



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

**UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCCEN**

# THÈSE

Présentée à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

**DOCTORAT EN SCIENCES**

Spécialité: Chimie Physique

Par :

**M<sup>lle</sup> NAIT TAHAR Sanaa**

Sur le thème

---

## **EXTRACTION PAR COACERVAT DE POLLUANTS INORGANIQUES : $UO_2^{2+}$ , $Sm^{3+}$ ET $La^{3+}$ / OPTIMISATION DU PROCEDE**

---

Soutenue publiquement le 09 Octobre 2016 à Tlemcen devant le jury composé de :

M <sup>lle</sup> Amina NEGADI	Présidente	Professeur	Univ. A. B. Tlemcen
M <sup>me</sup> Laaldja BOUKHOBZA	Examinatrice	Professeur	Univ. STHB. Alger
M <sup>r</sup> Abdelhamid ELIAS	Examineur	Professeur	Univ. M.M. Tizi Ouzou
M <sup>r</sup> Belkacem BENGUELLA	Examineur	MCA	Univ. A. B. Tlemcen
M <sup>r</sup> Mohamed Amine DIDI	Directeur de thèse	Professeur	Univ. A. B. Tlemcen

*Laboratoire des Technologies de Séparation et de Purification (LTSP)  
BP 119, 13000 Tlemcen - Algérie*

**Aux êtres les plus chers au monde**

**Mes parents : Monsieur et Madame**

**NAIT TAHAR**

## REMERCIEMENTS

Cette présente thèse a été réalisée au sein du Laboratoire des Technologies de Séparation et de Purification (LTSP) de l'Université de Tlemcen. Au terme de ces années de recherche, je souhaite exprimer ma profonde gratitude et mes sincères remerciements :

A Monsieur le Professeur et Directeur du laboratoire de recherche (LTSP), Monsieur Mohamed Amine DIDI, qui m'a fait l'honneur d'être mon directeur de thèse. Son expertise dans le domaine a été déterminante dans les orientations prises dans ce travail. Je tiens à le remercier pour sa grande disponibilité, ses qualités humaines et pour tout le savoir qu'il a pu me transmettre.

A Mademoiselle Amina NEGADI, Professeur à l'Université Abou Bekr BELKAID de Tlemcen, d'avoir été si généreuse et si aimable d'accepter de présider ce jury.

A Madame Laaldja BOUKHOBZA, Professeur à l'Université des Sciences et de la Technologie Houari BOUMEDIENE d'Alger, et à Monsieur Abdelhamid ELIAS Professeur à l'Université Mouloud MAMMARI de Tizi Ouzou, de se déplacer et de venir de loin afin de participer à ce jury et d'examiner cette présente thèse.

A Monsieur Belkacem BENGUELLA, Maître de Conférences A et Doyen de la Faculté des Sciences à l'Université Abou Bekr BELKAID de Tlemcen, d'avoir accepté de juger ce travail malgré ses obligations et préoccupations administratives.

A Monsieur Didier VILLEMIN, Professeur et Directeur de l'équipe de recherche Polymère et Catalyse au sein du Laboratoire de Chimie Moléculaire et Thio-organique (LCMT) de Caen (France), pour m'avoir accueillie dans son laboratoire de recherche afin de réaliser la synthèse et la caractérisation des liquides ioniques.

C'est aussi pour moi une occasion de remercier toutes les personnes avec qui j'ai eu l'opportunité de travailler, pour leur bonne humeur et leur sympathie, les membres de LTSP surtout M<sup>lle</sup> Wafaa BENAOUA et M<sup>lle</sup> Samira Hessaine, qu'ils trouvent tous ici l'expression de ma profonde gratitude.

Enfin, un remerciement très chaleureux et très particulier à mes parents, ma sœur, mes frères, mon beau-frère, ma belle-sœur et mes neveux pour leurs soutiens sans faille, leurs encouragements, leurs disponibilités et leurs amours.

# SOMMAIRE

<b>INTRODUCTION GENERALE</b>	<b>1</b>
<b>EXTRACTION PAR POINT DE TROUBLE / AGENTS EXTRACTANTS</b>	<b>5</b>
<b>I. Introduction</b>	<b>6</b>
<b>II. Intérêt de la méthode</b>	<b>6</b>
<b>III. Principe de la méthode</b>	<b>6</b>
<b>IV. Principaux paramètres régissant l'extraction par coacervat</b>	<b>7</b>
1. Concentration micellaire critique (CMC)	7
2. Point de trouble	8
a. Phénomène du point de trouble	8
b. Détection du point de trouble	9
c. Effets des additifs sur le point de trouble	11
3. Solubilisation	13
<b>V. Mécanismes d'extraction</b>	<b>14</b>
1. Extraction par solvatation	14
2. Extraction par échange de cations	14
3. Extraction par chélation	15
<b>VI. Grandeurs d'extraction</b>	<b>15</b>
<b>VII. Application de la CPE dans l'extraction des métaux</b>	<b>16</b>
1. Extractants organophosphorés : Acide di-(2-éthylhexyl) phosphorique	19
a. Introduction	19
b. Acide di-(2-éthylhexyl) phosphorique (D2EHPA)	20
c. Propriétés de l'acide di-(2-éthylhexyl) phosphorique	21
2. Liquides ioniques	22
a. Introduction	22
b. Structure des liquides ioniques	23
c. Nomenclature et acronymes des liquides ioniques	24
d. Synthèse des liquides ioniques	25
e. Propriétés physicochimiques des liquides ioniques	28
<b>VIII. Conclusion</b>	<b>30</b>
<b>MATERIELS ET METHODES</b>	<b>31</b>
<b>I. Matériels</b>	<b>32</b>
1. Produits chimiques	32
2. Instruments	32

<b>II. Synthèse des liquides ioniques</b>	<b>33</b>
1. Synthèse de N-butyl N'-triéthoxyméthylimidazolium/D2EHPA-H	33
2. Synthèse de méthylimidazolium/D2EHPA-H	34
3. Synthèse de benzylimidazolium/D2EHPA-H	34
<b>III. Etude du point de trouble : établissement des diagrammes binaires</b>	<b>34</b>
<b>IV. Procédure générale d'extraction par coacervat des ions métalliques</b>	<b>36</b>
<b>V. Dosage spectrophotométrique des ions métalliques</b>	<b>36</b>
<b>EXTRACTION PAR COACERVAT DES IONS URANYLES</b>	<b>38</b>
<b>I. Introduction</b>	<b>39</b>
<b>II. Etude du point de trouble</b>	<b>40</b>
1. Effet de la quantité du tensioactif non ionique TANI	40
2. Effet de la concentration de l'acide di-(2-éthylhexyl) phosphorique	42
3. Effet de la force ionique (effet de sel)	43
4. Effet de la concentration des ions uranyles $\text{UO}_2^{2+}$	45
5. Conclusion	46
<b>III. Extraction d'ion uranyle par coacervat avec D2EHPA</b>	<b>46</b>
1. Extraction avec l'acide di-(2-éthylhexyl) phosphorique	46
2. Modélisation de l'extraction des ions $\text{UO}_2^{2+}$ par point de trouble	48
a. Introduction	48
b. Facteurs et domaine d'étude	49
c. Modélisation de l'extraction des ions $\text{UO}_2^{2+}$	50
d. Analyse des interactions factorielles	54
3. Conclusion	60
<b>IV. Extraction micellaire de <math>\text{UO}_2^{2+}</math> par liquide ionique (I)</b>	<b>60</b>
1. Préparation de [N-butyl N'-triéthoxyméthylimidazolium/D2EHPA-H]	60
2. Extraction de $\text{UO}_2^{2+}$ par le [N-butylN'-triéthoxyméthylimidazolium /D2EHPA-H]	63
3. Conclusion	66
<b>EXTRACTION PAR COACERVAT DES TERRES RARES : <math>\text{La}^{3+}</math> et <math>\text{Sm}^{3+}</math></b>	<b>67</b>
<b>I. Introduction</b>	<b>68</b>
<b>II. Problématique</b>	<b>69</b>
<b>III. Synthèse des liquides ioniques</b>	<b>69</b>

<b>IV. Etude du point de trouble</b>	<b>70</b>
1. Effet de la concentration des ions $\text{Sm}^{3+}$ et $\text{La}^{3+}$ sur la TPT	70
2. Effet de la force ionique (effet de sel)	71
3. Effet de la concentration des liquides ioniques	72
4. Conclusion	73
<b>V. Extraction des terres rares (<math>\text{La}^{3+}</math> et <math>\text{Sm}^{3+}</math>) par coacervat</b>	<b>74</b>
<b>VI. Modélisation de l'extraction des terres rares (<math>\text{La}^{3+}</math> et <math>\text{Sm}^{3+}</math>) par coacervat</b>	<b>77</b>
1. Plan d'expériences fractionnaire $3^{(3-1)}$	77
2. Facteurs et domaines d'étude	79
3. Extraction par coacervat des ions $\text{La}^{3+}$	81
3-1. Etablissement des modèles mathématiques	81
3-2. Lissage des points	83
3-3. Analyse factorielle	85
3-4. Conclusion	102
4. Extraction par coacervat des $\text{Sm}^{3+}$	103
4-1. Etablissement des modèles mathématiques	103
4-2. Lissage des points	106
4-3. Analyse factorielle	108
4-4. Conclusion	122
<b>CONCLUSION GENERALE</b>	<b>123</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b>	<b>127</b>
<b>ANNEXE</b>	<b>138</b>

## ABBREVIATIONS

AE	Alcool polyéthoxylé
ATO	Analyse thermo-optique
CAC	Concentration Agrégative Critique
C	Agent complexant
CF	Facteur de concentration
CMC	Concentration micellaire critique
$(C_M)_{coa}$	Concentration du métal à l'équilibre dans la phase coacervat
$(C_M)_d$	Concentration du métal à l'équilibre dans la phase diluée
CPE	Cloud point extraction
CTAB	Bromure de cétyltriméthylammonium
D	Coefficient de distribution
D2EHPA	Acide di-(2-éthylhexyl) Phosphorique
D2EHPA-H	Ion di-(2-éthylhexyl) phosphate
$E_{ff}$	Efficacité d'extraction
EPT	Extraction par point de trouble
BHL	Balance hydrophile-lypophile
La, La <sup>3+</sup>	Lanthane, ion lanthanum
LI	Liquide ionique
LI <sub>M</sub>	Phosphate de méthylimidazolium di-(2-éthylhexyl)
LI <sub>B</sub>	Phosphate de benzylimidazolium di-(2-éthylhexyl)
LogP	Log Kow : logarithme népérien du coefficient de partage
M	Molarité
<i>p</i>	Fraction du métal extraite
PEG	Polyéthylène glycol
Sm, Sm <sup>3+</sup>	Samarium, ion samarium
SDS	Dodécylsulfate de sodium
R, Rdt	Rendement d'extraction
TA	Tensioactif
TANI	Tensioactif non ionique
T <sub>C</sub>	Température critique
TPT	Température du point de trouble
TX-100	Triton X-100
U, UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	Uranium, ion uranyle
V <sub>coa</sub>	Volume de la phase coacervat
V <sub>d</sub>	Volume de la phase diluée

## **INTRODUCTION GENERALE**

---

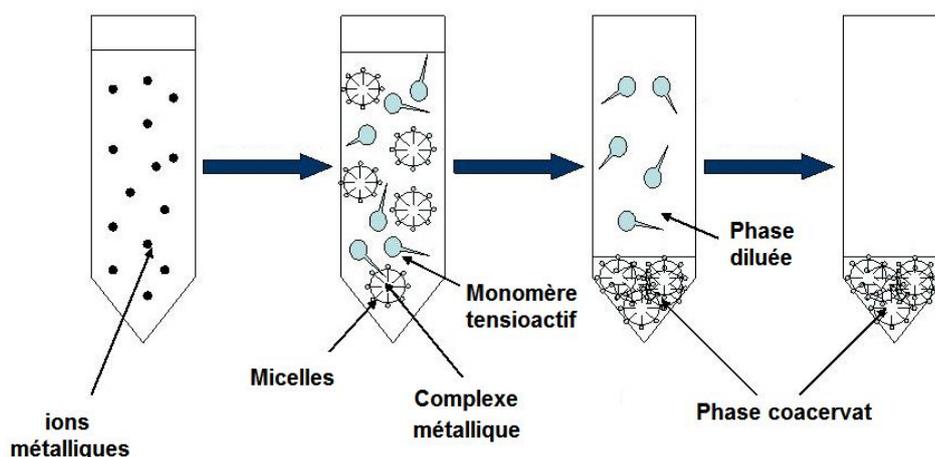
## INTRODUCTION GENERALE

Un environnement préservé et dénué de toute menace toxique métallique, une eau et des aliments sains sont des préoccupations dont l'importance ne cesse de croître. Pour répondre à ces exigences légitimes, des recherches scientifiques complexes sont mises en œuvre et leurs efficacités sont intimement liées à la qualité des techniques analytiques mises à leur disposition.

En effet, plusieurs procédés de dépollution d'effluents liquides ont été élaborés ; permettant non seulement la préservation de l'écosystème mais aussi la séparation et/ou la préconcentration de contaminants métalliques qui peuvent être recyclés et réutilisés dans plusieurs secteurs industriels. Ainsi, on peut citer : l'adsorption sur des matériaux poreux [1-3]; les méthodes électrocinétiques (électro-migration et électro-osmose) [4,5] ; la biosorption par micro-organismes (bactéries [6,7], actinomycètes [8], champignons [9], levures [10], algues [11],...); la phytoremédiation [12] ; l'extraction par solvants organiques [13,14] ou par fluides supercritiques [15] ; ...

Par ailleurs, l'application de nouvelles méthodes performantes qui s'adhèrent avec les principes de la chimie verte et qui assurent un bon aspect économique est privilégiée. Ces trois critères se trouvent et caractérisent la technique d'extraction par point de trouble (EPT) sur laquelle repose cette thèse.

L'extraction par point trouble (cloud point extraction CPE) permet la séparation grâce à la déshydratation des surfactants non ioniques (alcools polyéthoxylés) causée par l'agrégation des micelles lors de l'augmentation de la température et permet la récupération d'un ion, préalablement complexé, dans un faible volume (figure 1) [16]. Cette capacité à séparer et à préconcentrer, très recherchée dans le domaine environnemental, a été démontrée pour de nombreux contaminants d'intérêts dans diverses matrices environnementales.



**Figure 1** : Principe de l'extraction par coacervat.

C'est pourquoi, dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes intéressés à l'utilisation de ces systèmes micellaires afin de pouvoir séparer et préconcentrer, à température ambiante, des métaux lourds qui sont l'uranium et deux terres rares. Il s'agit donc d'établir, en premier lieu, un modèle, fondé sur les principes de chimie analytique, dans lequel l'ion uranyle est extrait par un agent organophosphoré (acide diéthylhexylphosphorique, D2EHPA), dans un milieu micellaire (Triton X-100) à l'aide d'un plan d'expériences  $2^4$ . Ensuite, synthétiser un liquide ionique (LI) dans lequel D2EHPA-H constitue la partie anionique et l'utiliser dans l'extraction des ions  $\text{UO}_2^{2+}$  tout en s'appuyant sur les résultats de la première étude.

Dans une seconde partie, nous essayerons d'appliquer les préceptes de l'étude précédente dans l'extraction de deux terres rares (*lanthane*  $\text{La}^{3+}$  et *samarium*  $\text{Sm}^{3+}$ ). Ces dernières sont connues par leurs propriétés similaires. Ce qui complique et rend difficile leur séparation. De ce fait, la CPE constitue un atout intéressant pour résoudre ce problème. Afin d'arriver à notre fin, nous avons opté à travailler dans des conditions douces en utilisant divers liquides ioniques.

Nous avons choisi d'articuler cette thèse autour de deux parties. La première, comprend un seul chapitre, situe ce travail dans son contexte bibliographique. Elle définit d'une manière claire et simple la méthode d'extraction par point de trouble et les agents extractants qui sont en occurrence un composé organophosphoré et des liquides ioniques. La seconde partie rapporte tout ce qui est expérimental. Elle est constituée de trois chapitres.

Le premier étale le matériel et les méthodes expérimentales employées, en particulier la synthèse des liquides ioniques, l'étude du point de trouble (établissement des diagrammes binaires), la procédure générale de l'extraction par coacervat des métaux envisagés et le dosage spectrophotométrique UV-Visible de ces polluants métalliques. Le deuxième chapitre développe une étude modèle de l'extraction de l'ion uranyle en milieu acétate par coacervat en se basant sur un plan factoriel  $2^4$  et en utilisant l'acide di-(2-éthylhexyle) phosphorique comme agent extractant ; et dans une seconde étude un liquide ionique préparé au laboratoire qui joue le même rôle que le D2EHPA seul. Le troisième chapitre expose l'application de la CPE dans la modélisation de l'extraction des terres rares (*lanthane*  $La^{3+}$  et *samarium*  $Sm^{3+}$ ) en milieu nitrate en faisant appel à un plan d'expériences fractionnaire  $3^{(3-1)}$  et en employant D2EHPA et d'autres liquides ioniques, synthétisés également au laboratoire, comme agents extractants.

**EXTRACTION PAR COACERVAT**

---

**AGENTS EXTRACTANTS**

## **I. INTRODUCTION**

L'extraction par point de trouble, nommée également extraction par coacervat ou extraction à deux phases aqueuses, est une technique d'extraction liquide-liquide qui se base sur la séparation des constituants d'un mélange aqueux par le biais d'emploi des agents tensioactifs de types non ioniques ou zwitterioniques. Elle trouve un large domaine d'applications industrielles surtout ces dernières années. Elle est utilisée dans le secteur d'hydrométallurgie [17], nucléaire [18], biomédical [19], protection de l'environnement [20],...

## **II. INTERET DE LA METHODE**

L'utilisation de systèmes micellaires comme une alternative de séparation présente les avantages suivants [21]:

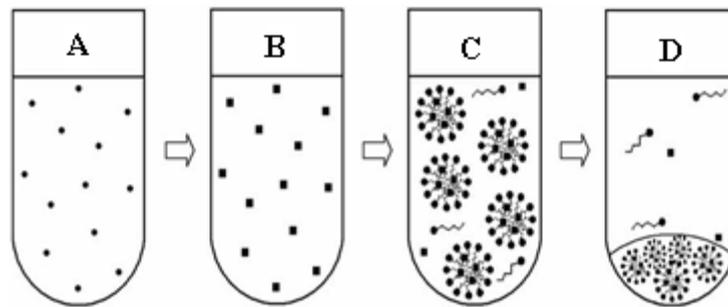
- ✓ Les tensioactifs non ioniques sont moins dangereux que les solvants organiques employés généralement dans l'extraction liquide-liquide. Ils ne sont ni volatils, ni inflammables. Ils sont biodégradables, ce qui permet de classer la CPE parmi les procédés de chimie verte ;
- ✓ Les surfactifs utilisés 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 CPE nécessite une quantité minimale de tensioactif (en général quelques milligrammes) ;
- ✓ Le caractère hydrophobe du tensioactif (TA) influe sur le rendement de la séparation. Il doit être plus ou moins grand par rapport à celui de la substance à analyser ;
- ✓ La basse température du point de trouble pour certains tensioactifs permet la séparation ou la préconcentration des molécules thermosensibles d'intérêt biologique ou environnemental ;
- ✓ La mise au point expérimentale du procédé de séparation et / ou de préconcentration est très simple à réaliser et il a été décrit par différents chercheurs.

## **III. PRINCIPE DE LA METHODE**

L'extraction par coacervat est une méthode physico-chimique qui permet la séparation d'un ou plusieurs constituants organiques ou inorganiques d'un mélange aqueux en se basant sur les phénomènes d'agrégation micellaire caractérisant les surfactifs non ioniques utilisés [22,23].

De ce fait, l'opération d'extraction repose sur les étapes suivantes (figure 1) :

- 1<sup>ère</sup> étape : solubilisation d'analyte dans les agrégats micellaires formés ;
- 2<sup>ème</sup> étape : apparition du trouble (sous l'effet de température) ;
- 3<sup>ème</sup> étape : séparation de phase (une phase coacervat dense et riche en TA et une autre phase dite diluée pauvre en TA).



**Figure 1:** Principe de l'extraction par point de trouble d'un ion métallique. (A):solution métallique ; (B):formation de complexes métalliques après ajout d'agent complexant ; (C):Piégeage des complexes à l'intérieur des micelles ; (D): séparation de phases suite à l'élévation de la température [22].

#### **IV. PRINCIPAUX PARAMETRES REGISSANT L'EXTRACTION PAR COACERVAT**

##### **1. Concentration micellaire critique CMC**

Au-delà d'une certaine concentration appelée *Concentration Agrégative Critique* (CAC), les molécules de TANI s'organisent et forment une couche monomoléculaire d'adsorption aux interfaces et commencent à s'agréger en formant des micelles. On parle alors de *Concentration Micellaire Critique* (CMC). Elle est déterminée expérimentalement par le point d'inflexion de la droite établie pour une propriété physique de la solution en fonction de la concentration en surfactif (figure 2) [24].

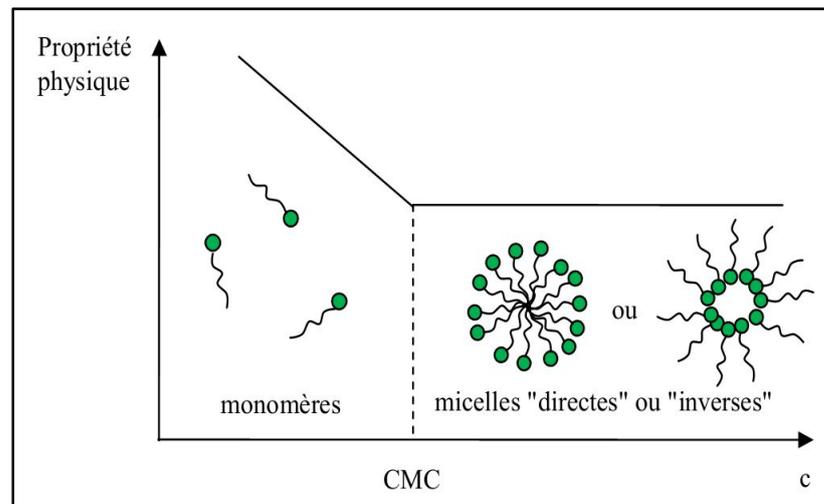


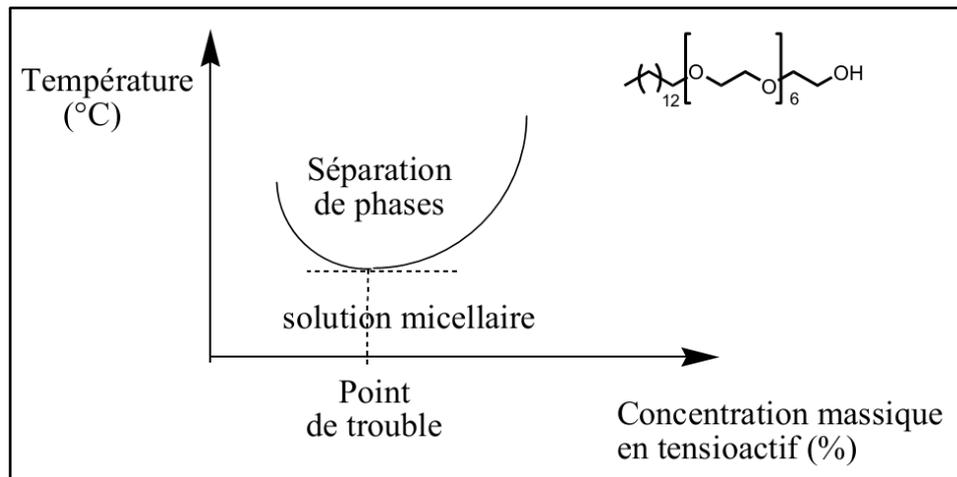
Figure 2 : Evolution du comportement de tensioactifs en solution [25].

La CMC décroît avec l'élévation de la température et l'augmentation de la longueur de la chaîne hydrophobe. Elle croît lorsque le nombre d'unités d'oxyde d'éthylène augmente. Elle est insensible à la présence d'électrolytes (sauf à pH très bas) [25].

## 2. Point de trouble

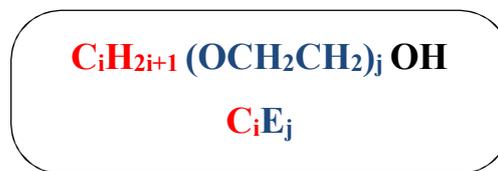
### a. Phénomène du point de trouble

Le phénomène de point de trouble est mis à profit dans l'extraction micellaire depuis les travaux pionniers de Watanabe et coll. [26]. C'est un paramètre caractéristique des tensioactifs non ioniques. Lorsqu'on chauffe une solution micellaire renfermant des alcools polyéthoxylés AE (figure 3), l'apport d'énergie thermique provoque une déshydratation partielle de la chaîne hydrophile en rompant les liaisons hydrogène entre les molécules d'oxyde d'éthylène et d'eau. Si le nombre de ces liaisons n'est pas suffisant pour contrebalancer l'enchaînement de la chaîne hydrocarboné du tensioactif, la taille des micelles augmente rapidement et le système se sépare en deux phases en équilibre. La plus concentrée en tensioactif étant appelée *coacervat* et l'autre phase *diluée*, dont la concentration en tensioactif est en général voisine de la CMC (figure 3). L'équilibre établi dépend donc de la nature et de la quantité de tensioactif et du solubilisant ainsi que de la température [24, 27-28].



**Figure 3:** Diagramme de phase du tétradécylhexaoxyéthylène glycol dans l'eau [28].

Par ailleurs, il est connu que la formule chimique (figure 4) des tensioactifs non ioniques a une influence assez importante sur le point de trouble. Signalons également que cette température est très sensible aux agents externes, tels que : les électrolytes, les alcools, les additifs organiques et les tensioactifs ioniques.



**Figure 4:** Structure simplifiée d'une molécule d'alcool polyéthoxylé (CiEj) [22].

## b. Détection du point de trouble

Il existe plusieurs techniques pour détecter le point de trouble. On distingue :

### b-1. Procédé de comptage de particules

La méthode de comptage des particules pour la mesure du point de trouble était introduite par Eliassi et coll [29]. La base de cette méthode est la détermination du nombre de particules dans un mélange. Quand une nouvelle phase apparaît dans une solution, un grand nombre de petites particules sont produites et la solution devient trouble. Les particules diffusent le faisceau de lumière incident. En mesurant le nombre de particules dans une solution à différentes températures, la température à laquelle une

nouvelle phase apparaît suite à une modification soudaine de nombre de particules est la température du point de trouble [29].

### **b-2. Réfractométrie**

La conception du point de trouble de TANI-sel nécessite l'emploi de différentes solutions salines telles que :  $K_3PO_4$ ,  $K_2HPO_4$ ,  $Na_2HPO_4$  et  $Na_2CO_3$  et un réfractomètre équipé d'un thermomètre numérique. Tout d'abord, l'eau est distribuée en utilisant un bain thermostat au sein de l'appareil. Les mélanges de solutions (TANI-sel) sont directement injectés dans l'ensemble de prisme de l'instrument en utilisant une seringue Hamilton-stock à la température de travail afin d'éviter l'évaporation de l'échantillon. Les mesures d'indice de réfraction sont effectuées après que les mélanges liquides ont atteint la température constante du réfractomètre [30].

### **b-3. Turbidimétrie**

La détection du point de trouble par turbidimétrie peut être réalisée selon deux voies d'analyse :

- 1<sup>ère</sup> voie : la mesure se fait à l'aide d'un calorimètre à réaction. Ce dernier est fixé par une tête en verre avec un capteur de turbidité, un capteur avec régulateur de température et un agitateur avec un dispositif de programmation. La turbidité est mesurée en % en prenant l'eau distillée comme référence [31].
- 2<sup>ème</sup> voie : elle consiste à étudier la variation de la transmittance d'une solution de TANI en fonction de la température. Une faible vitesse de chauffage de l'ordre de 0,2 °C/min est maintenue pour toutes les mesures pour minimiser l'inertie thermique.

Le point de trouble de l'échantillon est déterminé comme étant la moyenne d'au moins deux mesures indépendantes [32].

### **b-4. Méthode thermo-optique**

L'analyse thermo-optique (ATO) fournit un moyen simple et rapide pour déterminer les courbes de point de trouble des systèmes binaires TANI / solvant. L'échantillon est prélevé dans un tube en pyrex. Ce dernier est scellé sous vide des deux

extrémités tout en maintenant l'échantillon à température ambiante par le biais d'azote liquide. Les courbes de point de trouble sont déterminées à la pression de vapeur saturante du solvant. Un microscope polarisant est monté sur elle par l'intermédiaire d'une photodiode et d'un microprocesseur. L'étape de chauffage-refroidissement est conçue pour l'observation du comportement thermique de l'échantillon sous microscope. Le programme des données de température à exécuter est entré dans le microprocesseur. Il se compose d'une température de départ, un taux de chauffage et de refroidissement du système, et une température finale. Les résultats sont stockés dans des microprocesseurs qui sont connectés à un ordinateur pour un éventuel traitement de données [33].

#### **b-5. Viscosimétrie**

A l'aide d'un viscosimètre type tube en U, équipé d'un bain thermostat d'une précision de 0,1 °C, le point de trouble d'une solution de TANI peut être détecté grâce à la mesure de la viscosité à différentes températures. Le tracé de la variation de la viscosité en fonction de la température est généralement une courbe caractérisée par un extrémum négatif (minimum). Ce dernier correspond au point de trouble du TANI. Au-delà de ce minimum, la viscosité du TANI croît puis diminue intensivement. Ce phénomène peut être expliqué par le fait qu'aux températures plus élevées les mouvements moléculaires surmontent les interactions moléculaires et vice versa [34-35]. D'autre part, et au point de trouble, le nombre de particules de la nouvelle phase augmente soudainement. Ce qui provoque une augmentation de la viscosité qui prédomine la diminution de la viscosité lorsque la température augmente [36].

### **c. Effets d'additifs sur le point de trouble**

#### **c-1. Effet de la structure du tensioactif sur le point de trouble**

Le nombre des groupes oxyde d'éthylène et la longueur de la chaîne hydrophobe du tensioactif non ionique ont une influence importante sur la température de trouble. L'augmentation du nombre de chaînons d'oxyde d'éthylène dans les alcools polyéthoxylés a tendance à élever la température de trouble à cause de l'augmentation de la solubilité du tensioactif dans l'eau par interaction de celui-ci avec les groupements oxydes d'éthylènes [37].

En revanche l'allongement de la chaîne hydrophobe est responsable de la réduction de la température de trouble des tensioactifs non ioniques de type alcools polyéthoxylés. Cela est dû à la réduction de la solubilité des tensioactifs non ioniques dans l'eau quand le nombre d'atomes de carbone de la chaîne hydrophobe augmente [38].

### **c-2. 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 [39]. Gu et Galera [40] ont remarqué que l'addition de 1,25 mM de dodécylsulfate de sodium (SDS) ou de bromure de cétyltriméthylammonium (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 [41,42]. Il semble cependant que peu d'études systématiques sur ces variations de température de trouble aient été publiées.

### **c-3. 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 [43]. 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) [44]. 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, [45]). 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 [46]:

- Pour les cations :  $Ba^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Cs^{2+}$ ,  $Rb^{+}$ ,  $NH_4^{+}$ ,  $K^{+}$ ,  $Na^{+}$ ,  $Li^{+}$ .
- Pour les anions (série de Hofmeister):  $CH_3COO^{-}$ ,  $Cl^{-}$ ,  $Br^{-}$ ,  $NO_3^{-}$ ,  $I^{-}$ ,  $SCN^{-}$ ,  $ClO_4^{-}$  et  $SO_4^{2-}$ .

### 3. Solubilisation

Elle consiste en une dissolution spontanée d'un composé (*solubilisât*) dans les agrégats micellaires. Cette dissolution est régie par des interactions physiques réversibles (électrostatique, agrégation hydrophobe-hydrophobe, hydrophile-hydrophile ou par formation de liaisons hydrogène) qui peuvent avoir lieu entre le solubilisât et les micelles de l'alcool polyéthoxylé utilisé [47].

En outre, beaucoup de travaux de recherches [48,49] ont permis la localisation des 4 sites de solubilisations de la micelle. En effet, selon la nature et la polarité du solubilisât, on peut distinguer les quatre sites illustrés dans la figure ci-après.

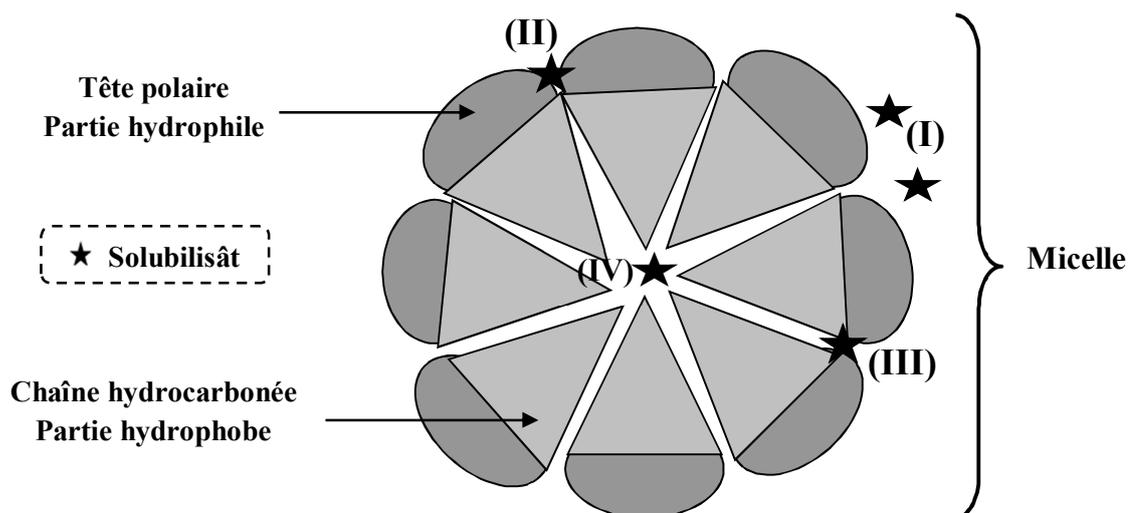


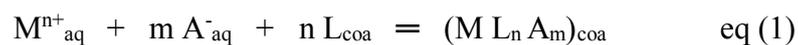
Figure 5: Sites d'incorporation des solubilisâts dans la micelle [49].

- **Site (I)** : l'adsorption à la surface des micelles peut se produire avec des solubilisants (métalliques ou organiques) dans les micelles ioniques ou mixtes ;
- **Site (II)** : les solubilisants comme le phénol et l'o-nitroaniline sont incorporés (généralement par des liaisons hydrogène) entre les chaînes d'oxyde d'éthylène des tensioactifs polyéthoxylés ;
- **Site (III)** : certains solubilisants comme le benzène et le naphthalène sont orientés de manière radicale dans la micelle entre les parties hydrophiles et hydrophobes ;
- **Site (IV)** : les solubilisants non polaire comme les hydrocarbures aliphatiques sont solubilisés dans le cœur hydrocarboné des micelles.

## V. MECANISMES D'EXTRACTION

### 1. Extraction par solvation

Un agent solvant est un composé organique possédant un hétéroatome dans sa structure comme : oxygène (O), azote (N), phosphore (P) ou soufre (S). Ce dernier est susceptible d'engager son doublet électronique dans une liaison de coordination avec certains ions métalliques [50]. Un tel agent, employé à l'état pur ou dilué, possède en général des propriétés extractives. Ainsi, l'extraction par solvation d'un cation métallique  $M^{n+}$  d'un milieu aqueux contenant l'anion minéral  $A^-$  par un extractant  $L$ , est décrite par l'équilibre suivant :



Cet équilibre montre que l'extraction est favorisée par une augmentation de la concentration de l'extractant  $L$  dans la phase coacervat ou de l'anion  $A^-$  dans la phase diluée [51].

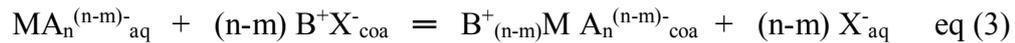
### 2. Extraction par échange de cations

L'extraction se fait par des agents chélatants organiques lipophiles  $HL$  capables d'échanger des protons  $H^+$  dans le milieu tels que :  $-COOH$ ,  $-SO_3H$ ,  $-SH$ , ... comme il est décrit par l'équilibre suivant [22]:



### 3. Extraction par chélation

Dans un système d'extraction par complexation, l'agent complexant agit souvent comme un échangeur de cations. Il possède un groupement fonctionnel acide faible (exemples : -OH, -SH,...) et un groupement donneur (atomes d'oxygène ou d'azote) susceptible de se coordonner avec l'ion métallique. Ce dernier est alors extrait sous forme de complexe métallique [51].



L'extractant dans ce cas a l'avantage de pouvoir saturer à la fois les électrovalences et les sites de coordination du métal.

## VI. GRANDEURS D'EXTRACTION

En domaine d'extraction, il est très intéressant de savoir que les constantes de distribution de différents complexes métalliques sont associées à chaque espèce métallique extraite [21, 22].

En outre, le mécanisme de distribution, en CPE, des complexes, à transférer vers la partie hydrophobe des agrégats micellaires, est distinct de celui des complexants. Les agents chélatants sont extraits suite à une interaction spécifique probable qui se résume en la formation de liaisons hydrogène entre les groupes fonctionnels des agents chélatants et l'oxygène étherique ou terminal d'un groupe OH d'un TANI [25].

Par ailleurs, la répartition du métal entre la solution aqueuse et la phase riche en tensioactif peut être décrite par le coefficient de distribution **D** typique à CPE [28].

$$D = (C_M)_{coa} / (C_M)_d \quad \text{eq (4)}$$

où  $(C_M)_{coa}$  représente la concentration du métal à l'équilibre dans la phase riche en TANI et  $(C_M)_d$  symbolise la concentration du métal à l'équilibre dans la phase pauvre en TANI.

Le facteur d'extraction **E** est défini par la relation ci-après où  $V_{coa}$  et  $V_d$  sont les volumes de la phase coacervat et de la phase diluée respectivement [28].

$$E = D [V_{coa} / V_d] \quad \text{eq (5)}$$

La fraction du métal extraite (**p**) est donnée par l'expression suivante [63] :

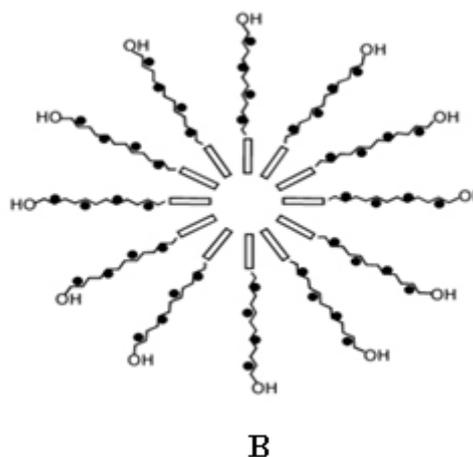
$$P = D / [D + (V_d/V_{coa})] \quad \text{eq (6)}$$

Le facteur de concentration (CF) est un paramètre très important pour l'évaluation théorique de la capacité d'un système micellaire à extraire des espèces métalliques. En supposant le transfert quantitatif des ions métalliques dans la phase micellaire, ce paramètre représente un moyen commode et pratique pour évaluer le procédé d'extraction. Il peut être défini comme étant le rapport entre le volume de la matrice de l'échantillon et le volume de la phase coacervat [28].

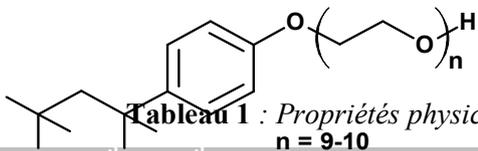
$$CF = V_{\text{coa}} / V_{\text{matrice}} \quad \text{eq (7)}$$

## VII. APPLICATION DE LA CPE DANS L'EXTRACTION DES METAUX

Le surfactant non ionique utilisé dans cette présente thèse est le p-octylphénylpolyéthylène glycol éther dont le nom commercial est le Triton X-100. C'est un liquide visqueux jaunâtre. Il possède la structure chimique représentée dans la figure 6 d'un alcool polyéthoxylé. Il dispose les propriétés physicochimiques mentionnées dans le tableau 1 [52].



**Figure 6:** Structure chimique du Triton X-100. A: structure du monomère. B: agrégation de TX-100 en solution aqueuse (micelle directe) où (◻) représente la partie octylphényle et (●) représente les atomes d'oxygène.



**Tableau 1 :** Propriétés physicochimiques du Triton X-100 [52]

*n = 9-10*

	VALEUR
pH (5% en solution aqueuse)	6,0 – 8,0
Point de trouble (1% solution aqueuse)	64 - 65°C
Concentration micellaire critique CMC (mmol/L)	0,22 – 0,24
Balance Hydrophile Lyphophile (HLB)	13,5
Densité (g/cm <sup>3</sup> )	1,065
Viscosité (Brookfield) à 25°C (cps)	240

Masse moléculaire moyenne (g/mol)	625
Solubilité à 25°C	Soluble dans : eau, benzène, toluène, xylène, trichloroéthylène, éthylène glycol, éther diéthylique, éthanol, isopropanol.

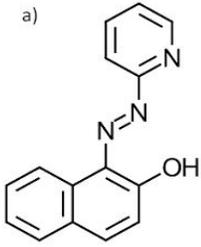
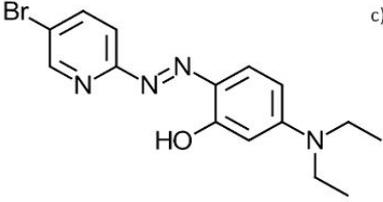
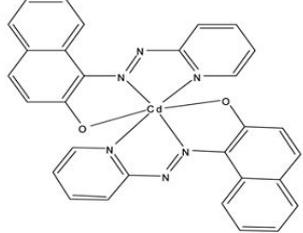
Comme tous les alcools polyéthoxylés et au-dessus du point de trouble, le Triton X-100 réagit comme un solvant organique dans une extraction liquide liquide classique. Le métal sera partagé entre la phase diluée et la phase coacervat. Ce partage est assuré par l'emploi d'agents complexants lyphophiles servant comme transporteurs d'ions métalliques de la phase aqueuse vers la phase micellaire [22]. Ces agents peuvent être soit des tensioactifs anioniques [53], soit des liquides ioniques [54], soit des composés organiques [55] dont les familles les plus utilisées sont exposées par les tableaux 2 et 3.

Par ailleurs, le choix de l'agent chélatant dépend essentiellement de sa solubilité dans le milieu aqueux et le milieu micellaire et de son interaction avec les espèces métalliques. Par conséquent, il doit vérifier les trois aspects suivants [22]:

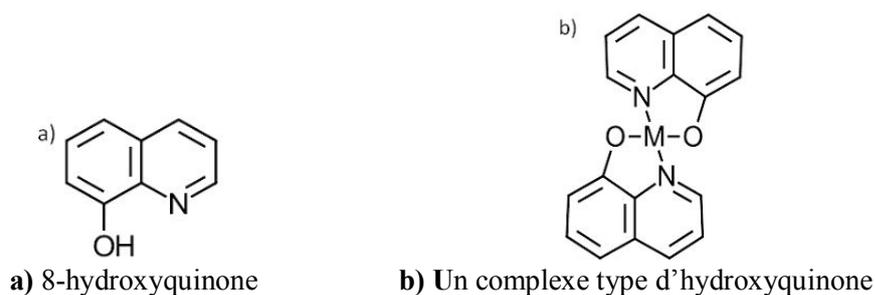
- Formation des complexes métalliques (formation des liaisons de coordination);
- Cinétique de la réaction de complexation ;
- Transfert des espèces métalliques chélatées dans la phase micellaire.

Ainsi, les extractants employés dans cette présente thèse sont l'acide di-(2-éthylhexyl) phosphorique appartenant à la famille des organophosphorés et des liquides ioniques à base d'imidazolium.

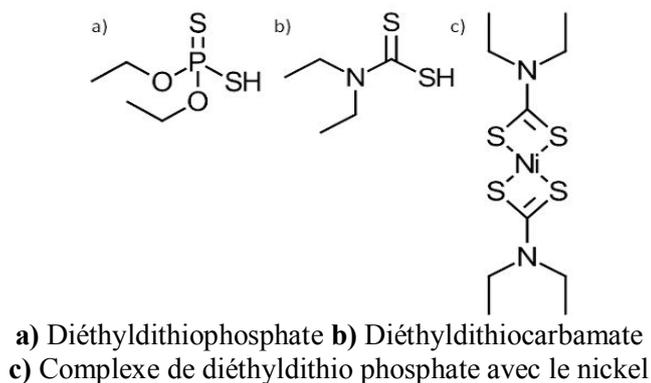
**Tableau 2 :** *Quelques exemples de familles d'agents extractants [56].*

<b>DERIVES DE PYRIDYLAZO</b>		
 <p>a) PAN</p>	 <p>b) 5-Br-PADAP</p>	 <p>c) Complexe cadmium/PAN</p>

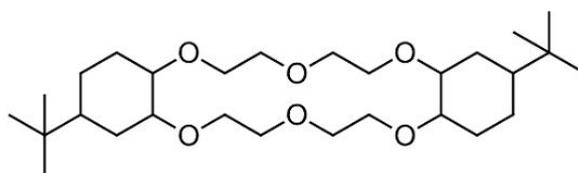
DERIVEES D'HYDROXYQUINONE



DERIVEES DE DITHIOCARBAMATES



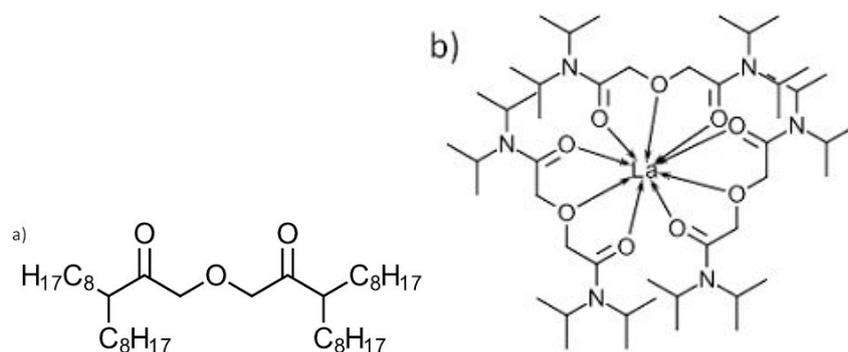
ETHERS COURONNES



Structure chimique de base des éthers couronnes utilisés dans la détermination du strontium.

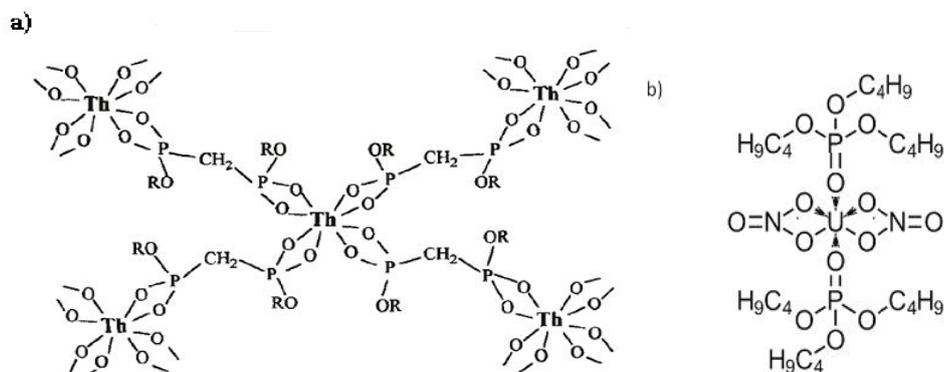
Tableau 3 : Quelques exemples de familles d'agents extractants [56].

DERIVES DIGLYCOLAMIDES



a) Diglycolamide avec chaîne octyle b) Complexe de lanthane avec diglycolamide avec chaîne iso-propyle.

## DERIVES PHOSPHORES



a) complexe de thorium avec le di-(2-(éthylhexyle) de l'acide méthane diphosphonique (H<sub>2</sub>DEH[MDP]) b) complexe d'ion uranyle avec la tributylphosphate (TBP).

### 1. Extractants organophosphorés : Acide di-(2-éthylhexyl) phosphorique (D2EHPA)

#### a. Introduction

Les organophosphorés sont des extractants sélectifs de métaux à l'échelle industrielle. Ils connaissent aujourd'hui un développement spectaculaire. Ils sont caractérisés par un centre actif formé d'un atome de phosphore entouré soit par un atome d'oxygène et/ou par des groupements organiques ramifiés par des groupes alkyles (figure 7).

Ils agissent par échange cationique (cas des extractants acides), possèdent de très intéressantes propriétés physiques et chimiques et une grande stabilité thermique [57,58].

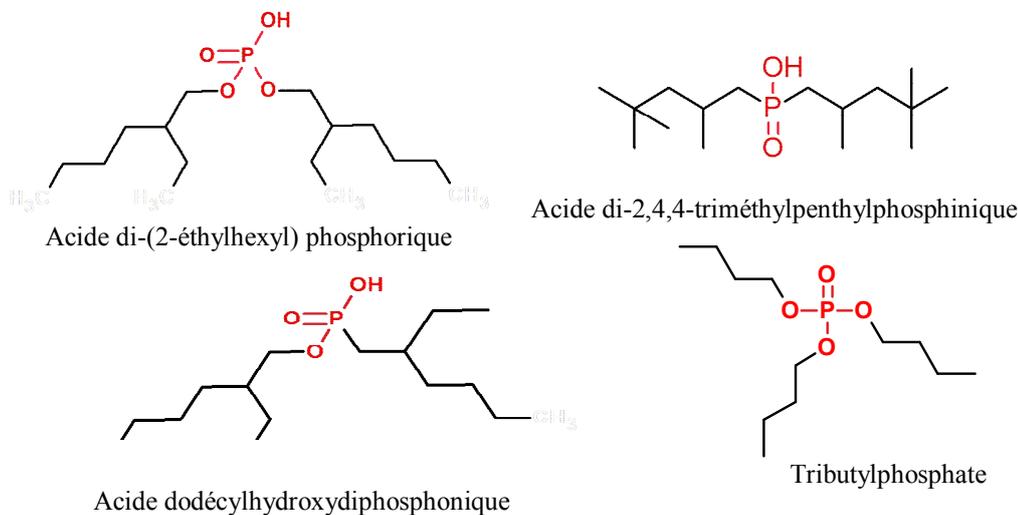


Figure 7 : Quelques exemples de composés organophosphorés.

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

#### b. Acide di-(2-éthylhexyl) phosphorique (D2EHPA)

L'acide di-(2-éthylhexyl) phosphorique (D2EHPA) est largement employé dans le domaine d'extraction, de séparation et de préconcentration des métaux lourds [59,60]. Il possède la structure chimique que représente la figure 8. Il comprend deux parties :

- Une partie extractante permettant la complexation des ions métalliques.
- Une autre hydrocarbonée à caractère lipophile hydrophobe assurant le transport de l'ion métallique à l'intérieur de la micelle qui constitue la phase coacervat ;

De ce fait, il peut former des micelles mixtes une fois incorporé à un tensioactif non ionique (AE) et devenir un pseudo-surfactant d'une part. Et d'autre part, il peut jouer le rôle de ligand des ions métalliques grâce à sa partie hydrophile.

