe mixte CuRL(HL) en plus de ceux formés avec chacun des extractants $\text{CuL}_2(\text{HL})_2$ et CuR_2 . Ils ont également montré que le complexe mixte formé était responsable de l'effet de synergie du mélange des deux extractants et que le coefficient de synergie optimal correspondait au rapport des concentrations $\text{CHL/CHR} = 5$.

R. S. Juang et coll. [24] ont réalisé la même étude que précédemment avec de légères modifications dans les conditions expérimentales (milieu sulfaté) et ont montré que le complexe majoritairement formé est le $\text{CuR}_2(\text{HR})_2$. La vitesse d'extraction est décrite comme étant l'effet combiné de la réaction interfaciale, de la diffusion du complexe dans le film organique stagnant et de la vitesse d'agitation.

Son-Ki Ihm et coll. [25] ont effectué l'étude cinétique de l'extraction du cuivre (II) par le D2EHPA en milieu nitré, en utilisant comme extracteur la cellule de Lewis et comme solvant le kérosène. Ils ont montré que la résistance au transfert de masse ou diffusionnel joue un rôle très important dans le mécanisme de la réaction interfaciale et cela en faisant varier différents paramètres physico-chimiques comme le pH de la phase aqueuse, la concentration en cuivre (II), la concentration en D2EHPA,... Ils ont proposé un mécanisme d'extraction passant par la formation d'un complexe intermédiaire CuR^+ ($\text{R} = \text{D2EHPA-H}$) à l'interface.

T. Hirai et coll. [26] ont étudié l'extraction et la séparation liquide-liquide du molybdène et du vanadium en milieu acide sulfurique faible et milieu chloré par l'acide di (2-éthylhexyl) phosphorique. Ils ont montré que dans le cas du vanadium, l'ion VO^{3+} est réduit en VO^{2+} par contact avec la phase organique.

Y. Nagaosa et coll [27] ont testé l'acide bis (2-éthylhexyl) phosphinique, l'ester mono-2-éthylhexyl de l'acide 2-Ethylhexyl phosphonique et le D2EHPA dans l'extraction multiple en continue du sulfate de nickel contenu dans un mélange de métaux de transition. En se basant sur les propriétés physico-chimiques de ces extractants, la séparation de nickel a été discutée

en terme de valeur de $pH_{1/2}$ (50 % de métal extrait) et c'est l'acide bis (2- éthylhéxyl) phosphinique qui a donné le meilleur résultat.

L'extraction par ultrafiltration du nickel en milieu aqueux chloré par le D2EHPA dilué dans l'hexane a eu lieu à travers une membrane liquide (IRIS 3026) contenant le polysulfone, cela en faisant varier le pH de la phase aqueuse. L'étude a permis aux auteurs [28] de déterminer les coefficients de transfert de masse, les facteurs qui limitent la vitesse de transport du nickel et la structure du complexe formé dans la membrane ($NiR_2.4HR$).

A. Hino et coll. [29] ont réalisé le processus de séparation par extraction liquide-liquide des éléments de terres rares (Pr / Nd et Y / Er) avec l'acide di(2-éthylhéxyl) phosphorique. Les formules des complexes formés à l'équilibre d'extraction pour ces éléments ont été établies, l'espèce $MR_3 (RH)_3$ est formée à faible rapport d'alimentation; et les espèces plus volumineuses telles $(MR_3)_2 (RH)_4$ apparaissent pour un rapport d'alimentation plus élevé.

Miki Mashimo et coll. [30] ont mis au point une méthode de séparation par extraction liquide-liquide de l'aluminium et du béryllium en milieu sulfaté, en utilisant comme extractants le D2EHPA puis l'acide dinonylnaphtalène sulfonique (DNNSA) ainsi que leur mélange. Avec le D2EHPA simple, les espèces extraites trouvées sont de type $AlR_3.HR$ et $Be.R_2.HR$. La séparation des deux métaux est satisfaisante. Le mécanisme d'extraction avec le mélange d'extractants est identique à celui obtenu avec le D2EHPA seul.

S. Nishihama et coll. [31] ont étudié le processus de séparation du mélange gallium / indium en milieu chlorhydrique par des extractants organophosphorés. Ils ont utilisé le D2EHPA, l'ester mono-2-éthylhéxyl de l'acide 2-éthylhéxyl phosphonique (EHPNA) et l'acide di(2-éthylhéxyl) phosphinique (PIA - 226) comme extractants et le kérosène comme diluant. Ce qui distingue ces systèmes d'extraction est l'inclusion des ions chlorures et hydroxydes dans les entités extraites pour compenser la charge positive du métal. En plus dans un autre travail, ils ont étudié avec les mêmes extractants le mécanisme de purification photoréductive du fer (III) dans le processus d'extraction liquide-liquide par le D2EHPA, en utilisant le n-dodécane et le kérosène comme diluants, et la lampe de xénon comme source de lumière [32].

T. Hirai et coll. [33] ont effectué la séparation et la récupération du gallium et l'indium à partir d'un résidu de zinc par extraction liquide-liquide. La plupart des constituants à l'exception du zinc peuvent être extraits par extraction avec le tri-n butylphosphate (TBP) en milieu faiblement acide de la phase aqueuse. Tandis que le gallium et l'indium peuvent être séparés par l'acide di(2-éthylhéxyl) phosphorique. Ils ont établi les équations à l'équilibre d'extraction pour le système ternaire qui contient le gallium, l'indium et le zinc. Ils ont trouvé que le travail de simulation qui est basé sur les études d'équilibre, montre que l'indium peut

être récupéré effectivement à partir d'un mélange de gallium et de zinc avec 98,9 % et 100 % de pureté en utilisant 0,05 mol / L de D2EHPA. Le gallium étant récupéré du zinc avec 87,9 % et 99,1 % de pureté en utilisant 0,01 mol / L de D2EHPA.

D. V. Koladkar et coll. [34] ont étudié l'équilibre de la distribution de vanadium (IV) en milieu sulfaté par le mélange d'acides di(2-éthylhexyl) phosphonique et di(2-éthylhexyl) phosphorique dissous dans le toluène. Les stoechiométries des espèces obtenues après extraction ont été mises en évidence à partir de l'analyse des pentes.

III.5 L'Ethylén Di-amine Tétra Acétique :

L'EDTA est un agent complexant utilisé dans de nombreuses industries (traitement de l'eau, détergents, textile, photographie, pâte à papier, agroalimentaire, cosmétique, agriculture...).

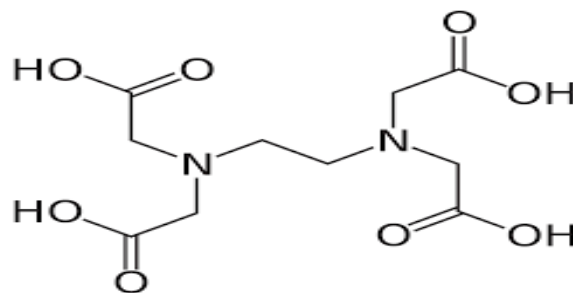


Figure 15 : Structure de L'EDTA. [35]

III.5.1 Propriétés physiques :

L'EDTA se présente sous la forme de cristaux incolores, alors que son sel tétra sodique forme une poudre blanche.

L'acide est peu soluble dans l'eau (0,5 g/L à 20 °C) et insoluble dans de nombreux solvants organiques. Le sel tétra sodique de l'EDTA est quant à lui fortement soluble dans l'eau (500 g/L à 20 °C) [35].

Tableau 3 : Propriétés de L'EDTA. [35]

Formule	C ₁₀ H ₁₆ N ₂ O ₈
Densité	0.86
Etat physique	Solide
Masse molaire	292.3 g/mol

III.5.2 Propriétés chimiques :

L'EDTA et son sel sont des composés stables dans les conditions normales d'emploi. Ils peuvent cependant réagir avec les oxydants puissants et les bases fortes. L'EDTA réagit également avec certains métaux (cuivre, nickel et ses alliages.). Il est aussi un agent complexant puissant dans l'extraction d'oxides [36].

