



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEURE ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

**UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCCEN**

# MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

**MASTER EN CHIMIE**

Spécialité : Chimie Analytique

Par :

**Mlle AMIRI Imane**

**Mlle BRIKCI NIGASSA Amira**

Sur le thème

---

## **Séparation des ions Dysprosium(III) par la technique de point de trouble. Optimisation expérimentale**

---

Soutenu publiquement le 21 juin 2025 à Tlemccen devant le jury composé de :

Mme SEKKAL Rim	MCB	Université de Tlemccen	Présidente
Mme NAIT TAHAR Sana	MCB	E.S.S.A de Tlemccen	Examinatrice
Mme BENMANSOUR Nassima	MCB	Université de Tlemccen	Examinatrice
Mme SEFROU Zeyneb	MCB	Université de Tlemccen	Encadrante
Mr OUKEBDANE Khalil	Professeur	Université de Tlemccen	Co-encadrant

*Année Universitaire : 2024 ~ 2025*

**Dédicaces**

**Remerciements**

**Liste des abréviations**

**Liste des figures**

**Liste des tableaux**

**Introduction Générale .....1**

## **Chapitre I : Extraction par point de trouble**

I.Introduction ..... 3

II. Définition ..... 3

III. Principe de la méthode EPT ..... 4

IV. Avantages de la technique EPT ..... 4

V. Utilisations de la technique d'extraction par point de trouble ..... 5

## **Chapitre II : Les tensioactifs**

I. Généralité sur les tensioactifs ..... 7

I.1.Définition ..... 7

I.2. Classification des tensioactifs ..... 7

I.2.1. Classification selon leur structure ..... 7

I.2.2. Classification selon la nature de la tête hydrophile ..... 8

I.3. Propriétés des agents tensioactifs ..... 10

I.3.1. La concentration micellaire critique (CMC) et la micellisation ..... 11

I.3.2. Adsorption aux interfaces ..... 12

I.3.3.Rapport hydrophile-lipophile (HLB) ..... 13

I.4. Applications et avantage des tensioactifs..... 14

II. Les tensioactifs utilisés ..... 15

II.1. Triton X-100 ..... 16

II.1.1.propriétés physico-chimiques du Triton X-100 ..... 16

II.1.2.Avantages du Triton X-100 ..... 16

II.1.3. Application du Triton X-100..... 16

II.1.3.1. Recherche en biochimie ..... 16

II.1 3.2. Industrie pharmaceutique ..... 16

II.1.3.3. Cosmétiques et soins de la peau..... 16

II.1.3.4. Applications dans le domaine industriel ..... 16

II.1.3.5. Sciences environnementales..... 17

II.2. Tween 20 ..... 17

## Sommaire

---

II.2.1. Propriétés physico – chimiques du Tween 20.....	17
II.2.2. Application du Tween 20 .....	18
II.2.2.1. Cosmétique et soins de la peau .....	18
II.2.2.2. Pharmaceutique.....	18
II.2.2.3. Industrie alimentaire .....	18
II.2.2.4. Biotechnologie .....	18

### Chapitre III : Les terres rares

I. Les terres rares.....	19
I.1.Introduction.....	19
I.2.Minerais sources des terres rares.....	20
I.3. Extraction, séparation et purification des terres rares.....	21
II.Aspects théoriques sur le Dysprosium.....	21
II.1.Histoire et découverte du Dysprosium.....	21
II.2. Présentation générale du Dysprosium.....	22
II.3. Les minerais du Dysprosium .....	22
II.4.Propriétés du Dysprosium .....	22
II.5. Applications du Dysprosium .....	23
II.6.L'impact environnemental du Dysprosium.....	24

### Chapitre IV : Méthode de caractérisation

I. Généralité sur la spectroscopie UV-Visible.....	26
II.Principe de la spectrophotométrie UV-Visible.....	27
III.La loi de Beer-Lambert.....	28
IV.Analyse des terres rares par UV-Visible avec le réactif Arsenazo(III) .....	28
IV.1. Introduction.....	28
IV.2. Propriétés d'arsenazo(III) .....	29
IV.3.Sensibilité.....	29

### Expérimentation

I. Introduction.....	31
II. Produits chimiquesutilisés .....	31
III. Appareils et instruments de mesure .....	32
IV. Méthode d'extraction des ions Dysprosium(III) basée sur la procédure du point de trouble.....	32
V.Dosage des ions métalliques.....	33
VI.Identification et optimisation des conditions pour l'extraction.....	33

## Sommaire

---

VI.1. Effet du temps d'incubation.....	33
VI.2. Effet du pH initial de la solution métallique.....	34
VI.3. Etude de la synergie entre Triton X-100 et Tween 20 dans l'extraction du dysprosium(III).....	34
VI.4. Effet de la nature de sel.....	34
VI.5. Effet de la force ionique.....	35
VI.6. Effet de la concentration initiale de la phase d'alimentation.....	35
VII.7. Pré-concentration des ions de Dy(III).....	35

### Résultats et discussions

I. Optimisation de dosage du Dy(III) par complexométrie-Visible.....	36
II. Dosage des ions métalliques Dy(III).....	37
III. Etude de l'extraction et de la pré-concentration des Dysprosium(III) par la méthode de point de trouble.....	37
III.1. Effet du temps d'incubation.....	38
III.2. Effet du pH initial de la solution métallique.....	40
III.3. Etude de la synergie entre Triton X-100 et Tween 20 dans l'extraction du dysprosium(III).....	41
III.4. Influence de la nature du sel sur l'extraction de Dy(III).....	43
III.5. Effet de la force ionique .....	45
III.6. Effet de la concentration initiale de la phase d'alimentation .....	46
III.7. Pré-concentration des ions métalliques Dy(III) .....	47
<b>Conclusin générale</b> .....	<b>49</b>

### Références bibliographiques



## Dédicaces

*C'est avec un immense bonheur et une profonde gratitude que je dédie ce mémoire :*

*A l'homme de ma vie, mon exemple éternel, celui qui a toujours sacrifié pour me voir réussir, **mon cher père AHMED**, grâce à toi papa j'ai appris le sens du travail et de responsabilité. Merci pour tous tes sacrifices pour m'aider à avancer. Je suis fière d'être la princesse de toi papa.*

*A la lumière de mes jours, la source de mes efforts, la flamme de mon cœur, ma vie et mon bonheur, à la femme qui a souffert sans me laisser souffrir **mon adorable mère DJAMILA**. Merci maman, pour tout ce que tu es et pour tout ce que tu as fait pour moi .Aucun mot et aucune expression n'expriment la valeur, la gratitude et l'amour que je t'apporte.*

*A mes premiers guides, mes sources d'inspiration et mes trésors les plus précieux tout au long de ma vie, mes deuxièmes parents, à **mes chers grands-parents (FATIMA ET ABDELKADER)**. Merci pour votre présence réconfortante, vos prières incessantes et votre encouragement sans bornes. Je vous aime plus que les mots ne peuvent l'exprimer.*

*A mes complices et mes plus grands supporteurs ; **ma chère et ma seule sœur AMEL, et mon seul frère AYOUB**. Merci pour votre encouragement constant, merci pour toutes les fois où vous avez été mes épaules sur lesquelles m'appuyer.*

*A mon binôme **AMIRA**, Merci pour ta fiabilité, ton dévouement et ton engagement sans faille tout au long de ce parcours. Je suis fière d'avoir partagé cette expérience avec toi et je garderai toujours un souvenir précieux de notre collaboration*

*A **mes précieux amis**, Merci pour votre présence réconfortante, vos mots d'encouragement et votre confiance sans faille en mes capacités.*

**Avec un amour infini :**

**Imane**





## Dédicaces

*Grâce à Dieu qui trace le chemin de ma vie j'ai pu arriver à réaliser ce modeste travail que je dédie avec une grande joie et une sincère reconnaissance :*

*Tout d'abord à mes très chers parents que j'aime trop ; aucun mot ne suffit pour exprimer ma gratitude et mon amour pour vous, à toi **Papa** et **Mama** qui avez toujours cru en moi ; ce modeste travail est le fruit de vos sacrifices inestimable, de votre patience, de votre soutien constant, de votre bienveillance et de m'avoir guidée sur le chemin droit. Merci de m'avoir façonnée avec tant de sagesse et d'amour. Que dieu vous accorde la santé.*

*A mes précieux frère, mes complices ; merci pour votre aide, votre écoute, votre encouragement et votre présence bienveillante. Que dieu vous donne de la santé et du vrai bonheur dans votre vies.*

*A mes belles-sœurs, que je considère comme de véritables amies.*

*A mon binome **Imane**, merci pour ta stimulation constante, et ton esprit d'équipe tout au long de cette aventure. Je garderai de ce partenariat dans ses moments difficiles comme dans ses instants heureux un souvenir inoubliable.*

*Sans oublier mes petits amours **Bilo** et **Didi**.*



**Avec une profonde gratitude :**

**Amira**

## Remerciements

*Nous tenons tout d'abord à exprimer notre profonde gratitude à Dieu pour toute chose.*

*Ce mémoire a été réalisé au sein du Laboratoire des Technologies de Séparation et de Purification (L.T.S.P) de l'Université Abou Bekr BELKAID Tlemcen. Nous remercions Monsieur **BELKHOUCHE Nasr Eddine**, directeur de laboratoire.*

*Nous tenons à exprimer notre profonde gratitude à Madame **SEFROU Zeyneb**, Docteur à l'Université de Tlemcen, pour son encadrement bienveillant, sa disponibilité constante et ses conseils judicieux tout au long de la réalisation de ce mémoire. Son expertise scientifique, accompagnée d'un sens remarquable de l'écoute et du partage, a grandement facilité l'avancement de notre travail et a été une source d'inspiration durant tout notre parcours.*