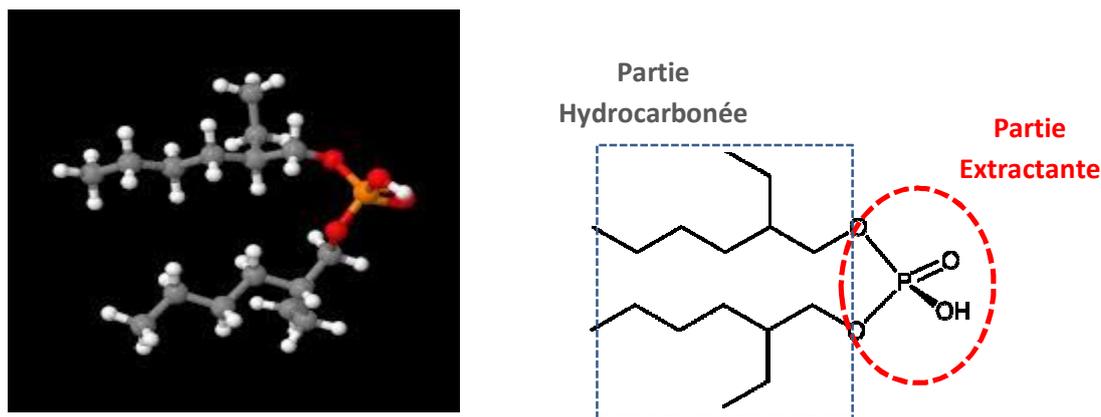


Figure 8 : Structure chimique de l'acide di-(2-éthylhexyl) phosphorique [61].

### c. Propriétés de l'acide di-(2-éthylhexyl) phosphorique [61]

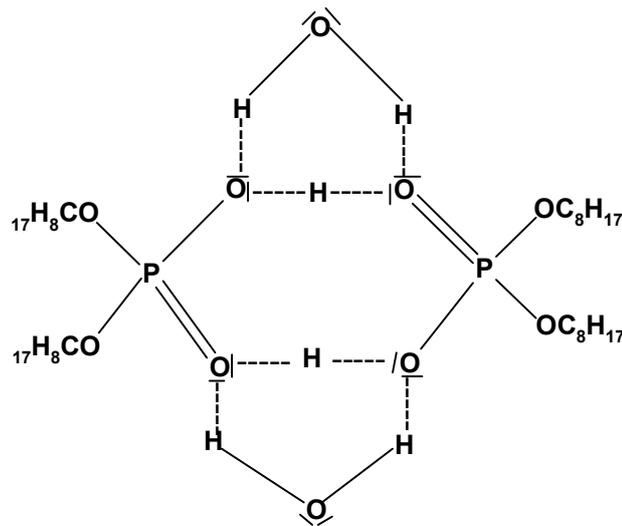
- Etat physique : il est sous forme d'un liquide visqueux incolore.
- Propriétés physiques : Ces propriétés physiques sont résumées dans le tableau 4.

Tableau 4: Propriétés physiques de D2EHPA [61].

PROPRIETES	VALEURS
Masse molaire (g/mole)	322,43
Masse volumique (g/ml) à 25°C	0,976 – 0,977
Indice de réfraction à 25°C	1,4418
P <sub>ka</sub> (K <sub>a</sub> : constante d'acidité)	1,72
Constante de dimérisation (K <sub>d</sub> )	5,01. 10 <sup>4</sup>
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
Stabilité thermique	Très stable à T < 60°C

- Solubilité : Il est très soluble dans la plupart des solvants organiques tels que: le chloroforme, le tétrachlorure de carbone, l'éther, les alcools, le toluène, le sulfure de carbone et les hydrocarbures) [61].

→ Comportement en solution aqueuse : Il est très peu soluble dans l'eau. Il se comporte comme un surfactant. Son groupement polaire ( $-OH$ ), très hydrophile, baigne dans le milieu aqueux quant à sa chaîne hydrocarbonée (hydrophobe) se maintient à l'extérieur de cette phase [62]. Par ailleurs, une étude de spectroscopie infrarouge [63] a montré que les interactions entre le D2EHPA et l'eau engendrent la formation d'un dihydrate. Chacune des deux molécules d'eau forme simultanément, par ces deux atomes d'hydrogène, des liaisons hydrogène avec les deux atomes d'oxygène de chaque groupe  $P(O)(OH)_2$ . La même étude a montré que les atomes d'oxygène des deux molécules d'eau restent libres (figure 9).



**Figure 9** : Interaction entre les molécules d'eau et les molécules de D2EHPA [63].

→ Toxicité : c'est un produit dangereux. Il peut causer par contact de très graves brûlures de la peau et de la muqueuse [61].

## **2. Liquides ioniques**

### **a. Introduction**

Quoique la définition exacte d'un liquide ionique (LI) reste encore sujette à discussion, dans ce travail nous qualifierons de LI tout composé ionique liquide, sous forme de sel, présentant une température de fusion inférieure à 100°C. Il est généralement constitué d'un cation, le plus souvent organique, associé à un anion organique ou inorganique dont les combinaisons cations-anions possibles sont très nombreuses et en constante évolution [64,65].

### **b. Structure des liquides ioniques**

Un LI est un sel formé d'un large cation organique asymétrique associé à un anion (in)organique [66-68].

### b-1. Cations

Les cations les plus étudiés sont les ammoniums quaternaires et les noyaux aromatiques polycycliques tels que les imidazoliums et les pyrrolidinium. Tandis que les cations les moins fréquemment rencontrés sont les alkyipyridiniums, les alkyphosphoniums ou alkylsulfoniums (figure 10).

Par ailleurs, une nouvelle série de cations fonctionnalisés a été développée notamment des cations portant des groupements amines [69], alcools ou éthers [70], acides carboxyliques ou esters [71], thiols [72], vinyle et allyle [73], alcynes [74] ou encore nitriles [75].

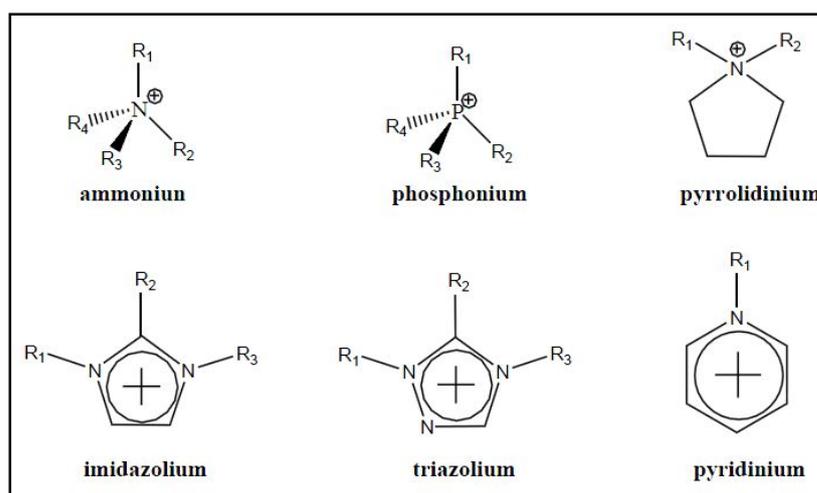


Figure 10: Structure chimique des principaux cations des liquides ioniques [66].

### b-2. Anions

Les anions mis en œuvre sont des anions inorganiques ou organiques (tableau 5). Ils peuvent être classés en trois catégories [67]:

- les anions inorganiques semi-métalliques :  $\text{Al}_2\text{Cl}_7^-$ ,  $\text{Al}_3\text{Cl}_7^-$ , ...
- les anions inorganiques :  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ , ...
- les anions organiques :  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ,  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ ,  $\text{CF}_3\text{CO}^{2-}$ .

La première catégorie d'anions donne lieu à des LIs très sensibles à l'eau et à l'air, qui correspondaient en réalité à la première génération des LI, ceux issus des deux dernières catégories étant les plus utilisés actuellement. La deuxième catégorie est très utilisée en chimie organique ou organométallique pour conférer une solubilité recherchée aux LI. Pour ce qui est des anions organiques, les anions fluorés et sulfoniques sont très intéressants. Ils sont très étudiés pour leur stabilité thermique et leur pouvoir faiblement coordonnant [68].

Récemment d'autres anions à propriétés spécifiques ont été développés tels que des anions chiraux [76] ou des anions fonctionnalisés par des nitriles [78], des hydroxyborates [79], ou des bases de Lewis [80].

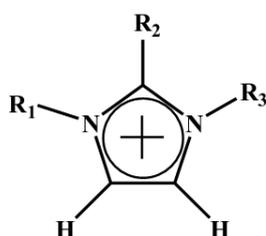
Tableau 5 : Exemples d'anions de liquides ioniques [67]

Anions inorganiques	Anions organiques
F <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> , I <sup>-</sup>	CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , CH <sub>3</sub> SO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> , PF <sub>6</sub> <sup>-</sup> , SbF <sub>6</sub> <sup>-</sup> , AsF <sub>6</sub> <sup>-</sup>	(=OTs)
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , C(CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> <sup>-</sup>
Al <sub>x</sub> Cl <sub>(3x+1)</sub> <sup>-</sup> , Al <sub>x</sub> Et <sub>x</sub> Cl <sub>(2x+1)</sub> <sup>-</sup>	CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (=OTs)
CuCl <sub>2</sub> <sup>-</sup> , AuCl <sub>4</sub> <sup>-</sup> , ZnCl <sub>3</sub> <sup>-</sup> , SnCl <sub>3</sub> <sup>-</sup>	N(SO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>-</sup> (=NTf <sub>2</sub> )
	BR <sub>4</sub> <sup>-</sup> , R <sub>3</sub> BOH <sup>-</sup>

### c. Nomenclature et acronymes des liquides ioniques

La dénomination des cations imidazolium (R1 R2 R3 IM) utilisés par la suite est présentée dans le tableau suivant :

Tableau 6: Nomenclature utilisée pour la dénomination des cations imidazoliums [81]



Nom du cation	acronyme	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>
1-éthyl-3-méthylimidazolium	EMIM	CH <sub>3</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
1-butyl-3-méthylimidazolium	BMIM	CH <sub>3</sub>	H	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
1-hexyl-3-méthylimidazolium	HMIM	CH <sub>3</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>
1-octyl-3-méthylimidazolium	OMIM	CH <sub>3</sub>	H	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>
1-décyl-3-méthylimidazolium	DMIM	CH <sub>3</sub>	H	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>
1,3-dibutylimidazolium	BBIM	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
1-butyl-2,3-diméthylimidazolium	BMMIM	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>

Les anions bis(trifluorométhanesulfonyl) imides et trifluorométhylsulfonate seront désignés par NTf<sub>2</sub> et OTf respectivement [81].

#### d. Synthèse des liquides ioniques

La préparation des LI est illustrée dans cette partie bibliographique par la synthèse des liquides ioniques à base de cation 1,3-dialkylimidazolium (figure 11), qui sont mis en jeu dans la majorité des études de ces vingt dernières années [82]. La synthèse de ces LI s'effectue en deux étapes:

- La quaternisation du noyau imidazole ;
- L'échange d'anion.

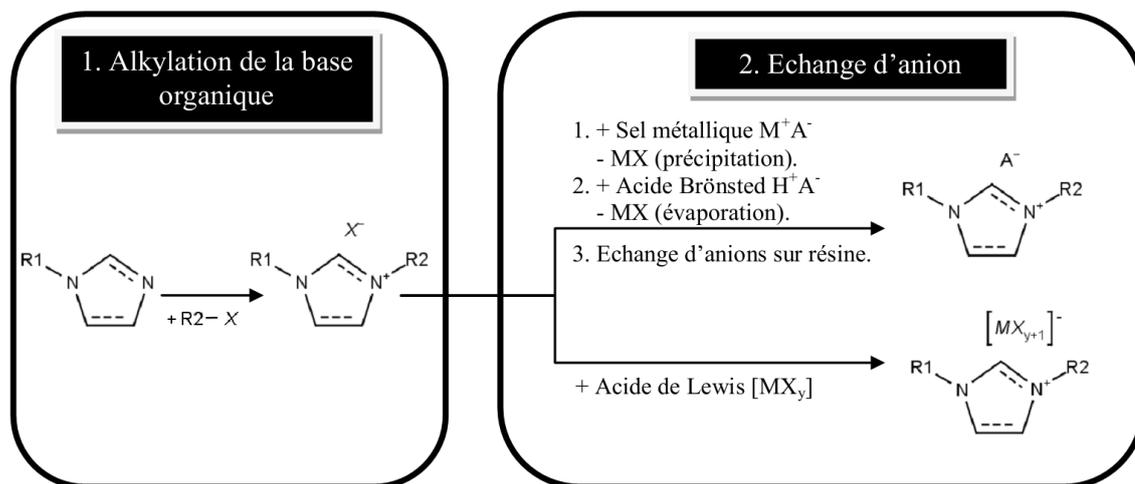
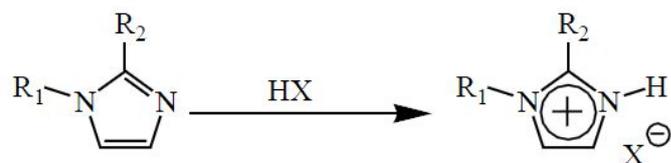


Figure 11 : Différentes voies de synthèse des sels 1,3-dialkylimidazolium [82].

##### d-1. Réaction de quaternisation du noyau imidazole

La préparation du cation peut être effectuée soit par protonation en milieu acide soit par quaternisation d'une amine par un halogénure d'alcane.

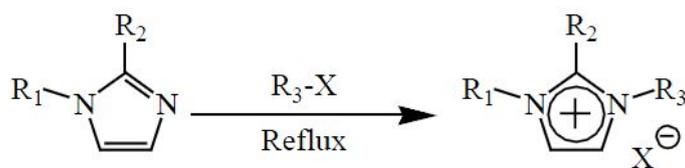
→ La protonation des imidazoles par un acide conduit directement aux sels d'imidazoliums désirés. Cette technique ne permet pas la préparation de sels d'imidazoliums alkylés en position 3 [83].



$R_1$  et  $R_2$  = alkyl, H

$X$  = Cl,  $\text{NO}_3$ ,  $\text{BF}_4$ ,  $\text{PF}_6$

→ La substitution nucléophile d'halogénures d'alcanes par les imidazoles conduit avec de bons rendements aux halogénures d'imidazoliums correspondants [84]. Cette méthode a l'avantage d'utiliser des réactifs commerciaux et bon marché mais nécessite souvent la distillation des réactifs et des temps de réaction importants (plusieurs jours avec les chloroalcanes) même s'ils peuvent être réduits par utilisation des micro-ondes [85], des ultrasons [86] ou en opérant sous pression [87].



$R_1$ ,  $R_2$  et  $R_3$  = alkyl

$X$  = Cl, Br, I, OTf ou OTs

Ces réactions peuvent être effectuées sans solvant mais dans tous les cas, cette étape est réalisée sous atmosphère inerte du fait du caractère extrêmement hygroscopique voire hydrolysable des réactifs et des produits [64].

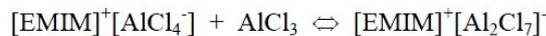
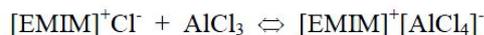
## d-2. Réaction d'échange de l'anion

Les réactions d'échange d'anions des liquides ioniques peuvent être divisées en deux voies de synthèse distinctes : le traitement direct des sels d'halogénures par les acides de Lewis, et la formation d'anion par métathèse anionique [88].

### → Traitement avec un acide de Lewis

Le principal paramètre de cette voie de synthèse est la proportion relative de sel d'halogénure et d'acide de Lewis. En effet, il est possible que l'excès d'acide de

Lewis puisse impliquer la formation d'autres espèces anioniques comme le montrent les équations suivantes :



Ce schéma réactionnel met en jeu les anions chloroaluminates, mais d'autres acides de Lewis tels que  $\text{AlEtCl}_2$  [89],  $\text{SnCl}_2$  [90], permettent, par la même méthode, la synthèse de liquides ioniques.

#### → **Métathèse anionique**

A l'origine, ce sont les limitations du traitement par l'acide de Lewis qui ont conduit John Wilkes et coll. [91] à substituer les anions haloaluminates par des anions moins réactifs. Cette synthèse connue sous le nom de métathèse anionique est généralement réalisée dans de l'eau ou dans des mélanges eau/méthanol avec un acide (tel que  $\text{HPF}_6$  ou  $\text{HBF}_4$ ), un sel métallique (tel que :  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{AgBF}_4$  ou  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ ), un métal alcalin tels que  $\text{NaBF}_4$ ,  $\text{NaPF}_6$  ou un sel d'ammonium ( $\text{NH}_4(\text{CF}_3\text{SO}_3)$ ) [92].

Le liquide ionique est extrait au moyen d'une phase organique et les impuretés halogénées sont extraites par un nettoyage successif dans l'eau. Dans le cas des sels d'argent, la faible solubilité du sel (ex:  $\text{AgI}$ ) dans le solvant permet sa séparation par simple filtration et l'élimination des solvants permet d'isoler des liquides ioniques de très haute pureté avec des rendements élevés. Cette méthode reste la plus efficace pour la synthèse des liquides ioniques miscibles dans l'eau mais elle est limitée par le coût élevé des sels d'argent.

### **d-3. Purification des liquides ioniques**

Chacune des étapes de synthèse des liquides ioniques est suivie d'étapes de purification (séparation, filtration, lavage, séchage...). En effet, les liquides ioniques sont souvent légèrement colorés à cause de la formation d'impuretés dont l'origine n'a pas

encore été clairement démontrée. Elles sont typiquement éliminées par adsorption sur du charbon actif, de l'alumine (neutre ou acide) ou de la silice [65].

### **e. Propriétés physicochimiques des liquides ioniques**

Les liquides ioniques (LI) présentent des propriétés physico-chimiques très particulières et très intéressantes vis-à-vis de nombreuses applications. Ils sont considérés comme des *solvants modulables*, puisqu'il suffit de changer la nature de l'anion, du cation et/ou de la chaîne alkyle pour en faire varier les propriétés physico-chimiques. Bien entendu, étant donné le nombre important de LI décrits dans la littérature, nous nous contenterons ici de commenter leurs propriétés principales ainsi que les tendances qui en ressortent [64,67].

#### **e-1. Densité**

La majorité des liquides ioniques sont plus denses que l'eau avec des valeurs de densités comprises entre 1 et 1.6 g.cm<sup>-3</sup>. Dans le cas des liquides ioniques alkyl imidazolium, les densités diminuent lorsque la longueur de la chaîne alkyle augmente. L'addition d'un troisième substituant sur le cation imidazolium entraîne une diminution de la densité. Pour un cation donné, la densité augmente avec une augmentation de la masse molaire de l'anion  $\text{Cl}^- < \text{BF}_4^- < \text{CF}_3\text{CO}_2^- < \text{Tf}_2\text{N}^-$ . Tous ces effets semblent reliés à l'encombrement du cation et de l'anion. La présence d'impuretés comme l'eau ou les halogénures entraîne une diminution de la densité [93].

#### **e-2. Point de fusion**

Par définition, les LI ont un faible point de fusion, inférieur à la température d'ébullition de l'eau. Il dépend de la structure et des interactions entre les ions (symétrie des ions, liaison H, interactions de Van der Waals,..). Le cation organique volumineux engendre peu d'interactions et leur confèrent un point de fusion bas. Si la longueur de la chaîne alkyle augmente, ce phénomène est amplifié et la température de fusion diminue [94].

Cependant, ceci n'est pas une règle générale puisqu'elle est vraie pour les cations imidazoliums alors que pour les composés à base polycyclique la température de fusion augmente avec la longueur de la chaîne alkyle greffée. De façon générale, les anions volumineux conduisent également à des points de fusion plus bas [95].

### **e-3. Viscosité**

De façon générale, les LI sont plus visqueux que les solvants organiques classiques. A température ambiante, leur plage de viscosité s'étend de 10 m Pa.s à 500 mPa.s. Les liquides ioniques à cations imidazolium voient leur viscosité diminuer dans l'ordre suivant des contre-anions :  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{BF}_4^-$  puis  $\text{NTf}_2^-$ , selon la longueur de la chaîne alkyle. La viscosité des LI est directement liée à l'interaction électrostatique. D'ailleurs, les LI composés d'ions volumineux ou avec une charge délocalisée sont généralement moins visqueux. Le degré de dissociation des sels est un autre facteur important. La température de mesure, la contenance en eau et en impuretés, la voie de synthèse du LI, ainsi que la méthode de mesure peuvent avoir un impact plus ou moins important sur la valeur mesurée de la viscosité [96].

### **e-4. Coefficient de diffusion**

En règle générale, les cations présentent des valeurs de coefficients de diffusion plus grandes que les anions signifiant ainsi que les cations diffusent plus facilement que les anions. Cependant, cette propriété dépend largement de la nature du cation et de l'anion choisis [97].

### **e-5. Solubilité dans l'eau et dans les solvants organiques**

Le caractère hydrophile ou hydrophobe des liquides ioniques est un paramètre important dans l'étude de leurs propriétés de solvation. La majorité des résultats relatifs à la miscibilité des liquides ioniques dans l'eau concerne les LIs alkyylimidazolium. Leurs solubilités dans l'eau sont principalement gouvernées par la nature de l'anion et la longueur de la chaîne alkyle greffée par le cation. Le tableau 7 donne qualitativement la solubilité de quelques LIs dans l'eau et certains solvants organiques [98].

En outre, les liquides ioniques ont la propriété d'être hygroscopiques. CAMMARATA et coll. [99] ont établi que les molécules d'eau absorbées dans les LIs sont à l'état libre en interaction par liaisons hydrogènes avec les anions pour des concentrations comprises entre  $0,2 \cdot 10^{-3}$  et  $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ . La force des liaisons hydrogène entre l'anion et l'eau augmente selon l'ordre suivant :



Tableau 7 : Miscibilité de quelques liquides ioniques à base d'imidazolium [98].

LIQUIDE IONIQUE		SOLVANT				
Cation	Anion	H <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub> OH	CH <sub>3</sub> CN	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>
EMIM	PF <sub>6</sub> <sup>-</sup>	M	M		M	I
	CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	M		M	M	
	CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	I				
	(CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N <sup>-</sup>	I	M	M		
BMIM	Cl <sup>-</sup>	M				
	I <sup>-</sup>	M				
	PF <sub>6</sub> <sup>-</sup>	I	M		M	I
	BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>	M	M	M	I	I
	CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	M		M	M	
	CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	I	M	M		
	(CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N <sup>-</sup>	I	M	M		

(M) : miscible ; (I) : immiscible

## VIII. CONCLUSION

1. L'extraction par coacervat ou par point de trouble (EPT ou CPE) est une technique de chimie verte ;
2. Elle repose sur la formation de deux phases distinctes, au-dessus d'une température appelée température du point de trouble (TPT). Une riche en surfactant dite *coacervat* et l'autre pauvre en tensioactif nommée *diluée* ;
3. Elle est régie par la température du point de trouble. Température à partir de laquelle une solution aqueuse de tensioactif non ionique se trouble suite à la déshydratation de la partie hydrophile ;
4. L'extraction des ions métalliques par coacervat nécessite l'emploi d'un agent extractant. Il peut être soit un liquide ionique, soit un composé organique renfermant des hétéroatomes dans sa structure ou un tensioactif ionique ;
5. Cet agent extractant doit jouer le rôle de ligand et chélater les ions métalliques par l'établissement de liaisons de coordination ;
6. L'extraction par coacervat dépend des mêmes paramètres qui régissent la TPT tels que : la force ionique, le taux de l'alcool polyéthoxylé et la concentration de l'agent complexant ;
7. La CPE est décrite par les mêmes lois de l'extraction liquide liquide classique.

## MATERIELS ET METHODES

---

## I. MATÉRIELS

### 1. Produits chimiques

Acétate d'uranyl bihydraté et Arsenazo III ( $C_{22}H_{16}As_2Na_2N_4O_{14}S_2$ ) sont obtenus de Merck. Nitrate de lanthane hexahydraté, Dichlorométhane, Cyclohexane et Acétate d'éthyle sont fournis par Carlo-Erba. Nitrate de samarium hexahydraté, 1-benzylimidazole, 1-butylimidazole et 1-méthylimidazole sont livrés par Aldrich Chemistry. Triton X-100 (p-octylpolyéthylène glycol phényl éther), Acide di-(2-éthylhexyl) phosphorique (D2EHPA) et triéthylèneglycol monométhyl éther sont fournis par Fluka. Acétate de sodium anhydre est donné par Reidel-de-Haen. Nitrate de potassium est obtenu de Gerhard Buchmann GmbH. Triéthylamine, Gel de silice [60 F254, 0,04-0,063 mesh] et Acide chlorhydrique sont produits par Sigma-Aldrich. Acétonitrile est obtenu d'Acros Organics. Toluène est fourni par Analar Norma Pur. Solution tampon à pH égal à 2,0 est achetée de Lambiote - Titrimorm. Solution tampon à pH égal à 4,0 est obtenue de titrimorm – VWR Chemicals Prolabo. Solution tampon pH = 3,3 est préparée par ajout de 11 mL d'une solution aqueuse de HCl (5M) à 100 mL d'une solution aqueuse de  $CH_3COONa$  (0,5M). Le volume total est ajusté à 500 mL.

### 2. Instruments

L'étude du point de trouble a été faite dans un bain thermostaté muni d'une agitation magnétique, type Kikawerke TC-2 Yellow Line et un autre bain thermo-circulateur type LabTech Daihan Co., LTD. Le dosage des ions  $UO_2^{2+}$ ,  $Sm^{3+}$  et  $La^{3+}$  a été réalisé à l'aide d'un spectrophomètre UV/Visible, type SPECORD 210/Plus. La caractérisation du liquide ionique synthétisé est exécutée par résonance magnétique nucléaire ( $^1H$  et  $^{13}C$ ) à l'aide d'un spectromètre Bruker Advance 400. Les mesures du pH ont été effectuées par un potentiomètre type Adwa AD1030. Les masses des réactifs sont mesurées par une balance, type OHAUS Carat Series. La révélation des plaques chromatographiques CCM est faite par une lampe UV Vilber Lourmat (2 x 6W) avec deux longueurs d'onde 254 et 365 nm.

## II. SYNTHÈSES DES LIQUIDS IONIQUES

### 1. Synthèse de N-butyl N'-triéthoxyméthylimidazolium / D2EHPA-H

#### a. Synthèse du 1-chloro-2-(2-(2-méthoxyéthoxy)éthoxy)éthane (2) [100]

Sous forte agitation, on ajoute à (7,000 g, 0,042 mol) de monoéthyl éther triéthylèneglycol (**1**) 0,0105 mol de triéthylamine et (9,993 g, 0,084 mol) de chlorure de thionyle. Il est à noter que ce dernier est ajouté goutte à goutte et que (**1**) est séché préalablement par distillation azéotropique à l'aide de 300 mL de toluène sec. Ensuite, on le mélange réactionnel sous reflux pendant 5h. Après écoulement du temps, le mélange est refroidi à température ambiante puis filtrer afin d'éliminer le chlorure de triéthylammonium ( $H^+N(Et_3),Cl^-$ ) précipité. Le filtrat ainsi obtenu est distillé pour chasser l'excès du chlorure de thionyle qui n'a pas réagi.

Le 1-chloro-2-(2-(2-méthoxyéthoxy)éthoxy)éthane (**2**) est, par la suite, purifié par filtration sous gel de silice en utilisant le mélange constitué d'acétate d'éthyle et de cyclohexane comme éluant. La séparation est suivie par chromatographie sur couche mince (CCM). Une fois la purification est terminée, on évapore l'éluant à sec.

Le 1-chloro-2-(2-(2-méthoxyéthoxy)éthoxy)éthane (**2**) est obtenu avec un rendement égal à 72 %. Il possède un  $R_f = 0,9$  (éluant: cyclohexane/AcOEt = 50/50%)

#### b. Synthèse de chlorure de N-butyl N'-(-2-(2-méthoxyéthoxy)éthoxy)éthyl imidazolium (4) [101]

Dans un ballon rôdé de 100 mL, on introduit 3,39 g (27,3 mmol, 1 equiv) de 1-butylimidazole (**3**), 10 mL d'acétonitrile et 5,00 g (27,3 mmol, 1 equiv) du composé (**2**). Le mélange est porté à reflux pendant 48h, tout en maintenant constant la température du mélange à 80°C. Ensuite, on refroidit le mélange réactionnel à température ambiante. Puis, on évapore à sec l'acétonitrile sous pression réduite.

Par la suite, on ajoute 2 mL d'eau distillée au résidu liquide marron obtenu et on extrait trois fois avec le dichlorométhane  $CH_2Cl_2$  (3x10 mL). La phase organique récupérée, après extraction, est séchée puis évaporer sous vide afin d'éliminer le dichlorométhane  $CH_2Cl_2$ .

Le chlorure de N-butyl N-(-2-(2-méthoxyéthoxy)éthoxy)éthyl imidazolium (**4**) est obtenu avec un rendement égal à 23,8 %. Il possède un  $R_f = 0,2$  (éluant: cyclohexane/AcOEt = 50/50%)

### c. Préparation du liquide ionique (I)

La préparation du liquide ionique (**I**) consiste à mélanger, en proportion équimolaire, le composé (**4**) et l'acide di-(2-éthylhexyl) phosphorique (D2EHPA) [102].

## 2. Synthèse de méthylimidazolium / D2EHPA-H [102]

Dans un ballon de 250 mL, on introduit (6,448g, 20 mmol) d'acide di-(2-éthylhexyl) phosphorique (D2EHPA) et (1,640g, 20 mmol) de 1-méthylimidazole. On agite pendant 24h à température ambiante jusqu'à la formation d'un liquide visqueux jaunâtre. Puis, on lave ce liquide trois fois avec 20 mL d'acétate d'éthyle puis on sèche la phase organique récupérée. Enfin, on évapore l'acétate d'éthyle sous pression réduite. Le liquide visqueux jaune obtenu est identifié par la suite.

## 3. Synthèse de benzylimidazolium / D2EHPA-H [102]

Même procédure de préparation que celle du liquide ionique [MIm<sup>+</sup>] [D2EHP<sup>-</sup>]. La masse de 1-benzylimidazole utilisée est de 3,164 g (20 mmol) en rapport équimolaire avec D2EHPA.

## III. ETUDE DU POINT DE TROUBLE : établissement des diagrammes binaires

L'étude du point de trouble consiste à déterminer l'influence d'un certain nombre de paramètres clés sur la température du point de trouble du tensioactif non ionique utilisé qui est en occurrence le Triton X-100. Ces paramètres sont :

- La quantité du Triton X-100 utilisé : 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 10 % (% v/v) ;
- Température : 20, 25, 30, ..., 80, 85 °C avec un pas de 5°C;
- La concentration de l'agent extractant :
  - [D2EHPA] =  $0,65 \cdot 10^{-3} - 2 \cdot 10^{-3} - 3 \cdot 10^{-3} - 4 \cdot 10^{-3} - 6 \cdot 10^{-3} - 8 \cdot 10^{-3} - 10^{-2} - 5 \cdot 10^{-2} - 8 \cdot 10^{-2} - 10^{-1}$  M
  - [Liquide ionique] =  $4 \cdot 10^{-3} - 6 \cdot 10^{-3} - 8 \cdot 10^{-3} - 10^{-2} - 5 \cdot 10^{-2} - 0.1 - 0.5 - 1$  M

→ La force ionique : effet de  $\text{CH}_3\text{COONa}$  et  $\text{KNO}_3$

- %  $\text{CH}_3\text{COONa}$  = 0,1 – 1 – 2 – 5 – 10 – 20 – 30 % (%w/w)
- %  $\text{KNO}_3$  = 0,1 – 0,5 – 1 – 2 – 4 – 5 – 6 – 8 – 10 – 20 – 30 % (%w/w)

→ La concentration des ions métalliques :  $\text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$  et  $\text{La}^{3+}$ .

- $[\text{UO}_2^{2+}] = 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-3} - 10^{-2} - 5 \cdot 10^{-2} - 10^{-1} - 1 \text{ g/L}$ .
- $[\text{Sm}^{3+}] = 10^{-2} - 5 \cdot 10^{-3} - 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-4} - 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-5} - 10^{-5} \text{ mol/L}$
- $[\text{La}^{3+}] = 10^{-2} - 5 \cdot 10^{-3} - 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-4} - 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-5} - 10^{-5} \text{ mol/L}$

Pour se faire, on étudie l'effet de ces paramètres un par un. Ce qui nous emmène à examiner les systèmes **Triton X-100 /  $\text{H}_2\text{O}$  / paramètre clé**. Ensuite on trace les diagrammes binaires *température du point de trouble en fonction du paramètre clé*. La figure suivante décrit les différentes étapes de l'étude de la variation du point de trouble.

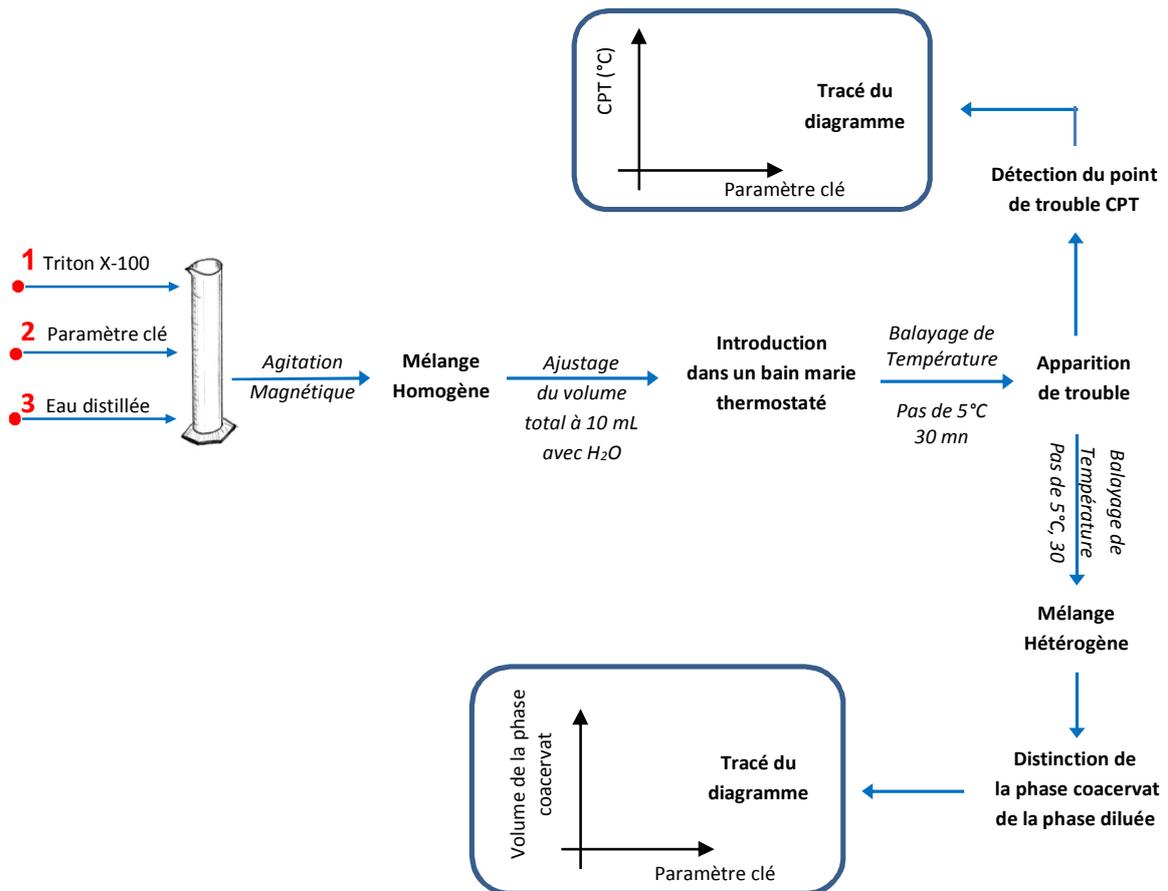


Figure 1: Procédure adaptée pour l'étude de la variation du point de trouble.

#### IV. PROCEDURE GENERALE D'EXTRACTION PAR POINT DE TROUBLE D'IONS METALLIQUES

L'extraction des ions métalliques ( $\text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$  et  $\text{La}^{3+}$ ) en milieu aqueux par le biais de la technique du point de trouble (figure 2) s'effectue dans des éprouvettes de 10 mL dans lesquelles sont mélangés le tensioactif non ionique (triton X-100), l'agent extractant (D2EHPA ou liquide ionique LI), le sel (acétate de sodium dans le cas de l'extraction de l'ion uranyle et nitrate de potassium dans le cas de l'extraction de  $\text{Sm}^{3+}$  et de  $\text{La}^{3+}$ ) ainsi que le métal sous sa forme de sel (acétate d'uranyle, nitrate de samarium et nitrate de lanthane). On agite puis on laisse reposer le mélange pendant 24 heures à température ambiante. Après écoulement de ce temps, on distingue la phase diluée de la phase coacervat. Puis, on dose le métal présent dans cette phase par spectrophotométrie UV-visible [103-104].

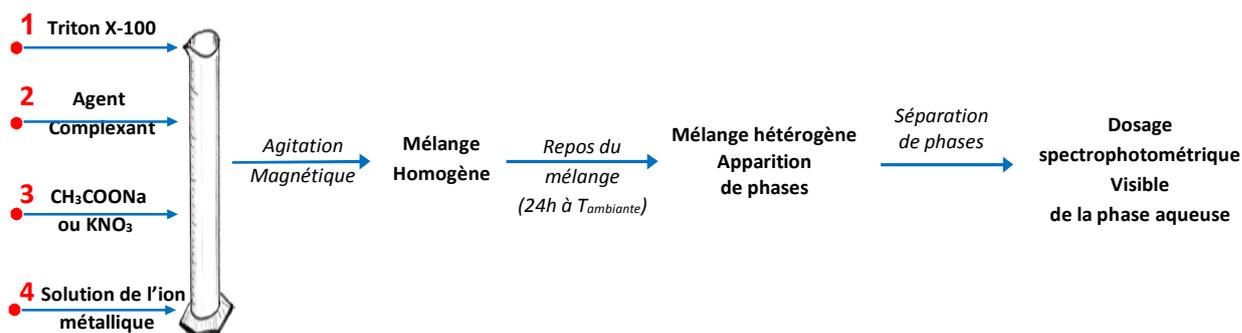


Figure 2: Procédure adaptée pour l'étude de l'extraction des ions métallique par coacervat.

#### V. DOSAGE SPECTROPHOTOMETRIQUE D'ION METALLIQUE

La quantification de l'uranium (VI), du samarium (III) et du lanthane (III) a été réalisée par spectrophotométrie UV-Visible. Le révélateur visible de ces trois ions métalliques est l'arsenazo III [105]. Il est choisi pour ses propriétés complexantes.

##### 1. Dosage des ions $\text{UO}_2^{2+}$ par spectrophotométrie UV-visible

A 600  $\mu\text{L}$  d'une solution tampon à  $\text{pH} = 2,0$  on ajoute 200  $\mu\text{L}$  d'une solution d'arsenazo III à 0,06 % (% w/w) et 200  $\mu\text{L}$  d'une solution d'uranium (VI) à analyser. Le mélange devient vert et la lecture se fait alors à la longueur d'onde  $\lambda = 651 \text{ nm}$  [106].

## **2. Dosage des ions $\text{La}^{3+}$ par spectrophotométrie UV-visible**

A 3 mL d'une solution tampon à  $\text{pH} = 3,3$ , on ajoute 100  $\mu\text{L}$  d'une solution d'arsenazo III à  $5 \cdot 10^{-4}$  M et 100  $\mu\text{L}$  d'une solution de  $\text{La}^{3+}$  à analyser. Le mélange devient vert et la lecture se fait alors à la longueur d'onde  $\lambda = 652$  nm [107].

## **3. Dosage des ions $\text{Sm}^{3+}$ par spectrophotométrie UV-visible**

A 2 mL d'une solution tampon à  $\text{pH} = 4,0$ , on ajoute 1 mL d'une solution d'arsenazo III à  $5 \cdot 10^{-4}$  M et 100  $\mu\text{L}$  d'une solution de  $\text{Sm}^{3+}$  à analyser. Le mélange devient vert et la lecture se fait alors à la longueur d'onde  $\lambda = 656$  nm [108].

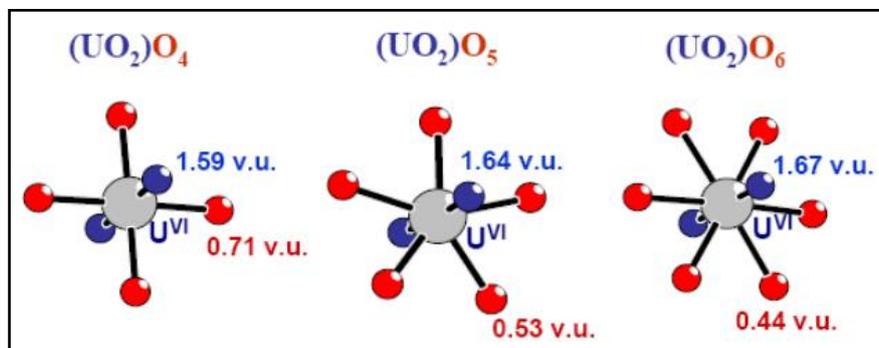
## EXTRACTION PAR COACERVAT DES IONS URANYLES $\text{UO}_2^{2+}$

---

## I. INTRODUCTION

En solution aqueuse, l'uranium peut former deux types d'ions stables de degrés d'oxydation  $U^{4+}$  et  $U^{6+}$  [109]. Le premier existe en milieu très acide. Ses solutions sont stables en condition anaérobie. En présence du dioxygène, il se transforme en  $U^{6+}$ . Le second n'existe pas en solution sous la forme de  $U^{6+}$  mais sous forme d'oxycation uranyle  $UO_2^{2+}$  qui fait l'objet de cette présente étude. Par ailleurs et en milieu aqueux, oxydant et en absence de fluorures, l'uranium se lie fortement à deux atomes d'oxygène formant l'ion uranyle linéaire  $UO_2^{2+}$ . Ses deux liaisons U-O sont covalentes et elles sont considérées comme des liaisons doubles  $U=O$ , avec des distances comprises entre 1,7 et 1,9 Å [110].

Afin de compléter sa valence, l'uranium accueille dans le plan équatorial de l'ion uranyle quatre, cinq ou six atomes d'oxygènes (ou d'autres atomes de ligands inorganiques ou organiques) pour former différents polyédres : bipyramide à base rectangulaire  $(UO_2)O_4$  pour  $x = 4$ , bipyramide à base pentagonale  $(UO_2)O_5$  pour  $x = 5$  et enfin bipyramide à base hexagonale  $(UO_2)O_6$  pour  $x = 6$  (figure 1) [111].



**Figure 1 :** Structure bipyramidale à base rectangulaire, pentagonale et hexagonale de l'uranium (VI), avec les valences de liaison pour les atomes d'oxygène des ions uranyle (bleu) et les atomes d'oxygène équatoriaux (rouge) [111].

Ainsi, la formation des complexes d'ion uranyle par association entre uranyle et oxoanion (oxy-hydroxides, sulfates, silicates, carbonates, vanadates, phosphates,...) est fortement liée au milieu. Il en résulte l'existence d'une très large gamme de complexes à base d'uranyle. Ainsi, le dérivé uranyle utilisé est l'acétate d'uranyle bihydraté  $(UO_2)(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ . C'est un cristal jaune possédant la structure chimique mentionnée sur la figure 2 [112].

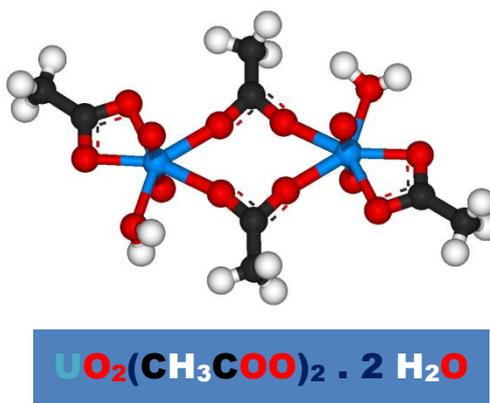


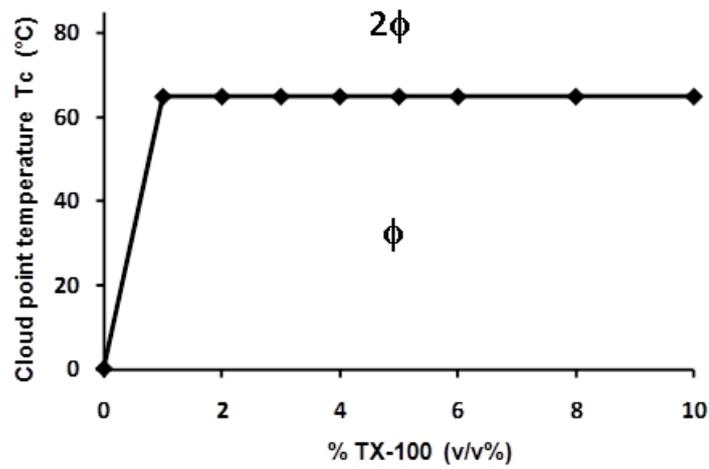
Figure 2 : Structure Chimique de l'acétate d'uranyle bi-hydraté.

## II. ETUDE DU POINT DE TROUBLE (TPT)

L'étude du point de trouble des tensioactifs non ioniques polyéthoxylés, en présence des additifs, est une pratique courante avant leur application dans divers procédés industriels. Lorsqu'on travaille en une solution aqueuse, il est possible de modifier la température de trouble de surfactifs dans le sens d'une diminution ou d'une augmentation. Ceci peut être réalisé en ajoutant dans le système binaire (eau/tensioactif) : un sel, un soluté organique plus ou moins polaire (co-solvant ou autre). Selon les cas, l'additif va principalement modifier la structure de l'eau et/ou interagir avec les agrégats micellaires.

### 1. Effet de la quantité du tensioactif non ionique TANI

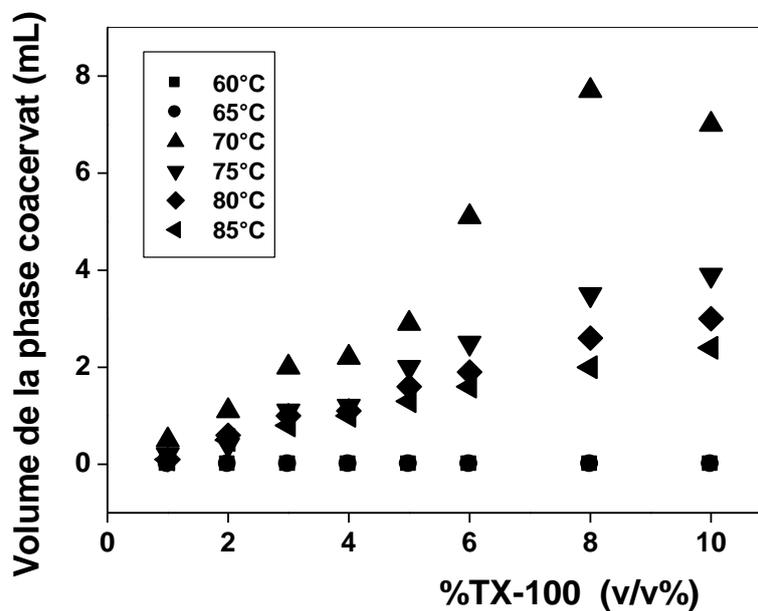
Le surfactif non ionique choisi est le Triton X-100. Son point de trouble a été étudié en variant le taux de triton utilisé de 1 à 10 % (% v/v) dans un volume total aqueux de 10 mL. La détermination de la température du point de trouble est effectuée par l'établissement de la courbe de la figure 3. Cette dernière indique que le point de trouble (TPT) du Triton X-100 est constant quelle que soit la quantité du surfactant employée. Il est de l'ordre de 65°C. Ce résultat est en accord avec la littérature [67].



**Figure 3 :** Effet du taux de Triton X-100 sur le point de trouble en solution aqueuse.

$\phi$  : Une seul phase,  $2\phi$  : deux phases.

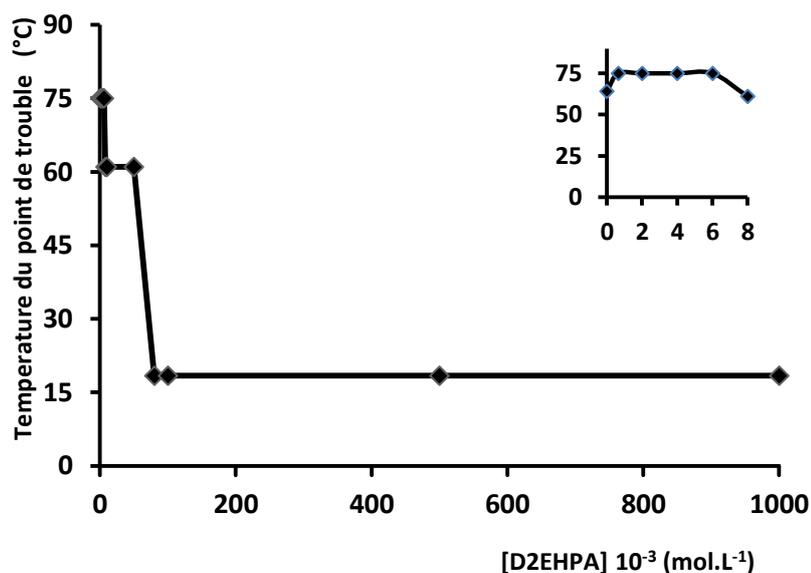
En outre, le volume de la phase coacervat croit avec l'augmentation de la température jusqu'à atteindre un maximum à 70°C et avec 8% de TX-100. Ensuite, il décroît pour atteindre des volumes inférieurs à 85° C (figure 4).



**Figure 4 :** Variation du volume de la phase coacervat en fonction du taux de TX-100 et de la température ( $V_i=10$  mL)

## 2. Effet de la concentration de l'acide di-(2-éthylhexyle) phosphorique (D2EHPA)

L'effet du D2EHPA sur TPT de TX-100 a été étudié en faisant varier sa concentration de  $0,65 \cdot 10^{-3}$  à  $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$  et en maintenant constant le taux du surfactant à 2% dans un volume aqueux total égal à 10 mL. La figure 5 illustre les résultats de cette étude. Elle indique l'existence de six (6) états de variation :



**Figure 5 :** Effet de la concentration de l'acide di-(2-éthylhexyl) phosphorique sur TPT du TX-100 à 2% (% v/v)

→ **1<sup>ier</sup> état** : 0 – 0,65 mmol.L $^{-1}$  de D2EHPA

Le point de trouble (TPT) augmente de 65 à 75°C. Ce qui peut être due à la formation de micelles mixtes vu la structure de D2EHPA qui ressemble à celle des tensioactifs.

→ **2<sup>ème</sup> état** : 0,65 – 6,0 mmol.L $^{-1}$  de D2EHPA

La température reste constante à 75°C. Cette stabilité de température peut être expliquée par la stabilité des micelles mixtes formées.

→ **3<sup>ème</sup> état** : 6,0 – 8,0 mmol.L $^{-1}$  de D2EHPA

Une diminution de TPT est observée de 75 à 61°C. Elle est due probablement aux interactions ayant lieu entre la tête polaire du triton X-100 et D2EHPA entraînant une baisse de solubilité du surfactant.

→ **4<sup>ème</sup> état** : 8,0 – 50,0 mmol.L<sup>-1</sup> de D2EHPA

Un nouveau palier de température est remarqué. TPT est maintenue constante à 61°C dans cet intervalle de concentrations. Ce phénomène peut être également interprété par la stabilité des micelles mixtes formées.

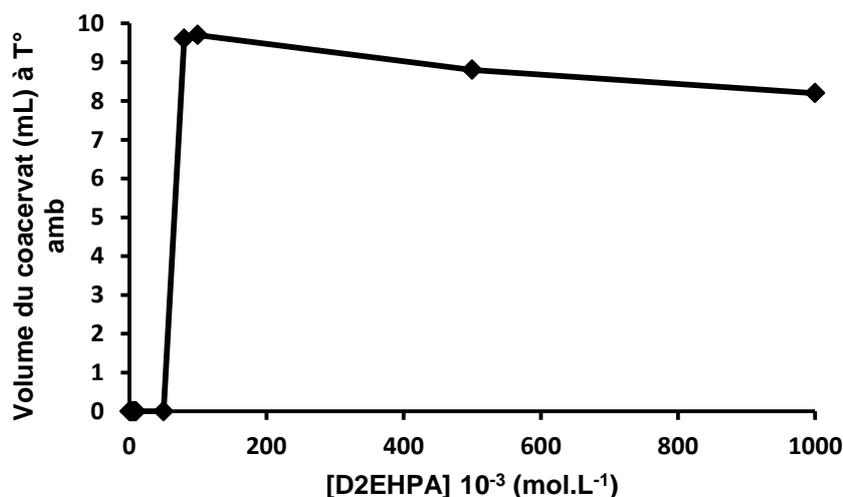
→ **5<sup>ème</sup> état** : 50,0 – 80,0 mmol.L<sup>-1</sup> de D2EHPA

Elle décrit une chute de température de 61,0 à 18,4 °C. Elle est due aux interactions ayant lieu entre la tête polaire du triton X-100 et D2EHPA conduisant à une réduction de la solubilité du surfactant.