References chapitre III :

- [1] L D Quin , Aguideto organophosphoruschemistry.JohnWiley&Sons,**2000**, p.1,2.
- [2] M L Cecille ,Casarci.Met Pietrelli.L,News eparation chemistry techniques for radioactive waste and other specific applications. Springer Science & Business Media,**2012**, p. 21.
- [3] N Rabasso, Chimie organique: 2. Hétéroéléments, stratégies de synthèse et chimie organo-métallique,2eédition: **2009**, p. 22-24, 28.
- [4] A Buch ,Etude thermodynamique et cinétique de l'extraction liquide-liquide du Nickel (II) par la 2-Ethylhexanal Oxime et un mélange de 2-Ethylhexanal Oxime et d'acide Di-2-(Ethylhexyl)phosphorique.Thèse Doctorat Diss.Université Pierre et MarieCurie-ParisVI,**2001**, p. 43.
- [5] M A Didi ,B Makhoukhi et D Villemin, Synthèse d'extractant acides hexadecyl- et decylaminobimethylenediphosphoniques application à l'extraction liquide-liquidedeNi(II).Sciences&TechnologieA, **2007**, 25,9-14.
- [6] K L Cheng ,K Ueno ,T Imamura , Handbook of Organic Analytical Reagents. Crc Press Florida - U. S. A, 435, **1982**.
- [7]L Rodehuser ,P R Rubini ,K Bokolo ,N Laakel ,J Delpuech , Liquid-liquid extraction of metal ions by neutral phosphor- amides. part I, extraction of uranyl ions from nitrate and sulphate media.Solvent Extraction and Ion Exchange, 10, **1992**, 559-577.
- [8]L E O C Rodrigues ,M B Mansur, Hydrometallurgical separation of rare earth elements, cobalt and nickel from spent nickel-metal-hydride batteries. Journal of Power Sources, 195, **2010**, 3735-3741.
- [9]N B Devi ,KC Nathsarma ,V Chakravortty , Separation of divalent manganese and cobalt ions from sulphate solutions using sodium salts of D2EHPA, PC 88A and Cyanex 272. Hydrometallurgy, 54, **2000**, 117-131.
- [10] J L Cortina ,N Miralles ,M Aguilar ,A M Sastre , Solvent impregnated resins containing di(2- ethyl-hexyl)phosphoric acid.II. Study of the distribution equilibria of Zn(II), Cu(II) and Cd(II). Solvent Extraction and Ion Exchange, 12, **1994**, 371-391.
- [11]M A Didi ,A Azouz ,M Attou ,A Elias ,D Dorohoi_maramu ,L Meddour ,B Zaoui , Physico-chimie des Agents Complexants Organophosphorés.Gama- IASI- Roumanie, ISBN 973-97952-7-7. **1998**.
- [12]R K Biswas,M A Habib,M N Islam, Some Physicochemical Properties of (D2EHPA). 1. Distribution, Dimerization, and Acid Dissociation Constants of D2EHPA in a Kerosene/0.10 kmol m⁻³(Na⁺H⁺)Cl-System and the Extraction of

Mn(II). Industrial and Engineering Chemistry Research, 39, **2000**, 155-160.

[13] R Anwender ,W A Herrmann , Features of Organolanthanide Complexes. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 179, **1996**. ISBN 978-3-540-61009-0.

[14]C Y Cheng , Purification of synthetic laterite leach solution by solvent extraction using D2EHPA. Hydrometallurgy,56,**2000**, 369-386.

[15]Y R Rao,S Acharya , A rapid titrimetric determination of D2EHPA and M2EHPA. Hydrometallurgy, 32, **1993**, 129-135.

[16] E . Merck ,Méthodes d'analyses complexon étriques par les Tiriplex

[17]Wikipedia. Org /wiki/nickel **2015** .

[18]SYNTHESE DE 1000 tonnes de nickel haut pureté .projet industrielle.**2006**

[19]Wikipedia NICKEL **2010**

[20]R Wittig, Acad. Press, March 3eme edition, **1979**, 845-854

[21]D D Pereira, S D F. Rocha, M B Mansur,Recovery of zinc sulphate from industrial effluents by liquid–liquid extraction using D2EHPA (di-2-ethylhexyl phosphoric acid),Separation and Purification Technology, 53,**2007**, 89-96.

[22] H-S Tsai, T-H. Tsai, Extraction Equilibrium of Indium (III) from Nitric Acid Solutionsby Di(2-ethylhexyl)phosphoric Acid Dissolved in Kerosene,Molecules, 17,**2012**,408-419

[23] M A Olazabal, M J Zapatero, M P. Elizalde, J M Castresana, Synergic extraction ofcopper with LIX 54 and bis-(2 ethylhexyl) phosphoric acid,Solvent Extraction and IonExchange, 10,**1992**, 19-34.

[24]R S Juang, Y T Chang, Kinetics and mechanism for Cu (II) extraction from sulfatesolutions with bis(2-ethylhexyl)phosphoric acid,Ind. Eng. Chem. Res., 32,**1993**, 207-213.

[25] Son-Ki Ihm, Kinetic study of the extraction of copper (II) by di(2-ethylhexyl)phosphoricacid in a Lewis-type cell,Journal of membrane Science,37,**1988**, 181-189.

[26]T Yirai, T Hashimoto, I Tsuboi and I Komazawa, Extraction and Separation ofMolybdenum and Vanadium Using Bis(2-ethylhexyl)monothiophosphoric Acid andBis(2-ethylhexyl)phosphoric Acid,J. Chem. Eng. Japan, 28,**1995**, 85-90.

[27]Y Nagaosa et al. , Solvent extraction of metal ions and separation of nickel(ii) fromother metal ions by organophosphorus acids,Solvent Extraction and Ion Exchange, 14,**1996**, 849-870.

- [28] J Sarrazin et al, Study of the mechanism of Ni (II) dialysis, by extraction with D2EHPA, through an ultrafiltration membrane, Journal of membrane Science, 137, **1997**, 211-218.
- [29] A Hino, T Hirai, S Nishihama and I Komasaawa, Practical Study of Liquid-Liquid Extraction Process for Separation of Rare Earth Elements with Bis(2-ethylhexyl)phosphinic Acid, J. Chem. Eng. Japan, 30, **1997**, 1040-1046.
- [30] M Mashimo, H Sato, M Ueda, I Komasaawa, Extraction Equilibria of Aluminum and Beryllium from Sulfate Media by Mixture of Bis(2-Ethylhexyl) Phosphoric Acid and Dinonylnaphthalene Sulfonic Acid, J. Chem. Eng. Japan, 30, **1997**, 706-711.
- [31] S Nishihama, T Hirai and I Komasaawa, Extraction and Separation of Gallium and Indium from Aqueous Chloride Solution Using Several Organophosphorus Compounds as Extractants, J. Chem. Eng. Japan, 31, **1998**, 818-827.
- [32] S Nishihama, T Hirai and I Komasaawa, Mechanism of Photoreductive Stripping of Iron(III) in a Liquid-Liquid Extraction System and Its Application for a Hydrometallurgical Process, Ind. Eng. Chem. Res. , 38, **1999**, 4850-4856.
- [33] T Hirai, S Nishihama and I Komasaawa, Separation and Recovery of Gallium and Indium from Simulated Zinc Refinery Residue by Liquid-Liquid Extraction, Ind. Eng. Chem. Res. , 38, **1999**, 1032-1039.
- [34] D V Koladkar and P M Dhadke, Liquid-liquid Extraction of Vanadium(IV) from Sulfate Media with HDEHP and PIA.8 in Toluene, Chem. Anal. (Warsaw), 47, **2002**, 275.
- [35] C F Baes , R A Zingaro , C F Coleman , The Extraction of Uranium(VI) from Acid Perchlorate Solutions by Di-(2-ethyl-hexyl) -Phosphoric Acid in n-Hexane. Journal of Physical Chemistry, 62, **1958**, 129-136.
- [36] Edetic acid (EDTA) ; « European Union risk assessment report » ; Vol, 49, European Chemicals Bureau ; **2004**

PARTIE PRATIQUE

Résultats Et Discussions

Cette partie est subdivisée en deux sous parties ; dont la première est consacrée aux réactifs et appareils utilisés et la description de l'ensemble des expériences effectuées ainsi que les méthodes d'analyses utilisées., alors que la seconde est dédiée à l'exploitation des résultats de l'extraction par coacervat (point de trouble).