*Nous remercions aussi Monsieur **OUKEBDANE Khalil** le responsable de notre spécialité et notre co-encadrant.*

*Toute notre gratitude va à Madame **SEKKAL Rim** Docteur à l'Université de Tlemcen pour l'honneur qu'elle nous fait en acceptant de présider le jury.*

*Nos vifs remerciements s'adressent à Madame **NAIT TAHAR Sana**, Docteur à E.S.S.A de Tlemcen, et Madame **BENMANSOUR Nassima**, Docteur à l'Université de Tlemcen, pour d'avoir honorés d'examiner le jury de ce mémoire.*

*Nous sommes reconnaissants envers la technicienne de laboratoire, Madame **BENAOUDA Wafaa**, pour son aide précieuse tout au long de ce projet.*



### Liste des abréviations

**Dy<sup>3+</sup>** : Ion dysprosium (III).

**HCl** : Acide chlorhydrique.

**H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>** : Acide sulfurique.

**HNO<sub>3</sub>** : Acide nitrique.

**NaCl** : Chlorure de sodium.

**NaOH** : Hydroxyde de sodium.

**Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>** : Sulfate de sodium.

**Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** : Thiosulfate de sodium.

**pH**: Potentiel d'hydrogène.

**U (IV)**: Ion uranium (IV).

**UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>**: Ion uranyle.

**C<sub>12</sub>** : Chaîne carbonée à 12 atomes de carbones.

**C<sub>15</sub>** : Chaîne carbonée à 15 atomes de carbones.

**ADN** : Acide désoxyribonucléique.

**Arz (III)**: Arsenazo (III).

**Ca**: Calcium.

**CMC** : Concentration Micellaire Critique.

**EPT** : Extraction par Point de Trouble.

**CPE** : Cloud point extraction.

**Gd**: Gadolinium.

**Hf**: Hafnium.

**HLB**: Équilibre hydrophile-Lipophile.

**La** : Lanthane.

**TR**: Les terres rares.

**Th**: Thorium.

**Tb**: Terbium.

**Y:** Yttrium.

**Yb:** Ytterbium.

**Zr:** Zirconium.

**Zn:** Zinc.

**UV-visible :** Ultraviolet-visible.

**TritonX-100:** Ether tert –octylphénylique du polyéthylène glycol.

**Tween20:** Polyxoyéthylène (20).

**ppm:** Partie par million.

**PT:** point de trouble.

**SONAR:** Sound Navigation and Ranging.

**Terfénol –D :** alliage magnétostrictif composé principalement de Dysprosium.

## Liste des figures

### Partie bibliographique

- Figure I-1** : Formation d'agrégats micellaires.
- Figure I-2** : Principe de l'extraction par point de trouble d'un ion métallique.
- Figure I-3** : Représentation d'un tensioactif.
- Figure I-4** : Différentes classes des tensioactifs.
- Figure I-5** : Exemple de tensioactif cationique : Hexadecyltrimethylammoniumbromide.
- Figure I-6** : Exemple de Tensioactif anionique. Le sulfate de dodecyle de sodium (SDS).
- Figure I-7** : Exemple de tensioactif amphotère : LauramidopropylamineOxide (LAO).
- Figure I-8** : Exemple d'un tensioactif non ionique (Lécithine).
- Figure I-9** : Courbe théorique de la concentration micellaire critique (CMC) d'un tensioactif.
- Figure I-10** : Catégories de micelles (micelle direct et micelle inverse).
- Figure I-11** : Adsorption des tensioactifs à l'interface eau-air.
- Figure I-12** : Classification des surfactants selon leur HLB.
- Figure I-13** : Structure du TritonX-100.
- Figure I-14** : La structure du Tween 20.
- Figure I-15** : Le tableau périodique de Mendeleïev des éléments.
- Figure I-16** : Cristal de bastnaésite.
- Figure I-17** : Cristal de monazite.
- Figure I-18** : Cristal de xénotime.
- Figure I-19** : Échantillon du métal Dysprosium.
- Figure I-20** : Le spectre électromagnétique.
- Figure I-21** : Représentation du principe de l'UV – Visible.
- Figure I-22** : Structure de l'Arsenazo(III).

### Partie expérimentale

- Figure II-1** : Procédure d'extraction par la méthode de point de trouble.
- Figure II-2** : pH-mètre.

### Partie résultats et Discussions

- Figure III-1** : Couleur du complexe (Arz(III)-Dy).
- Figure III-2** : Bande d'absorption visible des ions Dy(III).
- Figure III-3** : Courbe d'étalonnage de Dysprosium(III).
- Figure III-4** : Evolution du rendement d'extraction de Dy(III) en fonction du temps.
- Figure III-5** : Evolution du rendement d'extraction de Dy(III) en fonction du pH.

**Figure III-6 :** *Effet de la concentration de tensioactif non-ionique Triton X-100 sur le rendement d'extraction du Dy(III) et sur la formation de la fraction du coacervat.*

**Figure III-7 :** *Effet de la concentration de tensioactif non-ionique Tween 20 sur le rendement d'extraction du Dy(III) et sur la formation de la fraction du coacervat.*

**Figure III-8 :** *Effet de la nature du sel sur le rendement d'extraction de Dy(III).*

**Figure III-9 :** *Evolution du rendement d'extraction de Dysprosium(III) en fonction de la concentration de sel ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ).*

**Figure III-10 :** *Variations du rendement d'extraction de Dy(III) en fonction de la concentration initiale de la phase d'alimentation.*

## Liste des tableaux

### **Partie bibliographique**

**Tableau I-1:***Classification des surfactants selon leurs structures*

**Tableau I-2 :** *Les applications et avantage des tensioactifs*

**Tableau I-3 :***Propriétés physico-chimiques du Triton X-100*

**Tableau I-4 :** *les Propriétés physico – chimiques du Tween 20*

**Tableau I-5 :***La composition et la localisation des trois principaux minerais*

**Tableau I-6 :***Propriétés physico-chimiques du Dysprosium*

**Tableau I-7 :***Sensibilité de détermination des complexes d'Arsenazo(III)*

### **Partie expérimentale**

**Tableau II-1 :** *Produits chimiques utilisés*

**Tableau II-2 :** *Les appareils et instruments de mesure*

### **Partie résultats et Discussions**

**Tableau III-1:***Conditions optimales de récupération de Dy(III) par Triton X-100 et Tween 20 en utilisant EPT*



***Introduction générale***

L'augmentation spectaculaire des technologies avancées a largement stimulé la demande en terres rares, particulièrement pour le dysprosium (Dy), un élément essentiel dans la production d'aimants permanents de haut rendement utilisés dans les voitures électriques, les éoliennes et une multitude d'appareils électroniques. Devant l'augmentation de la demande et l'impératif de contrôler les taux de dysprosium dans différentes matrices environnementales et industrielles, il est essentiel de développer des techniques d'extraction et de préconcentration performantes tout en préservant l'environnement.

La méthode d'extraction par point de trouble « EPT » (Cloud Point Extraction CPE) s'est révélée être une technique prometteuse pour la séparation et la préconcentration des ions métalliques grâce à ses multiples atouts, comme sa facilité d'application, son coût modique, sa réduction de l'emploi de solvants organiques et la minimisation des dangers pour la santé et l'environnement. Cette méthode se base sur la démicellisation des tensioactifs non ioniques au-delà de leur température de trouble, créant une phase chargée en tensioactif où l'analyte ciblé, complexé par un agent adéquat, est extrait et concentré.

Même si l'emploi d'un unique tensioactif a démontré sa pertinence dans diverses applications d'EPT, l'étude de systèmes combinés de tensioactifs présente un potentiel considérable pour optimiser les performances d'extraction. L'interaction synergique entre différents tensioactifs peut modifier les propriétés physico-chimiques du système micellaire, telles que la taille et la forme des micelles, la viscosité de la phase riche en tensioactif et la solubilité de l'analyte complexé. Ces changements pourraient entraîner une amélioration de l'efficacité d'extraction, une sélectivité accrue et une diminution de la quantité totale de tensioactif requise [1].

Dans ce cadre, ce travail de fin d'études se focalise sur une étude de l'extraction des ions dysprosium (Dy(III)) par point de trouble, en employant un mélange binaire des tensioactifs non ioniques Triton X-100 et Tween 20. Le but principal de cette étude est d'examiner l'impact de divers éléments cruciaux sur la performance de l'extraction. Nous examinerons l'interaction complexe entre ces divers facteurs afin de déterminer les conditions idéales pour obtenir le rendement d'extraction le plus élevé possible pour le dysprosium.

L'organisation du mémoire soumis est la suivante :

✚ La première partie de ce travail explore la littérature sur divers thèmes, comme l'extraction par point de trouble, les agents tensioactifs, les terres rares et la méthode d'analyse pertinente.

## *Introduction générale*

---

✚ La seconde section, dédiée à l'expérimentation, détaille le matériel utilisé et toutes les expériences réalisées en lien avec l'extraction du Dy(III)

✚ La troisième partie expose les résultats et les analyses nécessaires pour définir les conditions optimales de séparation visant à optimiser le rendement d'extraction des ions.

Pour finir, la conclusion générale constitue la dernière partie de notre travail et synthétise les résultats majeurs. Cette partie expose un récapitulatif du mémoire, soulignant les apports significatifs de l'étude tout en proposant des orientations pour d'éventuelles recherches ultérieures.