→ **6<sup>ème</sup> état** : 80,0 – 1000,0 mmol.L<sup>-1</sup> de D2EHPA

La température du point de trouble TPT reste constante. Elle est de 18,4°C.

Par ailleurs, la figure 6 montre que la séparation des phases (coacervat et diluée) peut avoir lieu à température ambiante en utilisant le D2EHPA à des concentrations supérieures à 80 mmol/L.



**Figure 6** : Effet de la concentration de l'acide di-(2-éthylhexyl) phosphorique sur le volume de la phase coacervat du TX-100 à 2% (% v/v)

### 3. Effet de la force ionique (effet de sel)

L'influence de la force ionique sur TPT est étudiée par le biais d'utilisation de l'acétate de sodium anhydre  $CH_3COONa$ . Ce dernier est désigné pour assurer le milieu acétate et éviter les interférences de tout autre ion capable de gêner l'extraction d'uranyle sous sa forme d'acétate par la suite.

Afin d'arriver à ces fins, plusieurs expériences ont été effectuées tout en ajoutant  $CH_3COONa$  à différents pourcentages massiques de 0,1 à 30 % à des solutions de triton X-100 (2% (% v/v)). Les résultats sont illustrés sur la figure 7. L'examen de cette dernière montre que la force ionique influe énormément sur TPT. On distingue une importante diminution de température de 65°C à -12,5°C. Ce phénomène peut être expliqué par le largage (salting out) du TX-100 au-delà de la solution aqueuse [45].

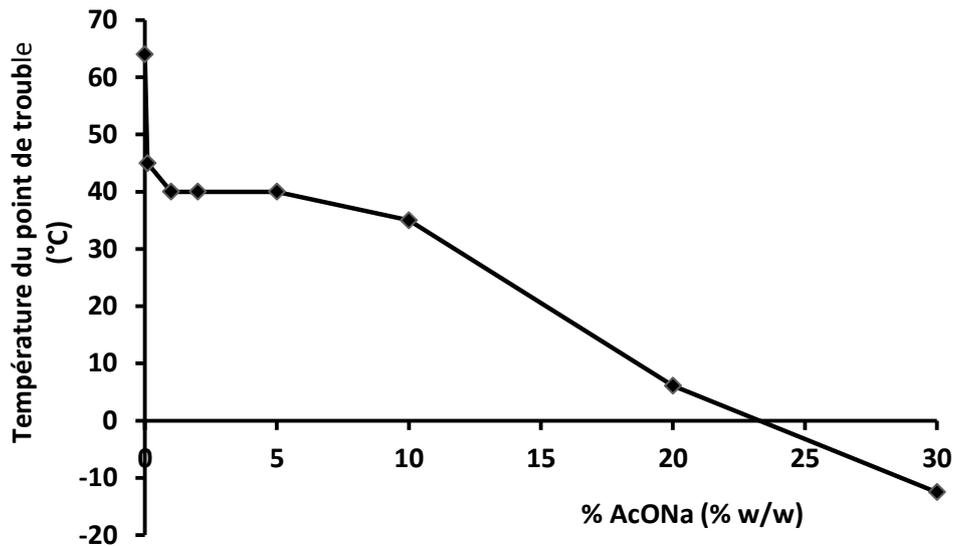


Figure 7 : Effet du taux d'acétate de sodium sur TPT du TX-100 à 2% (% v/v).

D'autre part, la séparation de phase peut être réalisée à température ambiante par simple ajout d'AcONa à des taux supérieurs à 10% (% w/w) comme il est mentionné sur la figure 8.

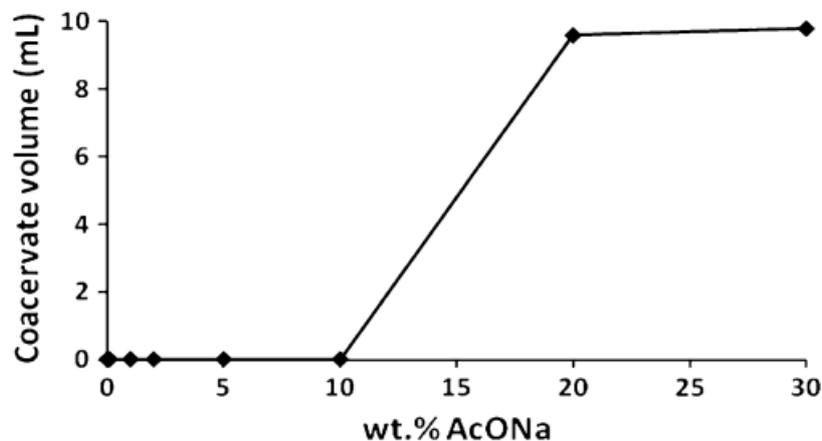


Figure 8 : Effet du taux d'acétate de sodium sur le volume de la phase coacervat à température ambiante.

#### 4. Effet de la concentration des ions uranyles $UO_2^{2+}$

L'étude de l'influence des ions uranyles  $UO_2^{2+}$  sur TPT est réalisée en variant la concentration des ions uranyles de 1,0 jusqu'à 2000,0  $mg.L^{-1}$ . Le résultat indiqué sur la figure 9 révèle une variation du comportement des ions métalliques vis-à-vis du Triton X-100 à 2%.

- De 1,0 à 100,0  $mg.L^{-1}$  : TPT est à 65°C. C'est une température équivalente à celle TPT du Triton X-100 pur. Ce qui veut dire que dans cet intervalle de concentration les ions uranyles n'ont aucun effet sur TPT. Ce qui mène à conclure qu'il n'y a pas d'interaction entre les ions uranyles et les têtes polaires du Triton X-100.
- De 100,0 à 1000,0  $mg.L^{-1}$  : une diminution de TPT est observée. Elle est probablement due à une augmentation de la solubilité du TANI.
- De 1000,0 à 2000,0  $mg.L^{-1}$  : une hausse de TPT est notée. Elle peut être expliquée par la formation de micelles mixtes lyphophiles entre le surfactant et les ions acétates présents en grandes proportions dans le milieu aqueux. Ces micelles insolubles dans l'eau engendrent une élévation de TPT.

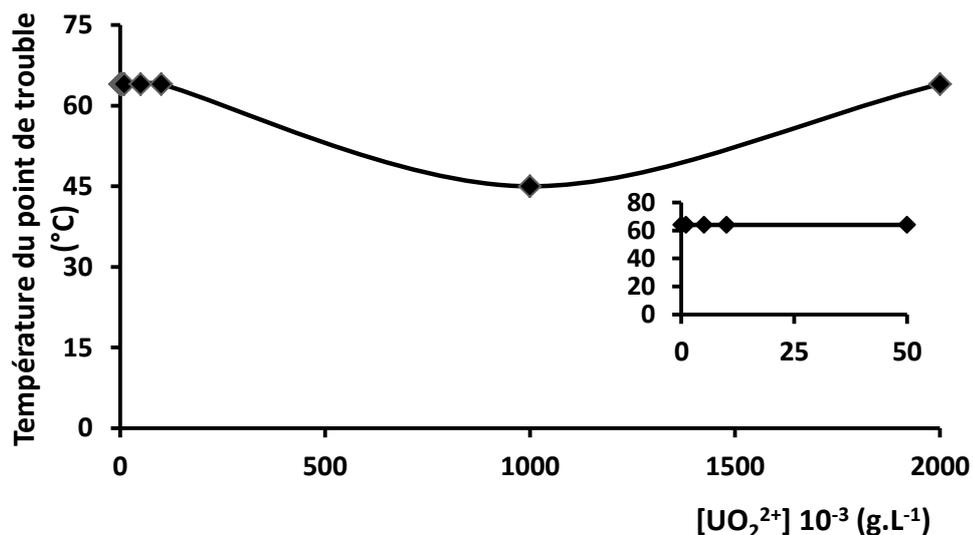


Figure 9 : Effet de la concentration des ions uranyles sur TPT du TX-100 à 2% (% v/v)

## 5. Conclusion

1. Le point de trouble du triton x-100 est affecté par la déshydratation de la partie polyéthylène glycol (partie hydrophile) par l'ajout de :
  - L'acide di-(2-éthylhexyl) phosphorique (D2EHPA) qui réduit la TPT à 18,4°C.
  - L'acétate de sodium anhydre ( $CH_3COONa$ ) décroît la TPT à -12,5 °C.
  - L'acétate d'uranyle dihydraté ( $UO_2(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ ) diminue le point de trouble à 45°C à une concentration en ions uranyles de 1 g/L.
2. Les volumes des phases coacervats augmente avec l'augmentation des proportions des paramètres cités ci-dessus.
3. L'extraction par coacervat des ions uranyles peut être réalisée à température ambiante à des concentrations et des taux plus ou moins élevés.

## III. EXTRACTION D'ION URANYLE PAR COACERVAT AVEC D2EHPA

### 1. Extraction avec l'acide di-(2-éthylhexyle) phosphorique (D2EHPA)

L'ion uranyle est extrait dans des conditions douces à température ambiante (sans apport de chaleur) et dans un milieu acétate pendant 24h. La procédure consiste à ajouter D2EHPA, acétate de sodium anhydre et l'acétate d'uranyle dihydraté au triton X-100 en quantités bien déterminées. Cet ordre d'ajout est respecté dans toutes les expériences de la CPE de l'ion  $UO_2^{2+}$ . Après écoulement du temps, deux phases immiscibles apparaissent. La phase inférieure dense représente la phase coacervat. Tandis que la phase supérieure est plus fluide. Elle définit la phase diluée.

La quantification du rendement de cette extraction est réalisée à l'aide d'un dosage spectrophotométrique visible des ions  $UO_2^{2+}$  présents dans la phase diluée. Pour ce type de dosage, l'emploi d'un révélateur visible de ces ions métalliques est primordial. A cet effet, l'arsenazo III (figure 10) est l'agent complexant choisi pour les avantages [71] qu'il présente :

- Simple et sélectif ;
- Sa possibilité de détecter plusieurs éléments ;
- Largement étudié pour la complexation de  $UO_2^{2+}$  ;

→ Ses complexes métalliques sont très stables ;

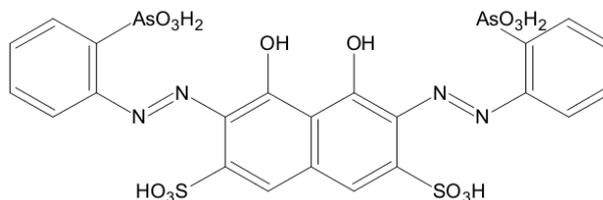


Figure 10 : Structure chimique de l’Arsenazo III [113].

Ainsi le spectre d’absorption du complexe  $Az(III)-UO_2^{2+}$  est caractérisé par deux pics à 603 nm et à 651 nm (figure 11). Selon des travaux antérieurs portant sur la formation et la stabilité de ce complexe en fonction du pH, le maximum d’absorption est obtenu à pH compris entre 2,0 et 2,4 [114].

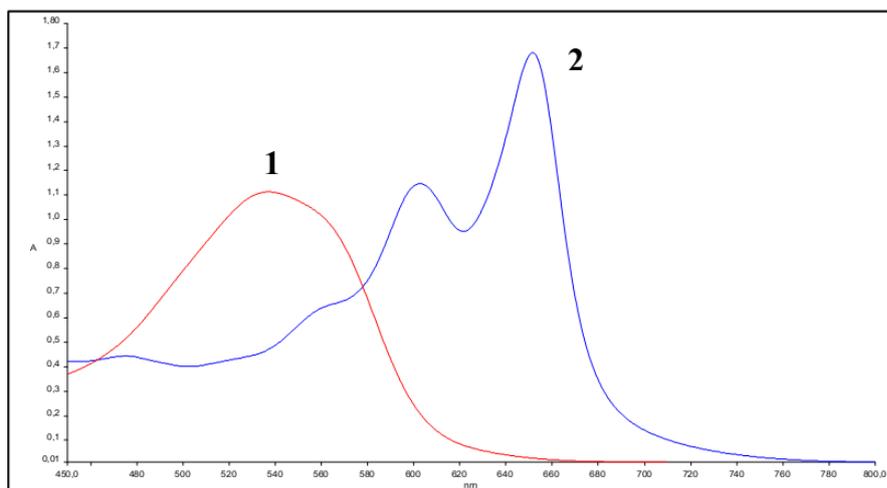


Figure 11 : Spectres d’absorptions de l’Arsenazo III (1) et de son complexe avec  $UO_2^{2+}$  (2) [114].

Le calcul du rendement d’extraction est réalisé par l’équation (1) [115], où  $C_i$  et  $C_d$  sont les concentrations des ions uranyle présents dans la solution initiale (avant extraction) et dans la phase diluée respectivement, après avoir établi la courbe d’étalonnage (eq (2)) obtenue avec un coefficient de corrélation  $R^2= 0.9909$

$$Rdt (\%) = [(C_i - C_d)/C_i] \times 100 \dots\dots\dots eq (1)$$

$$A = 5.1793.C + 0.0266 \dots\dots\dots eq (2)$$

## Aspect mécanistique d'extraction

Le D2EHPA est un composé organophosphoré acide. En solution aqueuse, il libère des protons  $H^+$  et se transforme en D2EHPA-H (figure 12). Une fois incorporé avec le Triton X-100, des micelles mixtes se forment sur lesquelles des charges négatives apparaissent (figure 13). Ces dernières provoquent la dispersion de ces micelles suite à la répulsion électrostatique entre les édifices micellaires [116]. Par conséquent, l'extraction des ions uranyles  $UO_2^{2+}$  s'effectue par fixation à la surface par le biais des forces électrostatiques d'attraction.

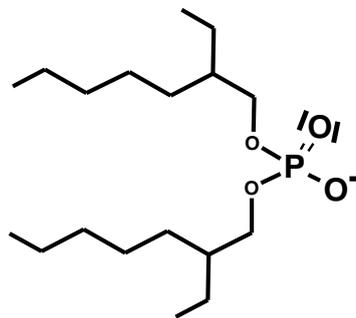


Figure 12: Structure chimique de l'anion phosphate di-(2-éthylhexyl) (D2EHPA-H)

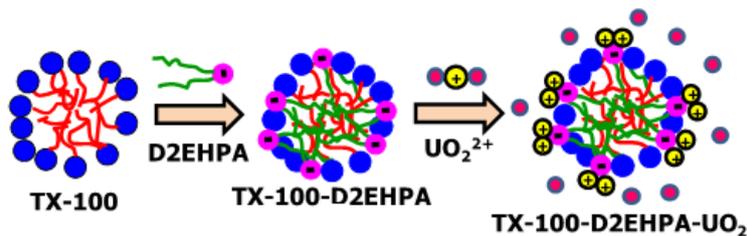


Figure 13: Mécanisme d'extraction des ions uranyles [116].

## 2. Modélisation de l'extraction des ions $UO_2^{2+}$ par point de trouble

### a. Introduction

La modélisation de l'extraction des ions uranyles est réalisée par le biais d'un plan d'expériences qui permet d'avoir, d'une part, un maximum d'information sur les interactions et les effets des différents facteurs sur l'extraction. Et d'autre part, un minimum d'expériences à effectuer tout en conservant la meilleure précision possible sur les réponses calculées par le modèle [117-118].

Ainsi, le plan d'expériences choisi est un plan simple et utile. Il constitue la base de tous les débuts d'étude. C'est un plan factoriel complet à deux niveaux et à quatre facteurs, de type  $2^4$ . Ce qui limite le nombre des essais à 16 expériences.

Par ailleurs, ce plan est défini par un modèle mathématique théorique polynomial reliant la réponse Y aux facteurs  $x_1, x_2, x_3$  et  $x_4$  selon l'équation (3) [118].

$$Y = a_0 + a_1X_1 + a_2X_2 + a_3X_3 + a_4X_4 + a_{12}X_1X_2 + a_{13}X_1X_3 + a_{14}X_1X_4 + a_{23}X_2X_3 + a_{24}X_2X_4 + a_{34}X_3X_4 + a_{123}X_1X_2X_3 + a_{124}X_1X_2X_4 + a_{134}X_1X_3X_4 + a_{234}X_2X_3X_4 + a_{1234}X_1X_2X_3X_4 \dots \dots \dots \text{eq (3)}$$

Où:

- Y est la réponse : rendement de l'extraction;
- $X_1, X_2, X_3$  et  $X_4$  : niveaux attribués aux facteurs 1, 2, 3 et 4;
- $a_0, a_1, a_2, a_3, a_4, a_{12}, a_{13}, a_{14}, a_{23}, a_{24}, a_{34}, a_{123}, a_{124}, a_{134}, a_{234}$  et  $a_{1234}$  : coefficients du modèle mathématique postulé.

### **b. Facteurs et domaine d'étude**

La préparation de l'expérimentation consiste d'abord à rechercher tous les facteurs pouvant influencer sur le processus étudié, puis les domaines d'étude de chacun de ces facteurs. Cette étape est réalisée à l'aide des travaux préliminaires portant sur le point de trouble (diagrammes binaires). De ce fait, les paramètres qui semblent être dominants sont:

- Le taux initial du tensioactif non ionique (Triton X-100) ;
- La concentration molaire de l'agent extractant (D2EHPA) ;
- Le taux massique d'acétate de sodium ( $CH_3COONa$ ) ;
- La concentration massique initiale d'ion uranyle ( $UO_2^{2+}$ ).

En outre, chacun d'entre eux est étudié dans son propre domaine d'influence comme il est indiqué dans le tableau 1. De plus, il est indispensable de noter que toutes les expériences de ce plan factoriel ( $2^4$ ) sont effectuées à température ambiante.

**Tableau 1** : Paramètres retenus et domaine d'étude.

Paramètre	Désignation	Domaine d'étude
Taux de Triton X-100 (% v/v)	T	1 - 10
Concentration de D2EHPA (mol/L)	C	0,08 – 0,1
Taux d'acétate de sodium (% w/w)	S	20 - 30
Concentration des ions $UO_2^{2+}$ (g/L)	U	0,001 - 0,1

**c. Modélisation de l'extraction de l'ion uranyle  $UO_2^{2+}$**

$2^4$  est un plan factoriel complet dont lequel toutes les combinaisons possibles aux limites du domaine d'étude sont réalisées. Le nombre d'essais est exactement égal au nombre de coefficients du modèle à déterminer (eq (3)). Les variables réelles T, C, S et U sont transformés, respectivement, en variables réduites  $X_1$ ,  $X_2$ ,  $X_3$  et  $X_4$  selon les relations de conversion eq (4), eq (5), eq (6) et eq (7) :

$$X_1 = \frac{T - (T_{\max} + T_{\min}) / 2}{(T_{\max} - T_{\min}) / 2} \dots\dots\dots eq(4)$$

$$X_2 = \frac{C - (C_{(\max)} + C_{(\min)}) / 2}{(C_{(\max)} - C_{(\min)}) / 2} \dots\dots\dots eq(5)$$

$$X_3 = \frac{S - (S_{(\max)} + S_{(\min)}) / 2}{(S_{(\max)} - S_{(\min)}) / 2} \dots\dots\dots eq(6)$$

$$X_4 = \frac{U - (U_{(\max)} + U_{(\min)}) / 2}{(U_{(\max)} - U_{(\min)}) / 2} \dots\dots\dots eq(7)$$

Avec :  $T_{\max}$ ,  $T_{\min}$ ,  $C_{\max}$ ,  $C_{\min}$ ,  $S_{\max}$ ,  $S_{\min}$ ,  $U_{\max}$  et  $U_{\min}$  sont les valeurs extrêmes (maximum et minimum) entre lesquelles chaque paramètre doit varier. Ainsi, chaque variable réduite X peut prendre soit une valeur maximale (+1) ou bien une valeur minimale (-1). Et afin d'avoir plus d'information sur ce type d'extraction, trois expériences complémentaires sur le point du milieu sont ajoutées aux seize essais. Ce qui conduit à réaliser 19 essais au total. Le point du milieu, noté (0), représente, pour chaque paramètre, la moyenne du domaine d'étude correspondant.

Par conséquent, les variables réduites  $X_1$ ,  $X_2$ ,  $X_3$  et  $X_4$  peuvent avoir les valeurs +1, 0 et -1 comme il est montré sur le tableau suivant :

**Tableau 2 :** Maximum, minimum et point du milieu pour chaque paramètre.

Paramètre	Variable réduite	Valeur de la variable réelle		
		Maximum	Moyenne	Minimum
Taux de triton X-100 (% v/v)	$X_1$	1	5,5	10
Concentration de D2EHPA (mol/L)	$X_2$	0,08	0,09	0,1
Taux d'acétate de sodium (% w/w)	$X_3$	20	25	30
Concentration des ions $UO_2^{2+}$ (g/L)	$X_4$	0,001	0,0505	0,1

La matrice des expériences à réaliser est donnée par le tableau 3. Afin d'exécuter les essais qu'elle contient, il faut traduire ses variables codées (normées) en variables réelles.

**Tableau 3 :** Valeurs des paramètres et leurs réponses lors de l'extraction de l'uranium

Essais	Paramètres				Variables réduites				Réponse
	TX-100 (%)	[D2EHPA] (mol.L <sup>-1</sup> )	AcONa (%)	[ $UO_2^{2+}$ ] (g.L <sup>-1</sup> )	$X_1$	$X_2$	$X_3$	$X_4$	Rendement d'extraction (%)
1	10	0,1	30	0,1	+1	+1	+1	+1	97,9
2	10	0,1	30	0,001	+1	+1	+1	-1	90,4
3	10	0,1	20	0,1	+1	+1	-1	+1	97,1
4	10	0,08	30	0,1	+1	-1	+1	+1	97,4
5	1	0,1	30	0,1	-1	+1	+1	+1	83,2
6	10	0,08	20	0,1	+1	-1	-1	+1	86,7
7	1	0,08	30	0,1	-1	-1	+1	+1	86,4
8	10	0,1	20	0,001	+1	+1	-1	-1	100
9	1	0,1	20	0,1	-1	+1	-1	+1	87,2
10	10	0,08	30	0,001	+1	-1	+1	-1	100
11	1	0,1	30	0,001	-1	+1	+1	-1	100
12	1	0,08	20	0,001	-1	-1	-1	-1	100
13	1	0,08	20	0,1	-1	-1	-1	+1	89,5
14	1	0,08	30	0,001	-1	-1	+1	-1	100
15	10	0,08	20	0,001	+1	-1	-1	-1	100
16	1	0,1	20	0,001	-1	+1	-1	-1	100
(17, 18, 19)	5,5	0,09	25	0,0505	0	0	0	0	96,6 - 96,3 - 95,9

L'estimation des effets principaux ( $a_i$ ) et des interactions ( $a_{ij}$ ,  $a_{ijk}$ ,  $a_{ijkl}$ ) ont été calculés par MS Excel 2010 et représentés dans la figure 15.

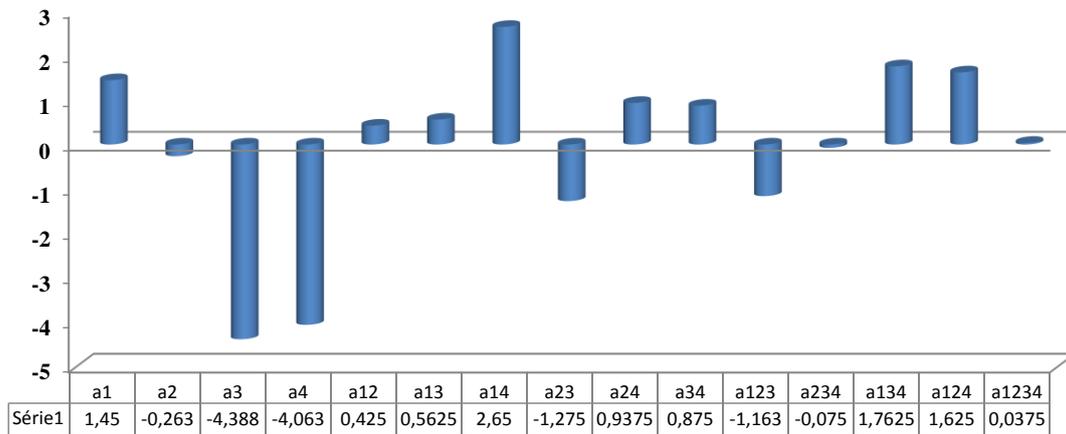


Figure 15: Présentation graphique des coefficients d'extraction par CPE des ions uranyles.

Alors, l'équation (3) devient :

$$R(\%) = 94,98 + 1.45X_1 - 0.263X_2 - 4.3875X_3 - 4.0625X_4 + 0.425X_1X_2 + 0.5625X_1X_3 + 2.65X_1X_4 - 1.275X_2X_3 + 0.9375X_2X_4 + 0.875X_3X_4 - 1.1625X_1X_2X_3 + 1.7625X_1X_3X_4 + 1.625X_1X_2X_4 + 0.0375X_1X_2X_3X_4 \dots \dots \dots \text{eq (8)}$$

L'adéquation du modèle dépend fortement de l'exactitude de l'expérience. Au cours des expériences, les erreurs principales résultent souvent des mesures de volume et de masse. Pour cela, trois expériences additionnelles du point central (0,0,0) sont exigées pour estimer la valeur de l'erreur moyenne sur chaque coefficient. Cette erreur conduit à la déduction du test de student qui nous permet de juger les effets principaux et/ ou les interactions entre les différents facteurs à négliger. De ce fait, une analyse de variance est sollicitée pour laquelle le test de student est calculé selon l'équation (9) où  $\Delta a_i$  : coefficient de student ; N : nombre d'essai et  $\sigma$  : variance aléatoire calculée pour les trois expériences répétées.

$$\Delta a_i = t_{(v, 1-\alpha/2)} \cdot \frac{\sigma}{\sqrt{N}} \dots \dots \dots \text{eq (9)}$$

Ainsi, l'analyse de la variance est illustrée sur le tableau 4 qui indique qu'avec une confiance de 95% ( $\alpha = 0,05$ ), et pour une variance de 2 (pour trois expériences au point central), la valeur de  $t_{v, 1-\alpha/2}$  est égale à 1,27. Par conséquent, au niveau  $(1-\alpha)$ , la confiance, pour tous les coefficients estimés, en utilisant 19 expériences (N = 19), sera  $\Delta a_i = \pm 0,3464$ . A cet effet, il en

résulte que les coefficients  $a_2$ ,  $a_{234}$  et  $a_{1234}$  sont supprimés de l'équation (8) du fait qu'ils sont inférieurs à  $\Delta a_i$  ( $|a_i| < |\Delta a_i|$ ). Le modèle mathématique s'écrit alors :

$$R(\%) = 94,98 + 1,45X_1 - 4,3875X_3 - 4,0625X_4 + 0,425X_1X_2 + 0,5625X_1X_3 + 2,65X_1X_4 - 1,275X_2X_3 + 0,9375X_2X_4 + 0,875X_3X_4 - 1,1625X_1X_2X_3 + 1,7625X_1X_3X_4 + 1,625X_1X_2X_4 \dots \dots \dots \text{eq (10)}$$

On peut également l'écrire en fonction des variables réelles (T, C, S et U) :

$$R(\%) = 112,024 + 0,961*T - 5,6066*S + 277,268*U + 101,679*TC + 0,411*TS - 81,33*TU + 2,911*CS - 4011,21*CU - 5,1647*SU - 5,1615*TCS + 1,5792*TSU + 728,715*TCU \dots \text{eq (11)}$$

**Tableau 4: Analyse de la variance**

Caractéristique	Symbôle	Valeur
Rendement moyen au point (0,0,0)	$Y_m$	96,26
Variance aléatoire	$S^2 = \sigma$	0,1233
Racine carrée de la variance	$S$	0,3512
Facteur de risqué (choisi arbitrairement)	$\alpha$	0,05 <sup>a</sup>
Erreur moyenne sur la valeur du coefficient	$\Delta a_i$	0,3464
Coefficients restants	$R$	13
Réponse du model au point (0,0,0)	$a_0 (y_{000})$	94,98
Divergence du rendement moyen	$d$	1,62
Erreur sur la divergence du rendement moyen	$\Delta d$	0,9381
Rendement moyen des 19 expériences	$Y_m$	94,98
Variance Résiduelle	$Sr^2$	100,26
Test de Fisher	$F$	812,96 <sup>b</sup>

<sup>a</sup>  $\alpha = 5\%$  était arbitrairement choisi. Dans ce cas-ci, on a considéré qu'une confiance de 95% peut être satisfaisante.

<sup>b</sup> voir les table de Fisher-Snedecor,  $F_{crit} = 8,89$

Avant d'entreprendre les interprétations, il est nécessaire de vérifier le lissage des résultats. Il faut donc s'assurer que le modèle mathématique retenu représente approximativement les réponses mesurées (rendement d'extraction). La figure 16 compare les rendements expérimentaux avec ceux calculés par le modèle décrit par l'équation 10.

D'après les valeurs du coefficient de corrélation ( $R^2 = 0,9816$ ) et la pente des droites des moindres carrés est de (0.9991), le lissage des résultats est confirmé.

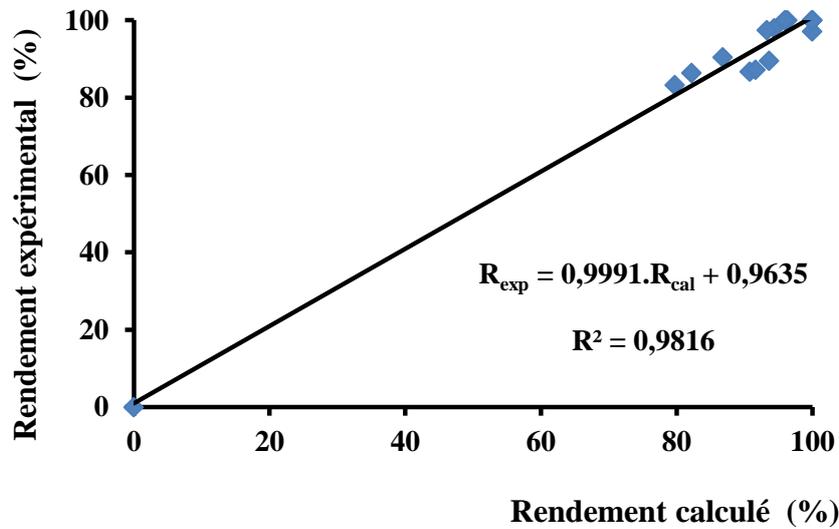
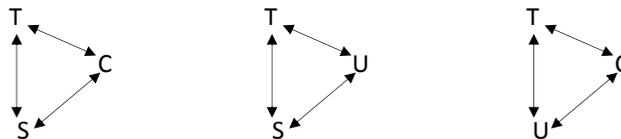


Figure 16 : Comparaison des réponses mesurées et calculées par l'équation (10).

#### d. Analyse des interactions factorielles

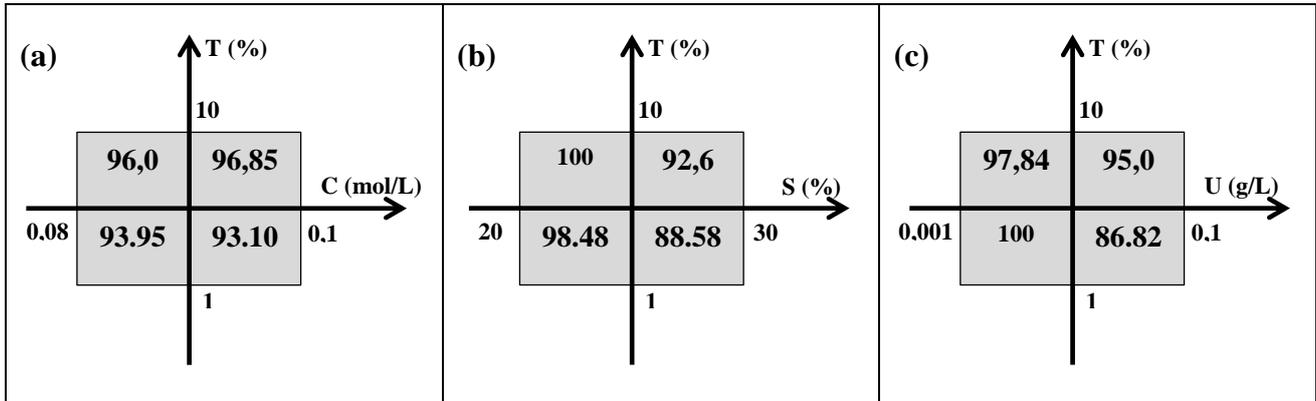
Elle étudie les interactions entre les différents facteurs et leurs influences sur l'efficacité de l'extraction des ions uranyles (U) par le système Triton X-100 (T) – D2EHPA (C) – AcONa (S). Ainsi, on distingue deux types d'interactions :

- Interactions du 1<sup>ier</sup> ordre qui s'établissent entre deux facteurs :  $T \leftrightarrow C$ ,  $T \leftrightarrow S$ ,  $T \leftrightarrow U$ ,  $U \leftrightarrow S$ ,  $C \leftrightarrow S$ ,  $U \leftrightarrow C$ .
- Interactions du 2<sup>nd</sup> ordre qui existent entre trois facteurs : TCS, TUS et TUC



##### d-1. Interaction factorielle du 1<sup>ier</sup> ordre

La figure ci-après illustre les différentes interactions du Triton X-100 avec D2EHPA (figure 17-a), l'acétate de sodium (figure 17-b) et les ions uranyles (figure 17-c) et leurs effets sur l'efficacité d'extraction.



**Figure 17 :** Interactions factorielles du 1<sup>ier</sup> ordre entre : (a) taux de Triton X-100 et [D2EHPA] ; (b) taux de Triton X-100 et taux de AcONa ; (c) taux de Triton X-100 et  $[UO_2^{2+}]$ .

→ **Interaction entre Triton X-100 et D2EHPA**

Le Triton X-100 est plus influant sur le rendement d'extraction que l'agent complexant. En effet au niveau maximum (+1) de T et quel que soit le niveau de C (-1 ou +1), l'efficacité est de l'ordre de 96 %. De même pour le niveau minimum de T (-1), on observe une efficacité égale de l'ordre de 93% quelle que soit le niveau de C employé. D'autre part, D2EHPA participe faiblement dans cette interaction. Il intervient avec une diminution ou une élévation de 0,85 % du rendement d'extraction.

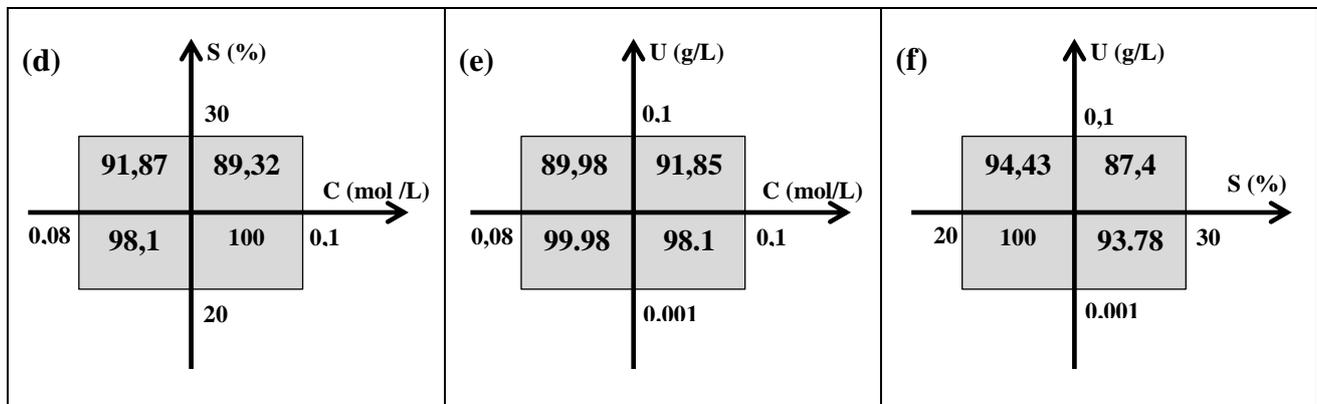
→ **Interaction entre Triton X-100 et AcONa**

Le comportement du Triton X-100 avec le sel d'acétate de sodium diffère de celui avec D2EHPA. On remarque que les rendements les plus élevés (100 % et 98,48 %) sont obtenus au niveau minimal (-1) de S. Le meilleur rendement (100 %) est obtenu avec un maximum de T et un minimum de S. Tandis que le plus faible rendement (88,58 %) est eu avec un maximum de S et un minimum de T.

→ **Interaction entre Triton X-100 et  $UO_2^{2+}$**

A n'importe quel taux de T, le minimum de U conduit à des efficacités d'extraction élevées (97,84 et 100 %). L'interaction entre T et U est rentable aux niveaux minimums des deux facteurs. Elle remporte un rendement maximal de 100 %. Par contre, elle est désavantageuse avec la combinaison (-1) de T et (+1) de U qui donne 86,82 % d'efficacité.

Mais qu'en est-il des autres interactions factorielles du 1<sup>ier</sup> ordre ( $U \leftrightarrow S$ ,  $C \leftrightarrow S$ ,  $U \leftrightarrow C$ ) ? La réponse à cette question est élucidée par la figure 18.



**Figure 18 :** Interactions factorielles du 1<sup>ier</sup> ordre entre : (d) taux de AcONa et [D2EHPA] ; (e)  $[UO_2^{2+}]$  et [D2EHPA] ; (f)  $[UO_2^{2+}]$  et taux de AcONa.

→ **Interaction entre D2EHPA et AcONa** (figure 18-d)

L'interaction entre C et S indique que quelle que soit la concentration de C utilisée, un minimum de sel (20 %) est suffisant pour atteindre des rendements supérieurs (98.1 et 100 %). Le rendement meilleur est 100 % , obtenu avec le maximum de C et le minimum de S.

→ **Interaction entre  $UO_2^{2+}$  et D2EHPA** (figure 18-e)

- Les rendements élevés sont obtenus avec un minimum de U ( $10^{-3}$  g/L) quelle que soit la concentration de C.
- La meilleure efficacité (99,98 %) est emportée par les minimums de U et C.
- Le maximum de U nécessite un maximum de C.

→ **Interaction entre  $UO_2^{2+}$  et AcONa** (figure 18-f)

- Le minimum de S (20%) conduit à des efficacités élevées (94,43 et 100 %).
- L'interaction entre U et S est rentable dans le domaine des minimums (20 % de S et  $10^{-3}$  g/L de U).

De tout ce qui précède, l'analyse des interactions factorielles du 1<sup>ier</sup> ordre entre Triton X-100, D2EHPA,  $CH_3COONa$  et  $UO_2^{2+}$  révèle que:

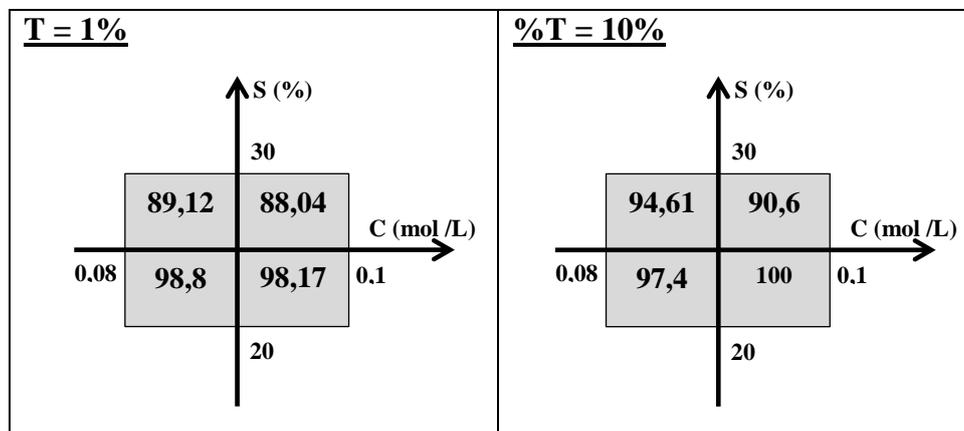
- L'interaction entre T et C montre que le Triton X-100 qui est le plus influant. Le domaine des maximums (10 % de T et 0,1 mol/L de C) est le plus intéressant. Il aboutit au meilleur rendement 96,85 %.
- L'interaction entre T et S se comporte différemment que la précédente. L'efficacité maximale (100 %) est atteinte avec la composition suivante : 10 % de T et 20 % de S.
- L'interaction entre T et U est avantageuse dans le domaine des minimums (1 % de T et  $10^{-3}$  g/L de U).
- L'interaction entre U et S est rentable dans le domaine des minimums (20 % de S et  $10^{-3}$  g/L de U).
- Quelle que soit la concentration de C, un minimum de sel S (20 %) est suffisant pour valoriser l'interaction  $C \leftrightarrow S$ .

#### d-2. Interaction factorielle du 2<sup>ème</sup> ordre

##### → Interaction du 2<sup>ème</sup> ordre entre T, S et C

La figure 19 étudie l'effet des interactions entre T, S et C sur le rendement de l'extraction. En effet, on remarque :

- Une élévation des rendements d'extraction suite à une augmentation du taux de T (de 1 à 10 %) quel que soit le niveau de S et de C.
- La meilleure réponse est de 100 %. Elle est réalisée aux hauts niveaux de T et C et au bas niveau de S.
- L'interaction entre T, S et C aux niveaux bas de chacun entraîne un 2<sup>ème</sup> meilleur rendement qui est de 98,8 %
- Le TX-100 est le plus influant dans cette présente interaction ( $T \leftrightarrow S \leftrightarrow C \leftrightarrow T$ ).

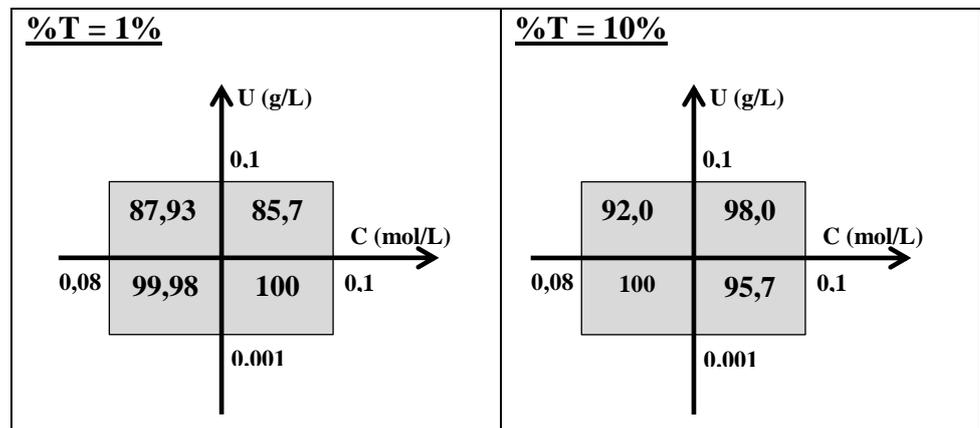


**Figure 19 :** Interactions factorielles du 2<sup>ème</sup> ordre entre le taux de AcONa, la [D2EHPA] et le taux de Triton X-100 à 1% et à 10%.

→ **Interaction du 2<sup>ème</sup> ordre entre T, U et C**

L'examen de la figure 20 conduit aux observations suivantes :

- Au niveau minimum de T (1 %), l'efficacité d'extraction évolue dans le sens inverse du sens de rotation des aiguilles d'une montre.
- Au niveau de T (1 %), la plus haute efficacité est de 100.5 %. Elle est remportée par le minimum de U et le maximum de C.
- Au niveau supérieur de T (10 %), l'évolution de l'efficacité diffère à celle remarquée au niveau bas de T. La meilleure efficacité (100 %) est obtenue au niveau bas de C contrairement au cas précédent.
- Quel que soit le niveau de C et T, le rendement le plus élevé est réalisé au niveau bas de U.
- Afin d'avoir des efficacités très importantes au niveau bas de U, on doit respecter la balance T— C c'est-à-dire, si on travaille avec un maximum de C on doit minimiser T et vice versa.
- Par contre, au niveau haut de U, l'obtention de rendement très élevé (de l'ordre de 98 %) nécessite un maximum de T et de C.

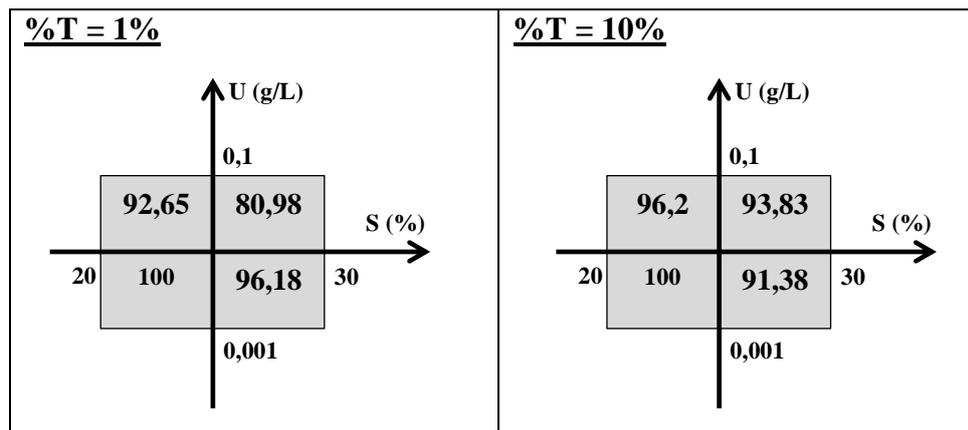


**Figure 20 :** Interactions factorielles du 2<sup>ème</sup> ordre entre la  $[UO_2^{2+}]$  et la  $[D2EHPA]$  et le taux de Triton X-100.

→ **Interaction du 2<sup>ème</sup> ordre entre T, S et U**

L'interaction du 2<sup>ème</sup> ordre entre T, S et U est étudiée par la figure 21. L'analyse de cette dernière mène aux constatations suivantes :

- 1<sup>ère</sup> constatation : quel que soit le niveau de T, la meilleure efficacité (100 %) est remportée par l'interaction des deux niveaux minimums de S et de U.
- 2<sup>ème</sup> constatation : Au haut niveau de T, la progression du rendement suit le sens inverse du sens de rotation des aiguilles d'une montre. Contrairement au niveau bas de T où ce sens d'évolution disparaît et les meilleures efficacités sont réalisées au niveau bas de U.
- 3<sup>ème</sup> constatation : afin de rentabiliser l'extraction (rendement > 90 %) au haut niveau de U, le niveau bas de S est favorisé.
- 4<sup>ème</sup> constatation : l'interaction du 2<sup>ème</sup> ordre  $T \leftrightarrow U \leftrightarrow S \leftrightarrow T$  est gouvernée par l'acétate de sodium.



**Figure 21 :** Interactions factorielles du 2<sup>ème</sup> ordre entre le taux de AcONa et la  $[UO_2^{2+}]$  et le taux de Triton X-100 à 1% et à 10 %.

Ainsi, l'étude des interactions du 2<sup>ème</sup> ordre entre T, S, C et U montre que l'efficacité d'extraction des ions uranyles par coacervat est optimale dans les conditions du système constitué par : 10 %, en volume, de Triton X-100, 0,08 mol/L de D2EHPA et 20 %, en masse, d'acétate de sodium.

Par ailleurs et à l'aide de ces modalités, on peut extraire environ 50000 fois la valeur guide retenue par l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) qui est de 2  $\mu$ g/L.

### 3. Conclusion

Les ions uranyles sont extraits par coacervat avec l'acide di-(2-éthylhexyle) phosphorique (D2EHPA) dans un milieu acétate à température ambiante. L'extraction se fait par fixation des ions  $UO_2^{2+}$  à la surface de la micelle mixte à l'aide des forces d'attraction électrostatique établies entre un pôle négatif défini par l'ion phosphate di-(2-éthylhexyle) et un pôle positif assuré par les ions métalliques.

L'étude de cette extraction fait appel à un plan d'expériences factoriel, à deux niveaux et à quatre facteurs, type  $2^4$ . Il est décrit par un modèle mathématique polynomial qui est, après étude de la variance, sous la forme suivante :

$$R(\%) = 112,024 + 0,961*T - 5,6066*S + 277,268*U + 101,679*TC + 0,411*TS - 81,33*TU + 2,911*CS - 4011,21*CU - 5,1647*SU - 5,1615*TCS + 1,5792*TSU + 728,715*TCU$$

Par ailleurs, l'analyse des interactions factorielles entre : le taux volumique du Triton X-100 (T), la concentration de D2EHPA (C), le taux massique d'acétate de sodium (S) et la concentration des ions uranyles (U) et leurs influences sur l'efficacité de l'extraction révèle que les meilleurs rendements sont concrétisés par **10 % de Triton X-100, 0,08 mol/L de D2EHPA et 20% d'acétate de sodium anhydre.**

Enfin, ce présent procédé d'extraction semble être très rentable et économique car il permet, d'une part, de travailler dans des conditions douces à température ambiante, sans avoir recours au chauffage. Il favorise, d'autre part, l'obtention de rendements très importants (> 97 %) en une seule et unique opération et d'extraire presque 50000 fois la norme permise par l'organisation mondiale de la santé (OMS).

## IV. EXTRACTION MICELLAIRE DE $UO_2^{2+}$ PAR LIQUIDE IONIQUE (I)

### 1. Préparation du liquide ionique (I) : [N-butyl N'-triéthoxyméthylimidazolium / D2EHPA-H]

Le liquide ionique en question est le N-butyl N'-triéthoxyméthylimidazolium / D2EHPA-H. Il est sous forme d'un liquide limpide légèrement visqueux de coloration marron. Il possède la structure présentée par la figure 22. Il est obtenu en deux étapes. La première consiste à synthétiser,

selon le schéma réactionnel décrit dans la figure 23, le chlorure de N-butyl N'-triéthoxyméthylimidazolium (**4**). La seconde étape se base sur un échange anionique entre l'ion chlorure et l'ion phosphate.

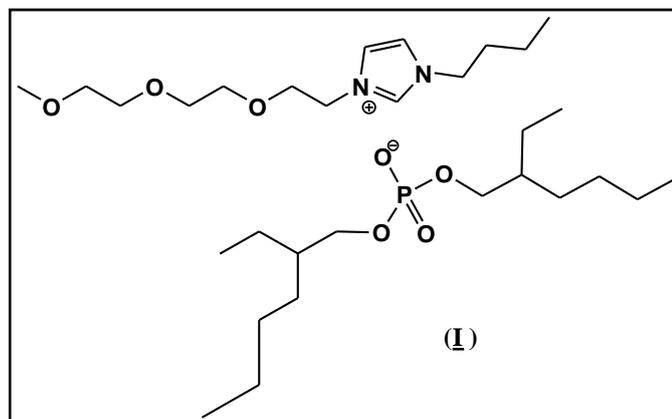


Figure 22: Structure du liquide ionique (**I**).

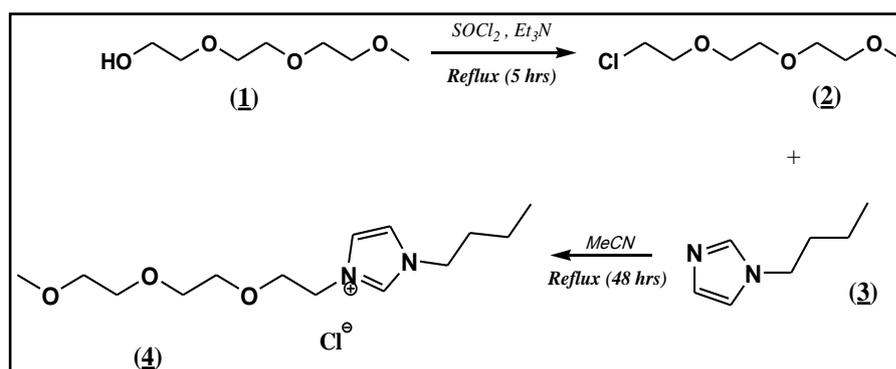


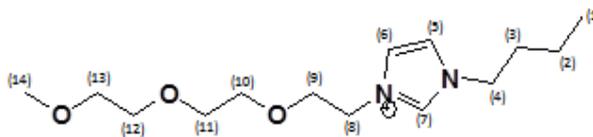
Figure 23: Schéma réactionnel de la synthèse du chlorure de N-butyl N'-triéthoxy méthyl imidazolium (**4**).