I. REACTIFS ET APPAREILS UTILISES :

I.1 Réactifs utilisés :

Au cours de notre étude expérimentale, nous avons été amenés à utiliser les réactifs dont les données sont récapitulées dans le Tableau 4.

Tableau 4 : Récapitulatif des réactifs utilisés

Réactif	Formule brute	Fournisseur
Nitrate de Terbium	$\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Aldrich
Bis(2-éthylhexyl) phosphate (D2EHPA)	$\text{C}_{16}\text{H}_{35}\text{O}_4\text{P}$	Aldrich
EDTA		
p-octylpolyethyleneglycolphenyether (Triton X-100)	$\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n$ (n=9-10)	Sigma-Aldrich
1,8dihydroxynaphalène3, 6disulfonique acide-2,7-bis [azo-2phénylarsonique acide](L'arsénazoIII)	$\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{As}_2\text{N}_4\text{O}_{14}\text{S}_2$	Honeywell/ Fluka
Acide nitrique	HNO_3	Panreac
Hydroxyde de soude	NaOH	BIOCHEM Chemopharma
Acétate de sodium	CH_3COONa	Riedel De Haen
Chlorure de potassium	KCl	Riedel De Haen
Nitrate de potassium	KNO_3	BIOCHEM Chemopharma
Thiocyanate de potassium	KSCN	BIOCHEM Chemopharma
Sulfate de sodium	Na_2SO_4	BIOCHEM Chemopharma
Acideacétique	CH_3COOH	Panreac

➤ **Description du Triton X-100 :**

Le p-octylpolyéthyléneglycolphényether, dont le nom commercial est le Triton X-100 est une molécule appartenant à la famille des surfactants non-ioniques, c'est un liquide visqueux blanc. Il possède la structure chimique représentée dans la figure 16. Il dispose les propriétés physicochimiques mentionnées dans le tableau 5 [1,2].

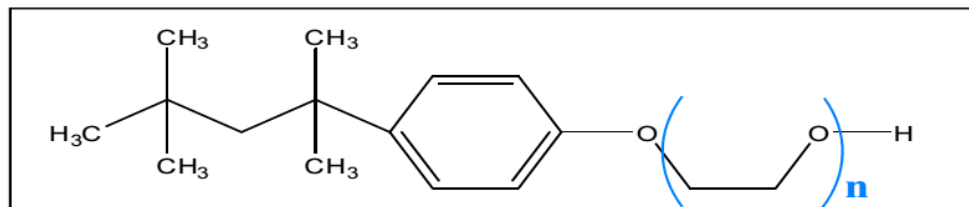


Figure 16 : structure du p-octylpolyéthyléneglycolphényether

Où $n=9.6$ pour le triton X-100, est le nom le plus courant le plus rencontré dans la littérature, le Triton X-100 vu son large usage comme surfactant dans le domaine de l'extraction au point de trouble, disponible, non toxique, son prix relativement bas.

Tableau 5 : Propriétés physico-chimiques du TX-100

Etat physique	Liquide transparent	
Odeur	Inodore	
Rapport molaire	9.5	
Point de trouble (°C)	65	
CMC	0,27 mM	
Pression de vapeur h Pa	< 0,01	
Masse volumique (g .cm⁻³)	1 ,07	
Viscosité	25°C	240
	60°C	43
	100°C	13
Solubilité	Très soluble	
Point d'ébullition (°C)	270	
Pour Point (°C)	7	
Point de flammabilité(°C)	288	
Specific gravity (25/25°C)	1.065	

I.2 Appareils et instruments utilisés :

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

➤ Les grandeurs caractéristiques [1] :

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

a. Pourcentage d'extraction ou efficacité :

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

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

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

b. Fraction volumique de coacervat :

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

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

V_c : Volume de la phase coacervat.

V_d : Volume de la phase diluée.

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

c. Facteur de concentration :

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

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

II. L'EXTRACTION AU POINT DE TROUBLE DES IONS Tb^{3+} PAR DEUX EXTRACTANTS (D2EHPA) ET (EDTA) EN PRESENCE D'UN SURFACTANT TRITON X-100

L'étude du point de trouble consiste à déterminer l'influence d'un certain nombre de paramètres clés. Ces paramètres sont :

- ❖ La quantité du Triton X-100 utilisée :

1,2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 10, 12, 20% (% v/v).

- ❖ La concentration de l'agent extractant :

$[D_2EHPA] = 10^{-3}, 4.10^{-3}, 6.10^{-3}, 8.10^{-3}, 10^{-2} \text{ M.}$

$[EDTA] = 10^{-5}, 8.10^{-4}, 10^{-3}, 10^{-2}, 5.10^{-2} \text{ M}$

- ❖ La force ionique : KSCN, Na_2SO_4 , KNO_3 , KCl

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

- ❖ La concentration de terbium (Tb^{3+}) :

$[\text{Tb}^{3+}] = 10^{-6}, 10^{-5}, 5.10^{-5}, 10^{-4}, 5.10^{-4}, 10^{-3} \text{ M}$

Pour se faire, on étudie l'effet de ces paramètres un par un.

II.1 L'EXTRACTION AU POINT DE TROUBLE DES IONS Tb^{3+} EN PRESENCE D'UN EXTRACTANT (D₂EHPA) D'UN TRITON X-100 :

Nous présenterons dans cette deuxième partie les différents résultats expérimentaux obtenus lors de l'extraction par coacervat des ions Tb^{3+} en présence d'un agent extractant D₂EHPA et TX-100 comme surfactant.

a. Procédure d'extraction au point de trouble :

L'extraction d'ion métallique (Tb^{3+} en milieu aqueux par la technique du point de trouble s'effectue dans des éprouvettes de 10 mL dans lesquelles sont mélangés le tensioactif non ionique (triton X-100), l'agent extractant (D₂EHPA) ainsi que le métal sous sa forme de sel (nitrate de Terbium).

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

La concentration des cations Tb(III) dans la phase supérieure a été analysée par spectrophotométrie UV- Visible. Le révélateur visible de cet ion métallique est l'arsenazo III[3]. Il est choisi pour ses propriétés complexantes.

II.1.1 Droite d'étalonnage :

Pour effectuer l'étalonnage nous avons préparé par dilution des solutions de concentration croissante à partir d'une solution mère de concentration 10^{-3} mol/L. La droite d'étalonnage a été réalisée à l'aide des absorbances de plusieurs solutions (solution de terbium), à des concentrations connues (10^{-5} , 6×10^{-5} , 10^{-4} , 3×10^{-4} , 6×10^{-4} M). Dans ce domaine de concentration, la courbe d'étalonnage du terbium (III) est linéaire et obéit à la loi de Beer-Lambert. Le calcul de régression nous donne la droite optimale d'équation: $Y = 8475,60 X$.

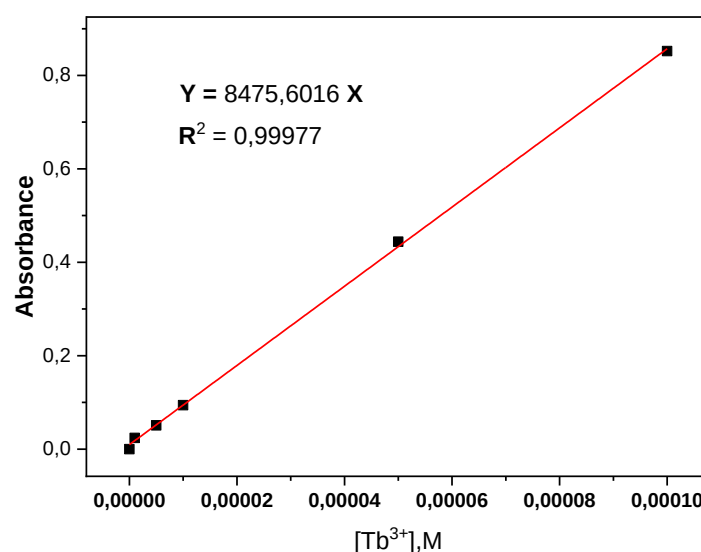


Figure 17: Droite d'étalonnage de Terbium(III)

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

II.1.2 Effet de la quantité du tensioactif non ionique (Triton X-100) :

Dans cette partie de travail, le point de trouble a été étudié en variant le taux du surfactant utilisé de 1 à 20 % (% v/v) dans un volume total aqueux de 10 mL, tandis que les autres paramètres du procédé ont été maintenus constants à savoir $[Tb^{3+}] = 10^{-4}$ M, $[D_2EHPA] = 10^{-2}$ M. Les résultats obtenus sont illustrés dans la figure 18.