**Chapitre I : *Extraction par point de trouble***

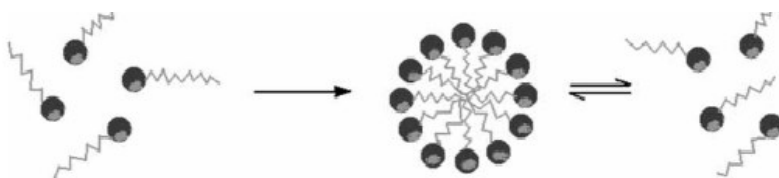
## **I. Introduction**

En 1978, Watanabe et Tanaka ont été les pionniers de l'application de l'extraction par point de trouble (EPT) (Cloud Point Extraction CPE) pour la séparation et la concentration des ions métalliques [2]. L'extraction par point de trouble, également connue sous les termes d'extraction par coacervat ou par deux phases aqueuses, est une méthode de séparation liquide-liquide reposant sur la formation de phases riches en tensioactifs, générée par la solubilisation micellaire. Elle permet l'extraction sélective de solutés tels que des macromolécules ou des composés organiques, dans une phase aqueuse. Par sa capacité à remplacer les solvants organiques généralement utilisés dans les méthodes classiques, elle représente une alternative plus durable et conforme aux principes de la chimie verte, qui visent à minimiser l'impact environnemental des procédés chimiques [2].

## **II. Définition**

L'extraction par point de trouble (EPT) est une méthode d'extraction et de séparation prometteuse, reposant sur l'utilisation d'agents tensioactifs en remplacement des solvants organiques classiques. Le point de trouble correspond à la température au-delà de laquelle une solution aqueuse d'un tensioactif hydrosoluble devient trouble. Lorsque cette température critique est dépassée, la solution se sépare spontanément en deux phases distinctes : une phase riche en tensioactif (phase coacervat), de faible volume, et une phase aqueuse diluée, dont la concentration en tensioactif se rapproche de la concentration micellaire critique. Les composés hydrophobes présents dans le milieu initial s'associent préférentiellement aux micelles et se concentrent majoritairement dans la phase riche en tensioactif [3].

Les micelles sont des structures supramoléculaires de taille colloïdale, issues de l'agrégation spontanée de molécules de tensioactifs en solution aqueuse. Ce phénomène ne se produit que lorsque la concentration en tensioactif atteint ou dépasse une valeur seuil appelée concentration micellaire critique (CMC) [4].



**Figure I-1 : Formation d'agrégats micellaires [3]**

### III. Principe de la méthode EPT

L'extraction par point de trouble est une technique de séparation qui exploite la variation de solubilité des tensioactifs en fonction de la température, conduisant à leur transfert vers une phase aqueuse plus dense lorsque la température dépasse un seuil critique [5].

L'EPT suit une série d'étapes clés illustrées dans la figure I-2 :

1. **Solubilisation de l'analyte** : dans un premier temps, l'analyte cible se solubilise au sein des agrégats micellaires formés par les tensioactifs présents en solution.
2. **Apparition du trouble** : lorsque la solution est chauffée au-delà de la température critique (point de trouble), une perte de transparence est observée, traduisant un changement dans l'organisation micellaire.
3. **Séparation des phases** : la solution se divise alors en deux phases distinctes : une phase dense appelée coacervat, enrichie en tensioactifs et contenant la majorité de l'analyte, et une phase aqueuse diluée, pauvre en tensioactifs.

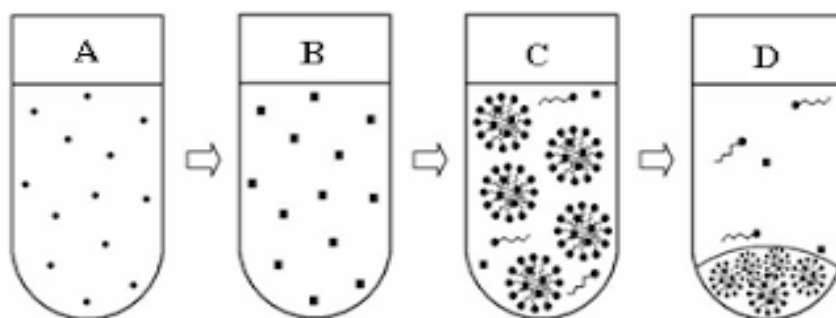


Figure I-2 : Principe de l'extraction par point de trouble d'un ion métallique [5]

### IV. Avantages de la technique EPT

Grâce à ses nombreux avantages, l'extraction par point de trouble connaît une adoption grandissante dans diverses applications analytiques notamment :

- Cette technique est facile à appliquer, car elle nécessite peu d'étapes pour l'extraction d'un analyte et se réalise en un temps réduit.
- Ce procédé d'extraction offre un facteur de pré-concentration considérable grâce à des solutions d'analyte en haute concentration, compte tenu du faible taux de perte d'analyte et de l'efficacité remarquable de l'extraction dans la séparation des phases, garantissant ainsi une productivité optimale [6].

- Faible coût opérationnel : l'extraction par point de trouble est une méthode peu coûteuse, ne nécessitant que des équipements simples tels qu'un système de chauffage, une centrifugeuse, ainsi qu'une faible quantité d'agents complexants et de tensioactifs. Contrairement aux méthodes conventionnelles faisant appel à des solvants organiques, elle requiert un usage minimal de solvants [5].

- Pour certains tensioactifs, la séparation ou la pré-concentration peut avoir lieu à des températures plutôt faibles.

- Haute sélectivité : en ajustant les paramètres expérimentaux tels que la nature et la concentration du tensioactif, la température ou le pH, il est possible de cibler spécifiquement certains analytes, ce qui améliore considérablement l'efficacité de la séparation [7].

### **V. Utilisations de la technique d'extraction par point de trouble**

La technique d'extraction par point de trouble (EPT) repose sur la variation de solubilité des tensioactifs non ioniques en fonction de la température dans un milieu aqueux. Elle permet à la fois la séparation et la préconcentration de diverses substances. Au cours des dernières décennies, cette méthode a suscité un intérêt croissant dans de nombreux domaines liés à l'analyse et à la préparation d'échantillons [5], notamment dans les secteurs suivants :

- L'EPT est utilisée pour isoler et concentrer des contaminants (comme les métaux lourds, les pesticides, etc.) ou des composés d'intérêt (antioxydants, vitamines) présents en petites quantités dans des échantillons d'eau ou de nourriture. Cela garantit la sécurité et la qualité de ce que nous consommons [8].

- Elle sert à l'extraction de polluants organiques et inorganiques à partir d'échantillons environnementaux tels que le sol, les sédiments et l'air, contribuant de ce fait au suivi de la pollution.

- L'EPT s'applique à l'extraction de médicaments, métabolites ou autres composés biologiques à partir d'échantillons complexes tels que le plasma ou l'urine, un processus essentiel pour la recherche médicale et le diagnostic [9].

- L'EPT est valorisée pour sa facilité d'utilisation, son coût modeste, son efficacité et son aspect plus écologique comparé à certaines techniques d'extraction conventionnelles qui font appel à des solvants organiques.

- Dans le domaine des nanotechnologies, il est possible d'utiliser l'EPT pour séparer et purifier les nanoparticules selon leur dimension et leur surface [10].

- Elle peut être utilisée pour l'extraction de colorants de diverses matrices, comme lors de l'analyse de textiles ou d'aliments [11].



**Chapitre II : Les tensioactifs**

## I. Généralité sur les tensioactifs

### I.1. Définition

Un tensioactif, aussi appelé agent de surface ou surfactant, est une molécule amphiphile (figure I-3) qui possède à la fois une partie hydrophile affine à l'eau et une partie hydrophobe affine aux matières grasses et aux solvants organiques [12].

- La section hydrophobe (lipophile) : non polaire, d'une chaîne carbonée (linéaire, ramifiée ou fluorée) comportant entre 8 et 18 atomes de carbone, ce qui lui permet d'interagir avec les solvants organiques.
- La section hydrophile (polaire) : peut-être non ionique, ionique (associée à un ion opposé) ou zwitterionique (portant à la fois des charges positives et négatives), ce qui lui confère une affinité pour l'eau [13].

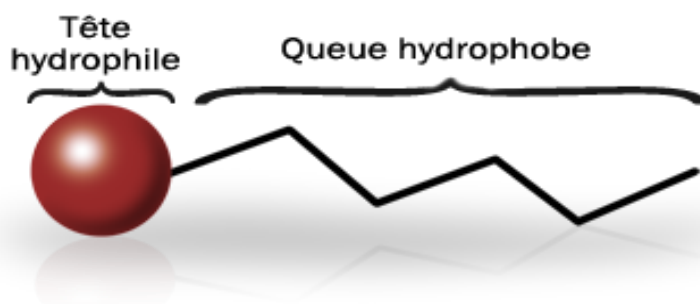


Figure I-3 : Représentation d'un tensioactif

Grâce à cette structure, les tensioactifs se regroupent aux interfaces entre deux phases non miscibles, réduisent la tension de surface et facilitent des phénomènes comme l'émulsification, le mouillage et la stabilisation de mélanges hétérogènes.