Ainsi, le liquide ionique (**I**) est eu après une suite de trois réactions successives. Premièrement, le triéthylèneglycol monométhyléther (**1**) subit une réaction de chloration par le chlorure de thionyle ( $SOCl_2$ ) en présence de la triéthylamine ( $NEt_3$ ) pour former le 1-chloro-2(2-(2-méthoxyéthoxy)éthoxy)éthane (**2**). Ce dernier, à son tour, entre dans une réaction de quaternisation avec le 1-butylimidazole (**3**) pour donner le chlorure de N-butyl N'-triéthoxy méthyl imidazolium (**4**) qui est un liquide ionique. Enfin, pour arriver à (**I**), il suffit de substituer l'anion chlorure par l'anion phosphate (figure 13) provenant de D2EHPA, tout en respectant le rapport équimolaire (**4**):D2EHPA = 1:1.

Par ailleurs, la préparation de (**I**) est suivie par résonance magnétique nucléaire RMN de  $^1H$  et  $^{13}C$ . L'analyse spectrale révèle la présence de toutes les bandes caractéristiques du cation (N-

butyl N-triéthoxy méthyl imidazolium) (tableaux 5 et 6) ainsi de l'anion (di-2-éthylhexylphosphate) (tableau 7) :

➤ N-butyl N-triéthoxy méthyl imidazolium



**Tableau 5** : Déplacements chimiques de la RMN  $^1H$  (DMSO- $d_6$ ) du cation de (**I**)

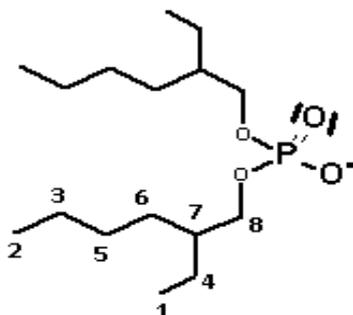
Position du proton	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Déplacement chimique (ppm)	0.90	1.33	1.75	3.95	7.18	7.18	7.71	4.65	4.26	3.64	3.74	3.64	3.54	3.35
Multiplicité	t	m	m	t	d	d	s	t	t	t	t	t	t	s

\* s: singulet, d: doublet, t: triplet, m: multiplet

**Tableau 6** : Déplacements chimiques de la RMN  $^{13}C$  (DMSO- $d_6$ ) du cation de (**I**)

Position du carbone	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Déplacement chimique (ppm)	13.33	19.51	32.81	49.41	121.17	123.56	137.31	49.41	71.75	70.08	70.41	70.15	71.67	58.84

➤ Di-(2-éthylhexyl) phosphate



**Tableau 7** : Déplacements chimiques de la RMN<sup>13</sup>C (DMSO-d6) de l'anion de **(I)**.

Position du carbone	1	2	3	4	5	6	7	8
Déplacement chimique (ppm)	10.9	14.1	23.0	23.3	29.0	30.0	40.1	69.6

## 2. Extraction d'ion uranyle par le [N-butyl N'-triéthoxyméthylimidazolium / D2EHPA-H]

L'utilisation des liquides ioniques comme une alternative d'extraction des ions uranyles dans le processus d'extraction par coacervat est possible si le liquide ionique envisagé présente :

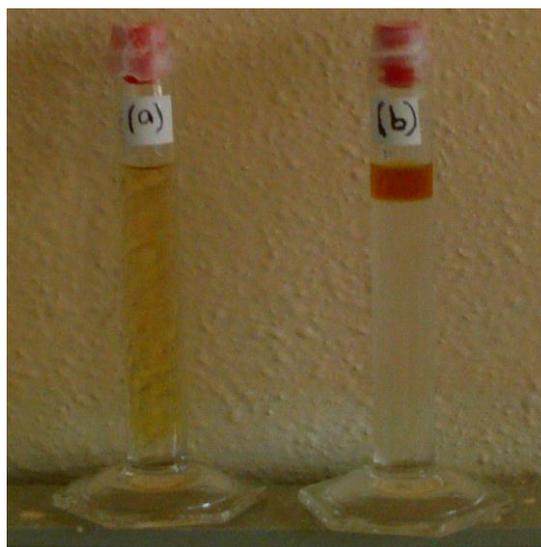
→ une faible solubilité dans l'eau

Cette propriété est régie par la balance hydrophile/hydrophobe qui est liée à la longueur de la chaîne hydrocarbonée du cation et/ou de l'anion ; ainsi du nombre d'hydrogène substitués dans l'imidazolium.

→ des interactions avec la tête polaire du triton x-100 qui conduisent à la réduction de la solubilité du surfactant et par conséquent à la séparation de phases.

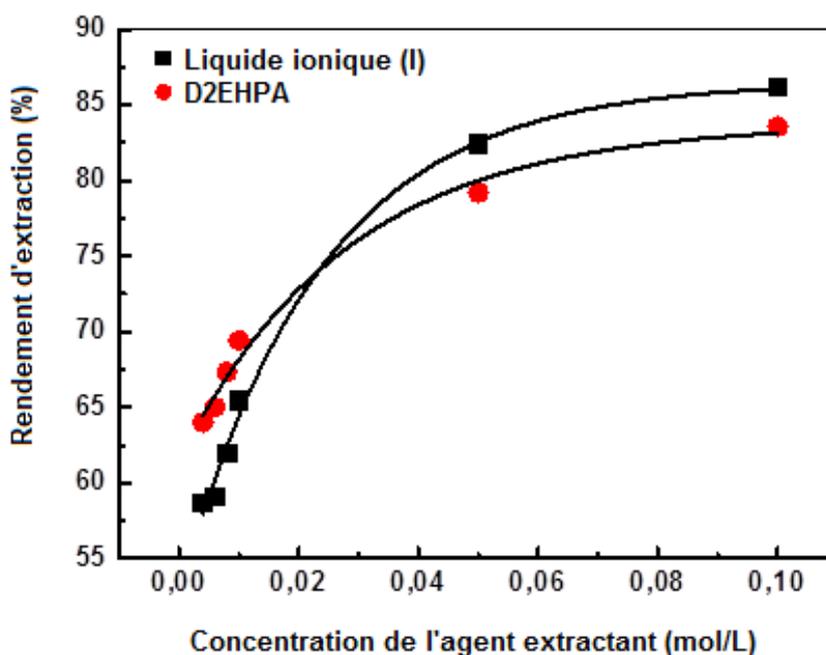
De ce qui précède, l'établissement d'un diagramme binaire, décrivant l'effet du liquide ionique **(I)** sur la température du point de trouble (CPT) de triton X-100, est obligatoire. Les résultats montrent qu'à faibles concentrations de **(I)** ( $3 \cdot 10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup>) aucun effet sur le point de trouble n'est observé. Mais à une concentration élevée ( $> 0,1$  mol.L<sup>-1</sup>) de **(I)**, CPT de TX-100 a diminué et la séparation des phases a eu lieu à température ambiante. Ce phénomène peut être expliqué par l'interaction de la tête polaire de Triton avec les ions de LI et la formation de micelle mixte dans laquelle l'agrégation lipophile-lipophile est important.

De ce fait, l'ion uranyle est extrait dans des conditions douces à température ambiante, dans un milieu acétate pendant 24h. La procédure consiste à ajouter liquide ionique **(I)**, acétate de sodium anhydre et l'acétate d'uranyle dihydraté au Triton X-100 en quantités bien déterminées. Après écoulement du temps, deux phases immiscibles apparaissent comme il est indiqué dans la figure 24. La phase supérieure dense représente la phase coacervat. Tandis que la phase inférieure est plus fluide. Elle définit la phase diluée.



**Figure 24 :** Extraction par coacervat des ions uranyle en milieu acétate et en présence du liquide ionique (I)  
(a) Avant extraction (b) Après extraction

En outre, le procédé d'extraction d'uranyle a été exprimé en termes de rendement d'extraction. Ce dernier a été calculé selon l'équation eq (1). La figure 25 montre l'effet à la fois du liquide ionique (I) et du D2EHPA sur l'extraction de l'ion uranyle.



**Figure 25:** Extraction des ions uranyle : (■) en présence de LI (I) et (●) en présence de D2EHPA.  
 $[UO_2^{2+}] = 0.15 \text{ g.L}^{-1}$  et  $T = 25^\circ\text{C}$ .

Cette étude nous permet de déterminer l'influence du cation imidazolium synthétisé sur l'extraction de  $UO_2^{2+}$ . En effet, la figure 25 montre que :

- les deux courbes représentatives de l'extraction de  $UO_2^{2+}$  par LI (**I**) et par D2EHPA ont la même allure ;
- le maximum d'extraction atteint 83,6% avec seulement D2EHPA et 86,5% avec seulement LI (**I**) ;
- aux faibles concentrations ( $0,006-0,02 \text{ mol.L}^{-1}$ ), le rendement d'extraction d'uranyle est plus bas en présence de LI (**I**) et un peu plus élevé en présence de D2EHPA. Ceci est dû à la fixation des ions métalliques sur les surfaces négatives des micelles comme il est expliqué dans la figure 14 ;
- aux concentrations élevées ( $0,02-0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ ). LI (**I**) extrait les ions uranyles plus que D2EHPA seul. Ce phénomène peut être expliqué par la formation de micelles mixtes de taille importante dans lesquelles les ions  $UO_2^{2+}$  sont chélatés à la fois par l'anion de LI (**I**) et par l'ion acétate ( $CH_3COO^-$ ) comme il est décrit dans la figure 26.

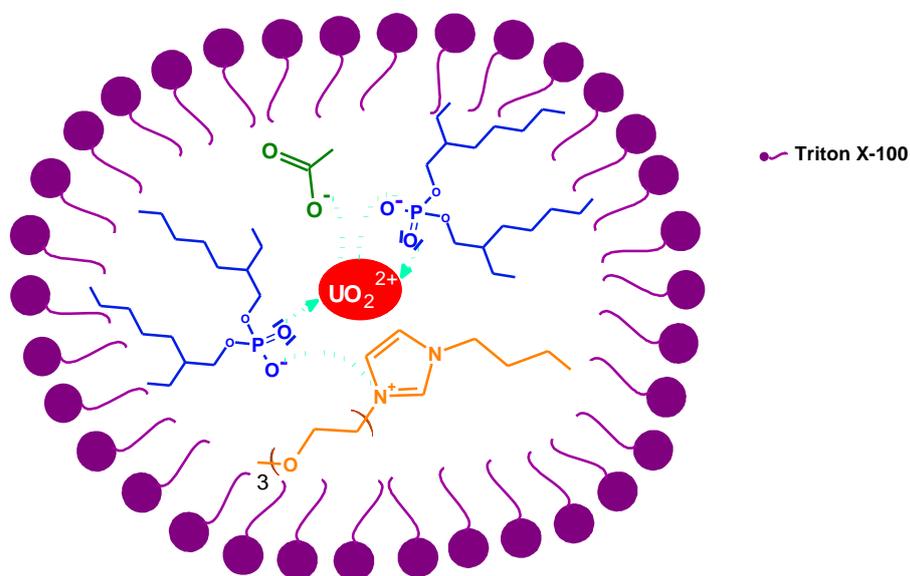


Figure 26: Mécanisme d'extraction des ions uranyle par LI (**I**).

### 3. Conclusion

- Le liquide ionique (**I**), utilisé comme agent extractant, est le phosphate de N-butyl N'-triéthoxyméthylimidazolium di-(2-éthylhexyl). Il est constitué d'un cation : le N-butyl N'-triéthoxyméthylimidazolium et d'un anion : le phosphate di-(2-éthylhexyl).
- Sa structure est vérifiée par résonnance magnétique nucléaire de proton et de carbone 13.
- Son comportement, dans une solution aqueuse de Triton X-100, dépend essentiellement de sa concentration. En effet, aux faibles concentrations de l'ordre de  $3.10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup>, (**I**) n'influe pas sur le point de trouble de TX-100. Ce qui mène à conclure qu'il n'y a pas d'interaction avec la tête polaire du surfactant. Par contre, aux concentrations élevées, supérieures à 0,1 mol.L<sup>-1</sup> de (**I**), une séparation des phases est observée à température ambiante.
- Le liquide ionique (**I**), employé comme agent complexant dans l'extraction par coacervat des ions uranyles en milieu acétate, entraîne une extraction maximale avec un rendement de 86,5 % supérieur à celui obtenu avec D2EHPA seul dans les mêmes conditions d'extraction.
- L'emploi du liquide ionique (**I**) dans l'extraction par coacervat des ions uranyles dans un milieu acétate à température ambiante permet d'extraire environ 75000 fois la quantité de  $UO_2^{2+}$  normalisée par l'organisation mondiale de la santé.

## **EXTRACTION PAR COACERVAT DES TERRES RARES : $\text{La}^{3+}$ ET $\text{Sm}^{3+}$**

---

## I. INTRODUCTION

Le nom de *terres rares* est historiquement associé à la difficulté que les chimistes avaient à isoler ces métaux sous une autre forme que l'oxyde, très réfractaire (terre en ancienne chimie). L'épithète *rare* rappelle leur faible concentration dans les minerais, bien que l'abondance naturelle soit globalement plus importante que celle de l'argent, du plomb ou de l'or [119,120].

Ainsi, la famille des terres rares est composée de 17 éléments (figure 1) qui sont le scandium (Sc), l'yttrium (Y) et les lanthanides (Ln: La-Lu). Au cours de ces dernières décennies, elles ont pris un essor très particulier. Elles sont utilisées dans l'élaboration de nouveaux matériaux possédant des caractéristiques spéciales. Par conséquent, on les trouve dans plusieurs domaines (figure 2) : catalyseurs, alliages, aimants, optiques, lasers, électronique, à éclairage économique, convertisseur d'énergie solaire, bio-analyseur, batteries, ... [121].

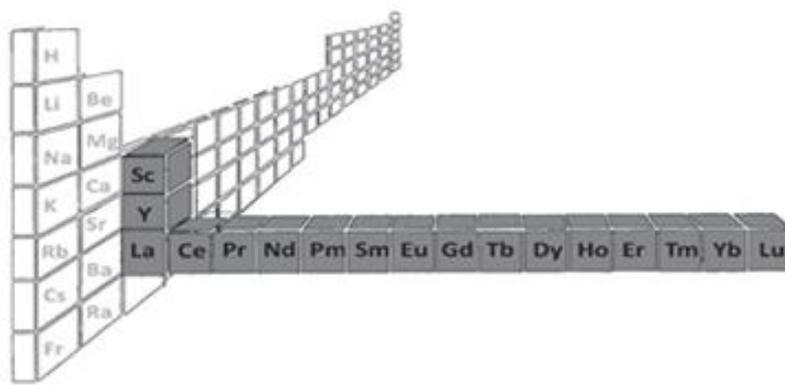


Figure 1: Les éléments de la famille des terres rares.

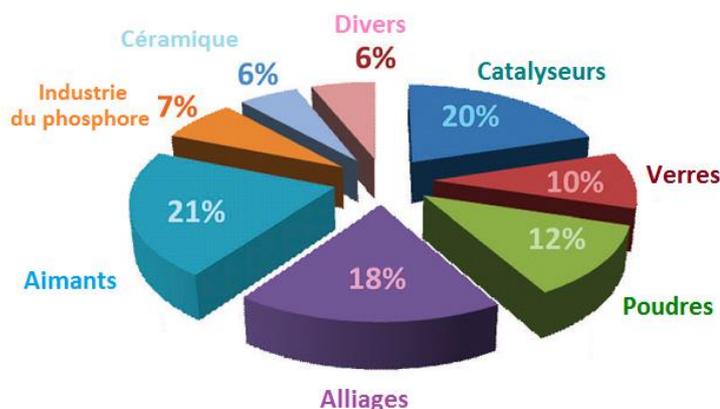


Figure 2: Principales industries d'application des terres rares [121].

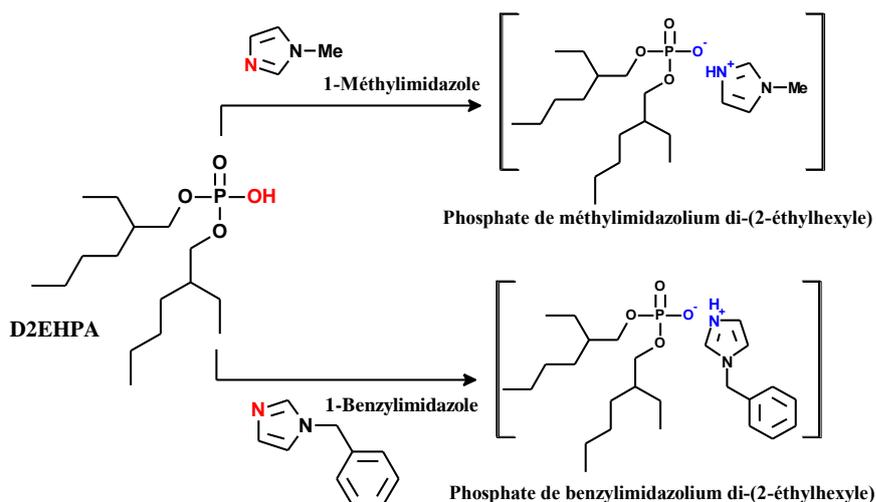
Cependant, les terres rares étudiées dans ce présent travail sont le lanthane sous sa forme de  $La^{3+}$  et le samarium dans son état ionique  $Sm^{3+}$ .

## II. PROBLEMATIQUE

Vu les avantages qu'elle présente, l'extraction par point de trouble (ou par coacervat) est une alternative intéressante pour extraire deux terres rares (samarium et lanthane) possédant des propriétés chimiques et toxicologiques similaires. De ce fait, nous avons opté d'utiliser des liquides ioniques (LI), synthétisés à base d'imidazolium et de phosphate, comme agents extractants pour l'élimination de ces métaux lourds. Par ailleurs, des diagrammes binaires, illustrant les effets de ces LI ainsi que de ces lanthanides sur la température du point de trouble de Triton X-100, ont été établis afin de cerner les différents paramètres qui régissent ce type d'extraction. Enfin, l'extraction des ions métalliques  $La^{3+}$  et  $Sm^{3+}$  est examinée et modélisée par un plan d'expériences fractionnaire  $3^{(3-1)}$ .

## III. SYNTHÈSE DES LIQUIDES IONIQUES

Le phosphate de benzylimidazolium di-(2-éthylhexyle)  $[C_7H_7Im^+][D2EHP^-]$  et le phosphate de méthylimidazolium di-(2-éthylhexyle)  $[MIm^+][D2EHP^-]$  sont deux liquides ioniques appartenant à la famille '*imidazolium*'. Ils possèdent le même anion, le di-(2-éthylhexyle) phosphate (D2EHP<sup>-</sup>). Ils sont préparés à l'aide de réactions simples (figure 3) avec des rendements supérieurs à 96 %. Ils sont caractérisés par RMN <sup>1</sup>H, RMN <sup>13</sup>C et RMN <sup>31</sup>P. Les résultats sont récapitulés dans les tableaux 1 et 2.



**Figure 3 :** Synthèse du phosphate de méthylimidazolium di-(2-éthylhexyle) et du phosphate de benzylimidazolium di-(2-éthylhexyle).

**Tableau 1** : Caractérisation du phosphate de méthylimidazolium di-(2-éthylhexyle),  $[MIm^+][D2EHP^-]$ .

Méthode d'analyse	Caractéristiques
RMN $^1H$ $\delta/TMS$ (ppm)	0,96 (m, 15H, $CH_3$ ); 1,33 (m, 18H, $CH_2$ ); 1,56 (m, 4H, CH); 3,93 (m, 4H, $CH_2OP$ ); 5,0 (t, 1H, NH); 5,72 (q; 1H, $CH_{(ar)}$ ); 5,89 (q, 1H, $CH_{(ar)}$ ); 6,36 (q; 1H, $CH_{(ar)}$ ); 7,11 (s, 1H, P(OH)).
RMN $^{13}C$ $\delta/TMS$ (ppm)	11,6 – 14,1 – 68,8 – 117,8 – 119,1 – 142,5- 21,7 – 23,0 – 23,3 – 29,3 – 30,4 – 30,6 – 32,6 – 34,2 – 22,4 – 40,3 – 108,1 – 108,5 – 118,0 – 141,5.
RMN $^{31}P$ $\delta/H_3PO_4$ (ppm)	0,02.

$\delta$  : déplacement chimique, s: singulet, t: triplet, q: quadruplet, m: multiplet.

**Tableau 2** : Caractérisation du phosphate de benzylimidazolium di-(2-éthylhexyle),  $[C_7H_7Im^+][D2EHP^-]$ .

Méthode d'analyse	Caractéristiques
RMN $^1H$ $\delta/TMS$ (ppm)	7,17 – 7,20 (2H, m, Ar H), 7,58 – 7,59 (2H, m, Ar H), 8,21 (1H, s, H-2)
RMN $^{13}C$ $\delta/TMS$ (ppm)	108,8 – 120,7– 122,0 – 142,3
RMN $^{31}P$ $\delta/H_3PO_4$ (ppm)	0,02.

$\delta$  : déplacement chimique, s: singulet, m: multiplet.

## IV. ETUDE DU POINT DE TROUBLE (TPT)

### 1. Effet de la concentration des ions $Sm^{3+}$ et $La^{3+}$ sur la TPT

L'étude de l'influence des ions  $Sm^{3+}$  et  $La^{3+}$  sur TPT est réalisée en variant la concentration des ions lanthanides ( $Ln^{3+}$ ) de  $10^{-5}$  jusqu'à  $10^{-2}$  mol.L $^{-1}$ . Les résultats indiqués sur les figures 4 et 5 révèlent que la température du point de trouble est constante à 65°C ; elle est équivalente à celle de Triton X-100 pur. Ce qui veut dire que dans cet intervalle de concentration les ions  $Ln^{3+}$  n'ont aucun effet sur TPT. Ce qui mène à conclure qu'il n'y a pas d'interaction entre ces ions et les têtes polaires du Triton X-100.

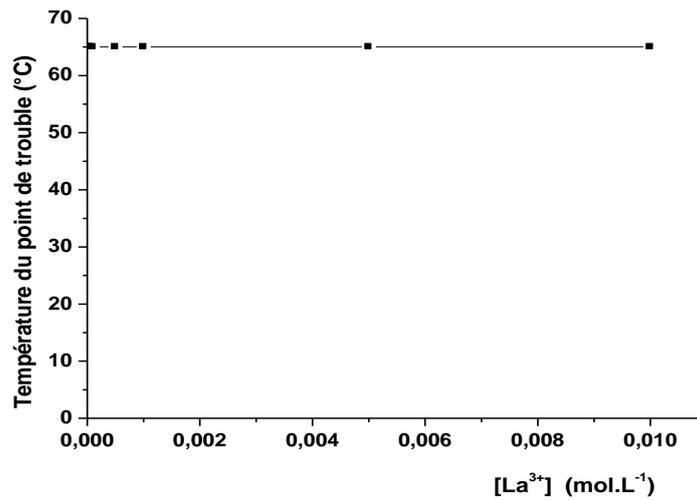


Figure 4 : Effet de la concentration des ions  $La^{3+}$  sur TPT de TX-100 à 2% (% v/v)

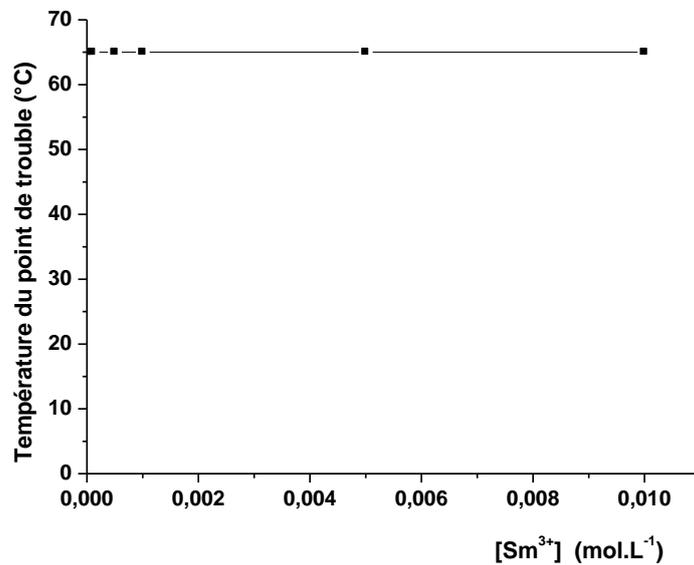


Figure 5 : Effet de la concentration des ions  $Sm^{3+}$  sur TPT de TX-100 à 2% (% v/v)

## 2. Effet de la force ionique (effet de sel)

L'influence de la force ionique sur TPT est étudiée par l'emploi du nitrate de potassium  $KNO_3$  (anion commun). Ce dernier est désigné pour assurer le milieu nitrate et éviter les interférences de tout autre anion capable de gêner l'extraction de  $Sm^{3+}$  et  $La^{3+}$  par la suite.

Afin d'arriver à ces fins, plusieurs expériences ont été effectuées tout en ajoutant  $KNO_3$  à différents pourcentages massiques de 0,1 à 30 % à des solutions de Triton X-100 (2% (% v/v)). Les résultats sont illustrés sur la figure 6.

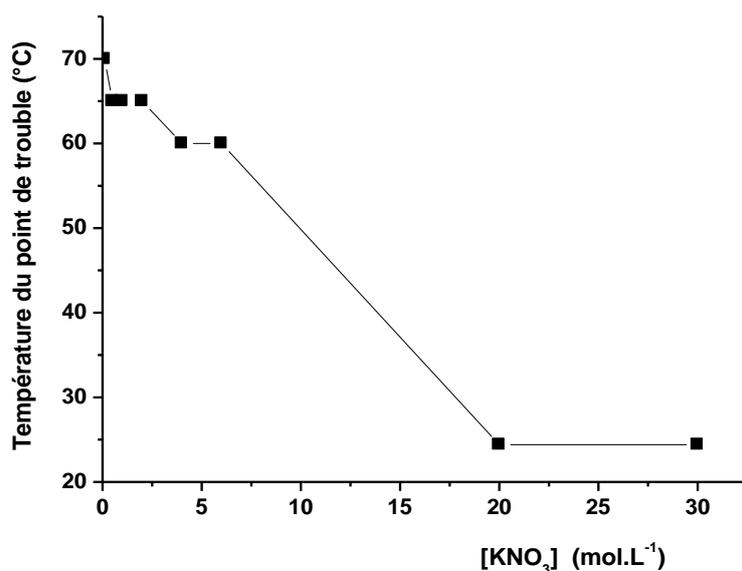


Figure 6 : Effet du taux de nitrate de potassium sur TPT de TX-100 à 2% (% v/v)

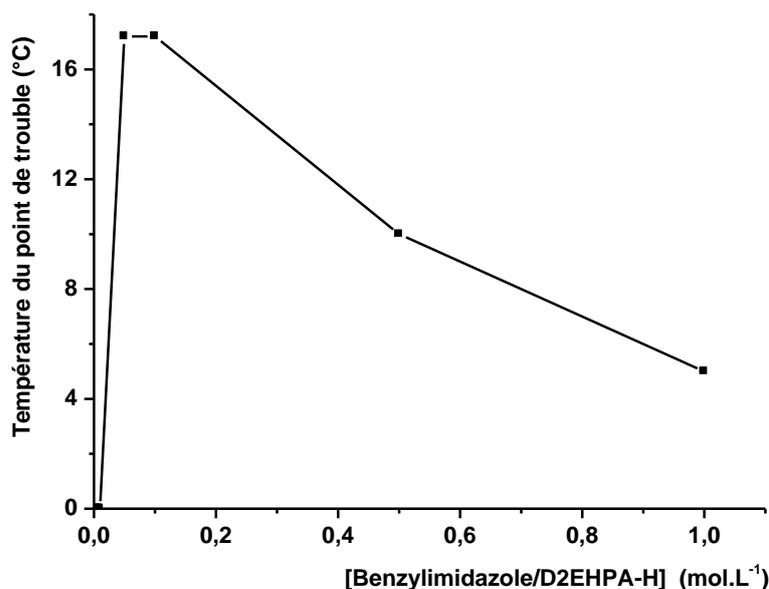
L'examen de cette dernière montre que la force ionique influe énormément sur TPT. On distingue une importante diminution de température de 70°C à 24,4°C. Ce phénomène peut être expliqué par le largage (salting out) du TX-100 au-delà de la solution aqueuse.

### 3. Effet de la concentration du liquide ionique sur la TPT

L'effet de la concentration du liquide ionique (le phosphate de benzylimidazolium di-(2-éthylhexyle)  $[C_7H_7Im^+][D2EHP^-]$  ou le phosphate de méthylimidazolium di-(2-éthylhexyle)  $[MIm^+][D2EHP^-]$ ) sur la température du point de trouble (TPT) de TX-100 a été étudié en faisant varier sa concentration de  $4.10^{-3}$  à  $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$  et en maintenant constant le taux du surfactant à 2% dans un volume aqueux total égal à 10 mL.

- L'utilisation de  $[MIm^+][D2EHP^-]$  montre qu'il n'y a pas de trouble et par conséquent pas de séparation de phases quelle que soit la concentration du liquide ionique utilisée. Ce qui nous mène à déduire que le  $[MIm^+][D2EHP^-]$  renforce l'hydrosolubilisation du triton X-100.
- Par contre, l'emploi du  $[C_7H_7Im^+][D2EHP^-]$  indique une influence remarquable sur la TPT. D'après la figure 7, le trouble commence à apparaître à 0,05 M et trace un palier jusqu'à 0,1M où la TPT reste maintenue à 17,2°C. Au-delà de 0,1M la température diminue pour atteindre les 10°C à 0,5 M et 5°C avec une concentration molaire du  $[C_7H_7Im^+][D2EHP^-]$ . Ce phénomène peut être expliqué par :

- Aux faibles concentrations de  $[C_7H_7Im^+][D2EHP^-]$ , la tête polaire de l'alcool polyéthoxylé réagit avec les ions du liquide ionique impliquant la diminution de l'hydratation de Triton X-100. Ce qui conduit à l'apparition du trouble.
- Au fur et à mesure que la concentration de  $LI_B$  augmente, les interactions avec la tête polaire du tensioactif croient et le caractère lyphophile, assuré par les groupes octyles de l'anion et les groupes benzyles du cation, croit à son tour. Ce qui favorise la formation de micelle mixte et par conséquent la diminution de la TPT.



**Figure 7 :** Effet de la concentration de phosphate de benzylimidazolium di-(2-éthylhexyle) sur la TPT du TX-100 à 2% (% v/v).

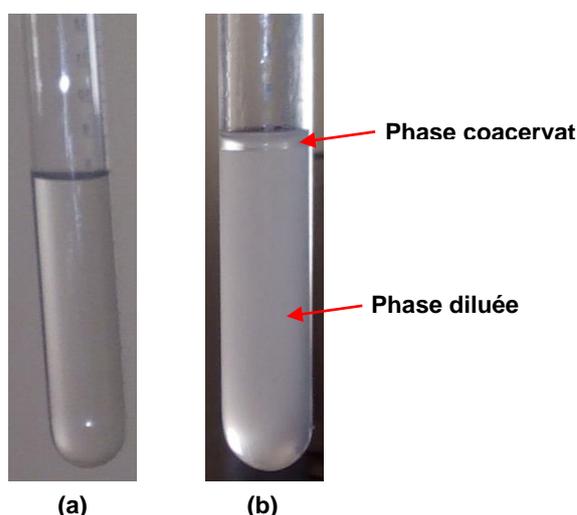
#### 4. Conclusion

1. Les ions métalliques  $La^{3+}$  et  $Sm^{3+}$  n'influent pas sur la température du point de trouble (TPT) de Triton X-100 et par conséquent, ils ne peuvent pas être extraits uniquement par le surfactant. A cet effet, leur extraction nécessite obligatoirement l'emploi d'un agent extractant ;
2. La TPT de TX-100 est altérée par la force ionique ( $KNO_3$ ) et par la présence de liquide ionique  $[Im^+][D2EHP^-]$  ;
3. Les ions nitrates diminuent la TPT de 70 à 24,4°C ;

4. La nature du radical (alkyle ou aryle), fixé en position 3 du noyau imidazolium, affecte énormément le comportement des liquides ioniques envers le point de trouble. En effet, un radical benzyle réduit la TPT jusqu'à  $5^{\circ}C$ , tandis que son homologue méthyle empêche la formation du trouble ;
5. De tout ce qui précède et en se basant sur  $T_{séparation} > TPT$ , l'extraction des terres rares par coacervat peut être effectuée dans des conditions douces à température ambiante, sans apport d'énergie.

## V. EXTRACTION DES TERRES RARES ( $La^{3+}$ et $Sm^{3+}$ ) PAR COACERVAT

L'ion  $Ln^{3+}$  est extrait à température ambiante (sans apport de chaleur) et dans un milieu nitrate pendant 24 h. La procédure consiste à ajouter un agent extractant (liquide ionique ou D2EHPA), nitrate de potassium et nitrate de  $Ln^{3+}$  hexahydraté au Triton X-100 en quantités bien déterminées. Cet ordre d'ajout est respecté dans toutes les expériences de l'EPT de l'ion  $Ln^{3+}$ . Après écoulement du temps, deux phases immiscibles apparaissent. La phase la plus dense représente la phase coacervat. Tandis que celle la plus fluide définit la phase diluée. Ainsi, la figure 8 décrit le procédé d'extraction des ions  $La^{3+}$  par coacervat.



**Figure 8 :** Extraction par coacervat des ions  $La^{3+}$  en milieu nitrate  
(a) Avant extraction (b) Après extraction

Par ailleurs, la quantification du rendement de cette extraction est réalisée à l'aide d'un dosage spectrophotométrique visible des ions  $Ln^{3+}$  présents dans la phase diluée. Le calcul du rendement d'extraction est réalisé à l'aide de l'équation (1) [115], où  $C_i$  et  $C_d$  sont les concentrations des ions  $Ln^{3+}$  présents dans la solution initiale (avant extraction) et dans la phase diluée respectivement, après avoir établi les courbes d'étalonnages (eq (2) et eq (3)) obtenues avec des coefficients de corrélation  $R^2 = 0,9986$  pour les ions  $La^{3+}$  et  $R^2 = 0,9987$  pour les ions  $Sm^{3+}$ .

$$\text{Rdt (\%)} = [(C_i - C_d)/C_i] \times 100 \dots\dots\dots \text{eq (1)}$$

$$A_{(La^{3+})} = 1565,4 \cdot C_{(La^{3+})} + 0,0043 \dots\dots\dots \text{eq (2)}$$

$$A_{(Sm^{3+})} = 1865,5 \cdot C_{(Sm^{3+})} - 0,0162 \dots\dots\dots \text{eq (3)}$$

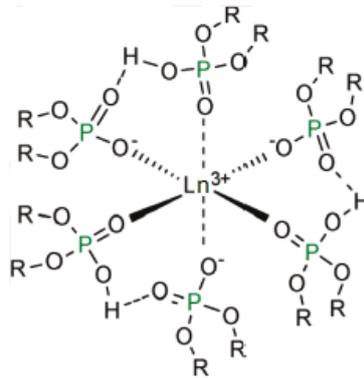
### Aspect mécanistique d'extraction

Les lanthanides, comme La et Sm, forment en solution aqueuse essentiellement des cations trivalents, notés  $Ln^{3+}$ . Les électrons de valence de la sous-couche 4f sont protégés des interactions externes par les électrons des sous-couches 5s et 5p, ce qui leur confère la propriété chimique de se comporter comme des acides durs, se liant de préférence aux atomes d'oxygène et d'azote, par des interactions électrostatiques [122].

Sur la base de ce qu'on vient d'étaler comme propriétés, le mécanisme d'extraction des ions  $Ln^{3+}$  ( $Ln^{3+} = La^{3+}, Sm^{3+}$ ) par point de trouble, en présence de D2EHPA et de liquides ioniques ( $[MIm^+][D2EHP^-]$  et  $[C_7H_7Im^+][D2EHP^-]$ ), peut être expliqué comme suit :

- Cas où l'agent extractant est le D2EHPA

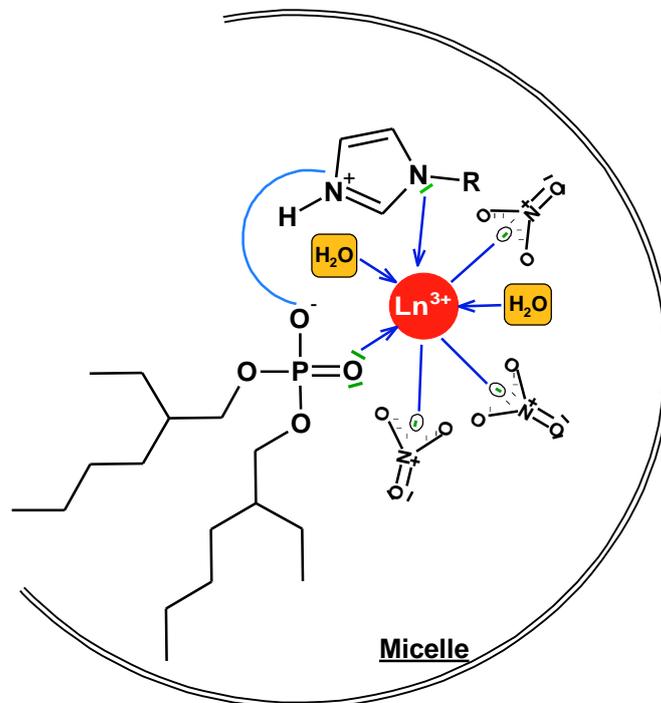
En extrapolant les résultats trouvés par G. Verma et coll. [116], concernant le mode d'extraction des ions uranyles dans un milieu nitrate aqueux en présence de Triton X-100 et de D2EHPA, les ions  $Ln^{3+}$  se fixent à la surface des micelles mixtes, formées par les monomères de TX-100 et les molécules de l'agent organophosphoré, grâce à la formation des complexes dans lesquels le phosphate de di-(2-éthylhexyl) joue le rôle de ligand comme il est indiqué sur la figure 9.



**Figure 9 :** Schéma représentatif de la chélation des ions  $Ln^{3+}$  par les molécules D2EHPA avec R : 2-éthylhexyl [70].

- Cas où l'agent extractant est un liquide ionique

Par analogie au travail de S. Gao et coll. [123] qui étudièrent l'ion uranyle, l'extraction des ions métalliques par le biais de liquides ioniques se fait probablement par la diffusion des chélates formés au sein des micelles contrairement au mode précédent. Le chélate est créé suite à l'établissement de liaisons de coordination entre le métal et les anions phosphate et nitrate et le cation imidazolium (figure 10).



**Figure 10 :** Schéma représentatif suggéré de la chélation des ions  $Ln^{3+}$  par les liquides ioniques avec R :  $-CH_3$  ou  $-CH_2-C_6H_5$ .

## VI. MODELISATION DE L'EXTRACTION DES TERRES RARES ( $La^{3+}$ et $Sm^{3+}$ ) PAR COACERVAT

### 1. Plan d'expériences fractionnaire $3^{(3-1)}$

Dans le cas d'un plan complet et si l'on veut étudier 3 facteurs prenant chacun 3 niveaux, il faudrait exécuter  $3^3 = 27$  essais. Ce nombre est beaucoup trop important. Ce qui a poussé les expérimentateurs à le réduire. De ce fait, un plan factoriel fractionnaire  $3^{(3-1)}$  a été proposé. Il est construit de 9 essais au lieu de 27. Il est défini par la matrice représentée dans le tableau 3.

**Tableau 3 :** Matrice d'expériences dans un plan en  $3^{(3-1)}$  [124].

Numéro de l'expérience	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	Réponse (Y)
1	-1	-1	-1	Y <sub>1</sub>
2	-1	0	+1	Y <sub>2</sub>
3	-1	+1	0	Y <sub>3</sub>
4	0	-1	+1	Y <sub>4</sub>
5	0	0	0	Y <sub>5</sub>
6	0	+1	-1	Y <sub>6</sub>
7	+1	-1	0	Y <sub>7</sub>
8	+1	0	-1	Y <sub>8</sub>
9	+1	+1	+1	Y <sub>9</sub>

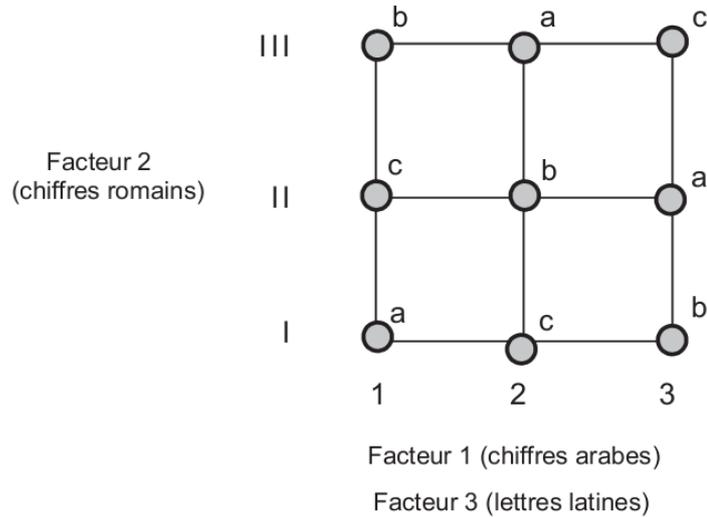
Pour réussir la construction d'un tel plan, il ne faut pas disposer les points d'expériences au hasard. On part d'un plan  $3^2$  et on attribue les trois lettres latines a, b et c aux points d'expériences de telle manière que l'on retrouve a, b et c sur toutes les lignes et sur toutes les rangées sans qu'il y ait deux fois la même lettre (figures 11 et 12) [125-126].

Par ailleurs, l'étude d'un tel système est basée sur l'analyse des variances qui exprime l'importance de l'influence de chacun des facteurs ( $x_1$ ,  $x_2$  et  $x_3$ ) sur la réponse (Y). Cette analyse adopte le modèle mathématique quadratique décrit par l'équation eq (4) [124].

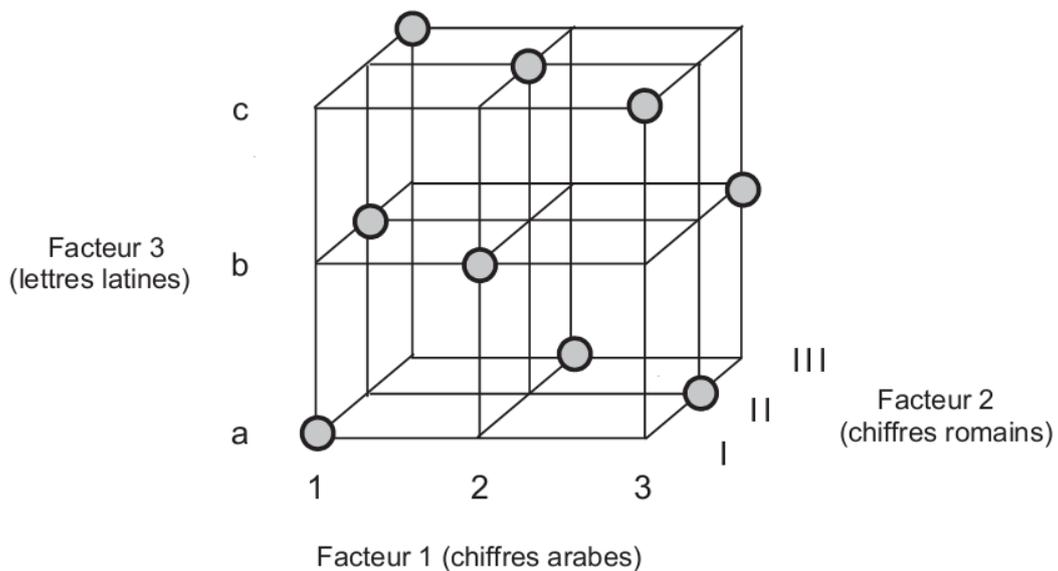
$$Y = a_0 + \sum a_i \cdot X_i + \sum b_i \cdot X_i^2 \dots \dots \dots \text{eq (4)}$$

où :

- $a_0$  est rendement moyen de l'extraction.
- $a_i$  et  $b_i$  représentent les coefficients du modèle.



**Figure 11 :** Conception d'un plan d'expériences pour l'étude de trois facteurs ayant chacun trois niveaux [126].



**Figure 12 :** Vue en trois dimensions d'un plan fractionnaire  $3^{(3-1)}$  [126].

Les avantages des plans factoriels fractionnaires sont les mêmes que ceux des plans factoriels complets, en plus du fait qu'ils soient beaucoup plus économiques, en nombre d'essais

et plus rapides. Il faut encore ajouter un avantage considérable, celui de pouvoir mener les expériences séquentiellement. En effet, si un "plan  $3^{m-s}$ " s'avère non satisfaisant, on poursuivra les expériences en exécutant un deuxième "plan  $3^{m-s}$ " qui est ajouté au premier, ce qui donnera deux "plan  $3^{m-s}$ " soit  $2 \times 3^{m-s}$  ou un "plan  $3^{m+1-s}$ " qui restera plus économique que le "plan  $2^m$ " tant qu'il n'a pas été reproduit 2s fois. Cette possibilité permet à l'expérimentateur de réaliser le nombre juste suffisant d'essais pour aboutir à la résolution de son problème [125].

Enfin, l'étude statistique de ce plan a été réalisée par STATISTICA 12. Ce logiciel permet non seulement le calcul des coefficients et des équations du modèle, mais aussi la construction des surfaces de réponse.

## 2. Facteurs et domaines d'étude

La préparation de l'expérimentation consiste d'abord à rechercher tous les facteurs pouvant influencer sur le processus étudié, puis les domaines d'étude de chacun de ces facteurs. Cette étape est réalisée à l'aide des travaux préliminaires portant sur le point de trouble (diagrammes binaires). De ce fait, les paramètres qui semblent être dominants sont:

- Le taux initial du tensioactif non ionique (Triton x-100) ;
- La concentration molaire de l'agent extractant :
  - Acide di-2-éthylhexylphosphorique (D2EHPA) ;
  - Liquides ioniques : le phosphate de méthylimidazolium di-(2-éthyl hexyle)  $[MIm^+][D2EHP^-]$  et le phosphate de benzylimidazolium di-(2-éthylhexyle)  $[C_7H_7Im^+][D2EHP^-]$  ;
- Le taux massique de nitrate de potassium ( $KNO_3$ ).

En outre, chacun d'entre eux est étudié dans son propre domaine d'influence comme il est indiqué dans le tableau 4. De plus, il est impérativement indispensable de noter que toutes les expériences de ce plan sont effectuées à:

- Température ambiante ;
- pH acide afin de conserver la forme  $Ln^{3+}$  du lanthanide à extraire comme il est illustré par les figures 13 et 14 ;
- Concentration  $[Ln^{3+}]$  est de l'ordre de  $10^{-4}M$ .

Tableau 4 : Paramètres retenus et domaine d'étude.

Paramètre	Désignation	Domaine d'étude
Taux de Triton X-100 (% v/v)	T	1 – 10
Concentration de D2EHPA (mol/L)	D	0,08 – 0,1
Taux de nitrate de potassium (% w/w)	S	20 – 30
Concentration de $[MIm^+][D2EHP^-]$ (mol/L)	$LI_M$	0,05 – 0,1
Concentration de $[C_7H_7Im^+][D2EHP^-]$ (mol/L)	$LI_B$	0,05 – 0,1

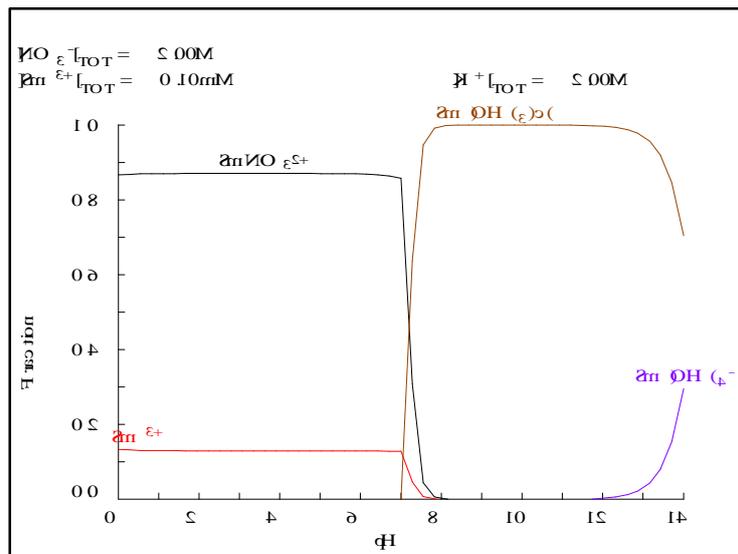


Figure 13 : Diagramme de prédominance des espèces samarium dans un milieu nitrate en fonction du pH [127].

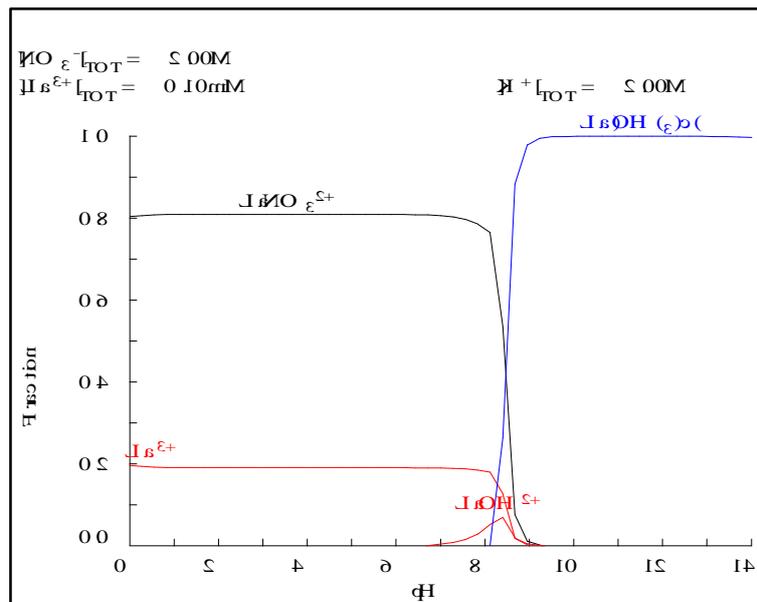


Figure 14: Prédominance des espèces lanthane dans un milieu nitrate en fonction du pH [127].

### 3. Extraction par coacervat des ions lanthane $La^{3+}$

#### 3-1. Etablissement des modèles mathématiques

L'extraction des ions Lanthanum par coacervat en présence de  $LI_M$ ,  $LI_B$  et D2EHPA, est étudiée à l'aide de la matrice des essais représentée dans le tableau 5.

**Tableau 5** : Valeurs des paramètres et leurs réponses lors de l'extraction de  $La^{3+}$  par  $LI_M$ ,  $LI_B$  et D2EHPA

N° d'essai	Paramètres				Variables réduites			Réponse		
	TX-100 (%)	$LI_{M,B}$ (mol/L)	D2EHPA (mol/L)	$KNO_3$ (%)	X1	X2	X3	Efficacité de l'extraction $E_{ff}$ (%)		
								$LI_M$	$LI_B$	D2EHPA
1	1	0,05	0,08	20	-1	-1	-1	95,44	97,0	100
2	1	0,075	0,09	30	-1	0	+1	100	100	94,32
3	1	0,1	0,1	25	-1	+1	0	06,04	100	97,04
4	5,5	0,05	0,08	30	0	-1	+1	100	100	100
5	5,5	0,075	0,09	25	0	0	0	100	100	100
6	5,5	0,1	0,1	20	0	+1	-1	88,55	88,55	100
7	10	0,05	0,08	25	+1	-1	0	100	100	100
8	10	0,075	0,09	20	+1	0	-1	96,91	100	100
9	10	0,1	0,1	30	+1	+1	+1	100	95,03	97,54

L'examen des réponses des plans ci-dessus conduit aux constatations suivantes :

→ En présence de  $[MIm^+][D2EHP^-]$

- Le rendement le plus faible est de 6,04%. Il est obtenu avec 1,0% de TX-100, 25% de  $KNO_3$  et 0,1 mol/L de  $[MIm^+][D2EHP^-]$ .
- Le meilleur rendement est de 100%. Il est procuré des expériences 2, 4, 5, 7 et 9.
- Le rendement moyen est de l'ordre de 87,4 %.