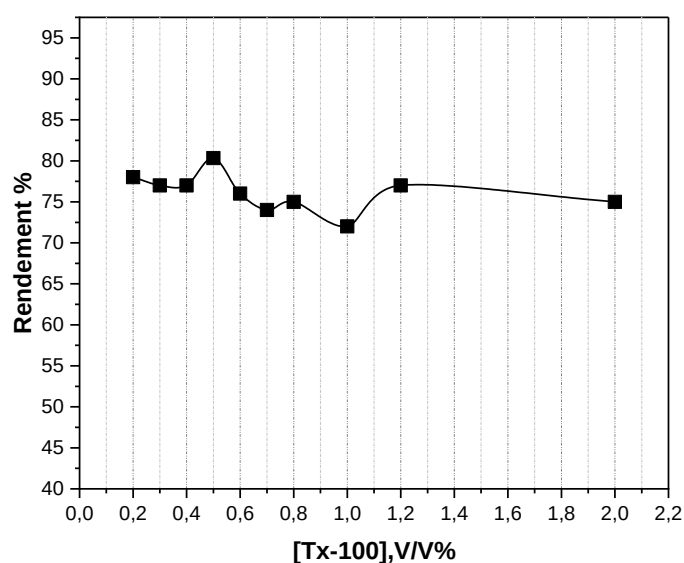


Figure 18 : Effet de la concentration en surfactant sur l'efficacité d'extraction de Tb(III), $[D_2EHPA] = 10^{-2} M$, $[Tb^{3+}] = 10^{-4} M$.

Le résultat montre que le rendement d'extraction de terbium (III) par D_2EHPA augmentent rapidement avec la concentration du surfactant quel que soit la concentration de ce dernier, jusqu'à atteindre sa valeur optimale ($R = 80,34\%$) pour une concentration de 5 % (V/V) en surfactant. Au-delà de cette valeur légère diminution au rendement pour atteindre un minimum de 72% correspondant à une concentration en TX-100 égal à 10%. Dans le reste du travail la concentration en TX-100 est fixée à cette concentration (5%).

II.1.3 Effet de la concentration en extractant D_2EHPA :

Afin d'optimiser la concentration de l'extractant. L'effet du D_2EHPA sur l'efficacité de l'extraction de terbium en présence de TX-100a été étudié en faisant varier sa concentration de 10^{-3} à $10^{-2} M$ et en maintenant les autres paramètres constants. La figure 19 illustre les résultats de cette étude.

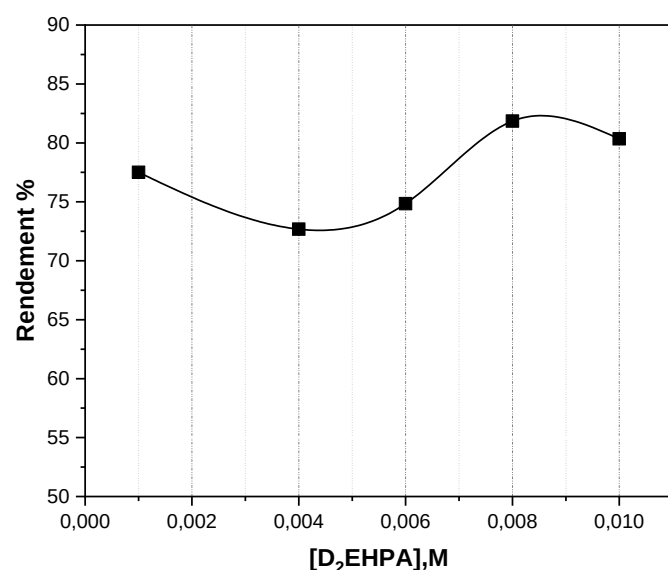


Figure 19: Effet de la concentration de D₂EHPA sur le rendement d'extraction de Tb (III). [Tx-100] = 5%, [Tb³⁺] = 10⁻⁴ M.

La figure, montre clairement que le rendement d'extraction augmente avec l'augmentation de la concentration en extractant pour atteindre un maximum de 81,85 % pour une concentration de 8.10⁻³ M en extractant. Au-delà de cette concentration une stabilité aux rendements d'extraction. Dans le reste du travail la concentration en extractant (8.10⁻³ M) est fixée à cette concentration.

II.1.4 Variation du pH :

Le pH initial de la phase aqueuse joue un rôle très important dans le système d'extraction. Le domaine du pH initial étudié est de 1 à 10. D'après la (figure 4), on observe que l'extraction de terbium par l'extractant D2EHPA en milieu acide est plus favorable par rapport au milieu basique. Le meilleur rendement est obtenu à pH très acide égal 1,8. Au-delà de cette valeur une légère diminution au rendement d'extraction.

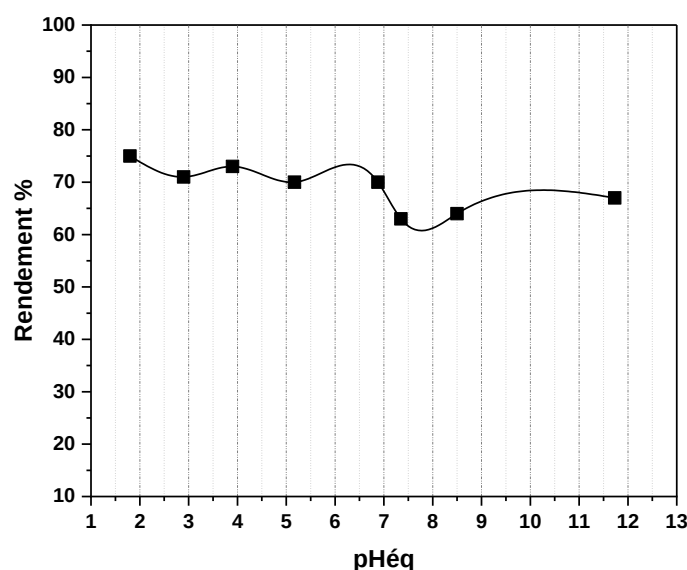


Figure 20: Variation du pH en fonction de $[D_2EHPA]$, $[Triton\ X-100] = 5\%$, $[D_2EHPA] = 8.10^{-3}M$, $[Tb^{3+}] = 10^{-4}M$.

La formation de précipité de l'hydroxyde de Terbium $Tb(OH)_3$ se produisant à pH basique conduit également à la diminution de la quantité des (Tb^{3+}) libre en solution et de ce fait le rendement en extraction diminue.

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

L'ajout de différents types d'additifs est un autre paramètre à prendre en compte, lors de la réalisation d'une opération d'extraction d'un cation métallique par point de trouble.

La courbe de démixtion peut être modifiée par l'ajout de différents types d'additifs, qui abaissent ou élèvent la température de trouble de ces solutions[4]. Ceci présente un grand intérêt pour notre étude et peut jouer un rôle primordial du point de vue énergétique. C'est pourquoi nous avons étudié l'effet de quelques électrolytes inorganiques et un tensioactif ionique

II.1.5.1 Effet des électrolytes sur le point de trouble :

L'influence de différents types d'électrolytes sur le point de trouble des tensioactifs non ioniques a fait l'objet de nombreux travaux. Nous nous sommes intéressés au KNO_3 , KCl , Na_2SO_4 et $KSCN$.

a. Effet d'ajout KNO_3 :

Ce sel est ajouté avec des quantités différentes (0,01-0,1M) aux phases aqueuses afin d'étudier son effet sur l'extraction de terbium ainsi sur le point de trouble. Les conditions

opératoires sont fixées comme précédemment. Les résultats obtenus sont rassemblés dans la figure ci-dessous (figure 21).