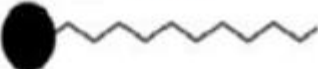




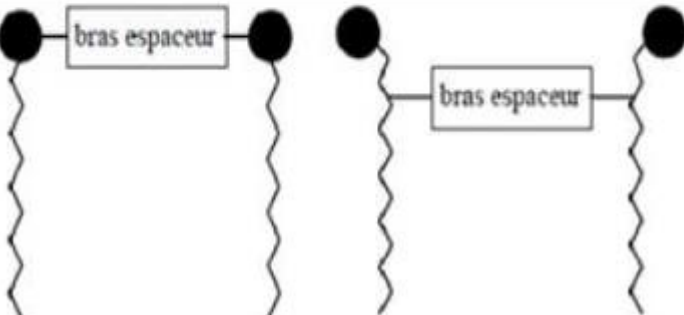
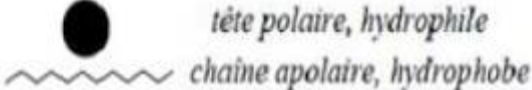
### I.2. Classification des tensioactifs

La classification des tensioactifs se base sur la nature de leur tête hydrophile (cationique, anionique, zwitterionique ou non ionique) ou sur leur structure moléculaire (mono- ou poly caténaire, géminés, etc...) [14]. Cette classification permet de distinguer leurs propriétés et leurs applications spécifiques.

#### I.2.1. Classification selon leur structure

Selon leur structure (le nombre et la disposition des pôles hydrophiles et hydrophobes au sein de la molécule), les tensioactifs peuvent se classer en différentes catégories [15].

Tableau I-1 : Classification des surfactants selon leurs structures [16]

Structure du tensioactif	Nom
	Monocaténaire
	Bicaténaire
	Tricaténaire
	Bolaforme simple
	Bolaforme double chaîne
	Gémérés
	Légende

### I.2.2. Classification selon la nature de la tête hydrophile

Les tensioactifs peuvent être classés en quatre catégories principales en fonction de la charge portée par leur groupe polaire (tête hydrophile) qui peut être cationiques, anioniques, zwitterionique et amphotères ou ampholytes (Figure I-4) [17].

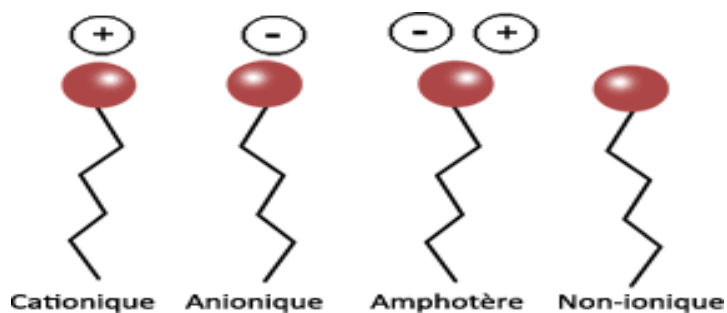
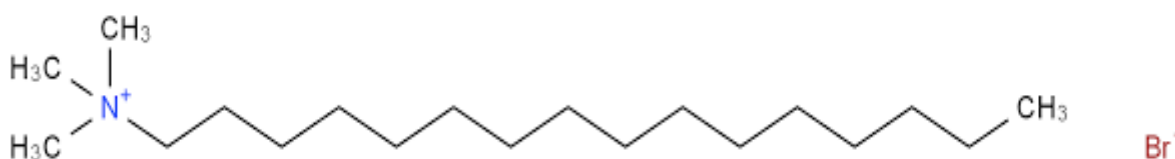


Figure I-4 : Différentes classes des tensioactifs

**a. Les Tensioactifs cationiques**

Les agents tensioactifs cationiques sont des produits de surface qui possèdent une portion hydrophile chargée positivement lorsqu'ils sont en solution aqueuse [18]. Composés généralement de sels quaternaires d'ammonium, d'amines longues ou d'imidazolines, ils restent stables face aux changements de pH, possèdent des qualités antimicrobiennes et ont une forte capacité d'adsorption sur des surfaces naturelles telles que les cheveux, la peau et les tissus [19]. Cette compétence leur permet d'être employés comme désinfectants, adoucissants, émulsifiants et revitalisants pour les cheveux, ainsi que dans certains produits de nettoyage et détergents.



**Figure I-5 :** Exemple de tensioactif cationique : Hexadecyltrimethylammoniumbromide

**b. Les tensioactifs anioniques**

Le marché des tensioactifs anioniques représente approximativement 60 % de la production mondiale de ces substances [20]. Ils sont majoritairement symbolisés par les alkylbenzènesulfonates et les sulfates d'alcools gras ainsi que les dérivés carboxylates [21]. Spécifiquement, les sulfonates d'alkylbenzène linéaires de sodium (LAS) comportant une chaîne carbonée pétrochimique en C12-C15 possèdent des propriétés exceptionnelles de détergence.



**Figure I-6 :** Exemple de Tensioactif anionique. Le sulfate de dodecyle de sodium (SDS)

### c. Les tensioactifs amphotères

Les tensioactifs amphotères, aussi appelés tensioactifs zwitterioniques, possèdent une partie hydrophile comportant à la fois une charge positive et une charge négative [22]. Leur nature ionique varie en fonction du pH du milieu : ils sont cationiques en milieu acide et anioniques en milieu alcalin, tandis qu'ils adoptent une forme neutre (zwitterionique) à leur pH isoélectrique [23]. Grâce à cette flexibilité, ils combinent certaines propriétés des tensioactifs anioniques et cationiques, bien qu'à un degré moindre. Ils sont appréciés pour leur douceur sur la peau et les yeux, ce qui les rend idéaux pour les formulations cosmétiques et dermatologiques. On les retrouve souvent dans les produits nettoyants et émulsifiants où ils améliorent la solubilité, la stabilité des mousses et la viscosité.

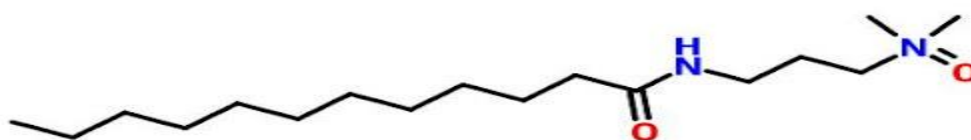


Figure I-7 : Exemple de tensioactif amphotère : LauramidopropylamineOxide (LAO)

### d. Les tensioactifs non ioniques

Ces substances ne libèrent pas d'ions dans l'eau, leur solubilité est attribuée à la présence de groupes polaires. Ces tensioactifs sont compatibles avec les trois autres catégories et sont donc fréquemment employés en association avec d'autres amphiphiles dans des formulations destinées à des usages spécifiques. La partie hydrophobe est liée à la tête hydrophile par des liaisons de type éther, ester, amide, entre autres. Soit par des ponts oxygène, soit par des groupements hydroxyles, la tête polaire est formée [24].

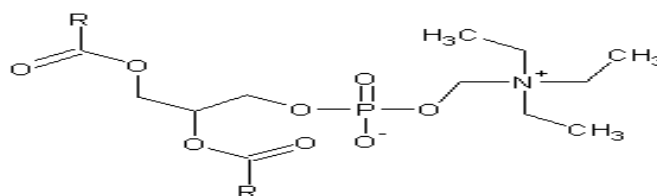


Figure I-8 : Exemple d'un tensioactif non ionique (Lécithine)

## I.3. Propriétés des agents tensioactifs

La phase comportementale des tensioactifs est cruciale pour la conception de produits liquides et solides, ainsi que pour leurs mécanismes d'action. Il est donc indispensable de

comprendre les caractéristiques fondamentales de ces substances pour définir leurs zones d'utilisation et expliquer les phénomènes observés [25].

### I.3.1. La concentration micellaire critique (CMC) et la micellisation

- **La concentration micellaire critique (CMC)**

La concentration micellaire critique (CMC) correspond à la concentration minimale de tensioactif nécessaire dans un environnement pour que des micelles se forment de manière spontanée, en suivant un modèle d'association fermé [26]. C'est une caractéristique essentielle des tensioactifs en milieu aqueux et l'une des mesures les plus courantes pour analyser les interactions entre deux molécules tensioactives lors de la création d'agrégats micellaires mixtes. Les tensioactifs, qui sont composés d'une partie hydrophile et d'une partie hydrophobe, se rangent en milieu aqueux de manière à réduire leur énergie (Figure I-9). Dans un premier temps, ils se déplacent vers l'interface eau/air afin de rétablir leur double affinité (zone I). Quand leur concentration augmente, la plupart des molécules se regroupent à cette interface, provoquant une **diminution rapide** de la tension de surface (zone II). Lorsque l'interface est saturée, le surplus de tensioactifs commence à se réorganiser en micelles, indiquant ainsi que la CMC a été atteinte. Au-delà de ce point de concentration, la tension interraciale tend à se stabiliser, ayant atteint son niveau le plus bas (zone III). Cette caractéristique est cruciale dans plusieurs secteurs, y compris la chimie colloïdale, les produits de beauté et les compositions industrielles [27].