→ En présence de  $[C_7H_7Im^+][D2EHP^-]$

- Le rendement le plus faible est de 88,55%. Il est obtenu avec 5,5% de triton x-100, 20% de  $KNO_3$  et 0,1 mol/L de  $[C_7H_7Im^+][D2EHP^-]$ .
- Le meilleur rendement est de 100%. Il est fourni des expériences 2, 3, 4, 5, 7 et 8.

→ En présence de  $[D2EHPA]$

- Les rendements dépassent 94,32%. Le rendement moyen est de 98,77 %.
- Le meilleur rendement est de 100%. Il est produit des expériences 1, 4, 5, 6, 7 et 8.

En outre, les effets des trois agents extractants ( $[C_7H_7Im^+][D2EHP^-]$ ,  $[MIm^+][D2EHP^-]$  et D2EHPA) ainsi que l'évolution de l'efficacité d'extraction (rendement) des ions  $La^{3+}$  dans les trois plans factoriels, cités auparavant, sont explicités par la figure 15. On enregistre que :

- D2EHPA est le plus rentable, en terme de rendement d'extraction, que les deux liquides ioniques utilisés ;
- L'extraction des ions  $La^{3+}$  est favorisée dans le sens **D2EHPA - LIB - LIM**. Cet ordre peut être expliqué par l'influence du caractère hydrophobe/hydrophile de l'agent extractant employé. En effet, plus l'extractant est lipophile, plus sa diffusion au sein de la micelle est importante (agrégation hydrophobe/hydrophobe). Ainsi, l'ordre mentionné ci-dessus est en parfaite concordance avec les LogP de D2EHP<sup>-</sup>, C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>Im<sup>+</sup> et MIm<sup>+</sup> qui sont 6,08, 1,46 et -0,21 respectivement [128].

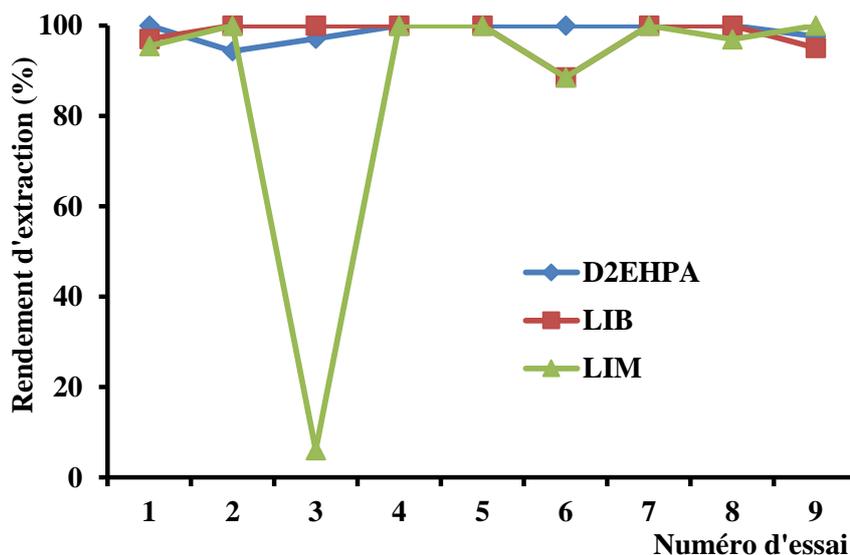


Figure 15: Extraction par coacervat des ions  $La^{3+}$  par D2EHPA, LIM et LIB.

Par ailleurs et d'après ce qui précède, une question se pose: pourquoi l'acide di-(2-éthyl hexyl) phosphorique extrait mieux tout seul les ions  $La^{3+}$  que combiné avec le méthyl ou le benzyl imidazolium ? La réponse à cette interrogation fait appel à l'intervention de plusieurs atouts tels que : les techniques de diffusion (diffusion de la lumière, diffusion de neutron à petit angle,...) [116], ... Ainsi, dans ce qui va suivre de notre étude, on va essayer de discuter théoriquement ces phénomènes par l'emploi de méthodes de statistiques et de probabilités, tout en se basant sur les principes de chimie analytique. Les études statistiques sont réalisées à l'aide du logiciel STATISTICA 12 qui semble être adéquat pour la résolution des plans fractionnaires de type  $3^{(3-1)}$ .

De ce fait, les plans factoriels décrits par le tableau 5 sont traduits en polynômes mathématiques à l'aide des analyses de variance (ANOVA). Les résultats sont regroupés dans le tableau 6.

**Tableau 6 :** Modèles mathématiques d'extraction de  $La^{3+}$  par  $LI_M$ ,  $LI_B$  et D2EHPA

Agent extractant	Modèle mathématique en coordonnées réduites
$LI_M$	$E_{ff}(\%) = 87,438 - 20,279*X_1 + 8,746*X_1^2 + 11,041*X_2 + 11,533*X_2^2 + 6,196*X_3 - 18,758*X_3^2$ ..... eq (5)
$LI_B$	$E_{ff}(\%) = 97,843 + 1,159*X_1 - 1,659*X_1^2 + 1,159*X_2 + 2,156*X_2^2 - 2,658*X_3 + 2,156*X_3^2$ ..... eq (6)
D2EHPA	$E_{ff}(\%) = 98,767 - 1,645*X_1 + 1,232*X_1^2 + 1,232*X_2 - 0,661*X_2^2 + 1,232*X_3 + 0,248*X_3^2$ ..... eq (7)
Agent extractant	Modèle mathématique en coordonnées réelles
$LI_M$	$E_{ff}(\%) = 87,558 - 4,506*T + 1,943*T^2 + 441,64*LI_M + 461,32*LI_M^2 + 1,240*S - 3,752*S^2$ ..... eq (8)
$LI_B$	$E_{ff}(\%) = 97,45 + 0,257*T - 0,146*T^2 + 46,36*LI_B + 86,24*LI_B^2 - 0,531*S + 0,431*S^2$ ..... eq (9)
D2EHPA	$E_{ff}(\%) = 98,77 - 0,365*T + 0,273*T^2 + 123,2*D - 66,1*D^2 + 0,246*S + 0,049*S^2$ ..... eq (10)

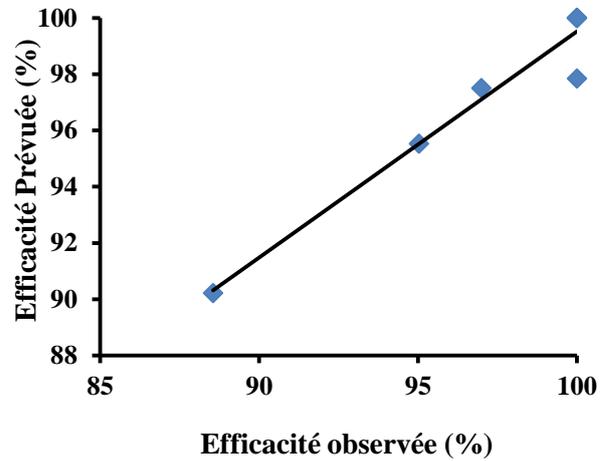
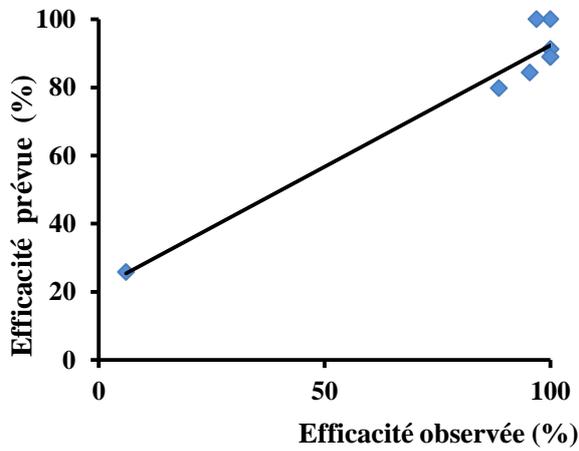
### 3-2. Lissage des points

La validité de ces modèles nécessite la vérification du lissage qui permet de s'assurer que les efficacités d'extraction calculées ( $E_{ff\text{ prév}}$ ) par les équations (8), (9) et (10) sont du même ordre que celles trouvées par les expériences ( $E_{ff\text{ obs}}$ ). A cet effet, la figure 16 et le tableau 7 décrivent le lissage des rendements.

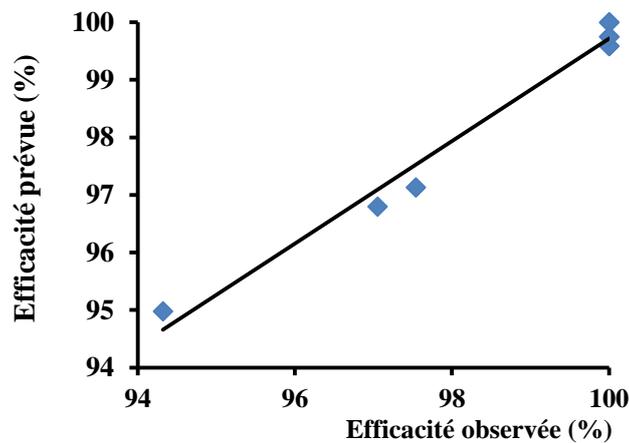
D'après les valeurs des coefficients de régression  $R^2$ , on distingue que le plan d'expériences fractionnaire  $3^{(3-1)}$  est plus adapté pour l'extraction des ions  $La^{3+}$  en présence de D2EHPA et  $LI_M$  mieux qu'en utilisant  $LI_B$  comme agent extractant.

**Tableau 7** : Expressions et coefficients de régression des droites  $Eff_{pré} = f(Eff_{obs})$

Type d'extraction par coacervat	Relation entre $E_{ff}$ prévue et $E_{ff}$ observée	Coefficient de régression $R^2$
Avec $[MIm^+][D2EHP^-]$	$E_{ff\ prévue} = 0,7125 E_{ff\ observée} + 21,08$	$R^2 = 0,9453$
Avec $[C_7H_7Im^+][D2EHP^-]$	$E_{ff\ prévue} = 0,7459 E_{ff\ observée} + 24,442$	$R^2 = 0,8989$
Avec D2EHPA	$E_{ff\ prévue} = 0,8912 E_{ff\ observée} + 10,601$	$R^2 = 0,9801$



(a)



(c)

**Figure 16** : Comparaison des réponses observées et prévues par les équations du tableau 6  
(a) :  $LI_M$ , (b) :  $LI_B$  et (c) : D2EHPA.

### 3-3. Analyse factorielle

#### a. Corrélation entre l'efficacité et les paramètres d'extraction

L'évolution de l'efficacité de l'extraction des ions  $La^{3+}$  vis-à-vis des différents paramètres (T, S et agent extractant) est interprétée par les analyses de corrélation décrites par les figures 17, 18 et 19; dans un intervalle de confiance de 95%. En effet, en probabilités et en statistiques, l'étude de la corrélation entre deux ou plusieurs variables, revient à dévoiler l'intensité de la liaison qui peut exister entre ces variables.

##### a-1. Corrélation entre $E_{ff}$ et le taux de Triton X-100 (T)

La figure 17 expose la corrélation de l'efficacité d'extraction ( $E_{ff}$ ) avec le taux de TX-100 utilisé dans les trois processus d'extraction conçus dans ce travail. On remarque :

###### → *Extraction par coacervat en présence de $[MIm^+][D2EHP^-]$*

Une forte corrélation positive entre  $E_{ff}$  et T est observée. Le coefficient de corrélation est positif ( $r = 0,44781$ ). Ce qui mène à conclure que R et T évoluent dans le même sens positif croissant selon l'équation

$$E_{ff} = 67,997 + 3,5374.T \dots\dots\dots \text{eq (11)}$$

###### → *Extraction par coacervat en présence de $[C_7H_7Im^+][D2EHP^-]$*

Dans ce cas, la corrélation entre  $E_{ff}$  et T est négative et faible ( $r = -0,0725$ ) contrairement au premier cas. La relation de corrélation est

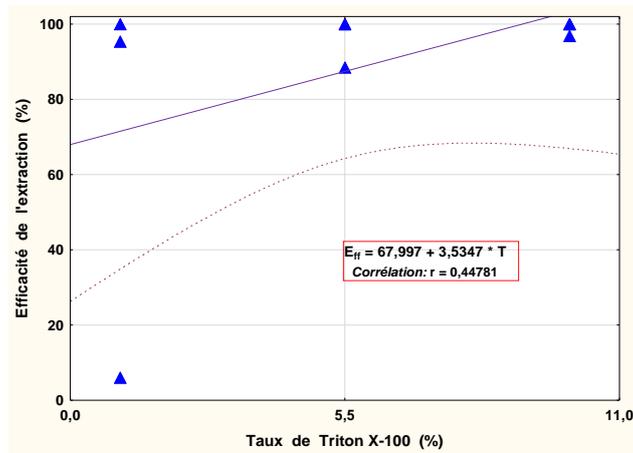
$$E_{ff} = 98,244 - 0,0729.T \dots\dots\dots \text{eq (12)}$$

###### → *Extraction par coacervat en présence de D2EHPA*

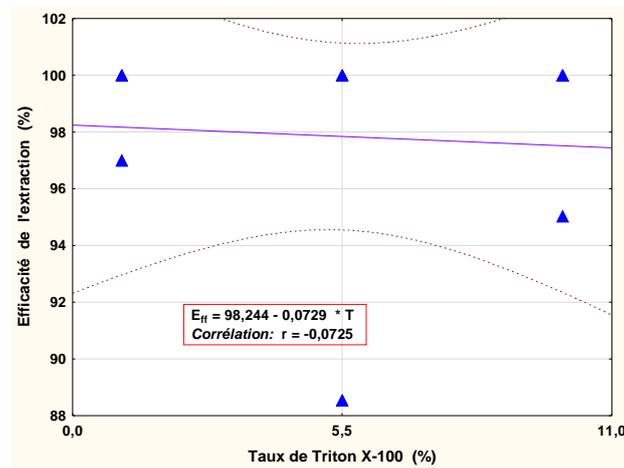
Le coefficient de corrélation entre  $E_{ff}$  et T est de 0,4362. Il tend vers +0,5. Donc,  $E_{ff}$  et T évoluent dans le même sens c'est-à-dire que lorsque T augmente, l'efficacité croit aussi. Cette relation s'exprime par l'équation eq (13).

$$E_{ff} = 97,510 + 0,2285.T \dots\dots\dots \text{eq (13)}$$

(a)



(b)



(c)

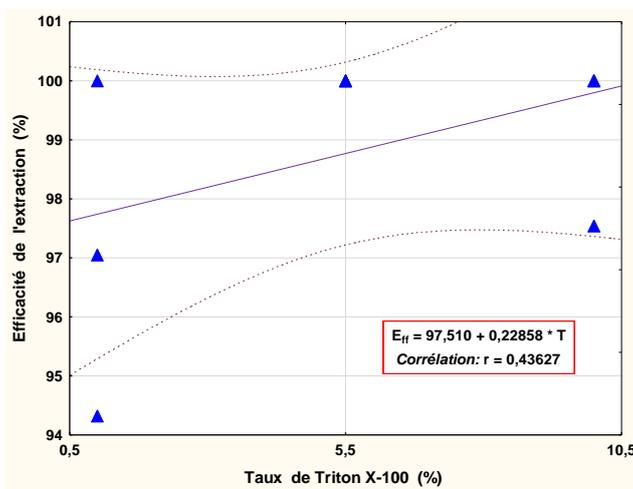


Figure 17 : Corrélation du TX-100 avec l'efficacité d'extraction en présence de (a) :  $LL_M$ , (b) :  $LL_B$  et (c) :  $D2EHPA$  avec 95% de confiance (-----).

**a-2. Corrélation entre  $E_{ff}$  et le taux de  $KNO_3$  (S)**

L'analyse de la figure 18 révèle l'existence de trois comportements différents du nitrate de potassium vis-à-vis du rendement d'extraction. En effet, on distingue une corrélation faible et positive (figure 18-a) dans un environnement de phosphate de méthylimidazolium di-(2-éthylhexyl). La corrélation est de 8,96 % et exprimée par :

$$E_{ff} = 71,524 + 0,0896.S \dots\dots\dots \text{eq (14)}$$

En plus, cette corrélation augmente dans le même sens mais avec une force supérieure (figure 18-b). Il suffit d'un changement au niveau du radical en position 3 du noyau imidazolium (le phényle prend la place du méthyle) pour que le coefficient de corrélation  $r$  augmente de 0,0896 à 0,3492. La corrélation devient donc forte. Elle est donnée par l'expression suivante :

$$E_{ff} = 89,94 + 0,3160.S \dots\dots\dots \text{eq (15)}$$

Enfin, dans un milieu exempt de cation imidazolium (figure 18-c), l'efficacité d'extraction évolue dans le sens contraire de l'évolution de  $KNO_3$  ( $r = -0,5754$ ). La corrélation, ainsi forte et négative, est représentée par l'équation (16).

$$E_{ff} = 105,55 - 0,2713.S \dots\dots\dots \text{eq (16)}$$

**a-3. Corrélation entre  $E_{ff}$  et les agents extractants**

L'examen de la figure 19 montre une corrélation négative et forte entre tous les agents extractants ( $LI_M$ ,  $LI_B$  et D2EHPA). L'efficacité de l'extraction progresse dans le sens inverse de l'évolution des complexants. Les coefficients de corrélation entre  $E_{ff}$  et  $LI_B$ ,  $LI_M$  et D2EHPA sont -0,4942, -0,4732 et -0,3825 respectivement. Les équations reflétant ces relations sont :

$$E_{ff} = 104,55 - 89,44.LI_B \dots\dots\dots \text{eq (17)}$$

$$E_{ff} = 137,86 - 672,3.LI_M \dots\dots\dots \text{eq (18)}$$

$$E_{ff} = 106,88 - 90,19.D \dots\dots\dots \text{eq (19)}$$

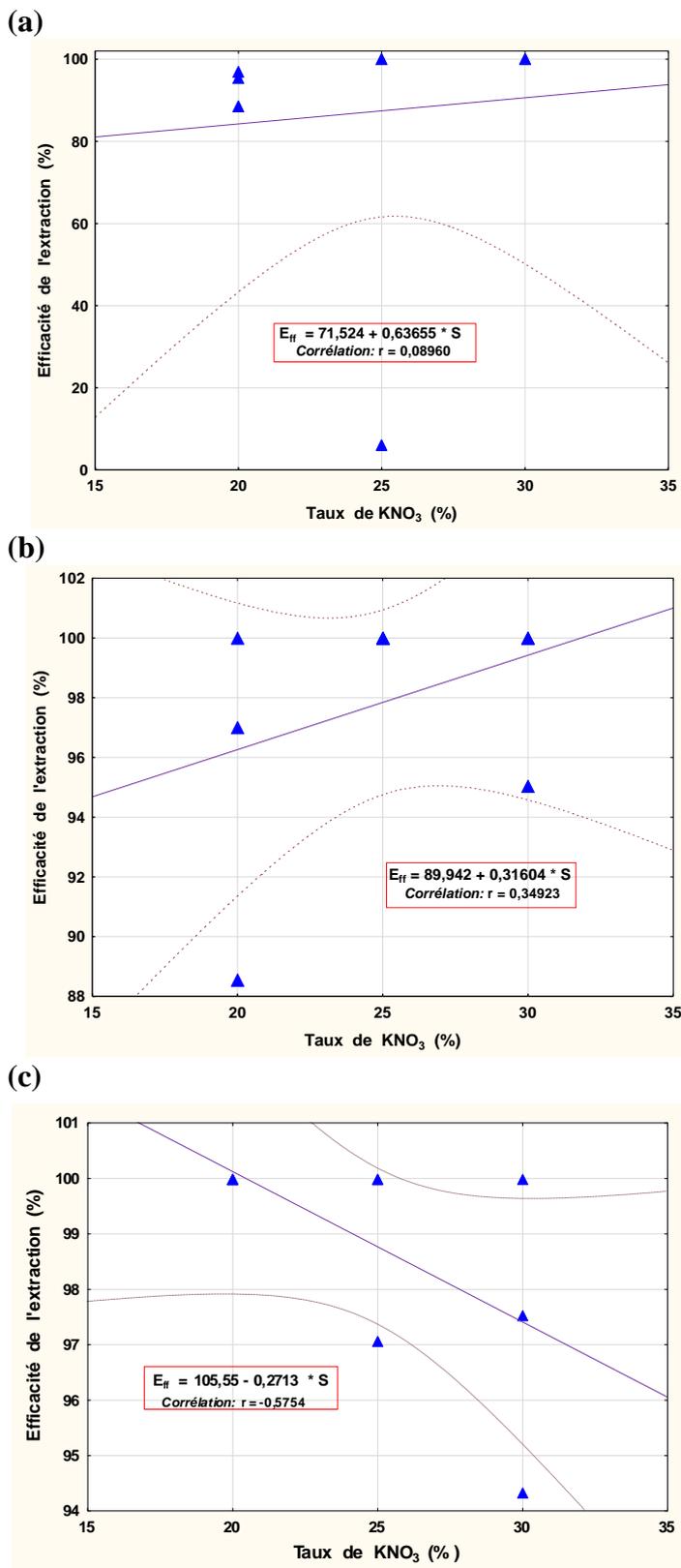


Figure 18 : Corrélation de  $KNO_3$  avec l'efficacité d'extraction en présence de (a)  $LI_M$ , (b)  $LI_B$  et (c)  $D2EHPA$

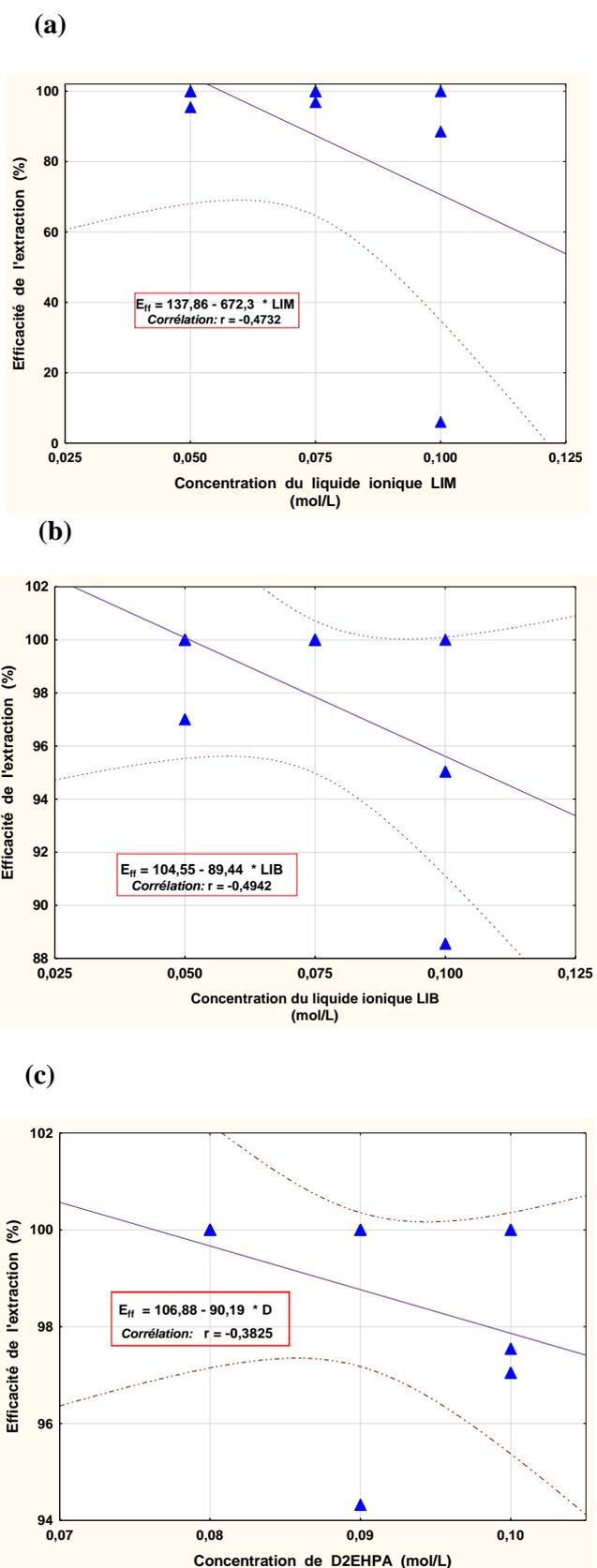


Figure 19 : Corrélation entre l'efficacité d'extraction et (a) :  $LI_M$ , (b) :  $LI_B$  et (c) :  $D2EHPA$  avec 95% de confiance (-----).

Etant donné que l'extraction par coacervat est une technique physicochimique, elle ne cherche pas uniquement à extraire le métal mais aussi à améliorer et optimiser l'efficacité de ce procédé par l'étude des principaux effets et des différentes interactions qui peuvent exister entre les paramètres clés de ce processus à partir des modèles établis auparavant.

## b. Etude des effets principaux et des effets bifactoriels

### b-1. Plan d'expériences: $La^{3+}$ / TX-100 / $LI_M$ / $KNO_3$

La figure 20 illustre les effets principaux de T, S et  $LI_M$  sur le rendement d'extraction.

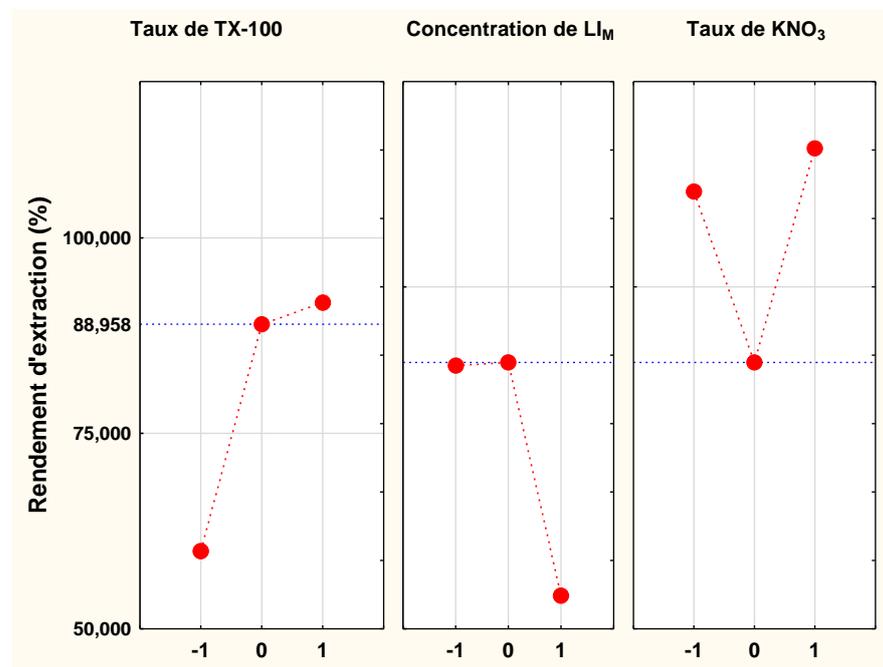


Figure 20 : Effets principaux de T,  $LI_M$  et S sur le rendement d'extraction estimé.

On remarque que:

- L'efficacité de l'extraction change d'allure d'un facteur à un autre. On est donc devant trois effets principaux distincts qui agissent différemment sur le rendement d'extraction.
- Le TX-100 possède un effet croissant sur l'efficacité de l'extraction du niveau minimum (-1) au niveau maximum (+1). Le rendement estimé par ce modèle augmente de 60 % à 91,7 % grâce à l'accroissement de la taille des micelles.

- En revanche, le phosphate de méthylimidazolium di-(2-éthylhexyl) maintient constant l'efficacité de l'extraction à  $\approx 89\%$  entre le niveau minimum (-1) et le niveau moyen (0). Puis, il la fait diminuer jusqu'à  $54,8\%$  au niveau maximum (+1).
- Le nitrate de potassium entraîne des efficacités supérieures à  $89\%$ . Il extrait totalement ( $E_{ff} = 100\%$ ) les ions  $La^{3+}$  au niveau bas et haut. Cette totalité d'extraction est probablement due au relargage, exercé par le sel, des complexes métalliques au-delà de la phase diluée.

D'autre part et du moment que l'extraction par coacervat des ions  $La^{3+}$  se procède dans un système composé de Triton X-100,  $LI_M$  et  $KNO_3$ , il est donc intéressant de connaître les effets simultanés de ces facteurs sur l'efficacité de l'extraction. Ainsi, la figure 21 illustre les différents effets bifactoriels présentés sous formes de courbes d'isoréponses en trois dimensions. On distingue trois comportements distincts qui se manifestent comme suit:

▪ Effet simultané de T et  $LI_M$  (figure 21-a):

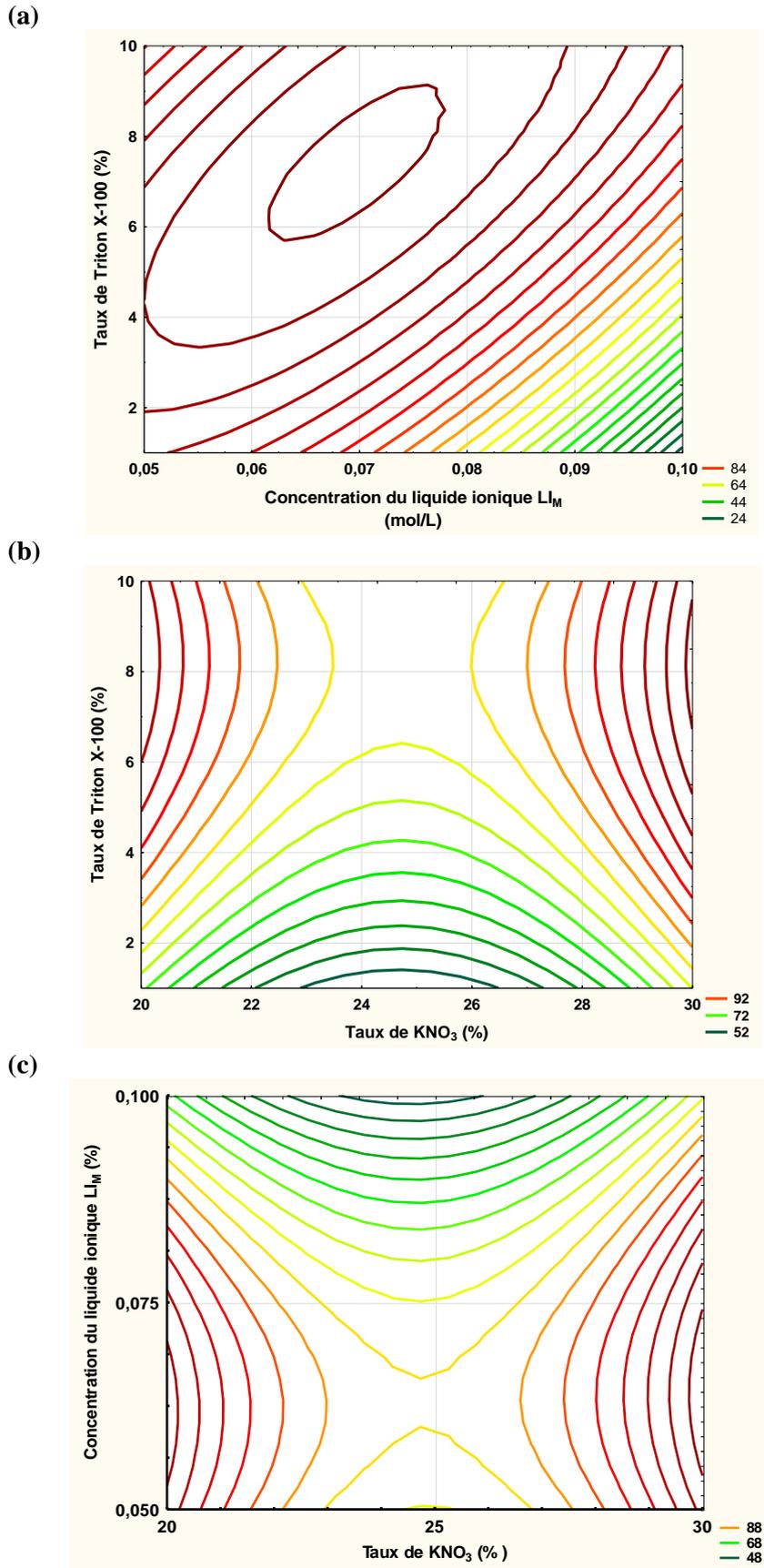
- L'augmentation de  $LI_M$  influe négativement sur l'efficacité de l'extraction, contrairement au Triton X-100 qui l'a fait croître.
- Le meilleur rendement est réalisé avec le minimum de liquide ionique (0,05 mol/L) et à partir de 2 % de TX-100.
- L'effet simultané de T et  $LI_M$  sur l'efficacité d'extraction est régie par l'équation citée ci-après.

$$E_{ff} = 45,3528 - 4,2391*T + 2387,0318*LI_M - 0,6478*T^2 - 27680,1667*LI_M^2 + 198,6667*TLI_M \dots\dots\dots \text{eq (24)}$$

▪ Effet simultané de T et S (figure 21-b):

- Les meilleures efficacités sont obtenues aux points minimum et maximum de S c'est-à-dire à 20 et 30 % (w/w) de  $KNO_3$  et avec un taux de surfactant compris entre 6 et 10 % (v/v).
- Les faibles rendements ( $< 52\%$ ) sont eus aux alentours du taux moyen de S (entre 23 et 26,5 %) et avec 1% de TX-100.
- Dans ce cas-là,  $E_{ff}$  est liée à ces deux paramètres par la relation suivante :

$$E_{ff} = 723,6645 + 11,0708*T - 55,5489*S - 0,6478*T^2 + 1,1255*S^2 - 0,0164*TS \dots\dots\dots \text{eq (25)}$$



**Figure 21:** Courbes d'isoréponses en 3D du rendement en fonction de : (a) la concentration de  $LI_M$  et de taux de TX-100 ; (b) taux de  $KNO_3$  et de taux de TX-100 ; (c) taux de  $KNO_3$  et de la concentration de  $LI_M$ .

▪ Effet simultané de S et  $LI_M$  (figure 21-c):

- Les rendements les plus élevés sont obtenus au niveau maximum et minimum du nitrate de potassium (20 et 30 %) et avec des concentrations en  $LI_M$  inférieures à la moyenne ( $< 0,075$  mol/L).
- Les plus faibles rendements sont eus au maximum de  $LI_M$  à 0,1 mol/L et aux environs du point médium de S ( $\approx 25\%$ ).
- Le liquide ionique  $LI_M$  et le nitrate de potassium influent sur l'extraction des ions  $La^{3+}$  par l'équation mathématique 26.

$$E_{ff} = 688,2955 + 3135,3364 * LI_M - 56,6722 * S - 27680,1667 * LI_M^2 + 1,1255 * S^2 + 13,7745 * LI_M S \dots \dots \dots \text{eq (26)}$$

**b-2. Plan d'expériences:  $La^{3+}$  / TX-100 /  $LI_B$  /  $KNO_3$**

En examinant la figure 22, décrivant les effets principaux de T,  $LI_B$  et S sur l'efficacité de l'extraction, on constate un comportement différent de celui observé avec le système précédent. En effet, le mélange TX-100 /  $LI_B$  /  $KNO_3$  conduit à des efficacités supérieures à 95 %.

En fait, quel que soit le niveau de TX-100, l'extraction est totale ( $E_{ff} = 100$  %). Ceci indique que le surfactant possède un effet positif sur l'extraction des ions  $La^{3+}$ . En d'autres termes, il favorise l'extraction complète des ions métalliques.

Par ailleurs, l'allure de l'évolution de  $E_{ff}$  par rapport à  $LI_B$  et S semble être la même : le rendement augmente du niveau minimum (-1) au niveau moyen (0) puis il diminue au niveau maximum (+1). En plus, l'efficacité d'extraction obtenue au niveau bas du liquide ionique est supérieure à celle réalisée au même niveau de  $KNO_3$ , contrairement au niveau haut (+1) de S et de  $LI_B$  où le phénomène inverse est noté.

Ainsi et à ce stade-là, l'efficacité de l'extraction par coacervat des ions  $La^{3+}$  est gérée par la concentration de  $LI_B$  et /ou par le taux de  $KNO_3$ .

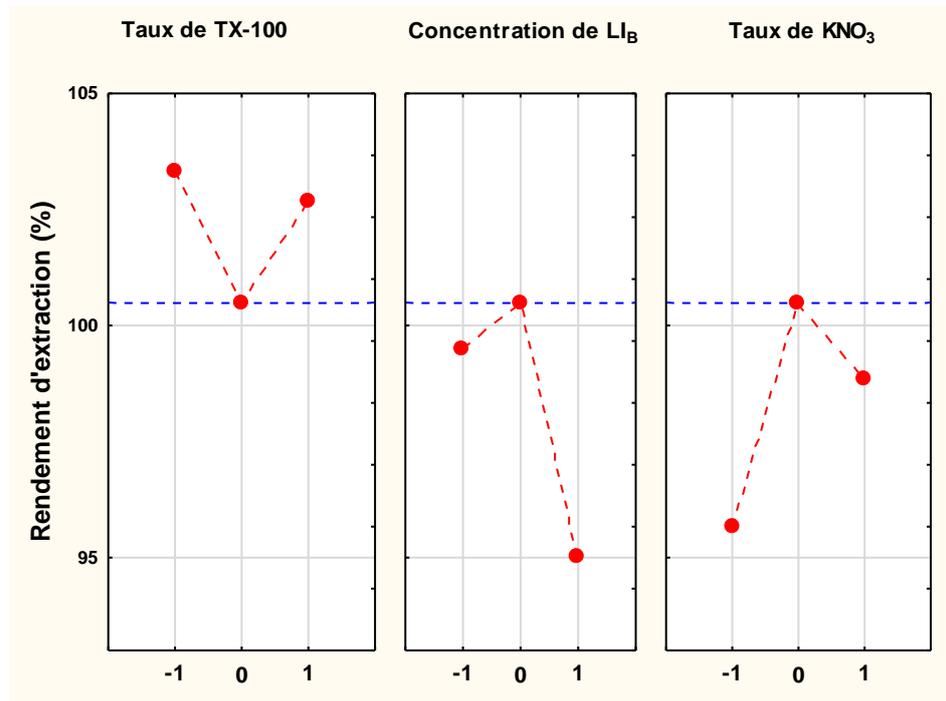


Figure 22 : Effets principaux de  $T$ ,  $LI_B$  et  $S$  sur le rendement d'extraction estimé.

Afin de définir qui est ce qui gère cette extraction, une analyse bi-factorielle, basée sur l'établissement des courbes d'isoreponses en 3D, est envisagée (figure 23). L'exploitation de cette dernière révèle l'existence de trois comportements différents des couples  $(T, LI_B)$ ,  $(T, S)$  et  $(S, LI_B)$  envers l'efficacité d'extraction des ions  $La^{3+}$ .

- Effet simultané de  $T$  et  $LI_B$  sur l'efficacité de l'extraction (figure 23-a)
  - L'efficacité de l'extraction évolue dans le sens inverse de la variation de la concentration de  $LI_B$  dans le domaine étudié (entre 0,05 et 0,1 mol/L).
  - Le niveau moyen du taux de TX-100 (5,5 %) représente la limite entre deux effets antagonistes. En effet, au-dessous de ce niveau, on remarque une décroissance d' $E_{ff}$  de 1 à 5,5 % de  $T$ . Au-delà de cette limite, une augmentation proportionnelle d' $E_{ff}$  vis-à-vis de  $T$  est observée. Il est à signaler que ces deux phénomènes sont notés pour une concentration de  $LI_B$  inférieure à 0,087 mol/L.
  - Au niveau maximum de  $LI_B$  (0,1 mol/L) et quel que soit le taux de  $T$ , l' $E_{ff}$  ne dépasse pas 97 %.

- La totalité d'extraction ( $E_{ff} = 100 \%$ ) est concrétisée par les combinaisons suivantes :
  - $1,0 \leq T \leq 2,1 \%$  et  $0,059 \leq [LI_B] \leq 0,087$  mol/L;
  - $8,2 \leq T \leq 9,6 \%$  et  $0,05 \leq [LI_B] \leq 0,077$  mol/L;
- L'effet simultané de T et  $LI_B$  est décrit par l'équation mathématique 27.

$$E_{ff} = 72,757 + 784,2316*LI_B - 0,0985*T - 5175,8692*LI_B^2 - 17,6902*TLI_B + 0,1229*T^2 \dots \dots \dots \text{ eq (27)}$$

▪ Effet simultané de T et S sur l'efficacité de l'extraction (figure 23-b)

Le comportement simultané de T et S sur l'extraction des ions  $La^{3+}$  est complètement l'inverse de celui enregistré avec le couple (T,  $LI_B$ ). Ce qui mène à déduire que le Triton X-100 a moins d'effet sur l'efficacité d'extraction et c'est le liquide ionique et le nitrate de potassium qui régissent ce processus.

Cependant, il est intéressant de cerner la réaction de T et S sur l' $E_{ff}$  afin de mieux interpréter et inférer les conditions optimales d'extraction par la suite. Ainsi, la figure 23-b indique que :

- Quel que soit le taux de TX-100 employé, l' $E_{ff}$  est minimale à 20 % de  $KNO_3$ . Dans ce domaine-là, elle n'excède pas 97 %.
- L'intégrité des ions  $La^{3+}$  est extraite aux alentours du niveau moyen de S. On distingue deux domaines :
  - $T \leq 3 \%$  et  $23,8 \leq S \leq 30 \%$  ;
  - $T \geq 9,2 \%$  et  $22,8 \leq S \leq 26,4 \%$  ;
- L'effet simultané de T et S est décrit par l'équation mathématique 28.

$$E_{ff} = 1,5242 + 7,2724*S + 0,786*T - 0,1294*S^2 - 0,0885*TS + 0,1229*T^2 \dots \dots \text{ eq (28)}$$

▪ Effet simultané de S et  $LI_B$  sur l'efficacité de l'extraction (figure 23-c)

L'allure des courbes d'isoreponses, décrivant l'impact synchronique de S et  $LI_B$  sur le rendement d'extraction, diffère totalement de celle représentée dans les figures 23-a et 23-b. On remarque que la zone caractéristique des rendements quasiment totaux (98, 99 et 100 %) est très proche de l'axe de S que celui de  $LI_B$ . En plus, l'efficacité

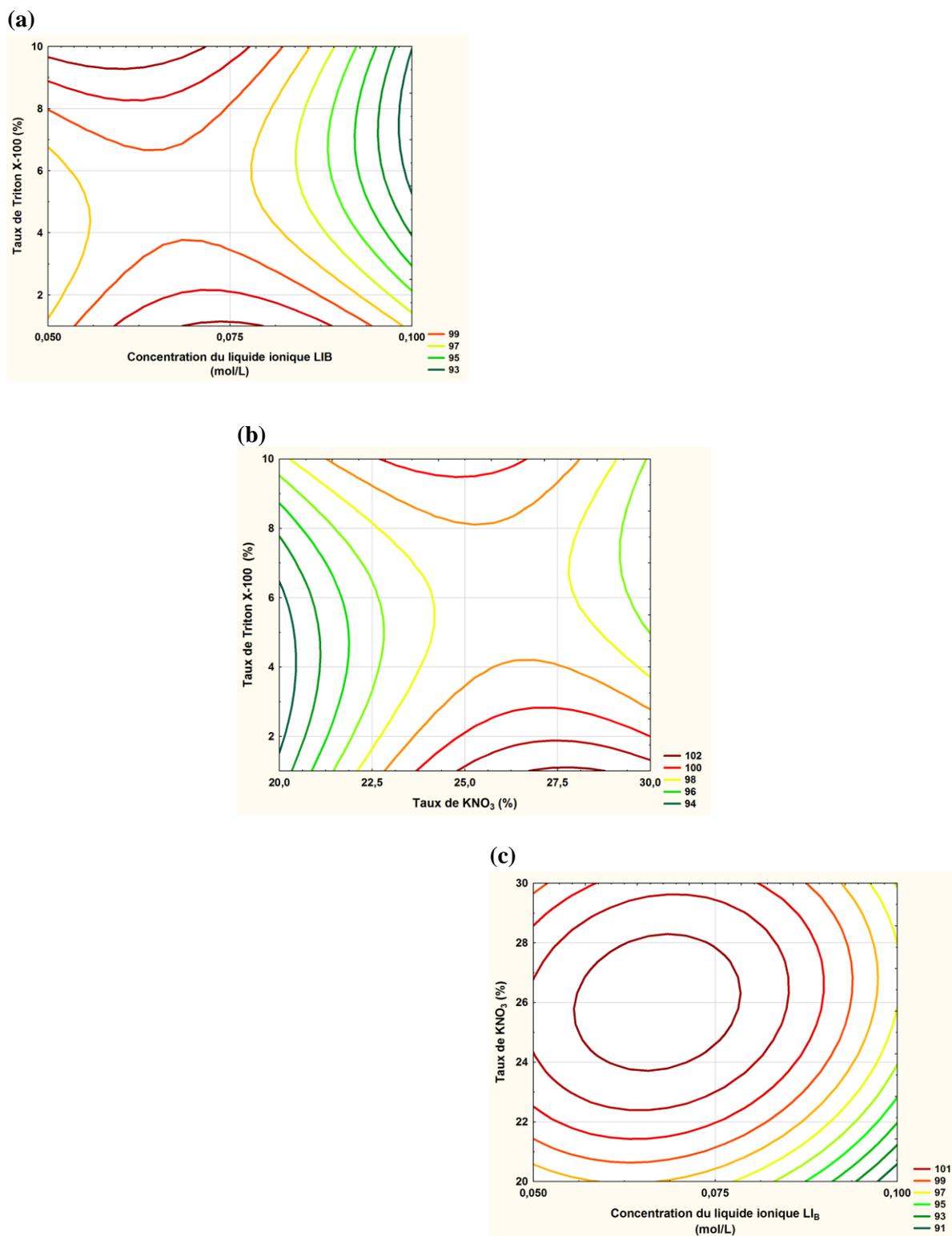
d'extraction des ions  $La^{3+}$  diminue de 100 % à 91% selon la diagonale de pente négative et dans le sens de l'augmentation de la concentration de l'agent extractant.

Par ailleurs, on peut relever les constatations suivantes :

- La plus basse efficacité est obtenue avec le maximum de  $LI_B$  et le minimum de S (0,1 mol/L de  $LI_B$  et 20 % de S).
- Au niveau minimum du liquide ionique (0,05 M), l'extraction totale est réalisée avec 23 et 28,6 % de S.
- Aux niveaux moyens de S et  $LI_B$ , l'extraction est complète.
- L'effet simultané de T et  $LI_B$  est décrit par l'équation mathématique 29.

$$E_{ff} = 4,0581 + 512,5184 * LI_B + 6,2626 * S - 5175,8692 * LI_B^2 + 6,9767 * LI_B S - 0,1294 * S^2 \dots \dots \dots \text{eq (29)}$$

Enfin et à partir de tout ce qu'on a étalé comme résultats, l'extraction des ions  $La^{3+}$  par la technique du point de trouble, basée sur le système TX-100/ $LI_B$ / $KNO_3$ , semble être gouvernée, en premier lieu, par le nitrate de potassium puis par le liquide ionique  $LI_B$  en seconde position.  $KNO_3$  peut engendrer le relargage de ces ions métalliques vers la phase coacervat et peut également participer dans la chélation des ions  $La^{3+}$  à l'intérieure de la micelle.



**Figure 23** : Courbes d'isoréponses en 3D du rendement en fonction de : (a) la concentration de  $LI_B$  et de taux de TX-100 ; (b) taux de  $KNO_3$  et de taux de TX-100 ; (c) taux de  $KNO_3$  et de la concentration de  $LI_B$ .

### b-3. Plan d'expériences: $La^{3+}$ / TX-100 / D2EHPA / $KNO_3$

Les effets principaux du Triton X-100, de l'acide di-(2-éthylhexyl) phosphorique et du nitrate de potassium sur l'extraction des ions  $La^{3+}$  sont récapitulés dans la figure 24. L'examen de cette dernière révèle que:

- Chaque paramètre agit différemment sur l'efficacité d'extraction des ions  $La^{3+}$ .
- Dans ce présent système, T et S réagissent autrement sur  $E_{ff}$  par rapport aux procédés cités auparavant.
- Quel que soit le niveau (-1, 0 ou +1) de D2EHPA, l'efficacité d'extraction est supérieure à 99,6 %. Ce qui confirme son excellence autant qu'agent extractant des ions  $La^{3+}$ .
- Le surfactant possède un effet principal positif entre le niveau bas (-1) et le niveau moyen (0) qui est dû à l'accroissement de la taille des micelles ; et un effet principal négatif du niveau moyen (0) au niveau maximum (+1) qui est probablement le résultat de la diminution de l'espace inter-micellaire. En conséquence, les ions métalliques ne trouvent pas de place pour se fixer à la surface des micelles ce qui entraîne l'abaissement du rendement.
- Le nitrate de potassium montre un effet principal négatif du niveau minimum au niveau maximum qui peut être dû à l'écrantage des ions  $La^{3+}$  par les ions  $K^+$ .

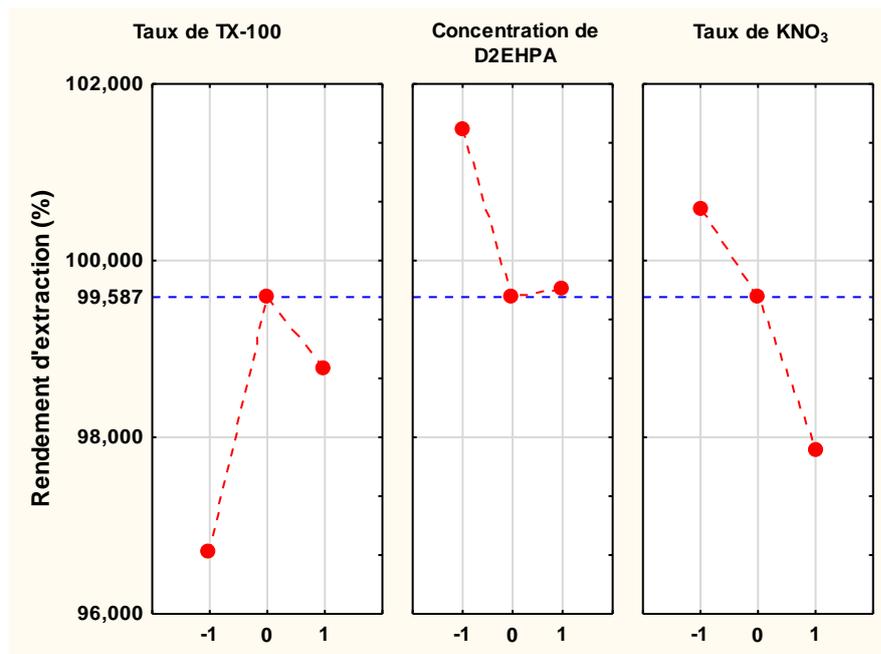


Figure 24 : Effets principaux de T, D2EHPA et S sur le rendement d'extraction estimés.