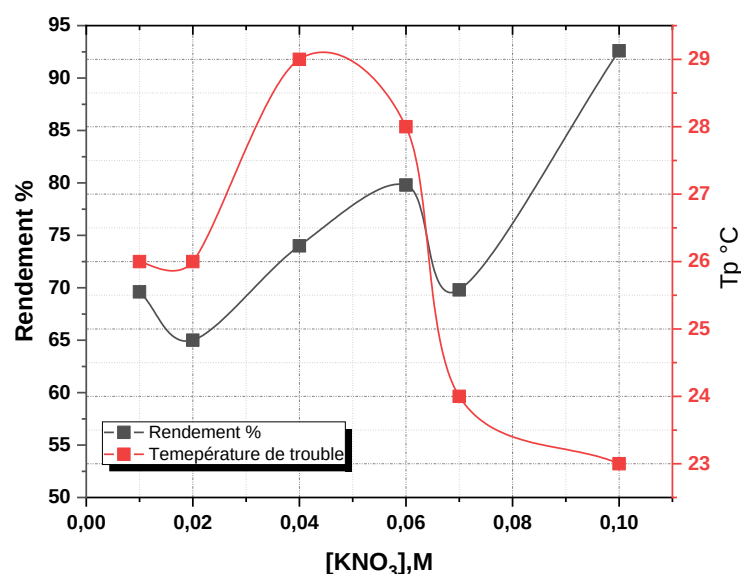


Figure 21 : Effet de l'ajout de KNO_3 sur le rendement d'extraction de Tb(III) et la température du point de trouble. $[\text{Triton X-100}] = 5 \%$, $[\text{D}_2\text{EHPA}] = 8 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, $[\text{Tb}^{3+}] = 10^{-4} \text{ M}$.

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

- En général, l'ajout de nitrate de potassium, conduit à l'augmentation du rendement d'extraction. Le meilleur rendement (92.60%) est obtenu après l'ajout de 0.1M de KNO_3 .
- L'élévation de la concentration en KNO_3 ajouté, aura pour effet d'abaisser la température du point de trouble. La température de trouble de TX-100 diminue de 76°C (5 % (v/v) en surfactant sans ajout) à 23°C (5 % (v/v) en surfactant avec l'ajout KNO_3 0.1M).

b. Effet d'ajout KCl :

L'influence de la variation de la concentration en chlorure de potassium dans la phase aqueuse sur la température de trouble a été étudiée dans le domaine 0.01 et 0.1M. Les conditions opératoires sont fixées comme précédemment.

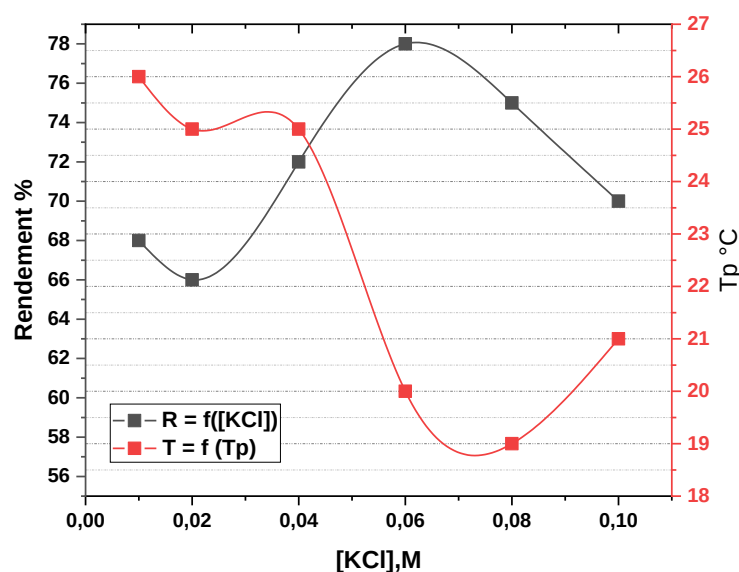


Figure 22 : Effet de l'ajout de KCl sur le rendement d'extraction de Tb(III) et la température du point de trouble. $[\text{Triton X-100}] = 5\%$, $[\text{D}_2\text{EHPA}] = 8 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, $[\text{Tb}^{3+}] = 10^{-4} \text{ M}$.

D'après les résultats obtenus indiqués sur la figure 22, nous remarquons que, le rendement d'extraction reste inférieur à celui obtenu en absence de l'ajout (milieu neutre). En ce qui concernant la température du point de trouble, on observe que l'élévation de la concentration dans l'intervalle $[0.01-0.1 \text{ M}]$ s'accompagnant d'une diminution progressive à la température de point de trouble pour atteindre une température de 19°C .

c. Effet de Na_2SO_4 :

Nous discuterons dans ce qui suit l'influence de la variation de concentration en Na_2SO_4 sur le rendement et la température du point de trouble. Pour ce faire, nous avons effectué une série d'expériences, en faisant varier la concentration du sel et en maintenant fixes, la concentration de Terbium (III) et de surfactant constantes. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 23.

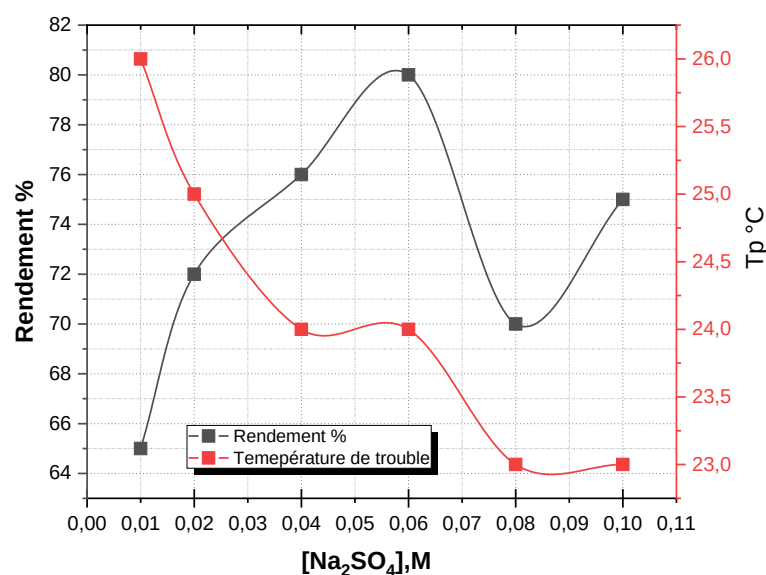


Figure 23 : Effet de l'ajout de Na_2SO_4 sur le rendement d'extraction de Tb(III) et la température du point de trouble. $[\text{Triton X-100}] = 5\%$, $[\text{D}_2\text{EHPA}] = 8.10^{-3}\text{M}$, $[\text{Tb}^{3+}] = 10^{-4}\text{M}$.

A l'instar de l'ajout de nitrate de potassium, le Na_2SO_4 conduit à la diminution du point de trouble de surfactant à une température constante (23°C). Cependant, le rendement reste inférieur à celui obtenu en absence de l'ajout (milieu neutre).

d. Effet d'ajout KSCN :

Des expériences ont été menées dans un intervalle de concentration $[0.01-0.1\text{M}]$ et en maintenant fixes, la concentration de terbium (III) et de $[\text{TX-100}]$ constantes. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 24

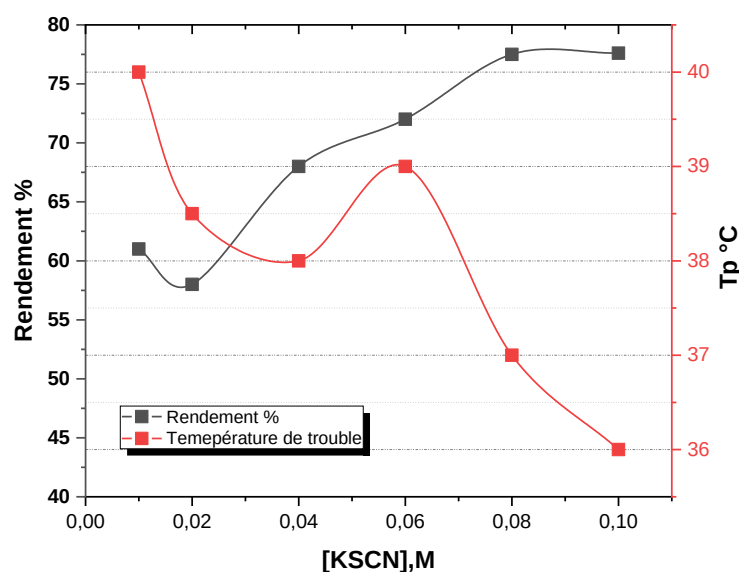


Figure 24 : Effet de l'ajout de KSCN sur le rendement d'extraction de Tb(III) et la température du point de trouble. $[\text{Triton X-100}] = 5 \%$, $[\text{D}_2\text{EHPA}] = 8 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, $[\text{Tb}^{3+}] = 10^{-4} \text{ M}$.