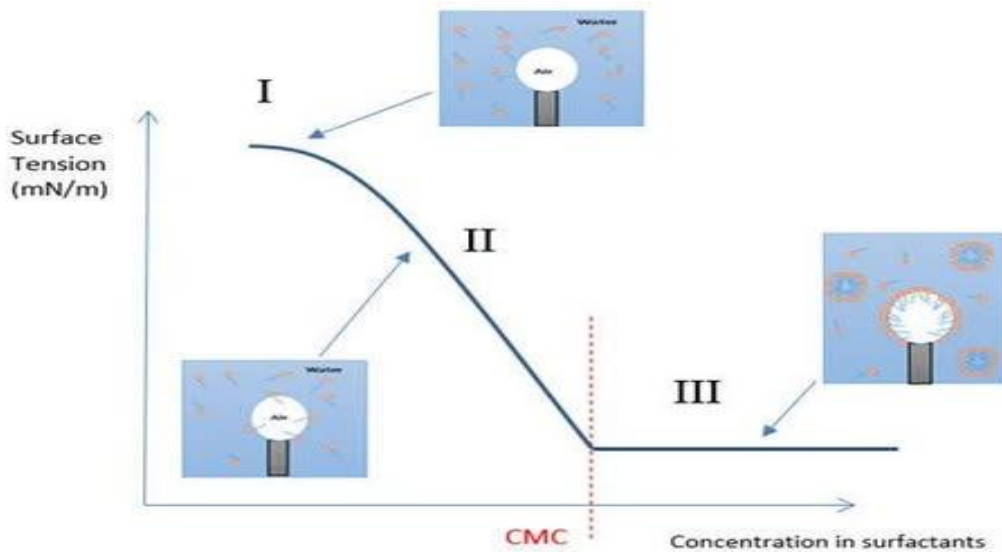
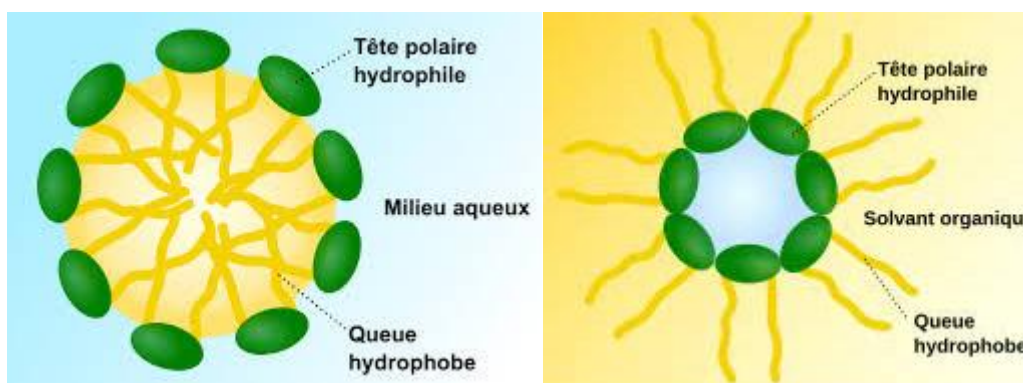


Figure I-9 : Courbe théorique de la concentration micellaire critique (CMC) d'un tensioactif

- **La micellisation**

Quand un certain niveau de molécules amphiphiles est atteint dans un environnement aqueux, ces dernières s'auto-organisent pour créer des formations connues sous le nom de micelles. On appelle micellisation ce processus qui se produit lorsque l'on atteint une concentration spécifique nommée concentration micellaire critique (CMC) [28]. Dans l'eau, les micelles dites directes ont leurs portions hydrophiles orientées vers l'extérieur, en contact avec le solvant, tandis que leurs portions hydrophobes se rassemblent au cœur. Par contre, dans un solvant non polaire tel que l'huile, on voit des micelles inversées où les portions hydrophiles se trouvent au centre et les portions hydrophobes interagissent avec le solvant environnant. La micellisation joue un rôle crucial dans la solubilisation des substances hydrophobes : ces substances se situent dans la zone lipophile des micelles, facilitant ainsi leur dispersion dans un milieu aquatique. Ce potentiel de solubilisation est affecté par divers éléments, y compris la composition des micelles, la température et la présence de sels inorganiques [29].



**Figure I-10 :** *Catégories de micelles (micelle directe et micelle inverse)*

### I.3.2. Adsorption aux interfaces

Comme l'indiquent leur appellation et leur nature amphiphile, les molécules tensioactives se rassemblent aux interfaces liquide-air. Bien que présentes en faible concentration dans l'eau, elles fonctionnent comme des monomères substituant les molécules d'eau à cette interface. Leur disposition favorise la tête hydrophile qui entre en contact avec l'eau et la chaîne lipophile qui s'oriente vers l'air dans le but de réduire le contact hydrophobe-aqueux. Ce remplacement optimise les interactions à l'interface, entraînant une diminution de l'énergie libre de surface et de la tension superficielle de l'eau [30].

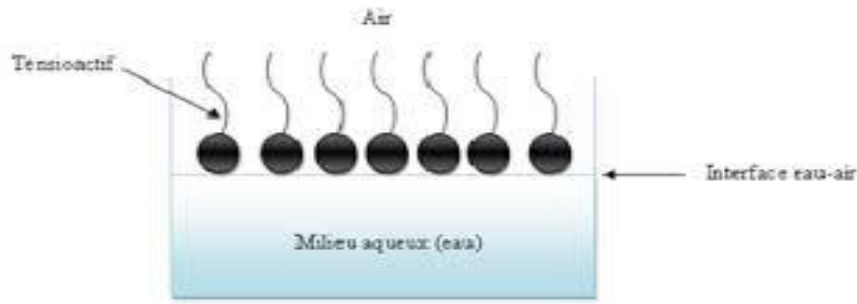


Figure I-11 : Adsorption des tensioactifs à l'interface eau-air

### I.3.3. Rapport hydrophile-lipophile (HLB)

L'équilibre hydrophile/lipophile, aussi appelé HLB (Hydrophilic-Lipophilic Balance), est un chiffre qui décrit la proportion entre la fraction soluble dans l'eau (hydrophile) et la fraction soluble dans les graisses (lipophile) d'un agent tensioactif. Griffin a introduit ce concept en 1949 [31]. Le HLB s'étend sur une échelle allant de 1 à 20 :

- ✓ Un faible chiffre (proche de 1) indique que le tensioactif est principalement lipophile, donc qu'il a une faible solubilité dans l'eau.
- ✓ Un score élevé (près de 20) suggère qu'il est fortement hydrophile, par conséquent, extrêmement soluble dans l'eau.

Les tensioactifs dont le HLB se situe entre 15 et 18 sont particulièrement adaptés aux formulations détergentes, car ils combinent une excellente solubilité dans l'eau et une affinité avec les matières grasses, ce qui facilite l'émulsification. Il est important de noter que la valeur du HLB peut fluctuer en fonction de la température, ce qui peut affecter le comportement du tensioactif dans diverses conditions d'application [32].

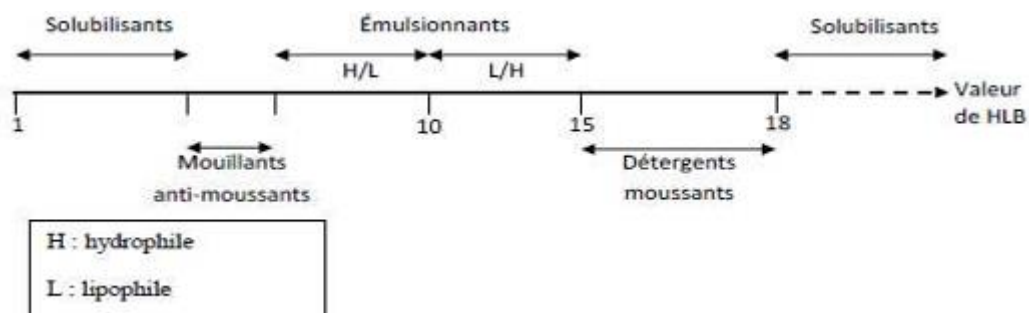


Figure I-12 : Classification des surfactants selon leur HLB [32]

#### I.4. Applications et avantage des tensioactifs

**Tableau I-2 : Les applications et avantage des tensioactifs [33]**

<b>Types de tensioactif</b>	<b>Avantages</b>	<b>Applications</b>
<b>Anioniques</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- très bon pouvoir moussant</li> <li>-bon pouvoir détergent</li> </ul>	<p><b>-Détergents et produits ménagers</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>-Shampoings et gel douche</li> <li>- Traitement des eaux usées</li> <li>- Traitement des eaux usées</li> <li>-Agents mouillants et dispersants</li> </ul>
<b>Cationiques</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Présentent une grande affinité avec la fibre capillaire.</li> <li>-Apportent douceur et brillance.</li> <li>- Facilite le démêlage</li> <li>-Pouvoir bactéricide</li> </ul>	<p><b>-Désinfectants et antiseptiques</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Adoucissants textiles</li> <li>- <b>Revêtements capillaires</b></li> <li>-Émulsifiants et agents de flottation</li> <li>-Inhibiteurs de corrosion</li> </ul>
<b>Amphotères</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Très bien tolérés par la peau</li> <li>- Ne pique pas les yeux</li> <li>-Améliore la qualité des cheveux avec TA cationique</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Produits de soins personnels doux</li> <li>- Nettoyants ménagers doux</li> <li>- Cosmétiques</li> <li>-Formulations antimicrobiennes</li> <li>-Industrie pharmaceutique</li> </ul>
<b>Non ioniques</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Les plus respectueux des cheveux</li> <li>-Le plus doux</li> <li>- Bon pouvoir détergent</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Détergents à faible moussage</li> <li>- Émulsifiants</li> <li>- Solubilisant</li> <li>-Agents mouillants et pénétrants</li> <li>- Dispersants</li> <li>· Industrie alimentaire</li> </ul>

## II. Les tensioactifs utilisés

### II.1. Triton X-100

Le Triton X-100 est un tensioactif non ionique largement utilisé dans les domaines biologique et industriel pour ses propriétés de réduction de la tension de surface des liquides. Sa formule chimique est  $C_{14}H_{22}O(C_2H_4O)_n$  et il se compose principalement d'octylphénoxy polyéthoxyéthanol. Ce composé se présente sous forme de liquide visqueux et anhydre, contenant 100 % de matières actives [34]. En plus d'être un agent de surface efficace, il est également biodégradable, ce qui le rend plus respectueux de l'environnement.