Cependant, la réaction individuelle de T, D et S sur l'efficacité d'extraction des ions  $La^{3+}$  perd sa validité une fois qu'on met en même temps deux facteurs à l'épreuve. En effet, l'analyse bi-factorielle des couples (T,D), (T,S) et (D,S) illustre que ces trois ensembles binaires agissent de manière tout-à-fait hétérogène. En conséquence, on distingue les cas suivants :

- Effet simultané de T et D sur l'efficacité d'extraction (figure 25-a)
  - La zone représentative des efficacités totales ( $E_{ff} = 100\%$ ) délimitée par l'axe des taux de Triton X-100 et par la droite de  $D = 0,088$  mol/L.
  - Le domaine des efficacités inférieures à 98 % couvre pratiquement toute la région limitée par l'axe de variation de D et la droite de  $T = 3\%$ .
  - L'efficacité d'extraction décroît de 100 % à 96 % selon la diagonale de pente négative du diagramme de la figure 25-a.
  - Dans ce cas-là, les conditions optimales d'extraction sont : 2,8 % de T et 0,08 M de D.
  - La réaction simultanée de T et D est décrite par l'équation mathématique (30).

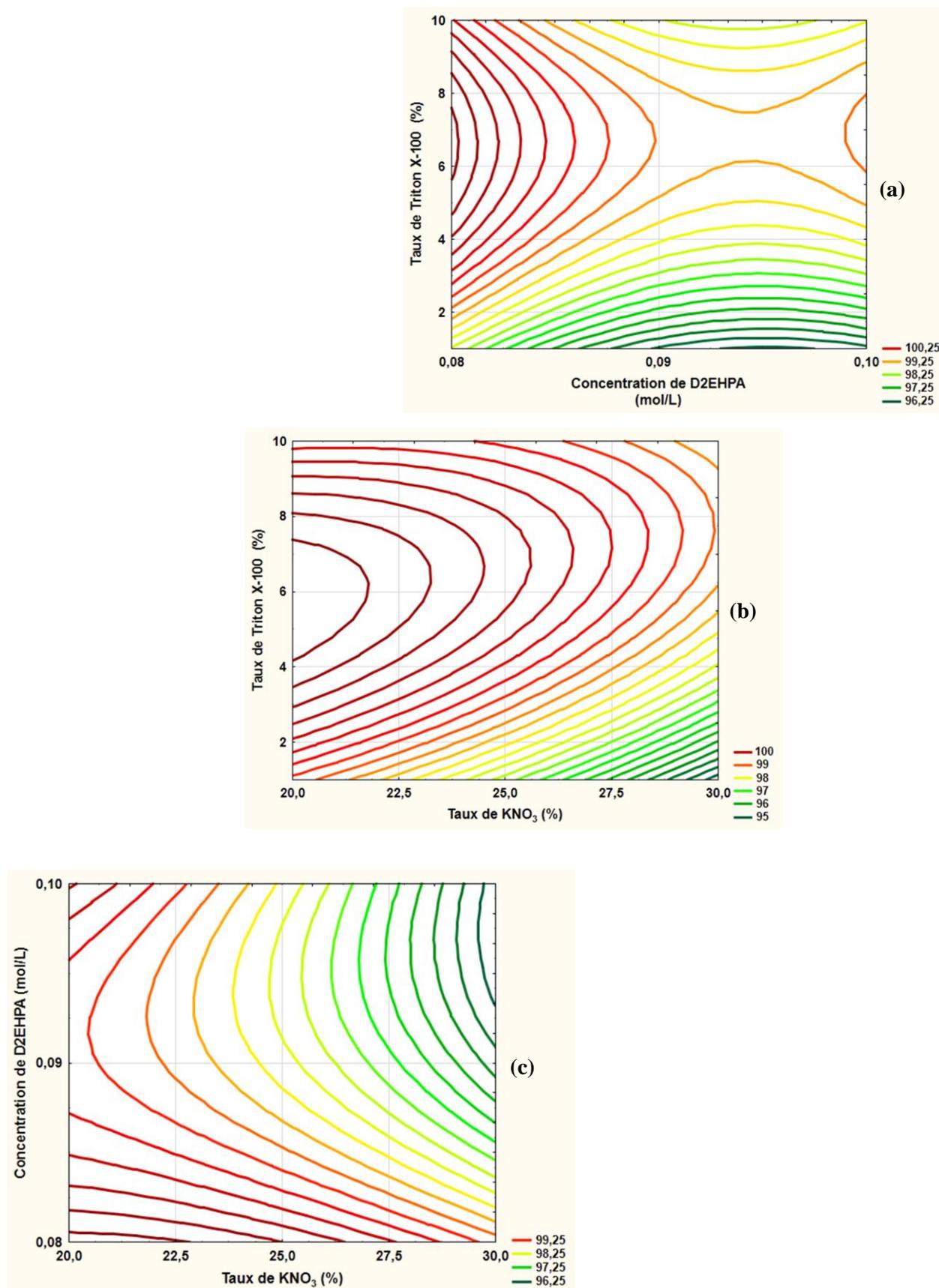
$$E_{ff}(T,D) = 185,0895 - 1889,6444 * D + 0,9867 * T + 9913,4591 * D^2 + 2,733 * TD - 0,0913 * T^2 \dots \dots \dots \text{ eq (30)}$$

- Effet simultané de T et S sur l'efficacité de l'extraction (figure 25-b)
  - La zone caractéristique des  $E_{ff}$  totales possède une large surface par rapport à celle observée dans l'analyse précédente.
  - Quel que soit le taux de S employé, l'efficacité d'extraction diminue au niveau minimum de T (1%). Elle passe de 100 % à 95 %. Contrairement au niveau maximum de T où elle est presque totale.
  - Quel que soit le taux de T utilisé, l'extraction des ions  $La^{3+}$  est intégrale au niveau minimum de S (20 %). Elle croît au niveau maximum de S de 95 à 99 %.
  - Le bilan récapitulatif de cette analyse est exprimé par l'équation (31).

$$E_{ff}(T,S) = 98,6151 + 0,2773 * S + 0,3383 * T - 0,0149 * S^2 + 0,0358 * TS - 0,0913 * T^2 \dots \dots \dots \text{ eq (31)}$$

- Effet simultané de S et D sur l'efficacité de l'extraction (figure 25-c)
  - Le rendement d'extraction décroît suivant la diagonale positive: des deux niveaux minimums aux niveaux maximums de D et S.
  - L'évolution de l'efficacité d'extraction en fonction D et S est donnée par l'équation 32.

$$E_{fr}(S,D) = 156,5651 + 1,5809*S - 1567,1464*D - 0,0149*S^2 - 12,2987*SD + 9913,4591*D^2 \dots \dots \dots \text{eq (32)}$$



**Figure 25** : Courbes d'isoréponses en 3D du rendement en fonction de : (a) la  $[D2EHPA]$  et de taux de TX-100 ; (b) taux de  $KNO_3$  et de taux de TX-100 ; (c) taux de  $KNO_3$  et de  $[D2EHPA]$ .

### 3-4. Conclusion

L'extraction des ions  $La^{3+}$  par point de trouble dans un milieu nitrate et à température ambiante a été étudiée par le biais d'un plan d'expériences fractionnaire à trois niveaux et à trois facteurs, type  $3^{(3-1)}$ . L'exploitation des résultats a permis l'établissement du bilan suivant :

- De point de vue technique (procédé d'extraction)

L'extraction des ions  $La^{3+}$  nécessite l'utilisation d'un tensioactif non ionique (Triton X-100), d'un agent extractant (D2EHPA,  $LI_M$  ou  $LI_B$ ) et d'un sel (le nitrate de potassium,  $KNO_3$ ). Son principe repose sur le transfert de l'ion métallique de la phase aqueuse vers la phase coacervat tout en lui conférant un caractère lipophile apporté suite à sa chélation par les agents chélatants cités ci-dessus. Ainsi, les chélates formés par D2EHPA se fixent à la surface des micelles. Tandis que ceux constitués par  $LI_M$  et  $LI_B$  pénètrent à l'intérieur des agrégats micellaires.

Par ailleurs, l'extraction de ces cations est favorisée dans le sens **D2EHPA-  $LI_B$  -  $LI_M$** . Ce phénomène est dû à la différence de polarité qui existe entre les extractants qui fait que le plus hydrophobe s'agrège facilement en micelle mixte.

Enfin cette technique fait preuve d'une performance importante du fait qu'elle peut extraire totalement  $La^{3+}$  en une seule opération et sans chauffage.

- De point de vue modélisation du procédé

La modélisation de l'extraction du lanthane par coacervat, en faisant appel à un plan d'expériences fractionnaires  $3^{(3-1)}$ , a aboutie aux résultats suivants :

- A l'aide des analyses de variance (ANOVA), ces plans d'expériences sont traduits en polynômes mathématiques.

$$E_{ff}(\%) = 87,558 - 4,506*T + 1,943*T^2 + 441,64*LI_M + 461,32*LI_M^2 + 1,240*S - 3,752*S^2$$

$$E_{ff}(\%) = 97,45 + 0,257*T - 0,146*T^2 + 46,36*LI_B + 86,24*LI_B^2 - 0,531*S + 0,431*S^2$$

$$E_{ff}(\%) = 98,77 - 0,365*T + 0,273*T^2 + 123,2*D - 66,1*D^2 + 0,246*S + 0,049*S^2$$

- D'après les études de lissage des points, le plan d'expériences fractionnaire  $3^{(3-1)}$  envisagé, est plus adapté pour l'extraction des ions  $La^{3+}$  en présence de D2EHPA et  $[MIm^+][D2EHP^-]$  mieux qu'en utilisant  $[C_7H_7Im^+][D2EHP^-]$  comme agent extractant.

- Finalement, l'analyse factorielle a montré que quel que soit le liquide ionique employé, le nitrate de potassium est le paramètre le plus influant sur cette extraction, puis, vient après le TX-100 en seconde position. Par contre, l'analyse du système TX-100/ D2EHPA / $KNO_3$  dévoile quelques anomalies par rapport aux autres systèmes. On constate que le Triton X-100 gouverne cette extraction avec D2EHPA et l'effet de l'anion commun est faible.

#### 4. Extraction par coacervat des ions samarium $Sm^{3+}$

##### 4-1. Etablissement des modèles mathématiques

L'extraction des ions samarium par coacervat en présence de  $LI_M$ ,  $LI_B$  et D2EHPA, est étudiée à l'aide de la matrice des essais représentée dans le tableau 8.

**Tableau 8:** Valeurs des paramètres et leurs réponses lors de l'extraction de  $Sm^{3+}$  par  $LI_M$ ,  $LI_B$  et D2EHPA

N° d'essai	Paramètres				Variables réduites			Réponse		
	TX-100 (v/v%)	$LI_{M,B}$ (mol/L)	D2EHPA (mol/L)	$KNO_3$ (w/w%)	$X_1$	$X_2$	$X_3$	Efficacité de l'extraction $E_{ff}$ (%)		
								$LI_M$	$LI_B$	D2EHPA
1	1	0,05	0,08	20	-1	-1	-1	93,34	53,10	86,95
2	1	0,075	0,09	30	-1	0	+1	92,57	87,26	85,46
3	1	0,1	0,1	25	-1	+1	0	95,14	88,74	87,68
4	5,5	0,05	0,08	30	0	-1	+1	92,29	88,06	95,58
5	5,5	0,075	0,09	25	0	0	0	99,47	96,83	70,48
6	5,5	0,1	0,1	20	0	+1	-1	100	96,36	98,98
7	10	0,05	0,08	25	+1	-1	0	90,93	87,68	95,44
8	10	0,075	0,09	20	+1	0	-1	99,11	95,24	97,94
9	10	0,1	0,1	30	+1	+1	+1	99,07	93,46	95,93

Les réponses des plans d'expériences cités ci-dessus dévoilent :

→ En présence de  $[MIm^+][D2EHP^-]$

- Les rendements de l'extraction des ions  $Sm^{3+}$  dépassent les 90%.
- Le meilleur rendement est de 100%. Il est obtenu avec 5,5% de TX-100, 20% de  $KNO_3$  et 0,1 mol/L de  $[MIm^+][D2EHP^-]$ .
- Le plus faible rendement (90,93 %) est concrétisé par 10 % de TX-100, 25% de  $KNO_3$  et 0,05 mol/L de  $LI_M$ .
- Le rendement moyen de l'extraction de  $Sm^{3+}$  par  $[MIm^+][D2EHP^-]$  est de 95,77%.

→ En présence de  $[C_7H_7Im^+][D2EHP^-]$

- Le meilleur rendement est de 96,83%. Il est obtenu au point central avec 5,5% de -100% de  $KNO_3$  et 0,075 mol/L de  $[C_7H_7Im^+][D2EHP^-]$ .

- Le rendement le plus bas est de 53,1%. Il est obtenu au point minimum avec 1,0% de Triton X-100, 20% de  $KNO_3$  et 0,05 mol/L de  $[C_7H_7Im^+][D2EHP^-]$ .
- Le rendement moyen de cette extraction est de 87,41 %.

→ En présence de [D2EHPA]

- Le meilleur rendement est de 98,98%. Il est obtenu avec 5,5% de triton x-100, 20% de  $KNO_3$  et 0,1 mol/L de D2EHPA.
- Le rendement le plus bas est de 70,48%. Il est obtenu au point central avec 5,5% de TX-100, 25% de  $KNO_3$  et 0,09 mol/L de D2EHPA.
- Le passage du minimum au maximum d'extraction se fait par réduction de 5% du taux de  $KNO_3$  et par augmentation de la concentration de D2EHPA de 0.01M.
- Le rendement moyen de cette extraction est de 90,5 %.

Par ailleurs, la figure 26 représente la superposition des courbes caractéristiques des évolutions des rendements d'extraction des ions  $Sm^{3+}$  dans les trois procédés d'extraction du tableau 8. Elle notifie :

- Le phosphate de méthylimidazolium di-(2-éthylhexyl) est le meilleur agent complexant des ions samarium ;
- L'extraction des ions  $Sm^{3+}$  est favorisée dans le sens **LI<sub>M</sub> - D2EHPA - LI<sub>B</sub>**.
- Cet ordre peut être expliqué par le fait que l'ion samarium (acide dur de Pearson) a plus de tendance à former des liaisons avec les extractants à caractère basique. Ainsi, le D2EHPA en solution aqueuse libère des protons  $H^+$  et se transforme en phosphate de di-(2-éthylhexyl). Cet anion est la base conjuguée de D2EHPA. Il représente aussi l'anion de LI<sub>M</sub> et LI<sub>B</sub>. Donc, le caractère acide ou basique de ces liquides ioniques est régi par les cations : méthylimidazolium ( $MIm^+$ ) et le benzylimidazolium ( $C_7H_7Im^+$ ). En effet, le  $MIm^+$  confère plus de basicité au  $[MIm^+][D2EHP^-]$  grâce à son radical méthyl à effet inductif donneur. Par contre, le  $C_7H_7Im^+$  diminue la basicité de  $[C_7H_7Im^+][D2EHP^-]$  à cause de l'effet inductif attracteur exercé par son radical phényle sur la charge positive portée par l'azote en position 3. Par conséquent, le caractère basique évolue dans le sens décroissant suivant : **LI<sub>M</sub> > D2EHPA > LI<sub>B</sub>**.

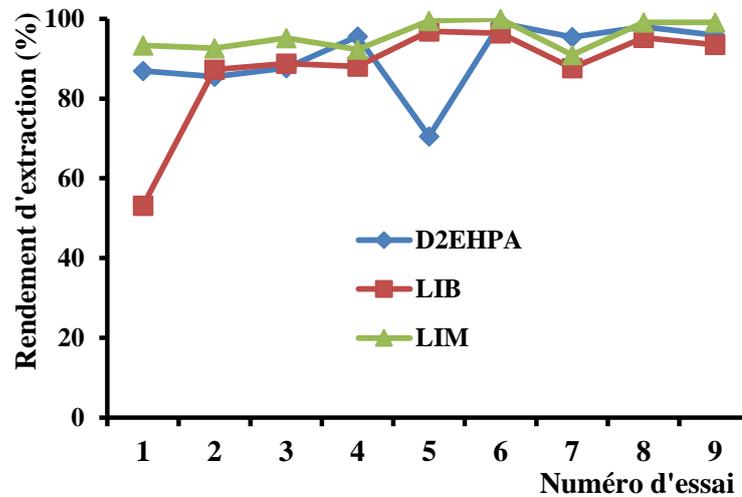


Figure 26: Extraction par coacervat des ions  $Sm^{3+}$  par D2EHPA,  $LI_M$  et  $LI_B$ .

Par ailleurs, les études statistiques d'analyse de variance (ANOVA) établies à l'aide du logiciel STATISTICA 12 traduisent ces plans d'expériences en polynômes quadratiques. Par conséquent, les équations (33 à 38), récapitulées dans le tableau 9 et 10, exposent les modèles mathématiques en coordonnées réduites et réelles.

Tableau 9 : Modèles mathématiques d'extraction de  $Sm^{3+}$  par  $LI_M$ ,  $LI_B$  et D2EHPA en coordonnées réduites

Agent extractant	Modèle mathématique en coordonnées réduites
$LI_M$	$E_{\text{ff}} (\%) = 95,7721 - 2,0848 X_1 - 3,5808 X_2 + 1,7144 X_3 + 1,4848 X_1^2 + 1,2830 X_2^2 - 0,5889 X_3^2 \dots \dots \dots \text{eq (33)}$
$LI_B$	$E_{\text{ff}} (\%) = 87,4160 - 11,0466 X_1 - 11,1323 X_2 - 5,8482 X_3 + 6,3349 X_1^2 + 5,6934 X_2^2 + 3,6693 X_3^2 \dots \dots \dots \text{eq (34)}$
D2EHPA	$E_{\text{ff}} (\%) = 90,4954 - 3,7983 X_1 + 2,1632 X_2 + 4,1292 X_3 - 2,1475 X_1^2 - 5,8666 X_2^2 - 5,9578 X_3^2 \dots \dots \dots \text{eq (35)}$

**Tableau 10** : Modèles mathématiques d'extraction de  $Sm^{3+}$  par  $LI_M$ ,  $LI_B$  et D2EHPA en coordonnées réelles.

Agent extractant	Modèle mathématique en coordonnées réelles
$LI_M$	$E_{ff}(\%) = 144,61 - 16,7961*T - 220,212*LI_M + 0,6373*S + 0,0733*T^2 + 513,2*LI_M^2 - 0,0059*S^2 \dots\dots eq (36)$
$LI_B$	$E_{ff}(\%) = 390,92 - 72,1387*T - 786,896*LI_B - 3,0042*S + 0,3128*T^2 + 2277,36*LI_B^2 + 0,0367*S^2 \dots\dots eq (37)$
D2EHPA	$E_{ff}(\%) = -165,97 + 22,7784*T + 2639,97*D + 3,8047*S - 0,1060*T^2 - 14666,5*D^2 - 0,0596*S^2 \dots\dots eq (38)$

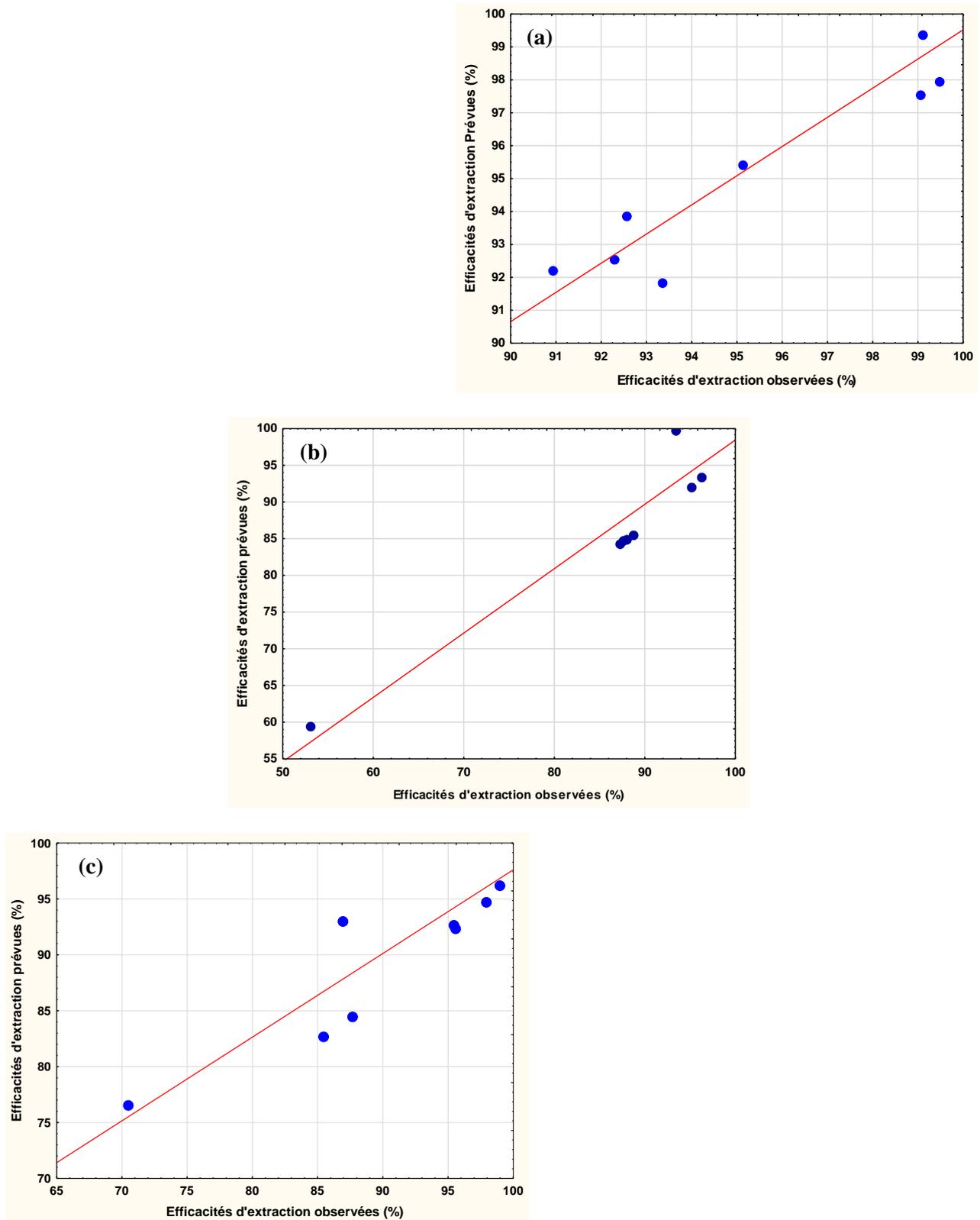
D'autre part, la validité de ces modèles nécessite la vérification du lissage qui permet de s'assurer que les efficacités d'extraction calculées ( $E_{ff\text{prév}}$ ) par les équations sont du même ordre que celles trouvées par les expériences ( $E_{ff\text{obs}}$ ) (tableau 8).

#### 4-2. Lissage des points

La figure 27 et le tableau 11 décrivent le lissage des rendements théoriques et expérimentaux. D'après les valeurs des coefficients de régression  $R^2$ , qui sont de l'ordre de 0,94, le plan d'expériences fractionnaire  $3^{(3-1)}$  semble être adéquat pour l'interprétation de l'extraction des ions  $Sm^{3+}$ , en milieu nitrate, en présence des différents agents extractants ( $[MIm^+][D2EHP^-]$ , D2EHPA et  $[C_7H_7Im^+][D2EHP^-]$ ).

**Tableau 11** : Expressions et coefficients de régression des droites  $E_{ff\text{prév}} = f(E_{ff\text{obs}})$

Type d'extraction par coacervat	Relation entre $E_{ff\text{prév}}$ et $E_{ff\text{observée}}$	Coefficient de régression $R^2$
Avec $[MIm^+][D2EHP^-]$	$E_{ff\text{prév}} = 0,7863 E_{ff\text{observée}} + 20,564 \dots eq (39)$	$R^2 = 0,9452$
Avec $[C_7H_7Im^+][D2EHP^-]$	$E_{ff\text{prév}} = 0,8205 E_{ff\text{observée}} + 14,379 \dots eq (40)$	$R^2 = 0,9474$
Avec D2EHPA	$E_{ff\text{prév}} = 0,7069 E_{ff\text{observée}} + 24,719 \dots eq (41)$	$R^2 = 0,9440$



**Figure 27:** Comparaison des réponses observées et prévues par les équations du tableau 9 et 10 (a) :  $LI_M$ , (b) :  $LI_B$  et (c) :  $D2EHPA$ .

### 4-3. Analyse factorielle

#### a. Corrélation entre l'efficacité et les paramètres d'extraction

##### a-1. Corrélation entre $E_{ff}$ et le taux de Triton X-100 (T)

La figure 28 développe la corrélation de l'efficacité d'extraction ( $E_{ff}$ ) avec le taux de TX-100 utilisé dans les trois processus d'extraction conçus dans ce travail, dans un intervalle de confiance de 95%. On repère :

→ *Extraction par coacervat en présence de  $[MIm^+][D2EHP]$*

Une corrélation positive entre  $E_{ff}$  et T est observée. Le coefficient de corrélation est positif ( $r = 0,31991$ ). Ce qui mène à conclure que  $E_{ff}$  et T évoluent dans le même sens positif croissant selon l'équation suivante :

$$E_{ff} = 94,131 + 0,29832.T \dots \dots \dots \text{eq (42)}$$

→ *Extraction par coacervat en présence de  $[C_7H_7Im^+][D2EHP]$*

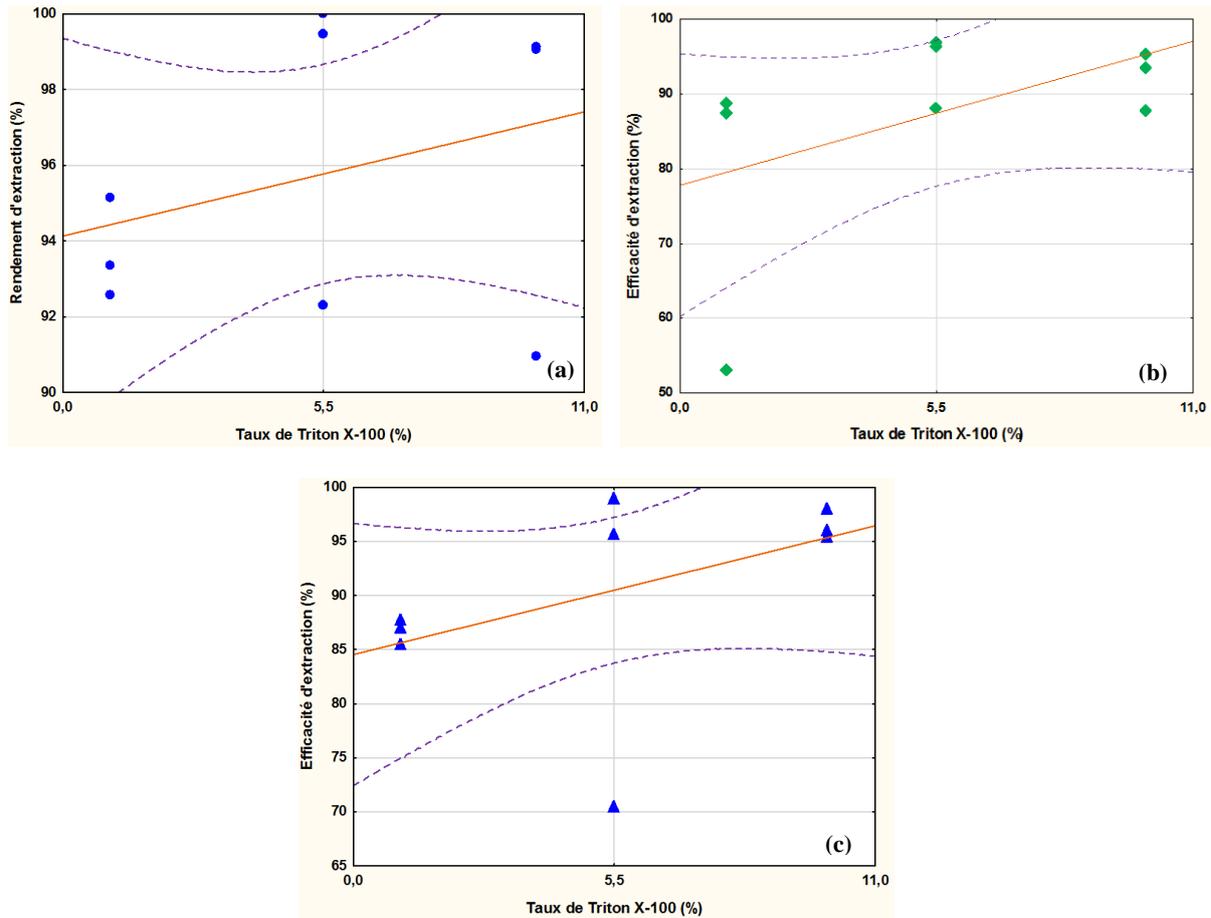
$E_{ff}$  et T progressent dans le même sens positif croissant selon l'équation eq (43). La corrélation est donc positive ( $r = 0,50758$ ).

$$E_{ff} = 77,786 + 1,7509.T \dots \dots \dots \text{eq (43)}$$

→ *Extraction par coacervat en présence de D2EHPA*

Le coefficient de corrélation entre  $E_{ff}$  et T est de 0,46679. Il tend vers + 0,5. Donc,  $E_{ff}$  et T évoluent dans le même sens c'est-à-dire que lorsque T augmente, l'efficacité croît aussi. Cette relation s'exprime par l'équation eq (44).

$$E_{ff} = 84,541 + 1,0827.T \dots \dots \dots \text{eq (44)}$$



**Figure 28 :** Corrélation du TX-100 avec l'efficacité d'extraction en présence de (a) :  $LI_M$ , (b) :  $LI_B$  et (c) : D2EHPA avec 95% de confiance (-----).

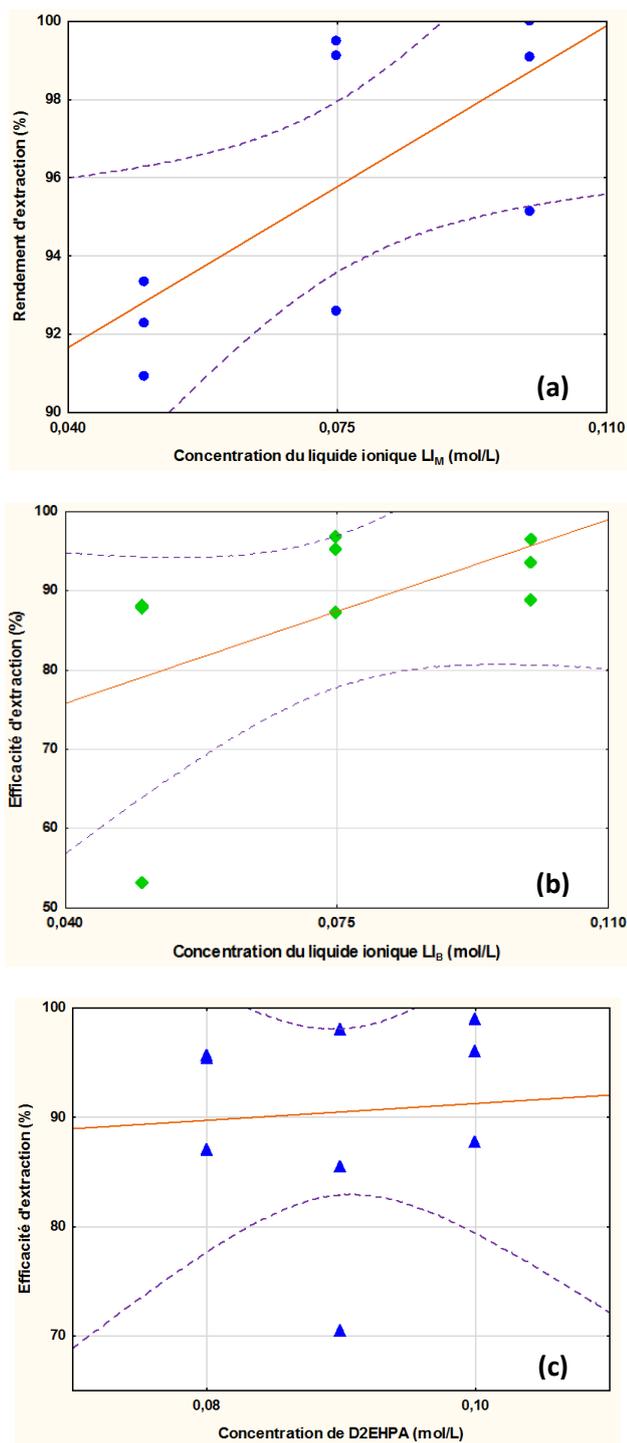
**a-2. Corrélation entre  $E_{ff}$  et les agents extractants**

L'analyse de la figure 29 montre des corrélations positives entre l'efficacité d'extraction et les agents extractants ( $LI_M$ ,  $LI_B$  et D2EHPA). En effet, la force de la corrélation est très élevée avec  $LI_M$  ( $r = 0,70044$ ). Elle est moins haute avec  $LI_B$  ( $r = 0,53376$ ) et beaucoup plus faible avec D2EHPA ( $r = 0,07378$ ). Les équations explicitant ces relations sont :

$$E_{ff} = 86,954 + 117,57 * LI_M \dots\dots\dots \text{eq (45)}$$

$$E_{ff} = 62,559 + 331,43 * LI_B \dots\dots\dots \text{eq (46)}$$

$$E_{ff} = 83,565 + 77,008 * D \dots\dots\dots \text{eq (47)}$$



**Figure 29 :** Corrélation entre l'efficacité d'extraction et (a) :  $LI_M$ , (b) :  $LI_B$  et (c) : D2EHPA avec 95% de confiance ( - - - ).

**a-3. Corrélation entre  $E_{ff}$  et le taux de  $KNO_3$**

L'analyse de la figure 30 révèle l'existence de trois comportements différents du nitrate de potassium vis-à-vis du rendement d'extraction. En effet, on distingue une corrélation faible et négative (figure 30-a) dans un environnement de phosphate de méthylimidazolium di-(2-éthylhexyl). La corrélation est de -33,84 % et exprimée par :

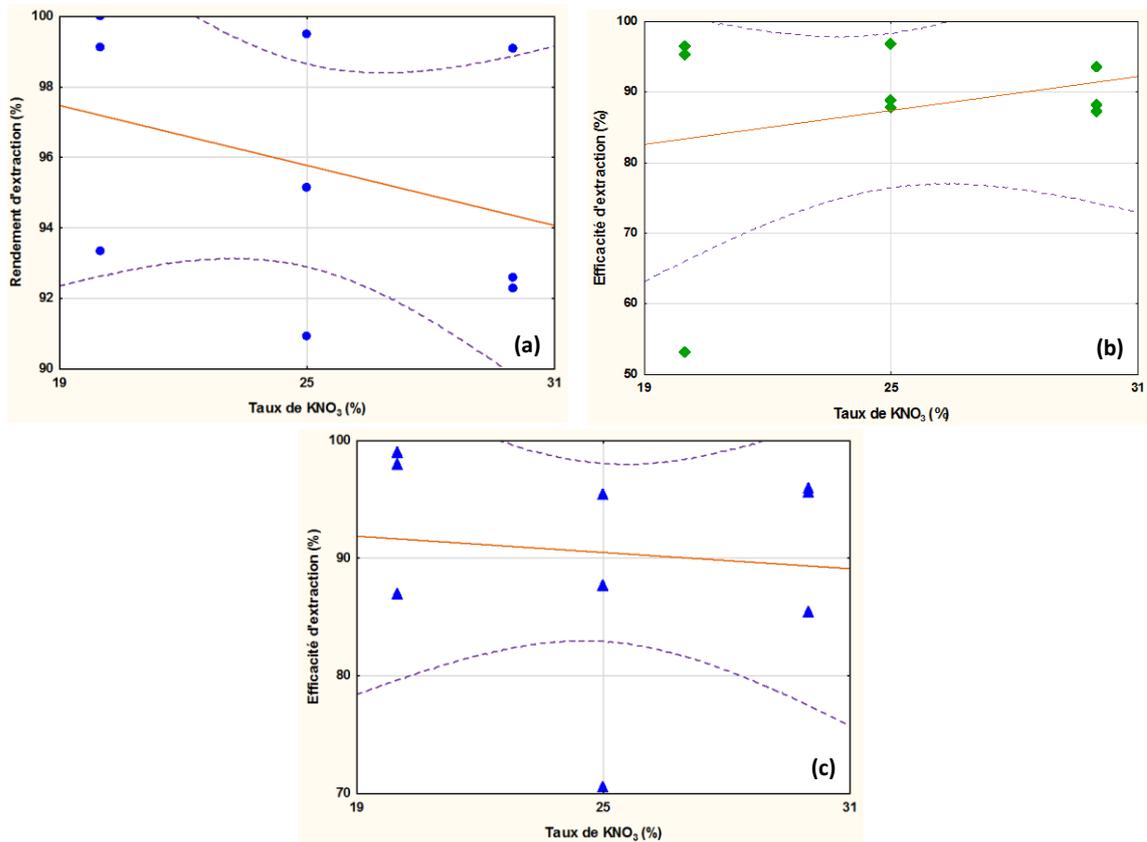
$$E_{ff} = 102,87 - 0,2840 * S \quad \dots\dots\dots \text{eq (48)}$$

En plus, cette corrélation augmente dans le même sens positif mais avec une force supérieure (figure 30-b). Il suffit d'un changement au niveau du radical en position 3 du noyau imidazolium (le phényl prend la place du méthyl) pour que le coefficient de corrélation  $r$  augmente de -33,84 % à 25,85 %. La corrélation devient donc forte. Elle est donnée par l'expression suivante :

$$E_{ff} = 67,348 + 0,80271 * S \quad \dots\dots\dots \text{eq (49)}$$

Enfin, dans un milieu exempt de cation imidazolium (figure 30-c), l'efficacité d'extraction évolue dans le sens contraire de l'évolution du taux de  $KNO_3$  ( $r = -0,1102$ ). La corrélation, ainsi faible et négative, est représentée par l'équation ci-après.

$$E_{ff} = 96,247 - 0,2301 * S \quad \dots\dots\dots \text{eq (50)}$$

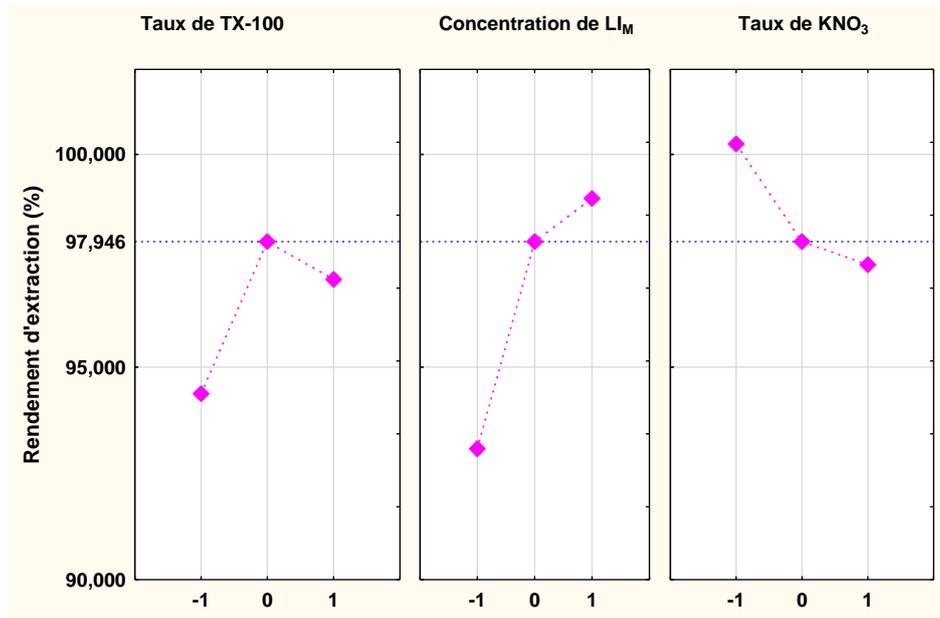


**Figure 30 :** Corrélation du taux de  $KNO_3$  avec l'efficacité d'extraction en présence de (a)  $LI_M$ , (b)  $LI_B$  et (c)  $D2EHPA$

## b Analyse de l'effet de deux facteurs en même temps

### b-1. Analyse factorielle du plan fractionnaire : $Sm^{3+}$ / TX-100 / $LI_M$ / $KNO_3$

Les effets principaux de T, S et  $LI_M$  sur l'efficacité d'extraction des ions  $Sm^{3+}$  sont élucidés par la figure 31. On remarque que le liquide ionique  $LI_M$  effectue un effet principal positif croissant du niveau bas au niveau haut à l'inverse du sel S qui possède un effet principal négatif décroissant entre les deux limites extrêmes (-1,+1). En revanche, le surfactant exécute ces deux effets sur le rendement d'extraction. Ce dernier augmente du niveau bas au niveau moyen, puis il décroît au niveau maximum.



**Figure 31:** Effets principaux de  $T$ ,  $LI_M$  et  $S$  sur le rendement d'extraction des ions  $Sm^{3+}$  estimés par ce modèle

D'autre part, les effets simultanés de deux facteurs sur l'efficacité de l'extraction sont étudiés par la figure 32. Cette dernière éclaire les différents effets bifactoriels présentés sous formes de courbes d'isoreponses, en trois dimensions, établies avec 95% de confiance. On distingue alors trois comportements distincts qui se manifestent comme suit:

- Effet simultané de  $T$  et  $LI_M$  (figure 32-a)
  - L'efficacité d'extraction croît avec l'accroissement de  $T$  et de  $LI_M$  selon la diagonale positive. Elle passe de 92 % à 100 %.
  - Les meilleurs rendements sont décrochés ( $E_{ff} = 100$  %) lorsque  $T$  et  $LI_M$  convergent vers leurs maximums. Par contre, la convergence aux minimums conduit à des efficacités inférieures à 92 %.
  - L'effet simultané de  $T$  et  $LI_M$  sur l'efficacité d'extraction est régie par l'équation citée ci-après.

$$E_{ff} = 73,2506 + 501,8944*LI_M - 3079,2219* LI_M^2 + 0,4506*T - 0,11* T^2 + 4,102* T.LI_M \dots\dots\dots \text{eq (51)}$$

▪ Effet simultané de T et S (figure 32-b)

- Le Triton X-100 influe simultanément sur  $E_{ff}$  de manière différente avec  $LI_M$  qu'avec S. Par conséquent, l'extraction des ions samarium par ce présent système est régie par  $LI_M$  et/ou S.
- L' $E_{ff}$  s'abaisse de la gauche vers la droite du graphique.
- Les meilleures efficacités (> 99 %) sont concrétisées au point minimum de S (20%) et pour des taux de TX-100 compris entre 5,5 et 8,25 %.
- Dans ce cas-là,  $E_{ff}$  est liée à ces deux paramètres par la relation (52).

$$E_{ff} = 122,001 + 1,3054 * T - 0,11 * T^2 - 2,0955 * S + 0,0353 * S^2 + 0,0081 * T.S \dots$$

.... eq (52)

▪ Effet simultané de S et  $LI_M$

Afin de trancher lequel entre  $LI_M$  et S gouverne ce procédé, les effets principaux du liquide ionique et du nitrate de potassium sont analysés en même temps. La figure 32-c décrit l'évolution de l' $E_{ff}$  vis-à-vis ces deux facteurs. Elle dénote les observations suivantes :

- Le graphique est presque similaire à celui de la figure 32-b mais avec des surfaces d'iso-réponses plus étalées.
- L'augmentation de  $LI_M$  et la diminution de S conduisent à l'élévation du rendement d'extraction des ions  $Sm^{3+}$ .
- Les rendements les plus élevés (> 98 %) sont obtenus au niveau minimum du nitrate de potassium (20 %) et avec des concentrations en  $LI_M$  comprises entre le niveau moyen et le niveau maximum ( $0,075 < [LI_M] < 0,1M$ ).
- L'extraction des ions  $Sm^{3+}$  par S et  $LI_M$  est exprimée mathématiquement par l'équation 53.

$$E_{ff} = 99,98 - 2,0695 * LI_M + 0,0353 * LI_M^2 + 573,2341 * S - 3079,2219 * S^2 + 0,2489 * LI_M S \dots \text{eq (53)}$$

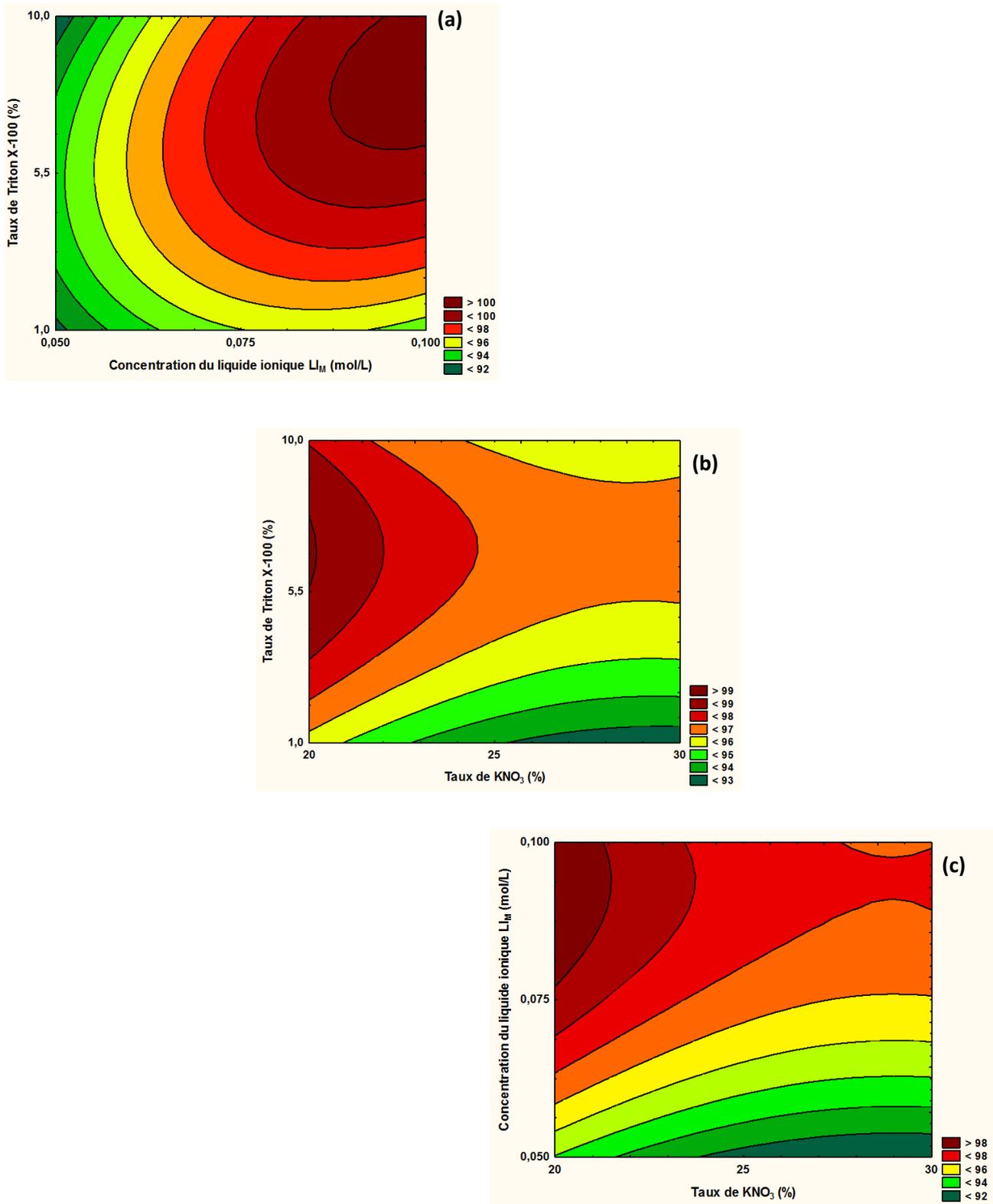


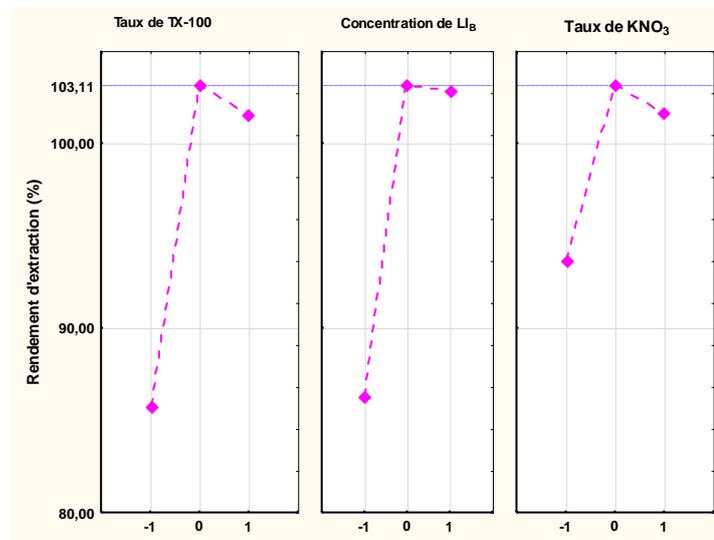
Figure 32: Courbes d'isoréponses en 3D du rendement en fonction de : (a) la concentration de  $LI_M$  et de taux de TX-100 ; (b) taux de  $KNO_3$  et de taux de TX-100 ; (c) taux de  $KNO_3$  et de la concentration de  $LI_M$ .

### b-2. Analyse factorielle du plan fractionnaire : $Sm^{3+}$ / TX-100 / $LI_B$ / $KNO_3$

La figure 33, décrivant les effets principaux de T,  $LI_B$  et S sur l'efficacité de l'extraction, signale un comportement différent de celui observé avec le système précédent. En effet, elle expose trois courbes, notifiant la progression de l' $E_{ff}$  entre les trois niveaux (-1, 0, +1), de même allure. Le rendement augmente du niveau minimum (-1) au niveau moyen (0) puis il diminue légèrement au niveau maximum (+1).

En plus, les effets principaux de T,  $LI_B$  et S conduisent à des efficacités totales (100 %) aux niveaux maximums et moyens. Tandis qu'à leurs niveaux minimums, les efficacités réalisées par T et  $LI_B$  sont inférieures à celle obtenue par S. On distingue une  $E_{ff}$  d'ordre de 87% pour le liquide ionique et le surfactant et 93 % pour le sel.

Enfin, on peut conclure qu'il n'y a pas un paramètre gouvernant l'extraction des ions samarium. Les trois facteurs TX-100,  $LI_B$  et  $KNO_3$  possèdent la même influence sauf une petite préférence est décelée pour le sel à son niveau minimum.