D'après les résultats obtenus indiqués sur le figure 24, nous remarquons que la température de trouble diminue progressivement après l'ajout de KSCN quelque soit la concentration. Cependant, la température de point de trouble reste supérieure à celui obtenu avec les autres sels. La température de trouble de TX-100 diminue de 40°C (5 % (v/v)) à 36°C (5 % (v/v)) en surfactant.

II.1.6 Effet de deuxième cycle :

Le rendement de l'extraction du Tb(III) par D2EHPA est de 82% après un cycle. La phase aqueuse a été extraite une deuxième fois dans les mêmes conditions et un rendement de 14 % est obtenu, ainsi le rendement global de l'extraction du Tb (III) après la deuxième extraction est de 96 %. Les résultats obtenus sont donnés dans la figure 25 suivante.

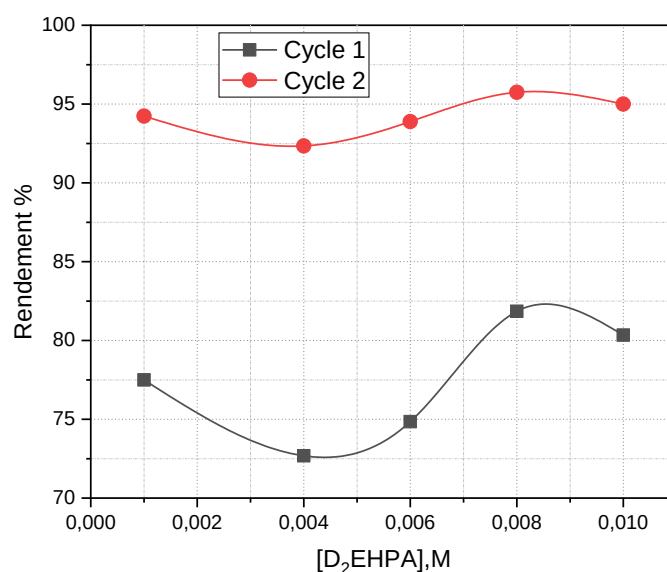
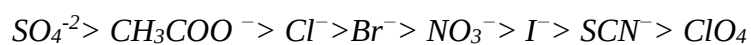


Figure 25 : Évolution des rendements d'extraction de deuxième cycle en fonction de $[D_2EHPA]$. $[Tb^{3+}] = 10^{-4} M$, $[TX-100] = 5 \%$ (V/V)

Conclusion :

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

- les sels comme (KCl , Na_2SO_4 ,...) agissant par leur effet structurant (augmentant la formation d'agrégats d'eau), diminuent le point de trouble,
- les sels hydrotropes ($KSCN$, $NaClO_4$,...) augmentent au contraire celui-ci, en raison de leurs propriétés dé structurantes de l'eau (phénomène salting-in),
- le point de trouble est affecté essentiellement par l'anion. L'influence des anions sur le point de trouble suit en général la séquence descendante suivante (série de *Hofmeister*)[5] :



II.2 L'EXTRACTION AU POINT DE TROUBLE DES IONS Tb^{3+} EN PRESENCE D'UN EXTRACTANT (EDTA) D'UN TRITON X-100 :

II.2.1 Effet de la concentration de l'EDTA :

A l'instar de l'extraction de Tb^{3+} par l'extractant D2EHPA, l'objectif de cette étude est de mettre en évidence l'effet de concentration de EDTA sur l'extraction de terbium. L'effet de l'EDTA sur l'efficacité de l'extraction de Tb^{3+} en présence de TX-100 a été étudié en faisant varier sa concentration de 10^{-4} à $5 \cdot 10^{-2}$ M et en maintenant constant le taux du surfactant à 1% et la concentration de Tb^{3+} à 10^{-4} M. La figure 26 illustre les résultats de cette étude.

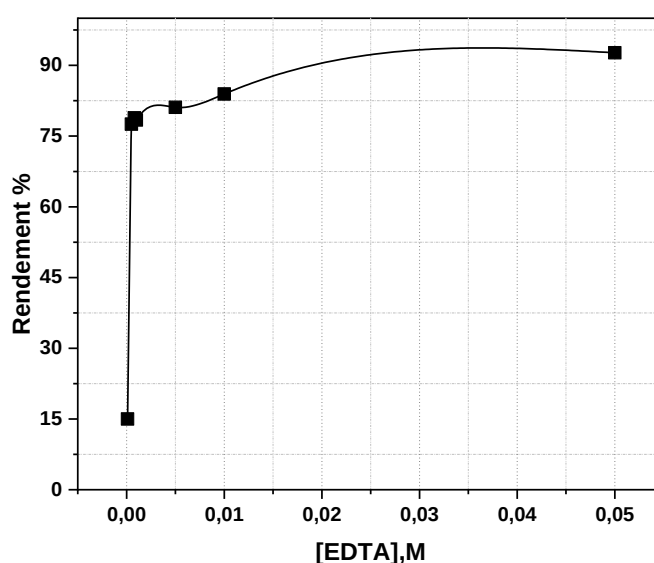


Figure 26 : Effet de la concentration de l'EDTA sur le rendement d'extraction de Tb(III).
 $[Tb^{3+}] = 10^{-4}$ M, $[TX-100] = 1\%$ (V/V)

La figure montre que toute augmentation de la concentration de l'EDTA de 10^{-4} à $5 \cdot 10^{-2}$ M entraîne une augmentation de la capacité d'extraction de 15 à 93% respectivement.

II.2.2 Effet des électrolytes sur le point de trouble :

L'influence de différents types d'électrolytes sur le point de trouble des tensioactifs non ioniques a fait l'objet de nombreux travaux. Nous nous sommes intéressés au KNO_3 , KCl , Na_2SO_4 et $KSCN$.