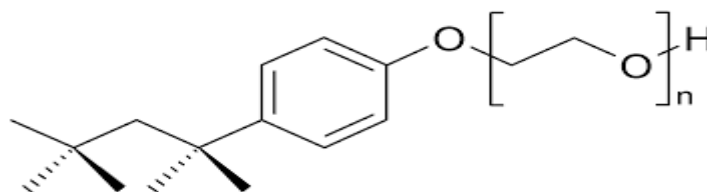


Figure I-13 : Structure du TritonX-100

#### II.1.1. Propriétés physico-chimiques du Triton X-100

Tableau I-3 : Propriétés physico-chimiques du Triton X-100

Propriétés	Valeurs/Descriptions
Forme	Liquide
Couleur	Incolore à jaunâtre
Odeur	Faible
Ph à 10g/l H <sub>2</sub> O (20°C)	6-8
Point de fusion	Non disponible Non disponible
Point de solidification	6°C
Point d'ébullition	>200°C >200°
Point de trouble	65°C
Température d'inflammation	Non disponible Non disponible
Point d'éclair	251°C
Pression de vapeur (20°C)	< 0.01 hPa
Densité de vapeur relative	>1
Densité (20°C)	1.07 g/cm <sup>3</sup>
Solubilité dans l'eau (20°C)	Soluble

### **II.1.2. Avantages du Triton X-100**

Le Triton X-100 est un tensioactif non ionique, il présente plusieurs avantages [35] :

- ✓ Excellent stabilisant stérique et gel/dégel
- ✓ Offre des performances constantes pour une variété étendue de besoins industriels.
- ✓ Efficace dans la dispersion des pigments et du noir de carbone.
- ✓ Excellent pour les composés aromatiques, chlorés et autres composés qui sont difficiles à émulsionner.
- ✓ Solubilité favorable en présence de sels ou d'électrolytes Fournit une lubrification.
- ✓ Tensioactif non ionique de grande qualité destiné à un usage en laboratoire et industrie.
- ✓ Assuré et non toxique pour diverses utilisations, notamment dans les domaines pharmaceutiques et cosmétique.
- ✓ Confectionné en respectant les normes les plus strictes pour une pureté optimale.

### **II.1.3. Application du Triton X-100**

Le Triton X-100, un tensioactif non ionique, est largement employé dans divers secteurs en raison de ses caractéristiques de solubilisation et d'atténuation de la tension superficielle. On l'utilise principalement pour [36] :

#### **II.1.3.1. Recherche en biochimie**

Les tensioactifs servent à rendre solubles les protéines de membrane, à faciliter la rupture cellulaire et à autoriser l'extraction de l'ADN en dégradant les membranes cellulaires.

#### **II.1.3.2. Industrie pharmaceutique**

Dans le domaine pharmaceutique, les tensioactifs servent à la formulation de médicaments en augmentant la solubilité des principes actifs et à stabiliser les éléments biologiques lors du processus de production des vaccins.

#### **II.1.3.3. Cosmétiques et soins de la peau**

Dans l'industrie cosmétique et de soins cutanés, les tensioactifs sont employés pour créer des émulsions stables dans les crèmes et lotions, et ils servent également d'agents nettoyants dans les shampoings, gels de douche et produits démaquillants en raison de leur aptitude à dissoudre les huiles.

#### **II.1.3.4. Applications dans le domaine industriel**

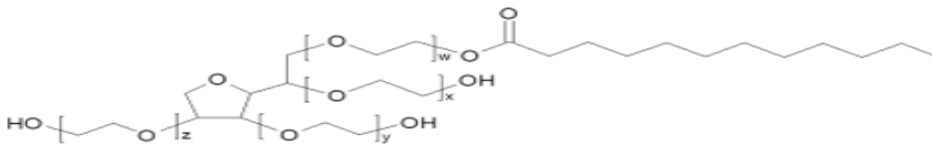
Dans le secteur industriel, les tensioactifs servent d'agents de nettoyage performants pour retirer graisses et impuretés, et sont également employés dans les peintures et revêtements pour optimiser la dispersion des pigments et assurer une application uniforme.

**II.1.3.5. Sciences environnementales**

Dans le domaine des sciences environnementales, les tensioactifs servent à la dépollution du sol et de l'eau, en aidant à la suppression des polluants présents sur les lieux contaminés.

**II.2. Tween 20**

Le Tween 20, aussi appelé Polysorbate 20, est un agent tensioactif non ionique fréquemment employé dans divers secteurs de la chimie et de la biologie. Sa composition chimique, intégrant un groupe hydrophile et une lignée hydrophobe, lui confère la capacité de s'interfacer efficacement avec des solutions à base d'eau et des substances lipophiles. Grâce à ses capacités de solubilisation et de stabilisation, le Tween 20 fait l'objet de nombreuses études concernant son impact sur la diminution de la tension superficielle et son rôle dans l'homogénéisation des mélanges. Ce composé est particulièrement remarquable pour sa faculté à réguler les interactions entre diverses phases, ce qui lui confère un intérêt majeur dans de multiples études scientifiques [37].



**Figure I-14 :** *La structure du Tween 20*

**II.2.1. Propriétés physico – chimiques du Tween 20**

**Tableau I-4 :** *les Propriétés physico – chimiques du Tween 20*

<b>Nom</b>	Polyoxyéthylène (20) sorbitanmonolaurate
<b>Formule</b>	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O <sub>6</sub>
<b>Poids moléculaire</b>	Environ 1300 g/mol
<b>Apparence</b>	Liquide visqueux
<b>Solubilité</b>	Soluble dans l'eau, l'éthanol, et autres solvants organiques polaires.
<b>Densité</b>	Environ 1.08 g/cm <sup>3</sup> à 25 °C.
<b>Point d'ébullition</b>	Environ 100 °C (dépendant des conditions de pression)
<b>pH</b>	5 à 7
<b>Stabilité</b>	Stable dans des conditions normales de température et de pression.

## **II.2.2. Application du Tween 20**

### **II.2.2.1. Cosmétique et soins de la peau**

On utilise le Tween 20 dans les compositions de crèmes, lotions, shampoings et divers autres produits cosmétiques. Il sert à stabiliser les émulsions huile-dans-eau, en améliorant la texture et la stabilité des produits [38].

### **II.2.2.2. Pharmaceutique**

Il est utilisé comme agent de solubilisation dans les préparations pharmaceutiques, particulièrement pour les médicaments lipophiles, afin de faciliter leur intégration dans des solutions à base d'eau. Le Tween 20 est aussi utilisé dans la composition de vaccins et de formulations [39].

### **II.2.2.3. Industrie alimentaire**

Il peut servir d'émulsifiant dans l'industrie alimentaire, afin d'améliorer la texture et la stabilité des sauces, crèmes, produits laitiers et autres denrées traitées.

### **II.2.2.4. Biotechnologie**

Dans un contexte de laboratoire, le Tween 20 est employé pour stabiliser les protéines, que ce soit dans la préparation d'échantillons biologiques destinés à des analyses ou pour faciliter la rupture cellulaire.



**Chapitre III : Les terres rares**

## I. Les terres rares

### I.1. Introduction

Les terres rares constituent un ensemble de 17 éléments chimiques métalliques présents dans le tableau périodique de Mendeleïev (figure I-15). Ces éléments regroupent 15 lanthanides (le lanthane, le cérium, On inclut également deux autres éléments, le scandium et l'yttrium, à la liste comprenant le Praséodyme, le néodyme, le prométhéyme, le samarium, l'euporium, le gadolinium, le terbium, le dysprosium, l'holmium, l'erbium, le thulium, l'ytterbium et le lutétium [40].

**Tableau périodique des éléments chimiques**

Le tableau périodique des éléments chimiques est présenté avec les terres rares mises en évidence en rose. Les terres rares sont regroupées dans une section inférieure à gauche, incluant les lanthanides (La à Lu) et l'yttrium (Y). Les terres rares sont classées en deux catégories : les terres rares légères (du lanthane au europium) et les terres rares lourdes (du gadolinium au lutétium, ainsi que l'yttrium).

Les terres rares sont habituellement classées en deux catégories basées sur leur numéro atomique : les lanthanides à faible numéro atomique (du lanthane à l'euporium) sont désignés comme terres rares légères, tandis que celles ayant un numéro atomique élevé (du gadolinium au lutétium et aussi Yttrium) sont appelées terres rares lourdes [41].

Figure I-15: Le tableau périodique de Mendeleïev des éléments

Les terres rares sont habituellement classées en deux catégories basées sur leur numéro atomique : les lanthanides à faible numéro atomique (du lanthane à l'euporium) sont désignés comme terres rares légères, tandis que celles ayant un numéro atomique élevé (du gadolinium au lutétium et aussi Yttrium) sont appelées terres rares lourdes [41]. Malgré leur dénomination qui pourrait laisser penser le contraire, les terres rares sont en réalité assez répandues dans la croûte terrestre. Ainsi, le cérium est l'élément le plus courant au sein du groupe. Les processus d'extraction, de séparation et de raffinage sont très longs et produisent une pollution considérable [41].

## I.2. Minerais sources des terres rares

Les terres rares ont été découvertes pour la première fois en 1787 en Suède, et le dernier élément de cette famille, le lutécium, a été isolé en 1907. À partir des années 1950, leur extraction s'est développée principalement en Inde, au Brésil, en Australie et aux États-Unis [42].

Les principales sources d'extraction des terres rares sont ces trois minerais suivants : la bastnaésite, la monazite, la xénotime (tableau I-5) [43].