**Figure 33** : Effets principaux de T,  $LI_B$  et S sur le rendement d'extraction des ions  $Sm^{3+}$  estimés par ce modèle

Afin de déterminer qui est ce qui gère cette extraction, une analyse bi-factorielle, basée sur l'établissement des courbes d'iso-réponses en 3D, est envisagée (figure 34). L'exploitation de cette dernière révèle une similitude de l'influence des couples (T,LI<sub>B</sub>), (T,S) et (S,LI<sub>B</sub>) sur l'efficacité d'extraction des ions  $Sm^{3+}$ . Les effets simultanés de ces paires sont convertis en équations mathématiques 54, 55 et 56.

$$E_{ff} = -53,4648 + 2745,9253 * LI_B - 13664,0472 * LI_B^2 + 11,8885 * T - 0,4692 * T^2 - 66,3441 * TLI_B \dots \text{eq (54)}$$

$$E_{ff} = -138,9596 + 14,0061 * S - 0,2202 * S^2 + 16,8924 * T - 0,4692 * T^2 - 0,3992 * TS \dots \dots \dots \text{eq (55)}$$

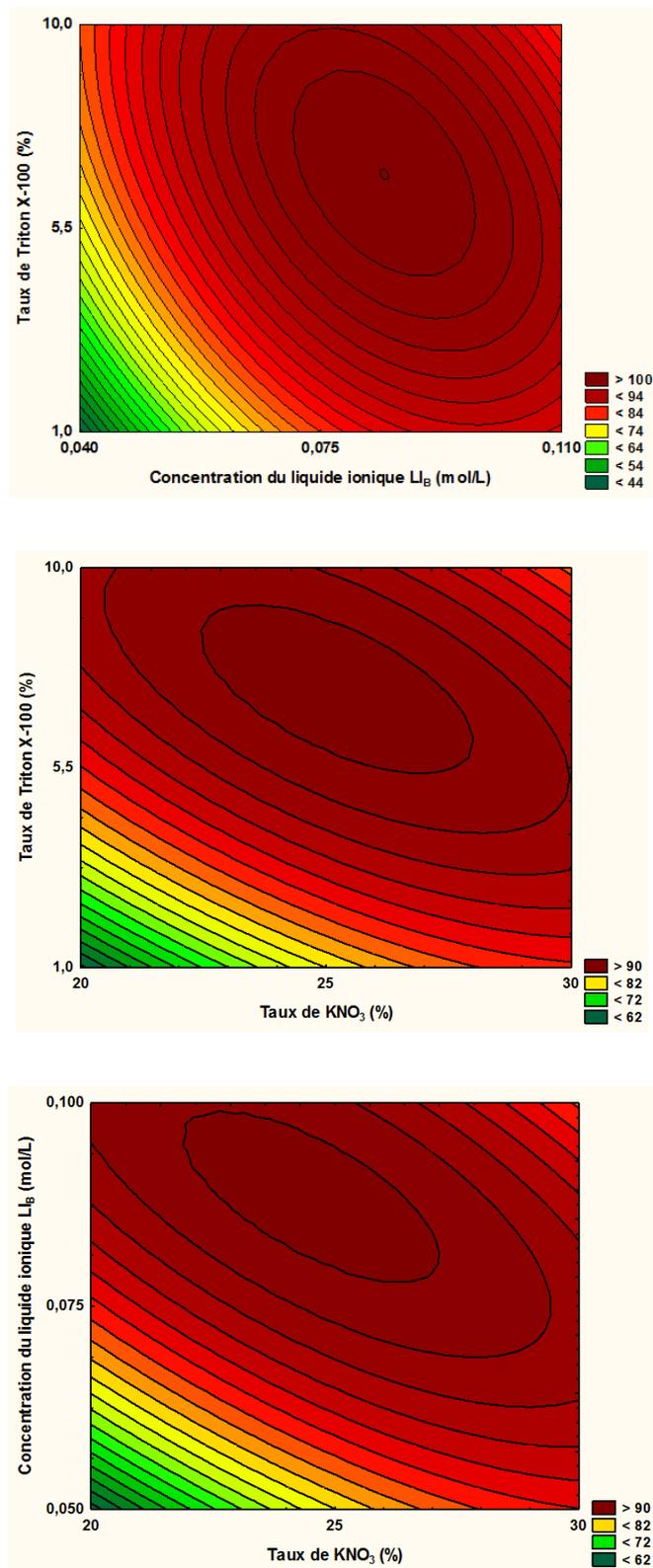
$$E_{ff} = -304,5481 + 17,4883 * S - 0,2202 * S^2 + 4273,6094 * LI_B - 13664,0472 * LI_B^2 - 75,7031 * LI_B S \dots \dots \dots \text{eq (56)}$$

Cependant, une légère spécificité est décelée au niveau des pentes des courbes d'iso-réponses de la paire (T,LI<sub>B</sub>) (figure 34-a). Elles sont plus aigües.

Par ailleurs, l'examen des figures 34-b et 34-c montrent une ressemblance quasi-totale de l'évolution de  $E_{ff}$  par (T,S) et (S,LI<sub>B</sub>). Ce qui entraîne la déduction suivante :

- Le sel n'a pas une très grande influence sur l'efficacité d'extraction des ions  $Sm^{3+}$ .
- Le Triton X-100 et/ou LI<sub>B</sub> régissent cette extraction.

Pour définir lequel entre T et LI<sub>B</sub> gouverne ce procédé, la figure 34-a ne donne pas beaucoup d'information du fait qu'elle possède la même allure que les figures 34-b et 34-c. Donc, le recours à la résolution mathématique et la comparaison entre les différents coefficients reflétant les effets principaux individuels et binaires semble être la seule voie possible pour arriver à notre fin. De ce fait, les équations 54, 55 et 56 dévoilent que le liquide ionique est le plus influant sur l'extraction des ions samarium.

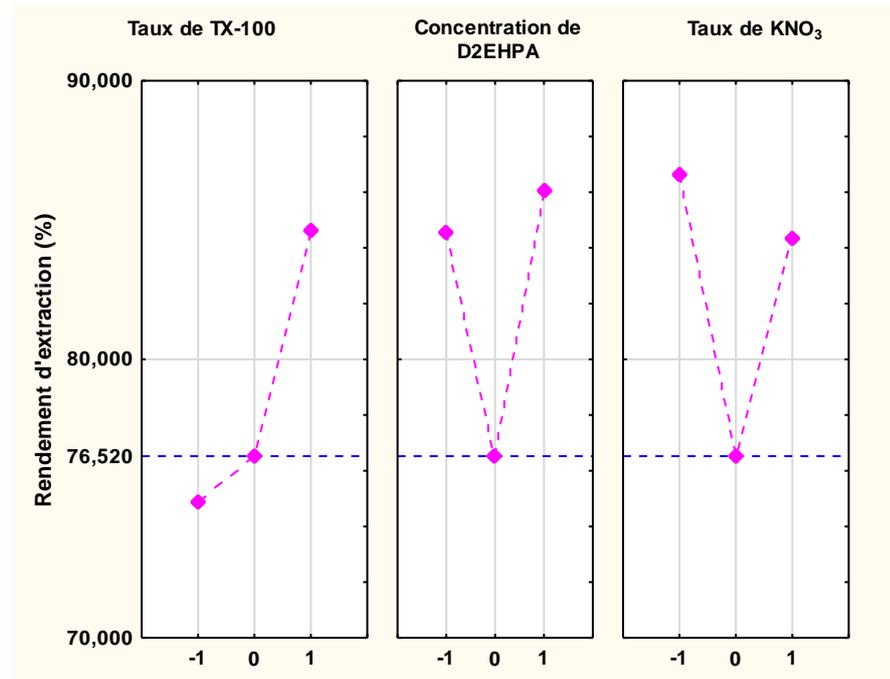


**Figure 34:** Courbes d'isoréponses en 3D du rendement en fonction de : (a) la concentration de  $LI_B$  et de taux de TX-100 ; (b) taux de  $KNO_3$  et de taux de TX-100 ; (c) taux de  $KNO_3$  et de la concentration de  $LI_B$ .

### b-3. Analyse factorielle du plan fractionnaire : $\text{Sm}^{3+}$ / TX-100 / D2EHPA / $\text{KNO}_3$

Les effets principaux du Triton X-100, de l'acide di-(2-éthylhexyl) phosphorique et du nitrate de potassium sur l'extraction des ions samarium sont récapitulés dans la figure 35. L'examen de cette dernière indique que:

- Dans ce présent système, T, D et S réagissent différemment sur  $E_{ff}$  par rapport aux procédés cités auparavant.
- Tous les effets individuels de T, D et S conduisent à des rendements d'extraction inférieurs à 90 %.
- L'effet principal de D est l'image de celui de S dans un miroir.
- Le surfactant possède un effet principal positif entre le niveau bas (-1) et le niveau haut (+1) qui est dû à l'accroissement de la taille des micelles. L'efficacité passe alors de 74,89 % à 76,52 % puis elle croit pour atteindre 84,71 %.
- Un effet principal négatif est observé entre le niveau minimum (-1) et moyen (0) de D qui peut être expliqué par la compétitivité des ions  $\text{K}^+$ . Le rendement décroît de 84,71 % à 76,52 %. Puis, un effet antagoniste positif est noté entre le niveau moyen (0) et le niveau maximum (+1) qui est probablement dû à la croissance des tailles des micelles mixtes. L'efficacité s'élève pour atteindre 86,61 %.
- Un effet principal négatif est observé entre le niveau minimum (-1) et moyen (0) de S. Le rendement décroît de 87,36 % à 76,52 % qui peut être dû à l'écrantage des ions  $\text{Sm}^{3+}$  par les ions  $\text{K}^+$  du nitrate de potassium. Ensuite, un effet contraire positif est remarqué entre le niveau moyen (0) et le niveau maximum (+1). L'efficacité s'élève pour atteindre 83,83 %. Cette élévation est probablement le résultat du relargage des complexes samarium/D2EHP<sup>-</sup> au-delà de la phase diluée.



**Figure 35 :** Effets principaux de T, D2EHPA et S sur le rendement d'extraction des ions  $Sm^{3+}$  estimés par ce modèle

D'autre part, l'analyse bi-factorielle décrite par la figure 36 signale que les couples (T,D), (T,S) ont simultanément le même effet sur l'efficacité d'extraction des ions  $Sm^{3+}$ . Effectivement, les figures 36-a et 36-b présentent des courbes d'iso-réponses en 3D semblables. Ce qui nous emmène à déduire qu'à ce stade-là, le TX-100 a plus d'influence sur ce procédé d'extraction que D2EHPA et  $KNO_3$ .

En fait, l'examen de ces deux graphiques illustre que l'extraction totale ( $E_{ff} = 100\%$ ) des ions samarium est concrétisée avec :

- Un maximum (+1) de T et un minimum (-1) et/ou un maximum (+1) de S.
- Un maximum (+1) de T et un minimum (-1) et/ou un maximum (+1) de D.

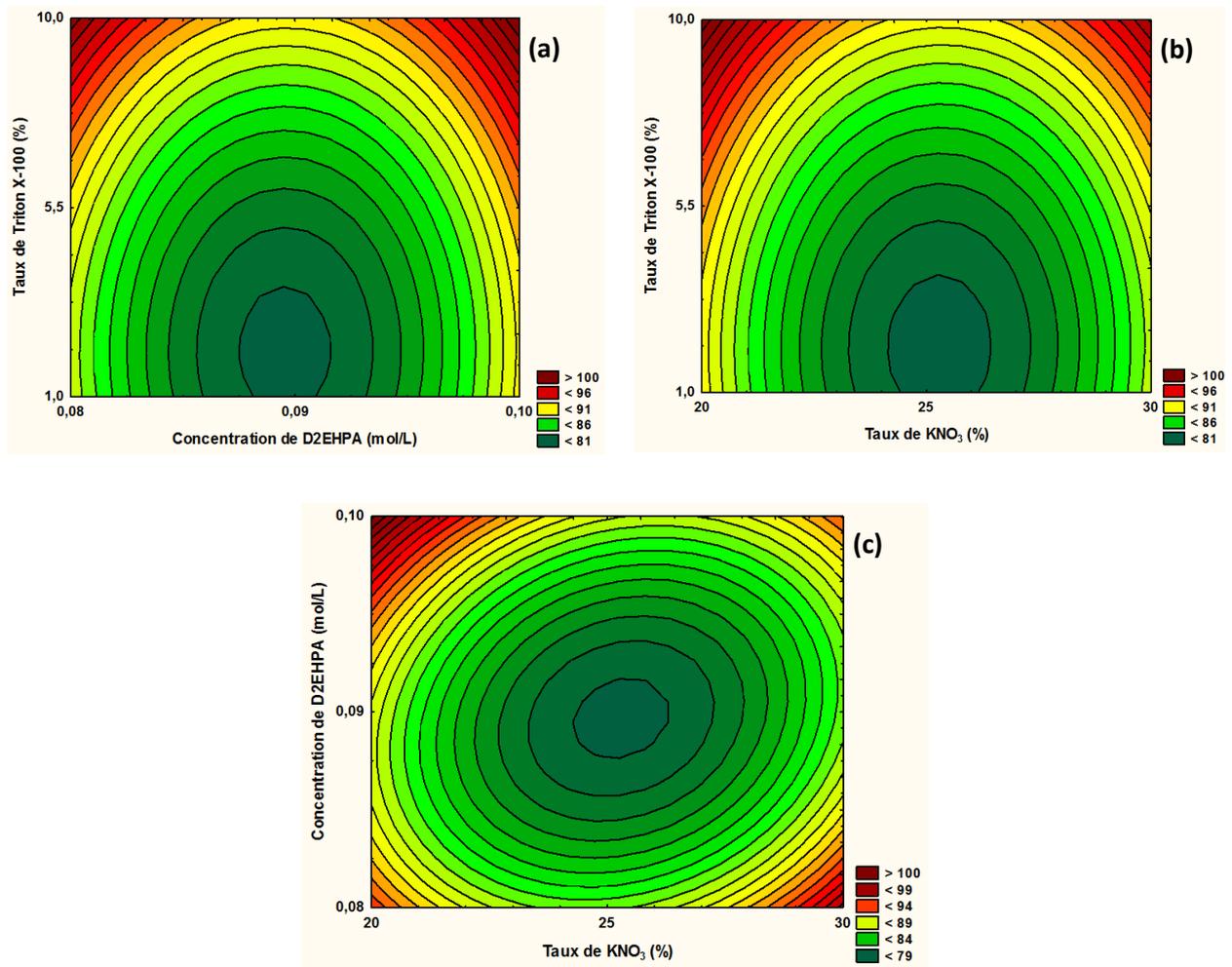
En revanche, qu'est ce qu'il en ait du comportement du couple (S,D) sur ce phénomène. La figure 36-c expose l'effet synchronique de S et de D sur le rendement d'extraction. Elle notifie qu'aux niveaux moyens (0) de S et D (le centre de la figure 33-c), l'extraction est faible. Le rendement est inférieur à 79 %. En plus, ce rendement croit, suivant les diagonales, du centre vers les sommets du graphique. En d'autres termes, l'Eff augmente du point résultant des niveaux (0,0) de (S,D) vers les points dérivants des extrémums (-1,-1), (-1,+1), (+1,-1) et (+1,+1). Ainsi, l'extraction totale est réalisée par le niveau minimum de S (20 %) et le niveau maximum de D (0,1 M).

Par ailleurs, la réaction des paires (T,D), (T,S) et (S,D) sur l'élimination des ions samarium est traduite mathématiquement par les équations 57, 58 et 59 respectivement.

$$E_{ff} (\%) = 786,5422 - 15755,5503 \cdot D - 0,5469 \cdot T + 87999,4947 \cdot D^2 - 1,3365 \cdot TD + 0,1591 \cdot T^2 \dots \dots \dots \text{eq (57)}$$

$$E_{ff} (\%) = 309,6335 - 18,0723 \cdot S - 0,5243 \cdot T + 0,3575 \cdot S^2 - 0,0057 \cdot TS + 0,1591 \cdot T^2 \dots \dots \dots \text{eq (58)}$$

$$E_{ff} (\%) = 882,4035 - 12,8515 \cdot S - 14303,9619 \cdot D + 0,3575 \cdot S^2 - 58,3576 \cdot SD + 87999,4947 \cdot D^2 \dots \dots \dots \text{eq (59)}$$



**Figure 36 :** Courbes d'isoréponses en 3D du rendement d'extraction en fonction de :  
 (a) [D2EHPA] et de taux de TX-100 ; (b) taux de  $KNO_3$  et de taux de TX-100 ;  
 (c) taux de  $KNO_3$  et [D2EHPA]

### 3-4. Conclusion

L'extraction des ions  $Sm^{3+}$  nécessite l'utilisation d'un tensioactif non ionique (Triton X-100), d'un agent extractant (D2EHPA,  $LI_M$  ou  $LI_B$ ) et d'un sel (le nitrate de potassium,  $KNO_3$ ). Son principe repose sur le transfert de l'ion métallique de la phase aqueuse vers la phase coacervat tout en lui conférant un caractère lipophile apporté suite à sa chélation par les agents chélatants cités ci-dessus. Ainsi, les chélates formés par  $LI_M$  et  $LI_B$  pénètrent à l'intérieur des agrégats micellaires. Tandis que ceux constitués par D2EHPA font en sorte que l'ion métallique reste à la surface des micelles mixtes.

Par ailleurs, cette extraction a été étudiée par le biais d'un plan d'expériences fractionnaire à trois niveaux et à trois facteurs, type  $3^{(3-1)}$ . L'exploitation des résultats a permis de déceler les conclusions suivantes :

- L'extraction de ces cations est rentable selon l'ordre de performance :  $LI_M > D2EHPA > LI_B$ .
- La modélisation de l'extraction du samarium par coacervat, en faisant appel aux analyses de variance (ANOVA), a aboutie aux modèles mathématiques qui suivent :

$$E_{ff}(\%) = 144,61 - 16,7961*T - 220,212*LI_M + 0,6373*S + 0,0733*T^2 + 513,2*LI_M^2 - 0,0059*S^2$$

$$E_{ff}(\%) = 390,92 - 72,1387*T - 786,896*LI_B - 3,0042*S + 0,3128*T^2 + 2277,36*LI_B^2 + 0,0367*S^2$$

$$E_{ff}(\%) = -165,97 + 22,7784*T + 2639,97*D + 3,8047*S - 0,1060*T^2 - 14666,5*D^2 - 0,0596*S^2$$

- Ce plan fractionnaire ( $3^{(3-1)}$ ) semble être adéquat pour l'interprétation de l'extraction des ions  $Sm^{3+}$ , en milieu nitrate et en présence des différents agents extractants ( $[MIm^+][D2EHP^-]$ , D2EHPA et  $[C_7H_7Im^+][D2EHP^-]$ ). Les valeurs des coefficients de régression  $R^2$  sont de l'ordre de 0,94.
- D'autre part, l'analyse factorielle du plan établi par le système TX-100/ $LI_B$ / $KNO_3$  montre que les trois paramètres de ce dernier influent sur l'efficacité d'extraction avec une légère influence du liquide ionique. Par contre, pour le système TX-100/ $LI_M$ / $KNO_3$ , le sel régit l'élimination des ions samarium. Enfin, pour le système TX-100/D2EHPA/ $KNO_3$ , c'est le Triton X-100 qui joue un rôle déterminant dans ce procédé d'extraction.

## **CONCLUSION GENERALE**

---

## CONCLUSION GENERALE

Ce travail s'inscrit dans le cadre de la dépollution des eaux par les métaux lourds. Il vise à développer la technique d'extraction par point de trouble (ou par coacervat) qui présente des avantages très intéressants vis-à-vis de l'environnement et de chercher des extractants performants susceptibles d'extraire ces métaux. La performance d'un extractant correspond à sa capacité d'extraire quantitativement les ions métalliques présents en milieu aqueux. Ainsi, les extractants organophosphorés en particulier, l'acide di (2-éthylhexyl) phosphorique (D2EHPA), et les liquides ioniques semblent présenter le meilleur profil.

De ce fait, notre étude expérimentale a eu pour objectif de tester les performances de l'acide di (2-éthylhexyl) phosphorique (D2EHPA) et des liquides ioniques synthétisés, à base d'imidazolium et de phosphate, à extraire par coacervat l'uranyle  $\text{UO}_2^{2+}$  et deux terres rares qui sont le lanthane  $\text{La}^{3+}$  et le samarium  $\text{Sm}^{3+}$  et d'en déduire leurs conditions optimales d'extraction.

La première partie de cette thèse a été consacrée à l'extraction par coacervat (EPT) des ions uranyles  $\text{UO}_2^{2+}$  en milieu acétate par le D2EHPA puis par le liquide ionique synthétisé qui est en occurrence le phosphate de N-butyl N-triéthoxyméthyl imidazolium di-(2-éthylhexyl) (**I**). Ce type de processus d'extraction nécessite d'établissement, en premier lieu, des diagrammes binaires reflétant les effets des différents paramètres tels que le taux du tensioactif non ionique utilisé (triton X-100 (T)), le taux d'acétate de sodium anhydre (S), la concentration de D2EHPA (C) et la concentration des ions uranyles (U) sur la température du point de trouble.

Ainsi l'extraction des ions  $\text{UO}_2^{2+}$  a été menée par un plan d'expériences factoriel à deux niveaux et à quatre facteurs ( $2^4$ ), à température ambiante et pendant 24 heures. Les résultats ont montré l'obtention de rendements importants en une seule extraction et sans apport d'énergie. En plus, on peut extraire 5000 fois la quantité d'uranyle admise par l'organisation mondiale de la santé (OMS) avec un rendement de l'ordre de 97,9 %. Le modèle mathématique décrivant cette extraction est donné par l'équation suivante :

$$R(\%) = 112,024 + 0,961*T - 5,6066*S + 277,268*U + 101,679*TC + 0,411*TS - 81,33*TU + 2,911*CS - 4011,21*CU - 5,1647*SU - 5,1615*TCS + 1,5792*TSU + 728,715*TCU$$

Par ailleurs et afin d'examiner la performance de D2EHPA, nous avons choisi de synthétiser le liquide ionique (I) dont l'anion est le di-(2-éthylhexyl)phosphate et le cation est le N-butyl N-triéthoxyméthyl imidazolium. Le LI (I) est caractérisé par résonance magnétique nucléaire RMN <sup>1</sup>H et RMN <sup>13</sup>C et utilisé dans l'extraction de UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> dans les mêmes conditions opératoires que précédemment. Les résultats indiquent que le maximum d'extraction atteint 83,6% avec seulement D2EHPA et 86,5% avec seulement LI (I).

La deuxième partie de cette étude a été réservée à l'extraction par coacervat des ions La<sup>3+</sup> et Sm<sup>3+</sup> à température ambiante et en milieu nitrate qui est assuré par la présence de nitrate de potassium (S). Les agents extractants utilisés sont le D2EHPA et les liquides ioniques qui sont le phosphate de benzylimidazolium di-(2-éthylhexyl), symbolisé par ([C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>Im<sup>+</sup>][D2EHP<sup>-</sup>]) et synthétisé à partir du 1-Benzylimidazole et D2EHPA, et le phosphate de 1-méthyl-imidazolium di-(2-éthylhexyl) désigné par ([MIm<sup>+</sup>][D2EHP<sup>-</sup>]) et préparé à partir du 1-Méthylimidazole et D2EHPA.

onc, D l'extraction de ces lanthanides Ln<sup>3+</sup> a été effectuée selon un plan d'expériences fractionnaire 3<sup>(3-1)</sup> à trois facteurs et à trois niveaux dont les modèles mathématiques sont représentés ci-après.

- Cas de l'extraction des ions La<sup>3+</sup>

$$E_{ff}(\%) = 87,558 - 4,506*T + 1,943*T^2 + 441,64*LI_M + 461,32*LI_M^2 + 1,240*S - 3,752*S^2$$

$$E_{ff}(\%) = 97,45 + 0,257*T - 0,146*T^2 + 46,36*LI_B + 86,24*LI_B^2 - 0,531*S + 0,431*S^2$$

$$E_{ff}(\%) = 98,77 - 0,365*T + 0,273*T^2 + 123,2*D - 66,1*D^2 + 0,246*S + 0,049*S^2$$

- Cas de l'extraction des ions Sm<sup>3+</sup>

$$E_{ff}(\%) = -165,97 + 22,7784*T + 2639,97*D + 3,8047*S - 0,1060*T^2 - 14666,5*D^2 - 0,0596*S^2$$

$$E_{ff}(\%) = 144,61 - 16,7961*T - 220,212*LI_M + 0,6373*S + 0,0733*T^2 + 513,2*LI_M^2 - 0,0059*S^2$$

$$E_{ff}(\%) = 390,92 - 72,1387*T - 786,896*LI_B - 3,0042*S + 0,3128*T^2 + 2277,36*LI_B^2 + 0,0367*S^2$$

De plus, les rendements d'extraction obtenus sont importants et reflètent par conséquent la fiabilité des systèmes employés. D'autre part, le suivi de l'évolution du rendement d'extraction de  $\text{Sm}^{3+}$  et de  $\text{La}^{3+}$  a permis de classer les liquides ioniques selon leurs performances du plus performant au faible comme suit :

- Samarium ( $\text{Sm}^{3+}$ ) :  $[\text{MIm}^+][\text{D2EHP}^-] - [\text{C}_7\text{H}_7\text{Im}^+][\text{D2EHP}^-] - \text{D2EHPA}$ .
- Lanthane ( $\text{La}^{3+}$ ) :  $\text{D2EHPA} - [\text{C}_7\text{H}_7\text{Im}^+][\text{D2EHP}^-] - [\text{MIm}^+][\text{D2EHP}^-]$ .

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

---

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1]. F. Fu, Q. Wang, Removal of heavy metal ions from wastewaters, *Journal of Environmental Management* **2011**, 92, 407-418.
- [2]. N. Singh, S. K. Gupta, Adsorption of heavy metals, *International Journal of innovative research in science, engineering and technology* **2016**, 5:2, 2267-2281.
- [3]. Y. Yurekli, Removal of heavy metals in wastewater by using zeolite nano-particles impregnated polysulfone membranes, *Journal of Hazardous Materials* **2016**, 309, 53-64.
- [4]. Y.B. Acar et coll., Electrokinetic remediation: basics and technology status. *J Hazard Mater.* **1995**, 40, 117–137
- [5]. B. Kornilovich et coll., Enhanced electrokinetic remediation of metals-contaminated clay. *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp.* **2005**, 265,114–123.
- [6]. P. Sar, S.K. Kazy, S.F. D'Souza, Radionuclide remediation using a bacterial biosorbent. *Int Biodeterior Biodegrad* **2004**, 54, 193-202
- [7]. G.W. Strandberg, S.E. Shumate, J.R. Parrott, Microbial cells as biosorbents for heavy metals: accumulation of uranium by *Saccharomyces cerevisiae* and *Pseudomonas aeruginosa*. *Appl Environ Microbiol.* **1981** 41, 237-245
- [8]. Z. Gorab, B. Orłowska, R.W. Smith, Biosorption of lead and uranium by *Streptomyces*. *Water Air Soil Pollution* **1991**, 60, 99-106
- [9]. C. White, G.M. Gadds, Biosorption of radionuclides by fungal biomass. *J Chem Technol Biotechnol.* **1990**, 49, 331-343.
- [10]. K. Akhtar, M.W. Akhtar, A.M. Khalid, Removal and recovery of uranium from aqueous solutions by *Trichoderma harzianum*. *Water Res.* **2007**, 41, 1366-1378.
- [11]. T.A. Davis, B. Volesky, A. Mucci, A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae, *Water Res* **2003**, 37, 4311-4330.
- [12]. G. Fellet, L. Marchiol, D. Perosab, G. Zerbia, The application of phytoremediation technology in a soil contaminated by pyrite cinders. *Ecol Eng.* **2007**, 31, 207-214.

- [13]. N. Belkhouche, M. A. Didi, D. Villemin, Separation of nickel and copper by solvent extraction using Di-2-ethylhexylphosphoric acid-based synergistic mixture, *Solvent Extr. Ion Exc.* **2005**, *23*, 677-693.
- [14]. H. Niedermeyer et coll., Mixtures of ionic liquids, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 7780-7802.
- [15]. J. Galy, Décontamination de matrices organiques solides par CO<sub>2</sub> supercritique, *Thèse d'état en chimie* **2006**, Université Montpellier II, France, 72-74.
- [16]. B. M. Cordero, J. L. Pavon, C. G. Pinto, Cloud point methodology: a new approach for pre-concentration and separation in hydrodynamic systems of analysis, *Talanta* **1993**, *40*:11, 1703-1710.
- [17]. C. Bosch Ojeda, F. Sanchez Rojas, Separation and preconcentration by a cloud point extraction procedure for determination of ions: recent trends and applications, *Anal Bioanal Chem.* **2012**, *177*, 1-21.
- [18]. C. Labrecque, L. Whitty-Léveillé, D. Larivière, Cloud point extraction of plutonium in environmental matrixes coupled to ICPMS and  $\alpha$  spectrometry in highly acidic conditions, *Anal. Chem.* **2013**, *85*:21, 10549–10555.
- [19]. A. Gabriel et coll., Cloud point extraction for analysis of antiretrovirals in human plasma by UFLC-ESI-MS/MS, *Analytical Chemistry Research* **2015**, *6*, 1–8.
- [20]. R. Gürkana, Ö. Yılmaz, Cloud point extraction of trace cyanide from environmental waters for indirect flame atomic absorption spectrometric determination, *Toxicological and Environmental Chemistry* **2014**, *95*, 1455-1469.
- [21]. E. K. Paleologos, D. L. Giokas, M. I. Karayannis, Micelle-mediated separation and cloud point extraction, *Trends in Analytical Chemistry* **2005**, *24*:5, 426-436.
- [22]. M. A. Bezerra, M. A. Z. Arruda, S. L. Costa Ferre, Cloud Point Extraction as a Procedure of separation and pre-concentration for metal determination using spectroanalytical techniques, *Applied Spectroscopy Reviews* **2005**, *40*, 269-299.
- [23]. M. F.Silva, E. S. Cerutti and L. D. Martinez, Coupling cloud point extraction to instrumental detection systems for metal analysis, *Microchimica Acta* **2006**, *155*, 349-364.
- [24]. I. Hagarová, M. Urík, New Approaches to the Cloud Point Extraction: Utilizable for Separation and Preconcentration of Trace Metals, *Current Analytical Chemistry* **2016**, *12*:2, 87-97.
- [25]. H. Tani, T. Kamidate, H. Watanabe, Micelle-mediated extraction, *Journal of Chromatography A* **1997**, *780*, 229-241.

- [26]. H. Watanabe, H. Tanaka, A non-ionic surfactant as a new solvent for liquid-liquid extraction of zinc (II) with 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol, *Talanta* **1978**, 25:10, 585-589.
- [27]. Z. Wang, The potential of cloud point system as a novel two-phase partitioning system for biotransformation, *Appl Microbiol Biotechnol.* **2007**, 75, 1-10.
- [28]. J. Briant, Phénomènes d'interface : agent de surface (principe, et mode d'action), Edition Technip **1989**, Paris, p73.
- [29]. A. Eliassi, H. Modarress, G.A. Mansoori, The effect of electrolytes on the cloud point of poly ethylene glycol aqueous solutions, *Iran. J. Sci. Technol.* **2002**, 26, 319.
- [30]. M. Mohsen-Nia, H. Rasa, H. Modarress, Cloud-Point Measurements for (Water + Poly(ethylene glycol) + Salt) Ternary Mixtures by Refractometry, Method *J. Chem. Eng. Data* **2006**, 51, 1316.
- [31]. Y.P. Jimenez, M.E. Taboada, H.R. Galleguillos, Cloud-point measurements of the {H<sub>2</sub>O+ poly(ethylene glycol) + NaNO<sub>3</sub>} system, *J. Chem. Thermodyn.* **2011**, 43, 1204.
- [32]. J. Giliomee et coll., Smart block copolymers of PVP and an alkylated PVP derivative: synthesis, characterization, thermoresponsive behaviour and self-assembly, *Polym. Chem.* **2016**, 7, 1138-1146.
- [33]. Y.C. Bae et coll., Cloud-point curves of polymer solutions from thermo-optical measurements, *Macromolecules* **1991**, 24, 4403.
- [34]. S. Nozary, H. Modarress, A. Eliassi, Cloud-point measurements for salt+ poly (ethylene glycol)+ water systems by viscometry and laser beam scattering methods, *J. Appl. Pol. Sci.* **2003**, 89, 1983.
- [35]. G. Fritz, G. Scherf, O. Glatter, Applications of densimetry, ultrasonic speed measurements, and ultralow shear viscosimetry to aqueous fluids, *J Phys Chem B* **2000**, 104, 3463.
- [36]. H. Akbas, M. Boz, C. Batigoc, Study on Cloud points of Triton X-100-cationic Gemini Surfactants Mixtures: A Spectroscopic Approach, *Spectrochim Acta* **2010**, 75, 671.
- [37]. U. Kjellin, P. Claesson, Surface properties of tetra (ethylene oxide) dodecyl amide compared with poly(ethylene oxide) surfactants. 2. Effect of the headgroup on surface forces, *Langmuir* **2002**, 18, 6754.
- [38]. P. Taechangam et coll., Effect of nonionic surfactant molecular structure on cloud point extraction of phenol from wastewater, *Colloids and surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **2009**, 347:1, 200-209.
- [39]. P. Mukherjee et coll., Clouding behaviour in surfactant systems, *Advances in Colloid and Interface Science* **2011**, 162, 59-79.

- [40]. 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.
- [41]. B. S. Valaulikar, C. Manohar, The mechanism of clouding in triton X-100: The effect of additives, *J Colloid Interface Sci.* **1985**, 108, 403.
- [42]. 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.
- [43]. 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.
- [44]. 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.
- [45]. 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.
- [46]. 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.
- [47]. P. Samaddar, K. Sen, Cloud point extraction: A sustainable method of elemental preconcentration and speciation, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2014**, 20, 1209-1219.
- [48]. Z. Wang, The potential of cloud point system as a novel two-phase partitioning system for biotransformation, *Appl Microbiol Biotechnol* **2007**, 75, 1-10.
- [49]. L. J. Nogueira Duarte, Extraction à deux phases aqueuses à l’aide d’alcool polyéthoxylés en vue de l’élimination de polluants organiques et d’ions métalliques, *Thèse de doctorat en génie des procédés et de l’environnement* **2003**, Institut national polytechnique, Toulouse, 22-23.
- [50]. P. Hiberty, N. Trong Anh, Introduction à la chimie quantique, *Edition de l’école polytechnique* **2008**, Palaiseau, France, 169-173.
- [51]. H. Hadj Youcef, synthèse de base de schiff polycondensées. Etude de leurs propriétés complexantes et extractantes en présence de tensioactifs, *Thèse de doctorat en chimie* **2015**, Université Mohamed Boudiaf (USTO), Oran, p156.
- [52]. 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.

- [53]. A. Saha et coll., Simultaneous preconcentration of uranium and thorium in aqueous samples using cloud point extraction, *RSC Advances* **2016**, 6:24, 20109-20119.
- [54]. J. Flieger, G. El-Blicharska, A. Czajkowska-Zelazko, Ionic Liquids as Solvents in Separation Processes, *Austin J Anal Pharm Chem.* **2014**, 1:2, 1009-1017.
- [55]. K. Pytlakowska, V. Kozik, M. Dabioch, Complex-forming organic ligands in cloud point extraction of metal ions, *Talanta* **2013**, 100, 202-228.
- [56]. C. Labrecque, Application de l'extraction au point trouble pour l'analyse radio-chimique, *Thèse de doctorat en chimie* **2015**, Université Laval, Québec, Canada, 68-71.
- [57]. S. A. Parsons et coll., Phosphorus in environmental technology : waste water treatment principles, *IWA Publishing* **2004**, Londre, Angleterre, 249-259.
- [58]. R. K. Bansal, Phosphorous Heterocycles I, *Springer* **2009**, Volume 1.
- [59]. A. Ohashi, et coll., Cloud point extraction equilibrium of lanthanum(III), europium(III) and lutetium(III) using di(2-ethylhexyl)phosphoric acid and Triton X-100, *Talanta* **2007**, 73:5, 893–898.
- [60]. S. Gao et coll., Characterization of reversed micelles formed in solvent extraction of thorium(IV) by bis(2-ethylhexyl) phosphoric acid. Transforming from rodlike to wormlike morphology, *Radiochimica Acta* **2016**, 140:4, 2193-3405.
- [61]. O. Abderrahim, Etude de l'extraction liquide-solide de différents métaux par des résines imprégnées de d2ehpa/topo et par l'acide polyethyleniminemethylene phosphonique. Etude comparative, *Thèse de doctorat en chimie* **2006**, Université Abou-Bekr Belkaid, Tlemcen, 4-6.
- [62]. P. Pascal, Nouveau traité de chimie organique, *Masson et Cie* **1956**, Paris, p930.
- [63]. K. L. Cheng, K. Ueno, T. Imamura, Hand book of Organic analytical reagents, *CRC Press INC* 1982, Florida, USA, p439.
- [64]. M. Galinski, A. Lewandowski, I. Stępnia, Ionic liquids as electrolytes, *Electrochimica Acta* **2006**, 51:26, 5567–5580.
- [65]. M. J. Earle, K. R. Seddon, Ionic liquids: Green solvents for the future, *Pure Appl. Chem.* **2000**, 72: 7, 1391–1398.
- [66]. N. D. Khupse, A. Kumar, Ionic liquids: New materials with wide applications, *Indian Journal of Chemistry* **2010**, 49A, 635-648.

- [67]. E. Jobin, Extraction d'actinides et de lanthanides par des liquides ioniques, fonctionnalisés ou non, *Thèse de doctorat en chimie* **2009**, Université de Strasbourg, France, 3-14.
- [68]. M. Gericke, P. Fardim, T. Heinze, Ionic liquids-promising but challenging solvents for homogeneous derivatization of cellulose, *Molecules* **2012**, 17, 7458-7502.
- [69]. F. L. Bernard et coll., Anticorrosion protection by amine-ionic liquid mixtures: experiments and simulations, *J. Chem. Eng. Data* **2016**, 61:5, 1803-1810.
- [70]. A. P. Abbott et coll., Ionic liquids based upon metal halide/substituted quaternary ammonium salt mixtures, *J. Inorg. Chem.* **2004**, 43, 3447-3452.
- [71]. P. Nockemann et coll., Carboxyl-Functionalized Task-Specific Ionic Liquids for Solubilizing Metal Oxides, *Inorg. Chem.* **2008**, 47:21, 9987-9999.
- [72]. B. S. Lee, S. Lee, Synthesis of thiol-functionalized ionic liquids and formation of self-assembled monolayer on gold surfaces, *Bull. Korean Chem. Soc.* **2004**, 25:10, 1531-1537.
- [73]. D. Zhao et coll., Sulfonium-based ionic liquids incorporating the allyl functionality, *Int J Mol Sci.* **2007**, 8:4, 304-315.
- [74]. P. J. Dyson, T. J. Geldbach, Ionic liquids (properties and preparation), *Metal Catalysed Reactions in Ionic Liquids*, Springer **2005**, Netherlands, 15-40.
- [75]. K. M. Gupta, J. Jiang, Systematic investigation of nitrile based ionic liquids for CO<sub>2</sub> capture: A combination of molecular simulation and ab initio calculation, *J. Phys. Chem. C* **2014**, 118:6, 3110-3118.
- [76]. J. Ding, D. W. Armstrong, Chiral ionic liquids: Synthesis and applications, *Chirality* **2005**, 17:5, 281-292.
- [77]. N. V. Plechkova, K. R. Seddon, Applications of ionic liquids in the chemical industry, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 123-150.
- [78]. L. K. Chellappan, Synthesis of ionic liquids based on new cationic cores, *Thèse de doctorat en sciences* **2012**, Université Catholique Leuven, 41-63.
- [79]. C. Chiappe, C. S. Pomelli, Point-functionalization of ionic liquids: an overview of synthesis and applications, *European Journal of Organic Chemistry* **2014**, 2014:28, 6120-6139.
- [80]. A.R. Hajipour, F. Rafiee, Basic ionic liquids, *J. Iran. Chem. Soc.* **2009**, 6:4, 647-678.
- [81]. A. L. Rivelli, Etude thermodynamique des liquides ioniques : Applications à la protection de l'environnement, *Thèse de doctorat en génie des procédés* **2012**, Université de Nancy, France, p16.

- [82]. E. Billy, Application des liquides ioniques à la valorisation des métaux précieux par une voie de chimie verte, *Thèse de doctorat en chimie* **2012**, Université de Grenoble, France, p22.
- [83]. J. Karkkainen, Preparation and characterization of some ionic liquids and their use in the dimerization reaction of 2-methylpropene, *Oulu University Press* **2007**, Oulu, Finland, p24.
- [84]. R. Ferraz, et coll., Ionic liquids synthesis methodologies, *Organic chemistry Current Research* **2015**, 4:1,
- [85]. B. M. Khadilkar, G. L. Rebeiro, Microwave-assisted synthesis of room-temperature ionic liquid precursor in closed vessel, *Org. Proc. Res. Dev.* **2002**, 6:6, 826–828
- [86]. A. F. Alghamdi, M. Messali, A novel pyridazinium ionic liquid: ultrasound synthesis, characterization and its analytical application, *Asian Journal of Chemistry* **2016**, 28:6, 1225-1228.
- [87]. H. Mahmood et coll., Synthesis of ionic liquid polymer incorporating activated carbon for carbon dioxide capture and separation, *Advanced Materials Research* **2016**, 1133, 566-570.
- [88]. A. S. Amarasekara, Acidic ionic liquids, *Chem. Rev.* **2016**, 116:10, 6133-6183.
- [89]. R. Ratti, Ionic liquids: Synthesis and applications in catalysis, *Advances in Chemistry* **2014**, 2014, 1-16.
- [90]. P. Arumugam, P. T. Perumal, SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O-an alternative to Lewis acidic ionic liquids, *Chemistry Letters* **2006**, 35:6, 632-633.
- [91]. J. S. Wilkes et coll., Dialkylimidazolium chloroaluminate melts: a new class of room-temperature ionic liquids for electrochemistry, spectroscopy and synthesis, *Inorg. Chem.* **1982**, 21, 1263-1264.
- [92]. P. Keil, M. Schwiertz, A. König, Metathesis of ionic liquids : Continuous ion exchange, *Chemical Engineering and Technology* **2014**, 37:6, 919-926.
- [93]. C. Chiappe, D. Pieraccini, Ionic liquids: solvent properties and organic reactivity. *J Phys Org Chem.* **2005**, 18, 275–297.
- [94]. J. H. O. Bourbigou, L. Magna, D. Morvan, Ionic liquids and catalysis. *Appl Catal A: Gen* **2010**, 373, 1–56.
- [95]. P. Wasserscheid, W. Keim, Ionic liquid-New solutions for transition metal catalysis. *Angew Chem Int Ed* **2000**, 39, 3772–3789.
- [96]. F. Endres, S.Z. El Abedinw, Air and water stable ionic liquids in physical chemistry. *Phys Chem Chem Phys* **2006**, 8, 2101–2116.

- [97]. A. Heintz, R. Ludwig, E. Schmidt, Limiting diffusion coefficients of ionic liquids in water and methanol: a combined experimental and molecular dynamics study, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**,13, 3268-3273
- [98]. Y. François, Utilisation de l'électrophorèse capillaire (EC) pour la caractérisation des liquides ioniques (LI) et intérêt des LI comme nouveaux milieux de séparation en EC, *Thèse de doctorat en chimie analytique* **2006**, Université Pierre et Marie Curie, Paris VI, p30.
- [99]. L. Cammarata et coll., Molecular states of water in room temperature ionic liquids, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, 3:23, 5192-5200.
- [100]. J. Huanc, Y. Hu. The synthesis of polyethylene glycol (PEG) with different functional groups at each end. II. Synthesis of a series of monosubstituted PEG via polyvinyl alcohol (PVA) as support. *J Appl Polym Sci.* **1993**, 47, 1503-1511.
- [101]. J. Dupont et coll., Preparation of 1-butyl-3-methyl imidazolium-based room temperature ionic liquids. *Org. Synth. Coll.* **2004**, 10, 184.
- [102]. B. Guezzen and M. A. Didi, Removal and analysis of mercury (ii) from aqueous solution by ionic liquids, *J Anal Bioanal Tech.* **2016**, 7:3, 1-8
- [103]. A. R. Sekkal et coll., Removal of chromium (III) by two-aqueous phases extraction. *Journal of Hazardous Materials* **2009**, 167, 896-903.
- [104]. A. Mustafina et coll., Cloud point extraction of lanthanide (III) ions via use of Triton X-100 without and with water-soluble calixarenes as added chelating agents, *Talanta* **2006**, 68:3, 863-868.
- [105]. H. Rohwer and E. Hosten, pH dependence of the reactions of arsenazo III with the lanthanides, *Analytica Chimica Acta* **1997**, 339:3, 271-277.
- [106]. A. Kadous, M.A. Didi, D. Villemin, A new sorbent for uranium extraction: ethylene di aminotris(methylenephosphonic) acid grafted on polystyrene resin, *J Radioanal Nucl Chem.* **2010**, 284, 431-438.
- [107]. N. Ferrah, O. Abderrahim, M.A. Didi, Lanthanum (III) removal onto lewatis tp214 resin in nitrate medium: kinetic and thermodynamic study, *Journal of Applied Chemistry* **2014**, 7:12, 45-52.
- [108]. A. Amara, Extractions du samarium (III), cadmium (II) et mercure (II). Aspects cinétiques et thermodynamiques. Optimisation des procédés, *Thèse de doctorat en chimie* **2015**, Université de Tlemcen, p71.

- [109]. A. F. Redkin, S. A. Wood, Uranium (VI) in aqueous solutions at 25°C and a pressure of 1 bar: insight from experiments and calculations, *Geochemistry international* **2007**, 45:11, 1111-1123.
- [110]. P.C. Burns, U<sup>6+</sup> minerals and inorganic phases, *The Canadian Mineralogist* **1996**, 845-880.
- [111]. A. Mer, Composés à base de lanthanides: Nouveaux uranyl-vanadates et oxalates, *Thèse de doctorat en molécules et matières condensées* **2010**, Université des Sciences et de Technologie, Lille, France, p 23.
- [112]. J. Jiang et coll., Complexation of uranium (VI) with acetate at variable temperatures. *Journal of the Chemical Society* **2002**, Dalton Transactions, 1832-1838.
- [113]. O. Abderrahim, M.A.DIDI, D, Villemin, A new sorbent for uranium extraction: Polyethylimine phenylphosphonamidic acid, *Journal of Radioanalytical and Nuclear chemistry* **2009**, 279:1, 237-244.
- [114]. A. Kadous, Performances de cellules à membranes liquides supportées à deux et trois compartiments dans l'extraction de l'uranium (VI), *Mémoire de Magister* **2007**, Université Abou-Bekr BELKAID, Tlemcen, p23.
- [115]. G. Xiang et coll., Selective cloud point extraction for the determination of cadmium in food samples by flame atomic absorption spectrometry, *Food Chemistry* **2012**, 132, 532–536.
- [116]. G. Verma et coll., Effect of di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid on microstructure, cloud point and uranyl ion binding competence of Triton X-100 micelles, *Colloids and surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **2015**, 468, 262–270.
- [117]. W. Tinsson, Plans d'expériences: Constructions et analyses statistiques, *Springer* **2010**, Gembloux, Belgique, 82-115.
- [118]. P. Dagnelie, Plans d'expériences. Application à l'entreprise, *Technip* **1997**, Paris, 13-67.
- [119]. S. A. Cotton, Scandium, yttrium, the lanthanides and the actinides, *Annu. Rep. Prog. Chem. Sect. A* **2003**, 99, 263-287.
- [120]. F. Xie et coll., A critical review on solvent extraction of rare earths from aqueous solutions, *Minerals Engineering* **2014**, 56, 10-28.
- [121]. A. Lévêque, P. Maestro, Terres rares, *Les sélections techniques de l'ingénieur*, éditions Techniques de l'ingénieur **1993**, Paris, J6630-1.
- [122]. F. Bravard, Complexation des cations lanthanides trivalents par des ligands azotés et oxygénés: études physico - chimiques de l'association et de la sélectivité en solution, *Thèse de doctorat en chimie* **2004**, Université Joseph Fourier, Grenoble, p 20.

- [123]. S. Gao et coll., Improvement of the cloud point extraction of uranyl ions by the addition of ionic liquids, *Journal of Hazardous Materials* **2013**, 263, 562-568.
- [124]. J. Goupy, Modélisation par les plans d'expériences, *Les sélections techniques de l'ingénieur*, éditions Techniques de l'ingénieur **2000**, Paris, R 275-14.
- [125]. K. Kimouche, Etude de quelques plans d'expériences associés aux surfaces de réponse, *Mémoire de Magister* **2008**, Université de Mentouri, Constantine, p28.
- [126]. J. Goupy, L. Creighton, Introduction aux plans d'expériences, *Dunod* **2006**, 3<sup>ème</sup> édition, Paris, France, 264-265.
- [127]. Logiciel: Hydra/Medusa, Chemical Equilibrium Diagrams, Stockholm, Sweden.
- [128]. Logiciel: ACD/ChemSketch, Advanced Chemistry Development Laboratories **2015**, Toronto, Canada, version 11.02.

## **ANNEXE**

---

# Uranium micelle-mediated extraction in acetate medium: factorial design optimization

Nait-Tahar Sanaa · Mohamed Amine Didi ·  
Didier Villemin

Received: 27 February 2012 / Published online: 18 March 2012  
© Akadémiai Kiadó, Budapest, Hungary 2012

**Abstract** A micelle-mediated extraction (CPE) procedure has been developed to remove trace amounts of uranium from wastewater using a non-ionic surfactant (Triton (X-100)) and lipophilic chelating extracting agent (D2EHPA) in acetate medium. The methodology used is based on the formation of metal complexes soluble in a micellar phase of a non-ionic surfactant. The uranyl ions complexes are then extracted into the surfactant-rich phase at a ambient temperature. The effects of different operating parameters such as the concentrations of Triton (X-100), D2EHPA and metal ions, temperature, sodium acetate rate and pH on the cloud point extraction of uranyl ions were studied in details and a set of optimum conditions were obtained. The results showed, without contribution of energy (ambient temperature), that up to 1000 ppm of uranyl ions can quantitatively be removed (>97 %) in a single CPE extraction using optimum conditions.

**Keywords** Cloud-point extraction · Uranium · D2EHPA · Triton X-100 · Factorial design

## Introduction

Uranium (U) is a heavy metal that can be found at low levels within many rocks, sediments and soils. The average U concentration in the earth crust is between 2 and 4 ppm, but it can be enriched in soil and groundwater by several anthropogenic activities, such as by the release from mill tailings of U mines, or by agricultural application of phosphate fertilizers, which are often, associated with U or by nuclear industries wastes [1, 2].

Due to its radioactivity and toxicity (carcinogenic for humans), it is a hazardous contaminant in the environment. Therefore, the World Health Organization (WHO) recommends a drinking water limit of 0.015 mg/L [3].

Various procedures for the separation and preconcentration of trace amounts of uranyl ions have been developed, including flotation [4]; adsorption on porous and/or high surface area materials (activated carbon [5], membranes [6–10], clays [11]); extraction with solvents and supercritical fluids [12]; electrokinetic methods (electromigration and electroosmosis) [13–16]; biosorption by different microorganisms (bacteria [17–19], actinomycetes [19, 20], fungi [21], yeasts [22] or algae [23]); phytoremediation (the use of plants for containment, degradation or extraction of xenobiotics from water [24]) and cloud point extraction (CPE) [25]. The use of micellar systems such as CPE has attracted considerable attention in the last few years mainly because it is in agreement with the “green chemistry” principles. It has many advantages, such as low cost, safety, and speed, and is a simple method with a high capacity to concentrate a wide variety of analytes of widely varying nature with high recoveries and high concentration factors. CPE also provides results comparable to those obtained with other separation techniques. Accordingly, any species that interacts with the micellar system,

---

N.-T. Sanaa · M. A. Didi (✉)  
Laboratoire de Séparation and Purification Technologies,  
Department of Chemistry, Faculty of Sciences, University  
of Tlemcen, Box 119, 13000 Tlemcen, Algeria  
e-mail: madidi13@yahoo.fr

D. Villemin (✉)  
Laboratoire de Chimie Moléculaire et Thioorganique, Université  
de Caen, UMR CNRS 6507, INC3M, FR 3038, ENSICAEN &  
Centre de Recherche, 14050 Caen, France  
e-mail: Didier.villemin@ensicaen.fr

either directly (generally hydrophobic organic compounds) or after a prerequisite derivatization reaction (e.g. metal ions after reaction with a suitable hydrophobic ligand), may be extracted from the initial solution and may also be preconcentrated. CPE consist of three simple steps: (1) solubilisation of the analytes in the micellar aggregates; (2) clouding; (3) phase separation for analysis. When a surfactant solution is heated over a critical temperature, the solution easily separates into two distinct phases: one contains a surfactant at a concentration below, or equal to, a critical micelle concentration; the other is a surfactant-rich phase [26].

The present work is focused on the optimization of uranium micelle-mediated extraction (CPE) operating parameters by the use of factorial designs which are widely used in the statistical planning of experiments in order to obtain empirical linear models relating process response to process factors. The dependencies of the experimental conditions, such as the concentrations of Triton X-100, D2EHPA and uranyl ions, and ionic strength, on the cloud point behaviour, were investigated.

## Experimental

### Reagents

Uranyl acetate dehydrate was obtained from Merck. Triton X-100 (p-octylpolyethylene glycol phenyl ether) and D2EHPA (2-(2-ethylhexyl) phosphoric acid) were purchased from Fluka. Arsenazo III ( $C_{22}H_{16}As_2Na_2N_4O_{14}S_2$ ) was supplied by Merck. Anhydrous sodium acetate and glacial acetic acid were purchased from Reidel-de-Haen. Sodium hydroxide ( $\geq 98\%$ ) was obtained from Sigma-Aldrich. Buffer solution at pH equal to 2.0 was prepared by Lambiote (Titriorm).