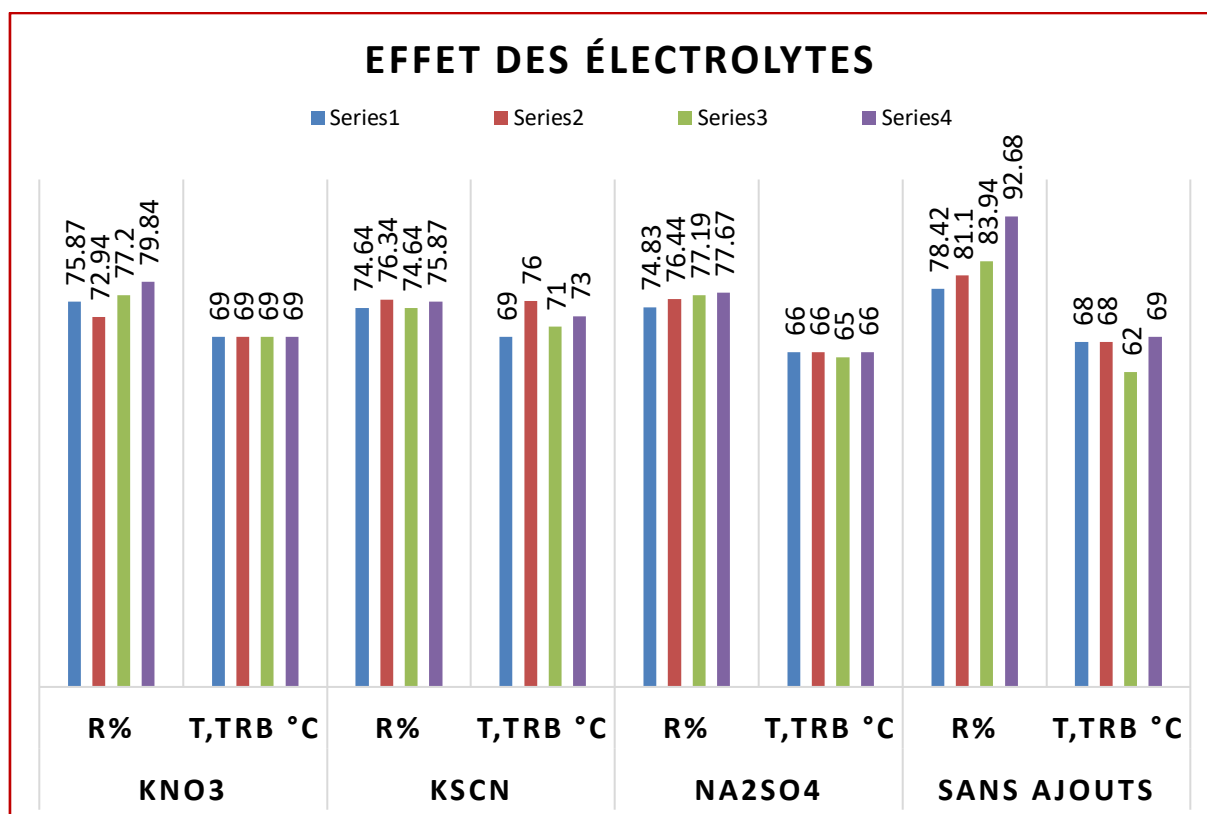


Figure 27 : Effet des électrolytes sur le point de trouble et le rendement d'extraction de Tb (III),

En général, l'ajout de différents types d'électrolytes, quelque soit la concentration, influe négativement sur le rendement d'extraction. Cependant, le point de trouble reste le même que celui obtenu en l'absence de l'ajout (sels)), sauf dans le cas du KSCN il y a une légère augmentation au point de trouble. .

II.2.3 Effet de deuxième cycle :

Il faut rappeler que le rendement de l'extraction du Tb(III) par l'EDTA est de 93% après un cycle. le rendement global de l'extraction du Tb(III) après la deuxième extraction est égale ($\approx 100\%$) est obtenu correspondant à une concentration égal à 0.05M de EDTA. Les résultats obtenus sont donnés dans la figure suivante.

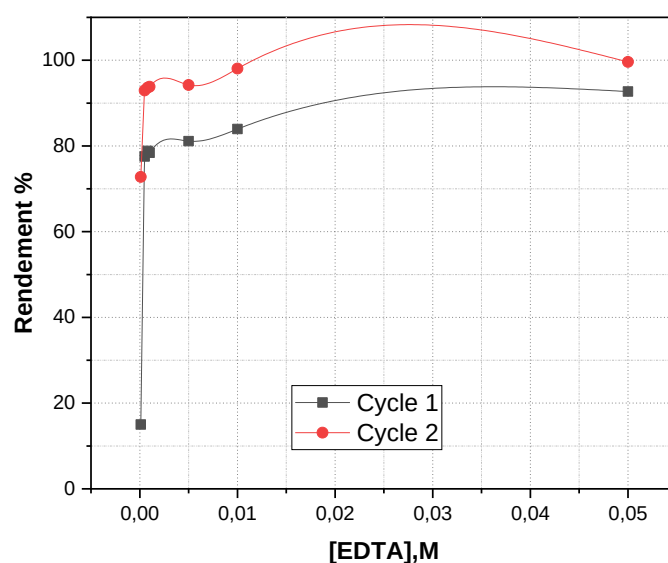


Figure 28: Évolution des rendements d'extraction de deuxième cycle en fonction de [EDTA].
 $[Tb^{3+}] = 10^{-4} \text{ M}$, $[TX-100] = 0.1 \text{ (V/V)}$

II.3 ETUDE COMPARATIVE SUR L'EXTRACTION DE Tb (III) EN PRESENCE DE DEUX EXTRACTANTS (D2EHPA) ET (EDTA) D'UN PRESENCE LE SURFACTANT TX-100 :

II.3.1 Récapitulatif des conditions optimales d'extraction du terbium(III) par D2EHPA et EDTA :

Les résultats représentés dans le tableau 6, rassemblent les conditions optimales d'extraction .

Tableau 6 : Récapitulatif des conditions optimales d'extraction par coacervat de terbium (III)

Paramètres	EDTA	D2EHPA
Concentration en surfactant, (% (v/v))	1	5
Concentration en extractant ADAOTMTP, (mol /l)	0.05	0.08
$[Tb^{3+}]$.M (mol/l)	10^{-4}	10^{-4}
pH initial	5.8	5.75
Rendement %	99.75 $\approx$ 100	96

II.3.2 Etude comparative :

Une étude comparative de l'extraction de Tb (III) par les deux extractants D2EHPA et EDTA en présence de TX-100 a été menée. Les courbes comparatives sont présentées ci-dessous

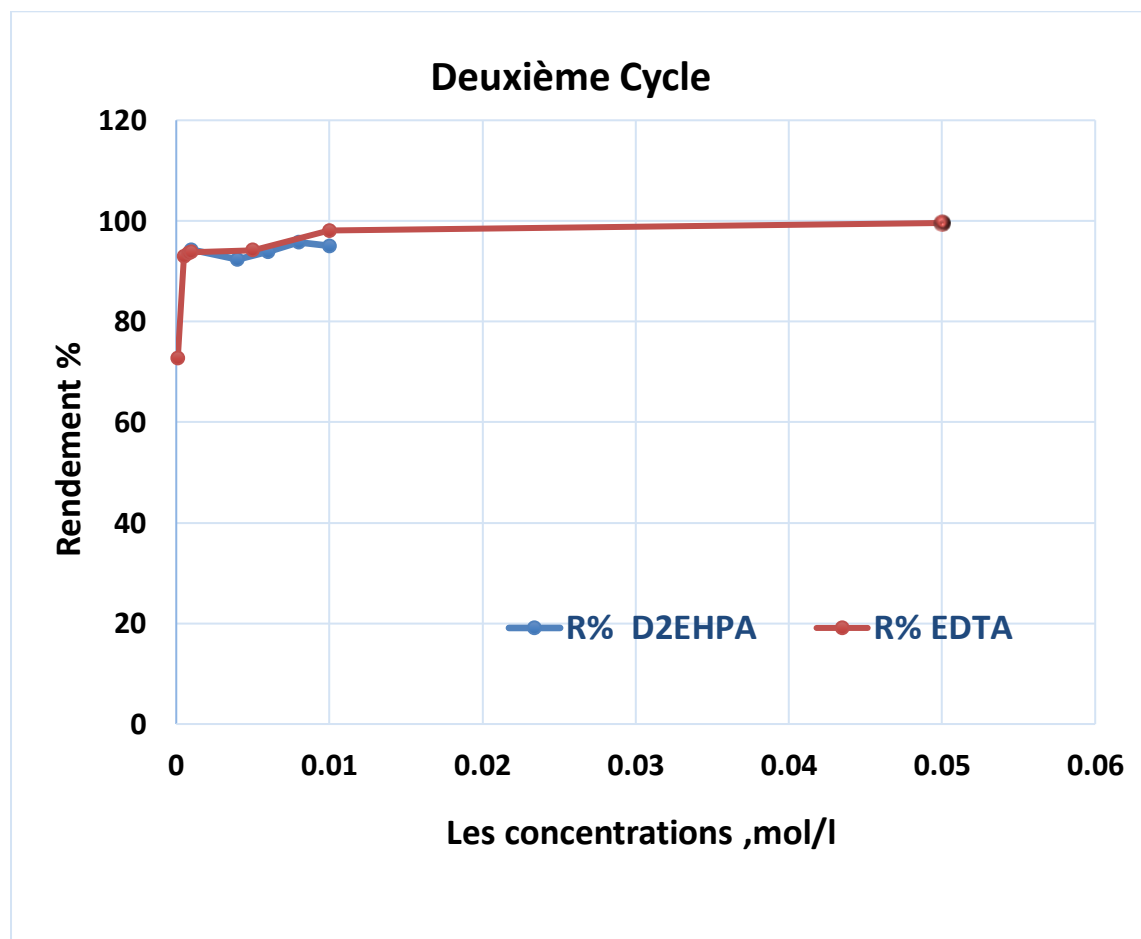


Figure 29: Etude comparative entre les deux extractants (D2EHPA , EDTA)

Le résultat montre clairement que le rendement global de la première et la deuxième extraction aient $\approx 100\%$ avec EDTA et, 96% avec D2 EHPA. Vu les résultats obtenus on peut dire que l'EDTA reste l'extractant le plus disponible dans laboratoire, moins chère et moins toxique que le D2 EHPA.