**Tableau I-5 :** *La composition et la localisation des trois principaux minerais*

Minerai	Localisation	Composition
<b>La bastnaésite</b>	Etats-Unis	fluorocarbonate
<b>La monazite</b>	Australie, et au Brésil	orthophosphate de terres rares et de thorium
<b>La xénotime</b>	Malaisie	yttrium et métaux lourds des lanthanides



**Figure I-16 :** *Cristal de bastnaésite*



**Figure I-17 :** *Cristal de monazite*



**Figure I-18 :** *Cristal de xénotime*

### **I.3. Extraction, séparation et purification des terres rares**

Avec l'expansion de leurs applications technologiques, la demande en terres rares (TR) a connu une hausse significative au cours des dernières années [44]. Afin de fournir une réponse, des techniques d'hydrométallurgie innovantes ont été mises au point pour extraire ces éléments de différents minerais, tout en soulignant l'unicité de chaque gisement. En dépit de cette variabilité, le processus général d'extraction demeure comparable à celui d'autres minerais, organisé en trois phases principales : le traitement du minerai, l'isolement du groupe de terres rares et enfin la séparation individuelle des éléments [45].

On extrait habituellement les terres rares de minerais tels que la monazite, la bastnaésite, le xénotime ou les argiles ioniques, provenant de sites d'extraction à ciel ouvert tels que Bayan Obo, Sichuan, Mountain Pass ou Mount Weld. Le processus commence par un concassage intensif du minerai, puis par une flottation, méthode fréquemment employée qui permet de concentrer les TR jusqu'à 60 % [46]. Par la suite, le concentré est chimiquement décomposé à l'aide d'acides (HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) ou de solutions basiques (NaOH, carbonate), ce qui permet d'obtenir une concentration du TR qui se rapproche de 95 % [42].

La purification et la concentration des terres rares sont généralement réalisées par extraction liquide-liquide ou échange d'ions, alors que l'obtention finale se réalise par précipitation ou électrolyse, garantissant une pureté de plus de 99,99 % [47].

Cependant, ces techniques ont une incidence significative sur l'environnement : elles requièrent de grandes quantités d'eau et d'énergie, produisent des émanations chimiques toxiques et des résidus radioactifs, ce qui représente un danger pour la santé humaine et notre environnement.

## **II. Aspects théoriques sur le Dysprosium**

### **II.1. Histoire et découverte du Dysprosium**

Paul Émile Lecoq de Boisbaudran a mis au jour le dysprosium en 1886. Lecoq de Boisbaudran a découvert ce nouvel élément en se basant sur l'holmium et l'a nommé dysprosium, inspiré du grec dysprositos qui signifie « difficile à obtenir » [48]. Ce n'est que dans les années 1950 que les chercheurs sont parvenus à l'isoler sous une forme suffisamment pure [49].

## **II.2. Présentation générale du Dysprosium**

Le Dysprosium est un élément chimique, identifié par le symbole « Dy » et portant le numéro atomique 66. Il appartient à la famille des lanthanides [50]. Ce métal lourd de couleur gris argentée présente des propriétés de flexibilité et d'extensibilité. Il est extrêmement impur et par conséquent, très réactif. Effectivement, il est sujet à l'oxydation à l'air libre. En présence d'eau, il se dissout dans une légère acidité. En tant qu'oxyde, il se présente sous forme de poudre beige-jaune. À l'instar du Néodyme, le Dysprosium possède une forte capacité magnétique [51].



**Figure I-19 :** *Échantillon du métal Dysprosium*

## **II.3. Les minerais du Dysprosium**

Le dysprosium ne se trouve pas sous sa forme pure dans la nature. Il est obtenu à partir de minerais de terres rares, qui renferment un amalgame de divers éléments. Les divers minerais sont : la bastnäsite, blomstrandine, euxénite, fergusonite, gadolinite, monazite, polycrase et xénotime [52].

## **II.4. Propriétés du Dysprosium**

Le dysprosium présente des propriétés semblables à celles de certains éléments des terres rares. Ces propriétés justifient son classement en tant qu'élément des terres rares. Cependant, il possède également des propriétés qui le différencient des autres composants des terres rares et lui confèrent une singularité [53].

Le tableau I-6 regroupe les principales propriétés :

**Tableau I-6 : Propriétés physico-chimiques du Dysprosium**

<b>Propriétés</b>	<b>Valeurs/Descriptions</b>
Masse atomique relative	<b>162.500 ± 0.001</b>
Numéro atomique	<b>66</b>
Configuration électronique	<b>[Xe] 4f<sup>10</sup> 6s<sup>2</sup></b>
Densité (g/cm <sup>3</sup> ) à 20°C	<b>8.55</b>
Volume molaire (cm <sup>3</sup> /mol) à 25°C	<b>19.01</b>
Electronégativité de Pauling	<b>1.22</b>
Energie d'ionisation (eV)	
I	<b>5.9389</b>
II	<b>11.67</b>
III	<b>22.8</b>
IV	<b>41.47</b>
Point de fusion (°C)	<b>1412</b>
Point d'ébullition (°C)	<b>2567</b>
Rayon atomique (de Van Der Walls) (nm)	<b>0.177</b>
Degré d'oxydation	<b>+ III</b>
Les valences indiquées	<b>3</b>
Potentiel standard (volt)	<b>11.67</b>
Conductivité thermique (W/m.k)	<b>11.1</b>
Conductivité électronique (S.m <sup>-1</sup> )	<b>0.889 × 10<sup>6</sup></b>
Chaleur latente de vaporisation (J. g <sup>-1</sup> )	<b>1725</b>
Etat physique à T = 20°C	<b>solide</b>
Abondance relative dans l'univers (ppb)	<b>-</b>
Abondance relative dans la <b>croûte</b> terrestre (ppm)	<b>3.6</b>
Abondance relative dans l'eau de mer	<b>0.0000002</b>

## **II.5. Applications du Dysprosium**

Le dysprosium occupe une place centrale dans une multitude de technologies contemporaines. Ce métal rare, grâce à ses caractéristiques magnétiques singulières et à sa stabilité thermique remarquable, s'est imposé comme un élément crucial dans divers secteurs industriels et technologiques [54]. Voici quelques-unes de ses applications majeures :

- Le dysprosium, associé au vanadium et à d'autres éléments, est employé dans la production de matériaux pour lasers et éclairages commerciaux. Grâce à leur capacité d'absorption efficace des neutrons thermiques, les cermet d'oxyde de dysprosium-nickel sont employés dans les barres de contrôle qui absorbent les neutrons dans les centrales nucléaires [55].

- Les chalcogénures de dysprosium-cadmium sont des émetteurs de rayonnement infrarouge, qui est bénéfique pour l'analyse des réactions chimiques.

- Étant donné que le dysprosium et ses dérivés sont hautement sensibles à la magnétisation, ils trouvent leur application dans différentes technologies de stockage de données, tels que les disques durs [56].

- Le dysprosium figure parmi les éléments qui composent le terfenol-D, aux côtés du fer et du terbium. Le terfenol-D affiche la plus forte magnétostriction à température ambiante parmi tous les matériaux répertoriés, et trouve son application dans les transducteurs, les résonateurs mécaniques à large bande ainsi que dans les injecteurs de carburant liquide de précision élevée [57].

- Le dysprosium est utilisé dans les dosimètres pour mesurer les rayonnements ionisants. Des cristaux de sulfate de calcium ou de fluorure de calcium sont dopés au dysprosium. Lorsque ces cristaux sont exposés aux rayonnements, les atomes de dysprosium deviennent excités et luminescents. La luminescence peut être mesurée pour déterminer le degré d'exposition du dosimètre [58].

- Les alliages de dysprosium, grâce à leurs puissantes propriétés magnétiques, sont employés dans les systèmes de navigation et de télémétrie acoustique (SONAR) au sein du secteur maritime. L'utilisation d'alliages de dysprosium dans la réalisation de transducteurs et récepteurs SONAR peut renforcer la sensibilité et l'exactitude en délivrant des champs magnétiques plus constants et performants [59].

## **II.6. L'impact environnemental du Dysprosium**

Le dysprosium, un métal rare très prisé, est essentiellement employé dans la fabrication des aimants permanents utilisés dans les moteurs électriques, les éoliennes, les disques durs, ainsi que dans certains dispositifs laser, lampes et technologies liées aux domaines militaire et nucléaire. Toutefois, son utilisation a des conséquences environnementales significatives. L'extraction nécessite des méthodes chimiques intensives, en particulier l'utilisation d'acides forts tels que l'acide sulfurique. Ce processus génère des boues nocives et des déchets radioactifs en raison de la présence de thorium ou d'uranium dans les roches. En outre,

l'extraction du dysprosium nécessite une importante quantité d'énergie et utilise de vastes volumes d'eau, fréquemment déversée sans traitement adéquat. Ces méthodes participent à la contamination des sols, de l'air et de l'eau, constituant ainsi un véritable enjeu écologique. Dans le règne animal aquatique, le dysprosium engendre des atteintes aux membranes cellulaires, ayant un impact défavorable sur la production et le fonctionnement du système nerveux [60].