### Instruments

Visible spectra were measured using SPECORD 210/Plus UV-Visible spectrophotometer. pH measurements were taken on a potentiometer Consort C831. Kikawerke TC-2 hotplate agitator equipped with a standard thermocouple, was used for the realization of the temperature experiments.

### General extraction procedure

An aqueous solutions containing the surfactant at different concentrations in v/v.% and the solute ( $0.1\text{ g L}^{-1}$  uranium (VI)) in demineralised water were poured into sealed tubes and kept at ambient temperature for 24 h to reach equilibrium. The volumes of both phases were registered and the dilute phase was spectrophotometrically analysed after

the addition of a buffer solution (pH 2) and 0.06 % (wt%) Arzenazo III. The absorbance of Arzenazo III complex of uranium (VI) was measured at 651 nm [9].

## Results and discussion

### The cloud point temperature study

In the CPE, it is important to choose the correct surfactant. If the cloud point temperature (CPT) of the surfactant is too low, the phase separation is easy but the concentration efficiency is low because of the low solubility in aqueous solution. If the CPT is too high, the phase separation is difficult because of the high solubility in aqueous solution. Generally, the CPT of the non ionic surfactant chosen is lower than  $100\text{ }^\circ\text{C}$  [26].

### Influence of non-ionic surfactant on the cloud point

The non ionic surfactant chosen is Triton X-100. Its CPT ( $T_c$ ) was investigated. As can be seen in Fig. 1, the CPT of Triton X-100 at different composition (1 to 10 % v/v) is  $65\text{ }^\circ\text{C}$  which is in agreement with the literature [27]. Moreover, the rich phase volume increases while temperature rises upon CPT to reach the maximum volume at  $70\text{ }^\circ\text{C}$  with 8 % of surfactant (Fig. 2). Then, it decreases to attain lower volumes at  $85\text{ }^\circ\text{C}$ .

### Influence of lipophilic chelating extracting agent (D2EHPA) on CPT

The effect of D2EHPA concentrations on CPT and coacervated volume are studied and illustrated in Figs. 3 and 4.

Figure 3 shows that the addition of the lipophilic chelating extracting agent "D2EHPA" in the range of  $0.65 \times 10^{-3}$  to  $1.0\text{ mol L}^{-1}$  causes six variations steps. The

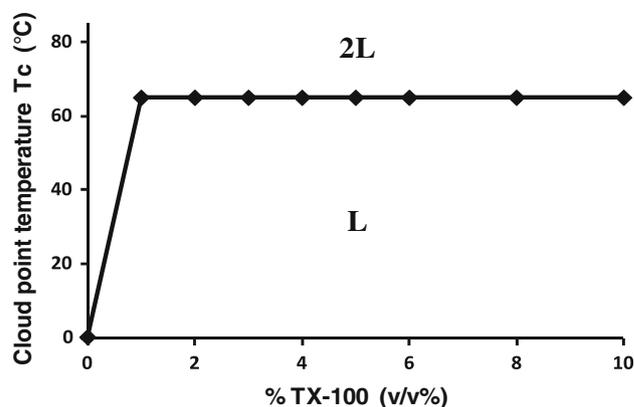
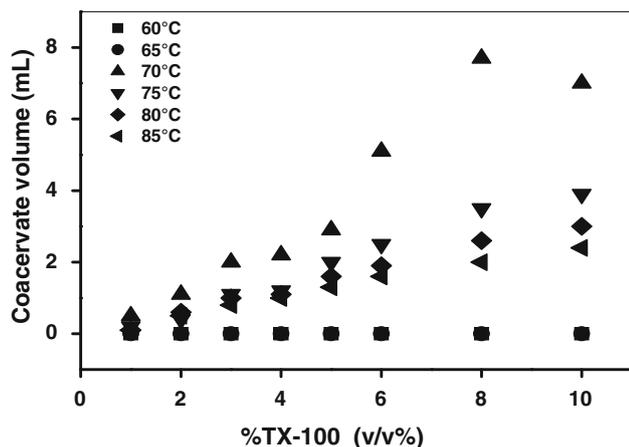
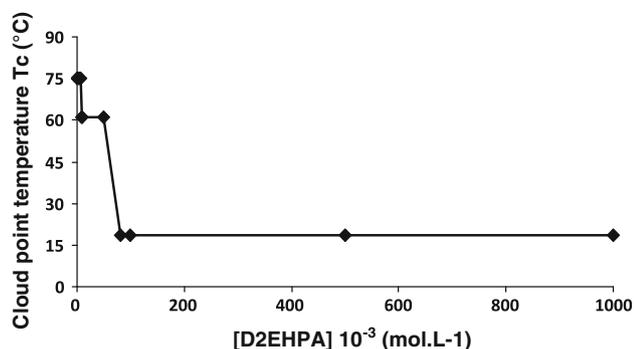


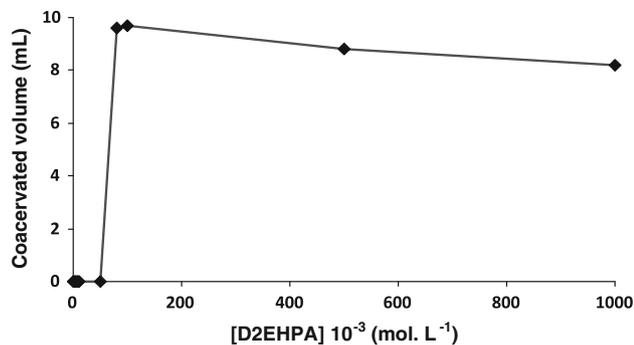
Fig. 1 Effect of Triton X-100 rate on the cloud point temperature in aqueous solution. 2L two layers, L one layer



**Fig. 2** Variation of the rich phase volume with Triton X-100 rate and temperature



**Fig. 3** Effect of D2EHPA concentration on the CPT of TX-100 at 2 % (v/v) at ambient temperature



**Fig. 4** Effect of D2EHPA concentration on the coacervated volume

first step (0–0.65 mmol L<sup>-1</sup>) is characterized by an increase of triton X-100 CPT (from 64 to 75 °C) which is due to the formation of mixte micelles, it is thought that anion species of D2EHPA disturbs the phase separation [27]. The second step (0.65–6.0 mmol L<sup>-1</sup>) where a temperature stability takes place. CPT remain constant at 75 °C. This phenomenon can be explained by the mixte micelles' stability [28]. The third step (6.0–8.0 mmol L<sup>-1</sup>) shows a decrease of CPT

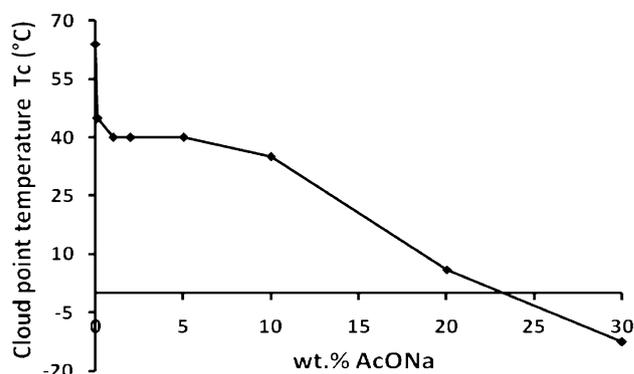
(from 75 to 61 °C), which is due to interactions between the surfactant polar head and D2EHPA, causing the increase of Triton X-100 solubility. The fourth step (8.0–50 mmol L<sup>-1</sup>) reveals the presence of a new CPT stage. The temperature remains invariable (61 °C). This can be explained by the mixte micelles' stability [28]. The fifth step (50–80 mmol L<sup>-1</sup>) describes a fall in CPT (from 61 to 18.4 °C), due to interactions between the surfactant polar head and D2EHPA, causing the decrease of Triton X-100 solubility. After that, a constancy of CPT is proven in (80–100 mmol L<sup>-1</sup>) range of the sixth step.

In addition, the Fig. 4 illustrates the variation of the coacervated volume with D2EHPA concentrations at ambient temperature. It can be seen that the phase separation takes place with concentrations up to 80 mmol L<sup>-1</sup>.

#### *Influence of sodium acetate rate on CPT*

In order to describe the ionic strength effect on CPT, various experiments were performed by adding different amount of anhydrous sodium acetate CH<sub>3</sub>COONa (AcONa) (0.1–30 wt%) to the surfactant solutions. The choice of CH<sub>3</sub>COONa is intentionally done to secure the acetate media and to avoid the interferences of any other ions present in the medium. Other experimental conditions were kept constant: 2 % (v/v) of triton X-100 and 10 mL of total aqueous volume. The results shown in Fig. 5 reveals that ionic strength has a strong effect on CPT. This last, decreases from 65 to –12.5 °C while the salt amount rises from 0 to 30 % respectively. This phenomenon is due to the salting-out of the surfactant, which is induced by the solvated electrolyte [29].

Furthermore, it appears clearly that the mixture partition into two phases can be realized at ambient temperature (Fig. 6) with a simple use of anhydrous sodium acetate up on 10 % (wt%).



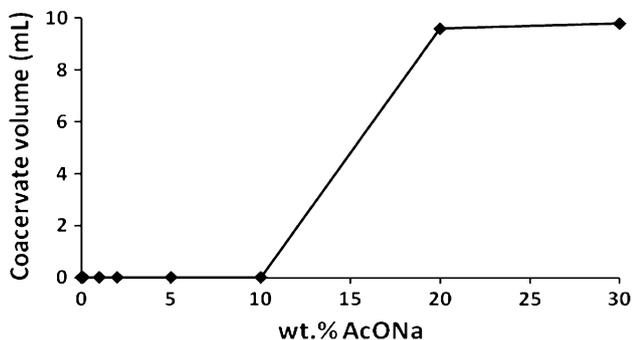
**Fig. 5** Effect of sodium acetate rate on the CPT using 2 % (v/v) of TX-100

### Uranyl influence on the cloud point temperature

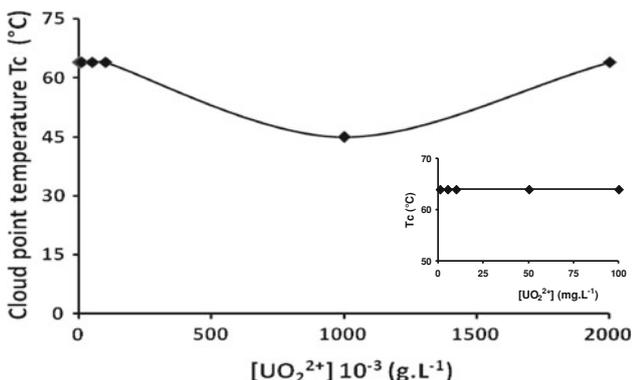
The effect of uranyl ions on CPT is studied and shown in Fig. 7. It appears clearly that CPT remains invariable in the range of uranyl ions concentrations from 1.0 to 100 mg L<sup>-1</sup>. It's equal to 64 °C which is the Triton X-100 CPT. What leads us to note that the uranyl ions don't have any effects on CPT. An increase of U (VI) concentration from 100 to 1000 mg L<sup>-1</sup> implies a drop on CPT which is due to a increase of Triton X-100 solubility. From 1000 to 2000 mg L<sup>-1</sup>, a CPT rise is observed. This phenomenon is due to the formation of hydrophobes mixte micelles between Triton X-100 and acetates ions which are in high amount. These micelles insoluble in water increase the cloud point temperature.

### Factorial design study

Factorial design of 2<sup>4</sup> experiments is employed to study the effect of four factors: Triton X-100 rate (T), D2EHPA concentration (C), sodium acetate rate (S) and initial concentration of uranium VI (U) at two levels as shown in Table 1.



**Fig. 6** Variation of the rich phase volume with sodium acetate amount at ambient temperature



**Fig. 7** Effect of uranyl concentration on the CPT of TX-100 at 2% (v/v %)

Therefore, sixteen experiments with all possible combinations of variables were conducted at ambient temperature and a matrix was established according to their high (+1) and low (-1) levels, to which three central points (0) were added to estimate the error. The results of the uranyl extraction process were expressed in terms of extraction yield (Table 2). This last was calculated according to Eq. (1), where  $C_i$  and  $C_a$  were the initial concentration of uranium and the concentration of uranium in aqueous phase after extraction respectively.

$$Y(\%) = \frac{C_i - C_a}{C_i} \times 100 \quad (1)$$

The codified model employed for 2<sup>4</sup> factorial designs was:

$$\begin{aligned} Y(\%) = & a_0 + a_1X_1 + a_2X_2 + a_3X_3 + a_4X_4 + a_{12}X_1X_2 \\ & + a_{13}X_1X_3 + a_{14}X_1X_4 + a_{23}X_2X_3 + a_{24}X_2X_4 \\ & + a_{34}X_3X_4 + a_{123}X_1X_2X_3 + a_{124}X_1X_2X_4 \\ & + a_{134}X_1X_3X_4 + a_{234}X_2X_3X_4 + a_{1234}X_1X_2X_3X_4 \end{aligned} \quad (2)$$

where  $a_0$  represents the global mean and  $a_i$  represents the regression coefficient corresponding to the interactions and main factor effects.

For the sake of the reproducibility, one must check whether this model accurately describes the process investigated by determining which coefficients could be neglected, through Student's  $t$  test and Fisher's test. The model adequacy strongly depends on the accuracy of the experiment. In the current experiment, the main errors arise from volume, weight measurements and uranyl analysis. For this purpose, three additional attempts at the central point (0, 0, 0) are required for estimating the average error in the value of each coefficient, on the basis of the random variance. The calculations made are summarized in Table 3.

Thus, with a 95 % confidence (i.e.,  $\alpha = 0.05$ ), and for a two variances (i.e., for three attempts at central point), one assessed the value of  $t_{v,1-\alpha/2}$  as being equal to 1.27. Therefore, at this  $(1 - \alpha)$  level, the confidence range for all the coefficients estimated using 19 runs ( $N = 19$ ), will be  $\Delta a_i = \pm 0.3464$  at 95 % confidence. From the Student's

**Table 1** Factor levels used in the 2<sup>4</sup> factorial experiment designs at ambient temperature

Factors	Symbol of coded variables	Low level (-1)	Medium level (0)	High level (+1)
Triton X-100 (v/v %)	$X_1$	1	5.5	10
D2EHPA (mol L <sup>-1</sup> )	$X_2$	0.08	0.09	1
Sodium acetate (wt%)	$X_3$	20	25	30
Uranium VI feed (g L <sup>-1</sup> )	$X_4$	10 <sup>-3</sup>	5.05.10 <sup>-2</sup>	0.1

**Table 2** Experimental data

Experiment no	Factor levels				Reduced values				Response function Extraction yield (%)
	TX-100 (%)	[D2EHPA] (mol/l)	AcONa (%)	[UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> ] (g/l)	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	
1	10	0.1	30	0.1	+1	+1	+1	+1	97.9
2	10	0.1	30	0.001	+1	+1	+1	-1	90.4
3	10	0.1	20	0.1	+1	+1	-1	+1	97.1
4	10	0.08	30	0.1	+1	-1	+1	+1	97.4
5	1	0.1	30	0.1	-1	+1	+1	+1	83.2
6	10	0.08	20	0.1	+1	-1	-1	+1	86.7
7	1	0.08	30	0.1	-1	-1	+1	+1	86.4
8	10	0.1	20	0.001	+1	+1	-1	-1	100
9	1	0.1	20	0.1	-1	+1	-1	+1	87.2
10	10	0.08	30	0.001	+1	-1	+1	-1	100
11	1	0.1	30	0.001	-1	+1	+1	-1	100
12	1	0.08	20	0.001	-1	-1	-1	-1	100
13	1	0.08	20	0.1	-1	-1	-1	+1	89.5
14	1	0.08	30	0.001	-1	-1	+1	-1	100
15	10	0.08	20	0.001	+1	-1	-1	-1	100
16	1	0.1	20	0.001	-1	+1	-1	-1	100
(17, 18, 19) <sup>a</sup>	5.5	0.09	25	0.0505	0	0	0	0	96.6, 96.3, 95.9

<sup>a</sup> Three additional tests at the central point (0,0,0) for the calculation of the student's and Fisher's tests, using the normal rule of variance

**Table 3** Model adequacy tests and variance analysis

Feature	Symbol/ equation	Value
Average yield at (0,0,0) point	$Y_0$	96.26
Random variance	$S^2$	0.1233
Square root of variance	$S$	0.3512
Risk factor (chosen arbitrary)	$\alpha$	0.05 <sup>a</sup>
Student's $t$ test factor	$t_v$	4.3 <sup>b</sup>
Average error on the coefficient value	$\Delta a_i$	0.3464
Number of remaining coefficients	$R$	13 <sup>c</sup>
Model response at (0,0,0)	$a_0$ ( $Y_{000}$ )	94.98
Discrepancy on average yield	$D$	1.62
Error on average yield discrepancy	$\Delta d$	0.9381
Average yield for the 19 attempts	$Y_m$	94.98
Residual variance	$S_r^2$	100.26
Fisher's test	$F$	812.96 <sup>d</sup>

<sup>a</sup>  $\alpha = 0.05$  was arbitrary chosen. In this case, one regarded that a 95 % confidence may be satisfactory

<sup>b</sup> Student law with 3 degrees of freedom at a 95 % confidence

<sup>c</sup> After removing the less significant coefficients

<sup>d</sup> See Fisher-Snedecor tables

tests, it results that  $|a_i| < |\Delta a_i|$  for  $a_2$ ,  $a_{234}$  and  $a_{1234}$ . Consequently, these coefficients must be removed from the mathematical model because they do not display significant

effect upon the response function, being shaded by their average error.

The effects and regression coefficients are shown in Table 4. They represent deviations of the average between high and low levels for each one of them. When the effect of a factor is positive, removal efficiency increase as the factor is changed from low to high levels. In contrast, if the effects are negative, a reduction in removal efficiency occurs for high level of the same factor.

Consequently, the final form of the polynomial model that describes the uranyl extraction is the following:

$$\begin{aligned}
 Y(\%) = & 94,98 + 1.45X_1 - 4.3875X_3 - 4.0625X_4 \\
 & + 0.425X_1X_2 + 0.5625X_1X_3 + 2.65X_1X_4 \\
 & - 1.275X_2X_3 + 0.9375X_2X_4 + 0.875X_3X_4 \\
 & - 1.1625X_1X_2X_3 + 1.7625X_1X_3X_4 + 1.625X_1X_2X_4
 \end{aligned}
 \tag{3}$$

**Conclusion**

In this paper, a new method is proposed for speciation of uranyl ions by the CPE. It allows reaching important extraction yields without heating solutions and working under ambient temperature condition. It can be realize by the use of Triton X-100 as surfactant, D2EHPA as chelating extracting agent and sodium acetate salt. The highest

**Table 4** Model coefficients and their corresponding effects upon yield extraction of U(VI)

Variable	Model		Expected effect on the yield extraction
	Coefficient	Value	
	$a_0$	94.98	High average extracting capacity of the triton X-100.
T	$a_1$	1.4500	Favourable individual effect of triton X-100
S	$a_3$	-4.3875	Detrimental individual effect of AcONa
U	$a_4$	-4.0625	Detrimental individual effect of $UO_2^{2+}$
TC	$a_{12}$	0.4250	Favourable binary interaction of T and C
TS	$a_{13}$	0.5625	Favourable binary interaction of T and S
TU	$a_{14}$	2.6500	Favourable binary interaction of T and U
CS	$a_{23}$	-1.2750	Detrimental binary interaction of C and S
CU	$a_{24}$	0.9375	Favourable binary interaction of C and U
SU	$a_{34}$	0.8750	Favourable binary interaction of S and U
TCS	$a_{123}$	-1.1625	Ternary detrimental interaction of T, C and S
TCU	$a_{124}$	1.6250	Ternary Favourable interaction of T, C and U
TSU	$a_{134}$	1.7625	Ternary Favourable interaction of T, S and U

extraction yield was investigated by means of  $2^4$  factorial design studies. The results showed that up to 1000 ppm of uranyl ions can quantitatively be removed (>97 %) in a single CPE extraction using optimum conditions. The polynomial model developed herein for the uranium (VI) CPE yield may provide a valuable basis for industrial scale applications.

**Acknowledgments** We gratefully acknowledge the Franco-Algerian Tassili program and CNRS (Centre National de la Recherche Scientifique) for their financial support.

## References

- Regenspurg S, Schild D, Schäfer T, Huber F, Malmström ME (2009) Removal of uranium(VI) from the aqueous phase by iron(II) minerals in presence of bicarbonate. *Appl Geochem* 24(9): 1617–1625
- Khater AEM (2008) Uranium and heavy metals in phosphate fertilizers. Conference on radioecology & environmental radioactivity, 15–20 Jun, 2008, Bergen, Norway
- WHO (2004) Uranium in drinking water. Chemical fact sheets of WHO guidelines for drinking-water quality, 3rd edn
- Prasada Rao T, Metilda P, Gladis JM (2006) Preconcentration techniques for uranium (VI) and thorium (IV) prior to analytical determination. *Talanta* 68:1047–1064
- Gavrilescu M, Pavel LV, Cretescu I (2009) Characterization and remediation of soils contaminated with uranium. *J Hazard Mater* 163:475–510
- Abderrahim O, Didi MA, Villemin D (2009) A new sorbent for uranium extraction: polyethylene iminephenylphosphonamidic acid. *J Radioanal Nucl Chem* 279:237–244
- Kadous A, Didi MA, Villemin D (2009) Extraction of Uranium(VI) using D2EHPA/TOPO based supported liquid membrane. *J Radioanal Nucl Chem* 280:157–165
- Ferrah N, Abderrahim O, Didi MA, Villemin D (2011) Sorption efficiency of a new sorbent towards uranyl: phosphonic acid grafted Merrifield resin. *J Radioanal Nucl Chem* 289:721–730
- Kadous A, Didi MA, Villemin D (2011) Removal of uranium (VI) from acetate medium using Lewatit TP 260 resin. *J Radioanal Nucl Chem* 288:553–561
- Kadous A, Didi MA, Villemin D (2010) A new sorbent for uranium extraction: ethylenediaminotris(methylenephosphonic) acid grafted on polystyrene resin. *J Radioanal Nucl Chem* 284:431–438
- Donat R (2009) The removal of uranium(vi) from aqueous solutions onto natural sepiolite. *J Chem Thermodyn* 41: 829–83512
- Myasoedov BF, Kulyako YM, Tananaev IG, Myasoedova GV, Yakshin VV, Tsivadze AY (2007) Methods of separation of actinide elements based on complex formation in extraction and sorption systems. *J Alloys Compd* 444:391–396
- Acar YB, Galeb RJ, Alshwabkeh AN, Marks RE, Puppala W, Brickad M, Parkere R (1995) Electrokinetic remediation: basics and technology status. *J Hazard Mater* 40:117–137
- Reddy KR, Saichek RE, Maturi K, Ala P (2002) Effects of soil moisture and heavy metal concentrations on electrokinetic remediation. *Indian Geotech J* 32:258–288
- Kornilovich B, Mishchuk N, Abbruzzese K, Pshinko G, Kli-shchenko R (2005) Enhanced electrokinetic remediation of metals-contaminated clay. *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp* 265:114–123
- Xu Y, Zondlo JW, Finklea HO, Brennsteiner A (2000) Electro-sorption of uranium on carbon fibers as a means of environmental remediation. *Fuel Process Technol* 68:189–208
- Strandberg GW, Shumate SE II, Parrott JR (1981) Microbial cells as biosorbents for heavy metals: accumulation of uranium by *Saccharomyces cerevisiae* and *Pseudomonas aeruginosa*. *Appl Environ Microbiol* 41:237–245
- Sar P, Kazy SK, D'Souza SF (2004) Radionuclide remediation using a bacterial biosorbent. *Int Biodeterior Biodegrad* 54: 193–202
- Tsuruta T (2004) Adsorption of uranium from acidic solution by microbes and effect of thorium on uranium adsorption by *Streptomyces levoris*. *J Biosci Bioeng* 97:275–277
- Gorab Z, Orłowska B, Smith RW (1991) Biosorption of lead and uranium by *Streptomyces*. *Water Air Soil Pollut* 60:99–106
- White C, Gadds GM (1990) Biosorption of radionuclides by fungal biomass. *J Chem Technol Biotechnol* 49:331–343
- Akhtar K, Akhtar MW, Khalid AM (2007) Removal and recovery of uranium from aqueous solutions by *Trichoderma harzianum*. *Water Res* 41:1366–1378
- Davis TA, Volesky B, Mucci A (2003) A review of the bio-chemistry of heavy metal biosorption by brown algae. *Water Res* 37:4311–4330

24. Fellet G, Marchiol L, Perosab D, Zerbina G (2007) The application of phytoremediation technology in a soil contaminated by pyrite cinders. *Ecol Eng* 31:207–214
25. Favre Réguillon A, Murat D, Cote G, Foos J, Draye M (2006) Temperature-induced surfactant-mediated pre-concentration of uranium assisted by complexation. *J Chem Technol Biotechnol* 81:1872–1876
26. Bosch Ojeda C, Sánchez Rojas F (2009) Separation and pre-concentration by a cloud point extraction procedure for determination of metals: an overview. *Anal Bioanal Chem* 394: 759–782
27. Ohashi A, Hashimoto T, Imura H, Ohashi K (2007) Cloud point extraction equilibrium of lanthanum (III), europium (III), lutetium (III) using di(2-ethylhexyl) phosphoric acid and Triton X-100. *Talanta* 73:893–898
28. Silva MF, Cerutti ES, Martinez LD (2006) Coupling cloud point extraction to instrumental detection systems for metal analysis. *Microchim Acta* 155:349–364
29. Sekkal AR, Didi MA, Belkhouche NE, Canselier JP (2009) Removal of chromium (III) by two-aqueous phases extraction. *J Hazard Mater* 167(1–3):896–903

## CPE OF URANIUM (VI) USING IONIC LIQUID

Sanaa Naït-Tahar<sup>1</sup>, Mohamed A. Didi<sup>1\*</sup>, Didier Villemin<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Tlemcen University, Faculty of Sciences, Department of Chemistry, Laboratory of Separation and Purification Technologies, Box 119, Tlemcen University — 13000, Algeria*

<sup>2</sup>*Ecole Nationale Supérieure des Ingénieurs de CAEN & Centre de Recherche, Université de Caen- Basse Normandie, LCMT, UMR CNRS 6507, Labex EMC3, Labex SynOrg, F-14050, Caen, France.*

\*Corresponding author: [madidi13@yahoo.fr](mailto:madidi13@yahoo.fr)

Received: April, 08, 2016

Accepted: June, 28, 2016

**Abstract:** Cloud point extraction (CPE) was used to extract uranium (VI) from an aqueous solution in acetate media. The methodology used is based on the formation of uranyl-ionic liquid (I) complexes and uranyl-D2EHPA soluble in a micellar phase of non-ionic surfactant (Triton X-100). The uranium (VI) complexes are then extracted into the surfactant-rich phase at ambient temperature. The ionic liquid (IL) used as a chelating agent was synthesized and characterized in this study. It is composed of N-butyl N'-triethoxy methyl imidazolium cation and diethylhexylphosphate (D2EHPA-H) as anion.

The effect of the IL on the extraction efficiency was studied in presence and in absence of IL's cation in acetate medium.

**Keywords:** *acetate medium, cloud-point extraction, ionic liquid, Triton X-100, uranium*

## INTRODUCTION

Ionic liquids (ILs) have been accepted as a new green chemical revolution which excited both the academia and the chemical industries. ILs consists of bulky inorganic anions paired with highly asymmetric and diffusely charged organic cations, leading to disturbed molecular packing and lower melting points [1 – 2].

This new chemical group can reduce the use of hazardous and polluting organic solvents which leads to have a large variety of their applications such as: electrolytes in batteries, lubricants, plasticizers, solvents and catalysis in synthesis, matrices for mass spectroscopy, solvents to manufacture nanomaterials, gas absorption agents, and extractant agent in environmental chemistry [3].

Conventional techniques of metal ion removal from environmental matrices include the following processes: precipitation, solvent extraction which uses extensive amounts of organic solvents [4, 5], ion exchange [6], adsorption, electrochemical recovery, membrane separation [7] and other techniques that are currently used in treatment techniques [4]. These techniques may be ineffective because they sometimes fail to meet regulation levels for technical and/or economical reasons.

Alternatively, cloud point extraction (CPE) can be used for the extractive pre-concentration, separation and purification of metal ions, metal chelates, biomaterials and organic compounds [7, 8].

The present research paper describes the synthesis and the characterization of a novel ionic liquid molecule and its effect on uranium (VI) extraction efficiency.

The extraction condition studies such as the concentrations of triton X-100, D2EHPA and uranyl ions, and ionic strength, on the cloud point behavior, were investigated in our previous work [9].

## EXPERIMENTAL

### Instruments

Visible spectra were measured using SPECORD 210/plus UV–Visible spectrophotometer (Tlemcen University). A Bruker Advance 400 spectrometer was used for <sup>13</sup>C and <sup>1</sup>H NMR analysis (LCMT CAEN). TLC revelation was executed by Vilber Lourmat UV lamp (2 × 6W) with two wavelengths (254 and 365 nm).

### Reagents

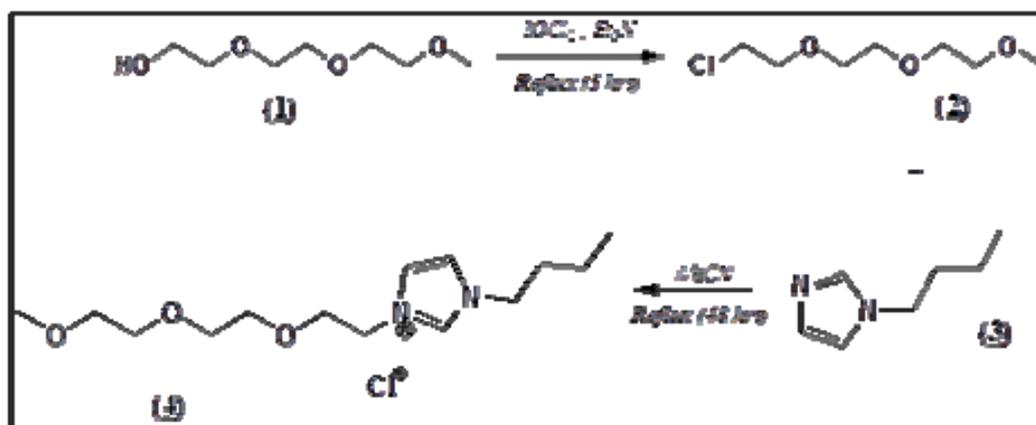
Uranyl acetate dehydrate was obtained from Merck. Triton X-100 (p-octylpolyethyleneglycolphenylether) and D2EHPA (2-(2-ethylhexyl) phosphoric acid) and triethyleneglycolmonoethylether were purchased from Fluka. 1-butylimidazole was obtained from Aldrich Chemistry. Arsenazo III {3,6-bis[(2-arzonophenyl)azo]-4,5-dihydroxy-2,7-naphthalene disulphonic acid} was supplied by Alfa Aesar (Johnson Matthey Company). Anhydrous sodium acetate was purchased from Reidel-de-Haen. Triethylamine and silica gel [60 F254, 0.04-0.063 mesh] were purchased from Sigma-Aldrich. Buffer solution at pH equal to 2.0 was prepared by Lambiote (Titrimorm).

Cyclohexane and ethylacetate were obtained from Carlo Erba. Acetonitrile was supplied by Acros Organics. Toluene was supplied by Analar Norma Pur.

### Ionic liquid preparation

#### Synthesis of N-butyl N-(2-(2-methoxyethoxy)ethoxy)ethyl imidazolium chloride (4)

The synthesis of the imidazolium salt (4) is described in scheme 1.



*Scheme 1. N-butyl N- triethoxy methyl imidazolium chloride synthesis*

#### Synthesis of 1-chloro-2-(2-(2-methoxyethoxy)ethoxy)ethane (2)

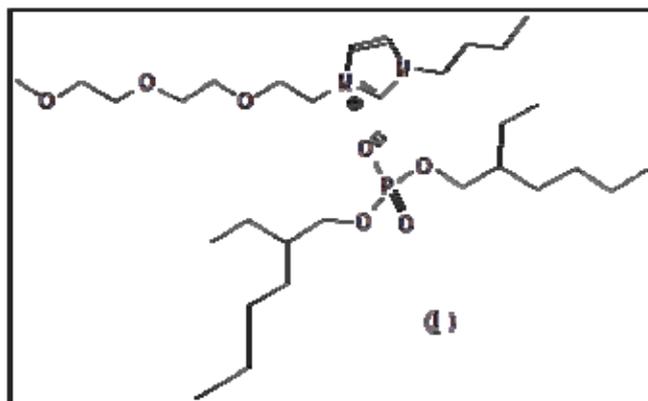
To triethyleneglycol monoethyl ether (1) (7.000 g, 0.042 mol), dried by azeotropic distillation of 300 mL dried toluene, 0.0105 mol of dried triethylamine were added, under stirring, followed by drop wise addition of thionyl chloride (9.993 g, 0.084 mol). The solution was refluxed for 5 h, cooled to room temperature, and filtered from triethyl amine hydrochloride salt. Filtrate was distilled by dryness [10], and then filtered on silica gel by using cyclohexane / ethylacetate mixture as eluent solvent. The filtration was followed by TLC. Once the separation was completed, the eluent was evaporated by dryness. Yield 72 %. Rf = 0.9 (eluent: cyclohexane/AcOEt = 50/50 %).

#### Synthesis of N-butyl N-(2-(2-methoxyethoxy)ethoxy)ethyl imidazolium chloride (4)

A 50 mL, two-necked, round-bottomed flask is equipped, with a magnetic stirring heating oil bath, an internal thermometer adapter, and a reflux condenser. The flask is charged with 3.39 g (27.3 mmol, 1 equiv) of N-butylimidazole (3), 10 mL of acetonitrile and 5.00 g (27.3 mmol, 1equiv) of (2), and brought to a gentle reflux (80 °C internal temperature). The solution is heated under reflux for 48 h and then cooled to room temperature. The volatile material is removed from the resulting brown solution under reduced pressure [11]. The residue (7 mL) was taken up in water (2 mL) and washed three times with methylene chloride (3×10 mL). The organic layer was dried and concentrated in vacuum. The residue was obtained with 23.8%.

#### Preparation of the ionic liquid (I)

The ionic liquid (I) was prepared by substituting the chloride anion of (4) by D2EHPA anion as was shown in scheme 2. It was made by mixing an equimolar quantity (1:1) of each of (4) and D2EHPA. The mixture was brown limp slightly viscous liquid.



**Scheme 2.** Ionic liquid structure (I)

### **Cloud point temperature study**

Based on our results obtained in [9], we checked, in this paper, only the influence of the IL (I) on the cloud point temperature of Triton X-100 mixtures.

### **Influence of the ionic liquid concentration on the cloud point temperature**

In graduated cylinders of 10 mL, introduce 10 % (v/v %) of triton X-100, different ionic liquid concentration ( $4 \times 10^{-3}$  to  $1 \times 10^{-1}$  mol·L<sup>-1</sup>) and water. The mixtures were stirred until complete components dissolutions, and then adjusted to 10 mL by adding water. The graduated cylinders were introduced into a thermostatic bath in order to study the mixtures, behaviors according temperature variations.

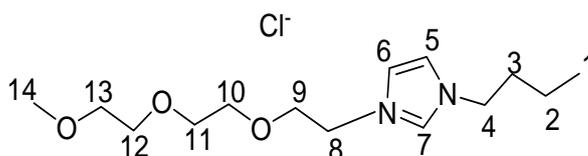
### **General extraction procedure**

An aqueous solutions containing 10 % (v/v %) of triton X-100, 30 % (w/w.%) of AcONa, ionic liquid (I) at different molar concentrations and the solute (0.15 g·L<sup>-1</sup> uranium (U (VI)) in demineralized water were poured into graduated cylinders and kept at room temperature for 24 h to reach equilibrium and T = 25 °C. The volumes of both phases were registered and the dilute phase was spectrophotometrically analyzed after the addition of a buffer solution (pH = 2) and 0.06 % (wt %) Arsenazo (III). The absorbance of Arsenazo (III) complex of uranium (VI) was measured at 651 nm [11, 12].

## **RESULTS AND DISCUSSION**

The ionic liquid IL (I) synthesis is carried out in three steps. First, (1) is chlorated to give (2) with the use of thionyl chloride in triethylamine medium. Then, this last one was combined with (3) by quaternization reaction to lead to (4) which was a room temperature ionic liquid. It was characterized by <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR spectroscopy.

The spectra obtained revealed the presence of the IL (I) characteristic peaks which were summarized in the Table 1.



**Table 1.** Characteristic peaks of IL (**I**)

<sup>1</sup> H NMR (DMSO-d <sub>6</sub> )														
Proton position	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Shift (ppm)	0.90	1.33	1.75	3.95	7.18	7.18	7.71	4.65	4.26	3.64	3.74	3.64	3.54	3.35
Multiplicity *	t	m	m	t	d	d	s	t	t	t	t	t	T	s
* s: singlet, d: doublet, t: triplet, m: multiplet														
<sup>13</sup> C NMR (DMSO-d <sub>6</sub> )														
Carbon position	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Shift (ppm)	13.33	19.51	32.81	49.41	121.17	123.56	137.31	49.41	71.75	70.1	70.4	70.15	71.67	58.8

The <sup>13</sup>C NMR characterization revealed the absence of H<sub>2</sub>C–Cl (**2**) bond at 42.82 ppm and the appearance of new bonds H<sub>2</sub>C=N<sup>(+)</sup> (**4**), HC□N<sup>(+)</sup> (**4**) and H<sub>2</sub>C□N<sup>(+)</sup> (**4**) which their shifts are respectively: 137.31, 123.56 and 49.41 ppm. In the other side, <sup>1</sup>H NMR spectroscopy confirmed these results. It indicated the presence of the three new bonds H<sub>2</sub>C=N<sup>(+)</sup> (**4**), HC□N<sup>(+)</sup> (**4**) and H<sub>2</sub>C□N<sup>(+)</sup> (**4**) at 7.71, 7.18 and 4.65 ppm; and the disappearance of H<sub>2</sub>C–Cl (**2**) bond's pic at 3.76 ppm.

Then, the IL (**4**) undergone an anion exchange reaction between chloride ion and diethylhexylphosphate ion in order to have IL (**I**) desired (scheme 2.). <sup>13</sup>C NMR spectroscopy analyses showed the presence of all the IL (**I**) characteristic bonds shifts which were cited above for the cationic part and 10.9, 14.1, 23.0, 23.3, 29.0, 30.0, 40.1 and 69.6 ppm for the anionic part (diethylhexylphosphate ion).

The use of ionic liquids as an alternative to extract uranyl ions in cloud point extraction processes is possible if the IL in question shows low water solubility. The water solubility of IL based on imidazolium depends on the length of the cations alkaline chain and the number of hydrogens substituted in the imidazolium cation, as well as on the constituent anion. Therefore, the effect of the ionic liquid (**I**) on the cloud point temperature (CPT) of aqueous triton X-100 solution seemed to be an important step to check. This study revealed that there was no change of triton's CPT, at low (**I**) concentration ( $3 \times 10^{-4}$  mol·L<sup>-1</sup>). It is probably due to the surfactants micelles stability. But at high concentration (0.1 mol·L<sup>-1</sup>) of (**I**), CPT of Triton X-100 decreased and the phase's separation took place at ambient temperature. This phenomenon can be explained by the interaction of triton polar head with IL's ions and the formation of mixed micelles in which the lypophilic-lypophilic aggregation was important.

Then, (**I**) was used in the extraction of uranyl ions in acetate medium. Figure 1 shows the separation state of uranium micellaire mixture at ambient temperature. It appears clearly the formation of two distinct phases. The coacervat phase which is rich of TX-100, takes place upon the diluted phase which is poor from TX-100.



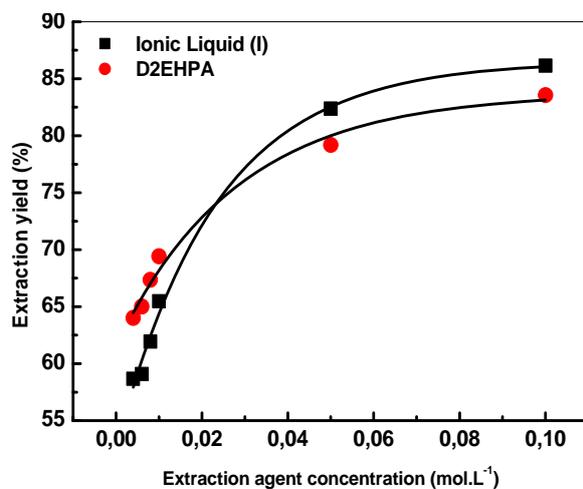
**Figure 1.** Cloud Point Extraction of uranyl ions in acetate medium, in presence of (I)  
(a) Before extraction process (b) After extraction process.

Moreover, the uranyl extraction process was expressed in terms of extraction yield. This last was calculated according to equation (1), where  $C_i$  and  $C_a$  were the initial concentration of uranium and the concentration of uranium in aqueous phase after extraction respectively.

$$Y (\%) = [(C_i - C_a)/C_i] \times 100 \quad (1)$$

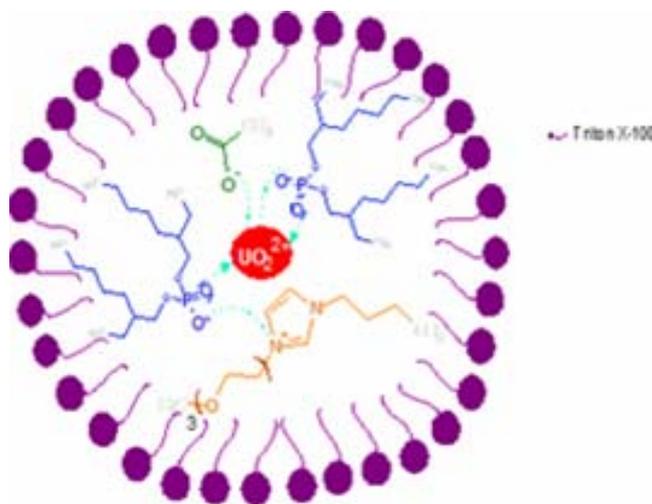
Figure 2 demonstrates the effect of both the ionic liquid (I) and (4) on the uranyl extraction efficiency. It describes the uranyl extraction yield variation versus the extractants concentrations.

Thus, it showed that the extraction efficiency has the same drawing appearance. It increases as the extractants concentrations rises to reach a maximum at 83.6 % with only D2EHPA and 86.5% with only IL (I), the uranyl extraction yield behaviour was lower in the presence of ionic liquid (I) at small concentrations (0.006-0.02 mol·L<sup>-1</sup>). But it was slightly higher in presence of D2EHPA at the same concentration rang. In the other side, an opposite behavior was observed at high extractant agent concentration rang (0.02-0.1 mol·L<sup>-1</sup>). The ionic liquid (I) extracted uranyl ions more than D2EHPA alone.



**Figure 2.** Extraction efficiency of uranyl ions: (■) in presence of IL (I). (●) and in presence of D2EHPA, uranium concentration = 0.15 g·L<sup>-1</sup>, T = 25 °C

These phenomena's can be explained as follows: in the first extraction case, uranyl ions were fixed on the negative micelles' surface [13, 14]. But in the second case, the increase in  $\text{UO}_2^{2+}$  extraction yield in presence of IL (**I**) is probably due to the formation of big mixed micelles in which  $\text{UO}_2^{2+}$  was complexed both by phosphate IL anion and acetate anion, as shown in Figure 3.



**Figure 3.** Representation of extraction system

## CONCLUSION

This paper describes a new approach to extract the uranyl ions from aqueous solutions by the use of a micellaire mediated extraction (CPE) technique. It is based on the use of an ionic liquid (**I**), previously synthesized and characterized, as a chelating agent in presence of a non-ionic surfactant (triton X-100) in acetate media and under ambient temperature. The research showed that the uranyl extraction yield, in ambient conditions and in acetate medium, is better in presence of ionic liquid (**I**) than D2EHPA alone in the same concentration rang ( $0.02 - 0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ).

## ACKNOWLEDGMENTS

We gratefully acknowledge the Algerian program, Projet Thématique /57/2015 (ATRST ex ANDRU) for their financial support.

## REFERENCES

1. Niedermeyer, H., Hallett, J.P., Villar-Garcia, I.J., Huntand, P.A., Welton, T.: Mixtures of ionic liquids, *Chemical Society Reviews*, **2012**, 41, 7780–7802;
2. Villemin, D., Didi, M.A.: Extraction of rare earth and heavy metals, using ionic solvents as extraction medium (A Review), *Oriental Journal of Chemistry*, **2013**, 29 (4), 1267-1284;
3. Inoue, T., Misono, T. : Cloud point phenomena for POE-type nonionic surfactants in a model room temperature ionic liquid, *Journal of Colloid and Interface Science*, **2008**, 326, 483–489;

4. Belkhouche, N., Didi, M.A., Villemin, D.: Separation of nickel and copper by solvent extraction using Di-2-ethylhexylphosphoric acid-based synergistic mixture, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, **2005**, 23, 677–693;
5. Kadous, A., Didi, M.A., Villemin, D.: Extraction of uranium (VI) using D2EHPA/TOPO based supported liquid membrane, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **2009**, 280, 157–165;
6. Belkhouche, N., Didi, M.A.: Extraction of Bi(III) from nitrate medium by D2EHPA impregnated onto Amberlite XAD-1180, *Hydrometallurgy*, **2010**, 103, 60–67;
7. Belkhouche, N., Didi, M.A., Romero, R., Jönsson, J.A.: Study of new organophosphorus derivatives carriers on the selective recovery of M(II) and M(III) metals, using supported liquid membrane extraction, *Journal of Membrane Science*, **2006**, 284, 398–405;
8. Didi, M.A., Sekkal, A.R., Villemin, D.: Cloud-point extraction of bismuth (III) with non-ionic surfactants in aqueous solutions, *Colloid and Surfaces A-Physicochemical and engineering aspects*, **2011**, 375, 169–177;
9. Nait Tahar, S., Didi, M.A.: Uranium micelle-mediated extraction in acetate medium: factorial design optimization, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **2012**, 293, 789–795;
10. Huanc, J., Hu, Y.: The synthesis of polyethylene glycol (PEG) with different functional groups at each end. II. Synthesis of a series of monosubstituted PEG via polyvinyl alcohol (PVA) as support, *Journal of Applied Polymer Science*, **1993**, 47, 1503–1511;
11. Zaoui, F., Villemin, D., Bar, N., Didi, M.A.: New complexone derivatives of 8-Hydroxy-quinoline and their application in  $\text{UO}_2^{2+}$  extraction, *European Chemical Bulletin*, **2014**, 3 (8), 783–787;
12. Bouhoun Ali, M., Badjah Hadj Ahmed, A.Y., Attou, M., Elias, A., Didi, M.A.: Liquid-Liquid Extraction of Uranium(VI) from Aqueous Solution Using 1-Hydroxyalkylidene-1,1-diphosphonic Acids, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, **2012**, 30 (5), 469–479;
13. Dupont, J., Consorti, C. S., Suarez, P.A.Z., De Souza, R.F.: Preparation of 1-butyl-3-methyl imidazolium-based room temperature ionic liquids, *Organic Synthesis*, **2004**, 10, 184;
14. Verma, G., Paliwal, P., Kumar, S., Aswal, V.K., Hassan, P.A.: Effect of di-(2-ethylhexyl)phosphoric acid on microstructure, cloud point and uranyl ion binding competence of Triton X-100, *Colloid and Surfaces A-Physicochemical and engineering aspects*, **2015**, 468, 262–270.

## الملخص

ان تقنية الاستخلاص عن طريق نقطة الضباب في تطور لإزالة آثار اليورانيوم ( $UO_2^{2+}$ ) واثنين من الأتربة النادرة، و المتمثلة في اللانثان ( $La^{3+}$ ) و السماريوم ( $Sm^{3+}$ ) الموجودون في مياه الملوثة. وترتكز هذه المنهجية على تشكيل المعقدات المعدنية القابلة للذوبان في مذيلات المادة الفعالة الغير أيونية (تريتون X-100).

كما ان مركبات الاستخلاص هي حمض تناني -2- ايثيل هيكسل الفوسفوريك (D2EHPA) والسوائل الأيونية المنتجة من مشتقات الكاتيون ايميدازوليوم و انيون الفوسفات.

حيث أن هذه التجارب أجريت في درجة حرارة المخبر، في وسط الأستات المخصص لشوارد  $UO_2^{2+}$  و وسط النترات المخصص للأتربة النادرة.

ان تأثير مختلف العوامل سالفة الذكر و المؤثرة كنسبة التريتون X-100 المستعمل، القوة الأيونية وتركيز كل من حمض تناني -2- ايثيل هيكسل الفوسفوريك (D2EHPA)، السوائل الأيونية وأيونات المعادن على مردود الاستخلاص (CPE) و درست من خلال التصاميم العاملية، وأظهرت النتائج انه من خلال عملية استخلاص وحيدة و بدون اللجوء الى عملية التسخين و التي من خلالها يمكن استخلاص تلك المعادن، ذات تركيز يصل الى 1000 جزء في المليون بمردود يصل الى اكثر من 95 %

## المفاتيح:

الاستخلاص عن طريق نقطة الضباب،  $UO_2^{2+}$ ، أتربة نادرة، D2EHPA، تريتون X-100، السائل الأيونية، تصميم العاملية  $2^4$  و  $3^{(3-1)}$ .

## Résumé

La technique d'extraction par point de trouble (CPE) a été développée pour éliminer des traces d'uranium ( $UO_2^{2+}$ ) et deux terres rares, qui sont le lanthane ( $La^{3+}$ ) et le samarium ( $Sm^{3+}$ ), présents dans les eaux usées. La méthodologie appliquée est fondée sur la formation de complexes métalliques solubles dans une phase micellaire de tensioactif non ionique (triton X-100). Les agents chélatants utilisés sont : l'acide di-2-éthylhexyl phosphorique (D2EHPA) et des liquides ioniques à base de cations dérivés d'imidazolium et d'anion le di-2-éthylhexylphosphate. Les expériences ont été réalisées à température ambiante et dans deux milieux. Le milieu d'acétate pour extraire les ions  $UO_2^{2+}$  et celui de nitrate pour les terres rares.

Les effets des différents paramètres tels que le taux de triton X-100, la force ionique et les concentrations de D2EHPA, des liquides ioniques et des ions métalliques sur le rendement de la CPE, ont été étudiés par le biais des plans factoriels. Les résultats ont montré que les ions métalliques à 1000 ppm ont été éliminés avec des rendements importants (> 95%) en une seule extraction, sans apport d'énergie et dans les conditions optimales.

## Mots clés :

Extraction par point de trouble,  $UO_2^{2+}$ , terres rares, D2EHPA, triton X-100, liquide ionique, plan factoriel  $2^4$  et  $3^{(3-1)}$ .

## Abstract

A cloud point extraction (CPE) technique has been developed to remove, from wastewater, trace amounts of uranium ( $UO_2^{2+}$ ), and two rare earths which are lanthanum ( $La^{3+}$ ) and samarium ( $Sm^{3+}$ ). The methodology applied is founded on the formation of metal complexes soluble in a non-ionic surfactant micellar phase (triton X-100). The chelating agents used were: di-2-ethylhexylphosphoric acid (D2EHPA) and ionic liquids based on a variety of imidazolium derivatives as cations and on di-2-ethylhexylphosphate as anion. The experiments were carried out at ambient temperature and in two media. In acetate medium for  $UO_2^{2+}$  and in nitrate one for rare earths.

The effects of the operating parameters, such as the Triton (X-100) rate, ionic strength and concentrations of D2EHPA, ionic liquid and metal ions on the CPE yield, were studied by the use of factorial designs. The results showed that up to 1000 ppm of metal ions can quantitatively be removed (> 95 %) in a single CPE extraction and without contribution of energy.

## Keywords:

Cloud-point extraction,  $UO_2^{2+}$ , rare earths, D2EHPA, triton X-100, ionic liquid, factorial designs  $2^4$  and  $3^{(3-1)}$ .