Conclusion :

Les résultats établis à travers ces différentes études nous ont permis de dégager quelques conclusions importantes dont :

Le pouvoir d'extraction observé pour EDTA et D2EHPA en présence le surfactants

Tx-100 s'avère nettement plus élevé.

L'efficacité d'extraction observée pour l'EDTA en présence de Tx-100

demeure plus importante que ceux établis avec D2EHPA.

- **TX-100**(5 % (v/v)), 96%
- **TX-100** (1% (v/v), 99.59% ($\approx$ 100 %

References Bibliographiques :

- [1] H. H. Paradies, Shape and size of a nonionic surfactant micelle. Triton X-100 in aqueous solution, *J. Phys. Chem.* **1980**, 84:6, 599-607.
- [2] Xiaoying Feng, Jianling Zhang, Siqing Cheng, Chaoxing Zhang, Wei Li and Buxing Han; A new separation method: combination of CO₂ and surfactant aqueous Solutions, The Royal Society of Chemistry, Green Chemistry, 2008, 10, 578–583
- [3] Rohwer, Hans, and Eric Hosten. "pH dependence of the reactions of arsenazo III with the lanthanides." *Analytica chimica acta* 339.3 (1997), 271-277.
- [4] Benkhedja, Houaria. *Extraction au point de trouble de substances organiques et électrolytes à l'aide de mélangeurs-décanteurs*. Diss. (2015).
- [5] Hadj Youcef Mohammed. Extractions synergiques du cuivre (II) à l'aide d'orthohydroxybases de Schiff, en présence d'agents surfactants ; étude dans des systèmes à deux phases aqueuses et aqueuse-organique. thèse doctorat. (2013/2014), 182

CONCLUSION :

Du fait de ses nombreux avantages, tant sur le plan pratique qu'environnemental, l'attention accordée à l'extraction des cations métalliques dans des systèmes micellaires à deux phases aqueuses (dite *extraction par point de trouble*) ne cesse de croître depuis quelques années. Ce genre de milieux présente en effet le précieux avantage d'éviter l'utilisation des solvants organiques, souvent nocifs et onéreux et de travailler en milieu purement aqueux. Une phase aqueuse riche en surfactant y est généralement obtenue et qui joue le même rôle que la phase organique dans les extractions liquide-liquide classiques. De ce fait, le procédé d'extraction micellaire à deux phases aqueuses, demeure particulièrement attractif et recouvre d'avantage d'importance du point de vue environnemental.

Conclusion Générale

CONCLUSION GENERALE :

Nous rappelons que l'objectif visé par ce travail est l'exploration des vertus extractantes de deux extractants (D2EHPA , EDTA) vis-à-vis du Tb(III) en milieu aqueux par le procédé d'extraction par point de trouble. Cette technique représente une approche pratique qui répond relativement aux exigences de la chimie verte et d'en déduire leurs conditions optimales d'extraction.

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

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

1- L'extraction par coacervat des ions Tb^{3+} en présence le Triton X-100 et l'extractant [D2EHPA], l'efficacité d'extraction maximale obtenu est : (R = 82%) pour une concentration de 5% (V/V) en surfactant TX -100, [D2EHPA]= $8.10^{-2}M$, $[Tb^{3+}] = 10^{-4} M$

2-L'extraction par coacervat des ions Tb^{3+} en présence du Triton X-100 et l'extractant [EDTA], l'efficacité d'extraction maximale obtenu est : (R = 93%) pour une concentration de 1 % (V/V) en surfactant TX -100, [EDTA]=0.05M, $[Tb^{3+}] = 10^{-4} M$.

- Les sels comme (KCl , KNO_3 , Na_2SO_4 ,...) agissant par leur effet structurant (augmentant la formation d'agrégats d'eau), diminuent le point de trouble,
- Les sels hydrotropes ($KSCN$, $NaClO_4$,...) augmentent au contraire celui-ci, en raison de leurs propriétés dé structurantes de l'eau (phénomène salting-in),
- Les résultats obtenus par la réalisation de deuxième cycle pour l'extraction de Tb(III) par D2EHPA et EDTA, montrent l'obtention des rendements 96% ,99.59%($\approx 100\%$) respectivement, indiquent qu'élimination presque complète de ce cation.

Les faibles rendements constatés à des pH basique s'explique par la formation de précipité de l'hydroxyde de l'euprium $Tb(OH)_3$.

Ces résultats pourraient avoir des implications importantes dans le développement de processus d'extraction des éléments de terres rares plus efficace

Résume :

Ce travail porte sur l'étude de l'extraction par coacervat, comme méthode de l'extraction des cations métallique du terbium (III) à l'aide de deux composés différents, à savoir le composé organophosphoré appelé D2EHPA et le composé carboxylique appelé EDTA dans un milieu micellaire (TX-100). L'objectif visé est l'optimisation du procédé de l'extraction par coacervat de ce cation, par l'évaluation des facteurs influençant cette technique, à savoir la concentration du surfactant, la concentration de l'extractant, l'effet du pH, l'effet des sels .Les rendements d'extraction obtenus pour EDTA et D2EHPA en présence de TX-100 :

- TX-100 (5 % (v/v), 82%) avec D2EHPA $8.10^{-2}M$
- TX-100 (1% (v/v), 93%) avec EDTA 0.05M .

Le deuxième cycle d'extraction améliore considérablement les rendements dans ce cas.

puisque le rendement globale d'extraction du terbium par D2EHPA et EDTA passe de 82 à 96% et 93 à 96.56% respectivement, indiquent qu'élimination presque complète de ce cation.

Mots clés : coacervat, D2EHPA, EDTA, TX-100, deuxième cycle

Abstract :

This work focuses on the study of coacervate extraction, as a method of the extraction of metal cations from terbium (III) using two different compounds, namely the organophosphorus compound called D2EHPA and the carboxylic compound called EDTA in a micellar medium (TX-100). The objective is the optimization of the process of extraction by coacervate of this cation, by the evaluation of the factors influencing this technique, namely the concentration of the surfactant, the concentration of the extractant, the effect of the pH, the effect of salts. The extraction yields obtained for EDTA and D2EHPA in the presence of TX-100:

- TX-100 (5% (v/v), 82%) with D2EHPA $8.10^{-2}M$
- TX-100 (1% (v/v), 93%) with EDTA 0.05M.

The second round of extraction dramatically improves yields in this case.

since the overall yield of terbium extraction by D2EHPA and EDTA goes from 82 to 96% and 93 to 96.56% respectively, indicate that almost complete elimination of this cation.

Keywords: coacervat, D2EHPA, EDTA, TX-100, second cycle

الملخص :

يركز هذا العمل على دراسة استخراج الكوسيرفات، كوسيلة لاستخلاص الكاتيونات المعدنية من التيربيوم (III) باستخدام مركبين مختلفين، وهما مركب الفوسفور العضوي المسمى D2EHPA والمركب الكربوكسيلي المسمى EDTA في وسط مذيبي (TX-100). الهدف هو تحسين عملية الاستخلاص عن طريق تكثيف هذا الكاتيون، من خلال تقييم العوامل المؤثرة على هذه التقنية، وهي تركيز المادة الخافضة للتوتر السطحي، وتركيز المستخلص، وتأثير الرقم الهيدروجيني، وتأثير الأملاح. عوائد الاستخلاص التي تم الحصول عليها لـ EDTA و D2EHPA في وجود TX-100:

- (5% TX-100 (حجم/حجم)، 82% مع $8.10^{-2}M$ D2EHPA

- (1% TX-100 (حجم/حجم)، 93% مع $0.05M$ EDTA.

ال الجولة الثانية من الاستخراج تحسن بشكل كبير الغلة في هذه الحالة.

نظرًا لأن العائد الإجمالي لاستخراج التيربيوم بواسطة D2EHPA و EDTA يتراوح من 82 إلى 96% ومن 93 إلى 96.56% على التوالي، يشير إلى القضاء شبه الكامل على هذا الكاتيون.

الكلمات الرئيسية: coacervat، D2EHPA، EDTA، TX-100، الدورة الثانية