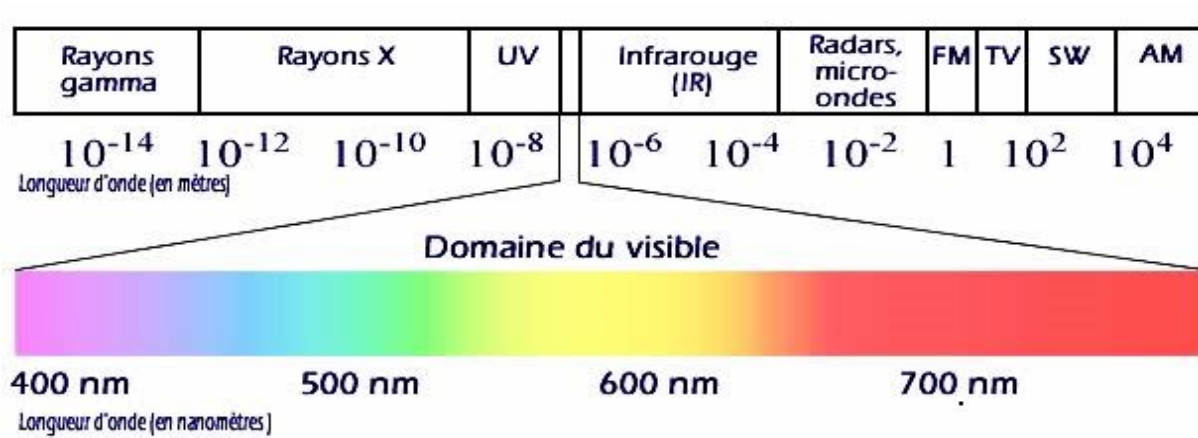


**Chapitre IV : Méthode de caractérisation**

### I. Généralité sur la spectroscopie UV-Visible

La spectroscopie désigne un domaine scientifique où la lumière (le rayonnement visible) est décomposée selon ses diverses longueurs d'onde afin de produire des spectres, c'est-à-dire des graphiques représentant une fonction de l'intensité du rayonnement en relation avec la longueur d'onde ou la fréquence. Au cours du temps, le champ d'application du terme spectroscopie s'est étendu pour englober des recherches liées non seulement à la lumière, mais aussi à divers types de radiation électromagnétique, comme les rayons X, le rayonnement UV, le rayonnement infrarouge, les micro-ondes et les ondes radio. L'application courante pousse même la portée des méthodes spectroscopiques plus loin, englobant des techniques qui n'ont pas recours au rayonnement électromagnétique, telles que la spectroscopie acoustique et la spectroscopie de masse [62].

La spectrophotométrie UV-Visible est une technique physique non destructive qui repose sur l'interaction entre la matière et le rayonnement. Employée pour examiner l'absorption des photons par des composés chimiques dans les domaines de l'ultraviolet (UV) et du visible du spectre électromagnétique. Un rayonnement électromagnétique est caractérisé par sa longueur d'onde ( $\lambda$  en nm) dont les différents domaines sont présentés ci-dessous [63].



**Figure I-20 : Le spectre électromagnétique**

Le domaine UV-Visible couvre une plage de longueurs d'onde allant d'environ 800 à 200 nm :

- **Spectre visible** : de 800 nm (rouge) à 400 nm (indigo).
- **Proche ultraviolet (UV)** : de 400 nm à 200 nm.
- **UV lointain** : de 200 nm à 10 nm.

## II. Principe de la spectrophotométrie UV-Visible

La spectrophotométrie UV-Visible fonctionne sur le principe que lorsqu'une lumière traverse une solution contenant des molécules absorbantes, une partie de cette lumière est absorbée par ces molécules. Cela entraîne une diminution de l'intensité de la lumière qui sort de la solution. Cette diminution peut être mesurée en comparant l'intensité de la lumière avant qu'elle ne traverse la solution ( $I_0$ ) et l'intensité après qu'elle ait traversé la solution ( $I$ ) [64].

L'absorbance ( $A$ ) est définie comme le logarithme du rapport entre l'intensité initiale et l'intensité transmise [64] :

$$A = \log \left( \frac{I_0}{I} \right) \quad (1)$$

Où :

- $A$  : est l'absorbance (sans unité) ;
- $I_0$  : est l'intensité de la lumière incidente (avant qu'elle traverse la solution) ;
- $I$  : est l'intensité de la lumière transmise (après avoir traversé la solution).

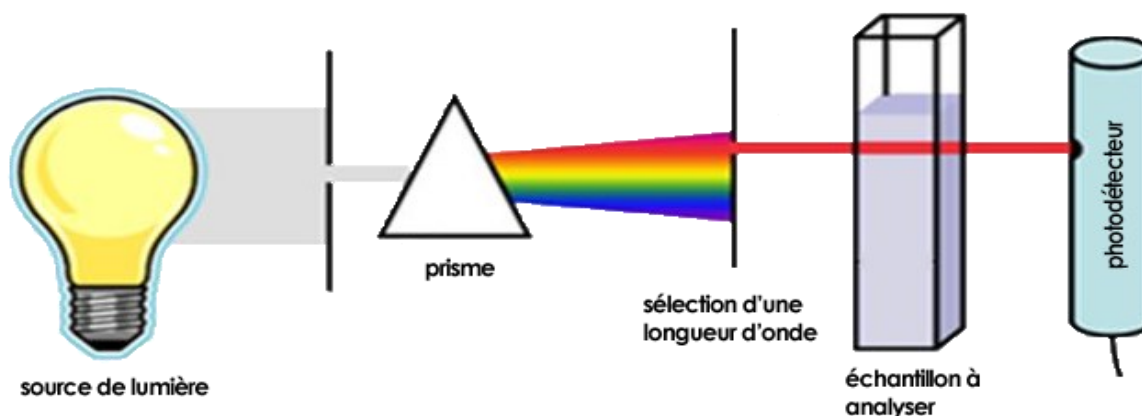


Figure I-21 : Représentation du principe de l'UV – Visible

### III. La loi de Beer-Lambert

La loi de Beer-Lambert décrit comment la lumière est atténuée lorsqu'elle traverse une substance qui l'absorbe. Elle peut être exprimée par l'équation suivante [65] :

$$A = \varepsilon \cdot c \cdot l \quad (2)$$

Où :

- A : est l'absorbance (sans unité)
- $\varepsilon$  : est le coefficient d'absorption molaire de la substance, exprimé en  $L.cm^{-1}.mol^{-1}$
- C : est la concentration de la substance dans la solution, exprimé en  $mol.L^{-1}$
- l : est la longueur du trajet optique (épaisseur de la solution traversée par la lumière), exprimée en cm.

### IV. Analyse des terres rares par UV-Visible avec le réactif Arsenazo(III)

#### IV.1. Introduction

L'arsenazo(III), un complexe bis-diazoté formé de l'acide chromotrope et l'acide 3-o-aminophénylarsénique, a été synthétisé pour la première fois en 1941. Son nom systématique est: Acide 1,8-dihydroxynaphthalène-3,6-disulfonique acide-2,7-bis [(azo-2)-phénylarsonique] [66].

Le susmentionné est un agent colorimétrique hautement sensible, employé en spectrophotométrie UV-Visible pour l'identification précise de certains métaux, y compris les terres rares et les actinides, du fait de sa capacité à créer des complexes colorés vifs.

L'Arsenazo(III) présente un atout majeur grâce à la stabilité remarquable de ses complexes [67].

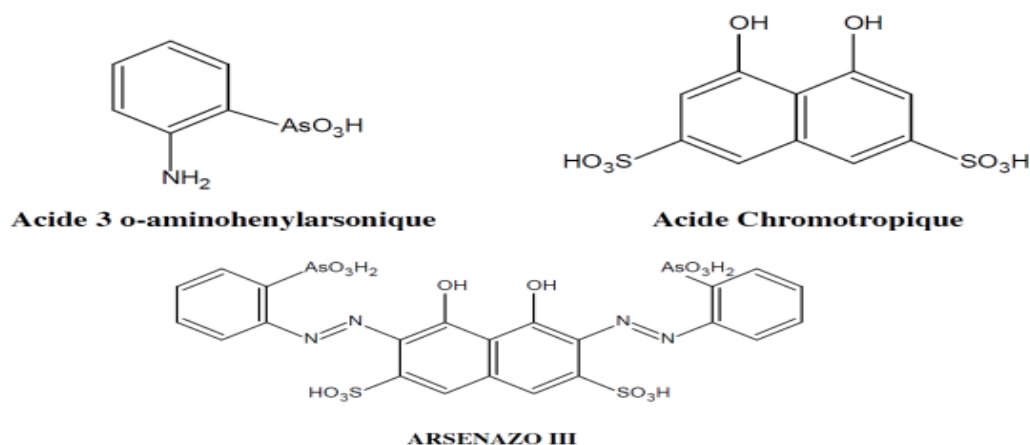


Figure I-22 : Structure de l'Arsenazo(III)

#### **IV.2. Propriétés d'arsenazo(III)**

L'Arsenazo(III) a une couleur de rouge sombre ; il est généralement obtenu sous la forme d'un sel cristallin disodique. Ce dernier est soluble dans l'eau et les acides faibles, et insoluble dans les acides concentrés, les solutions saturées de chlorure de sodium, l'acétone et l'éther diéthylique.

Ses caractéristiques demeurent intactes même après une longue période de stockage. La teinte d'une solution aqueuse d'Arsenazo(III) est liée au pH. Sa couleur varie entre le rose et le rouge cramoisi en fonction de la concentration. À un pH de 5 ou plus, la couleur se transforme en bleu ou violet, tandis qu'elle est verte dans un environnement acide sulfurique concentré [67].


#### **IV.3.Sensibilité**

L'Arsenazo(III) est un agent colorimétrique réputé pour sa sensibilité élevée et son efficacité dans la détection spectrophotométrique d'un grand nombre d'ions métalliques, notamment ceux des terres rares comme le Dy(III). On privilégie beaucoup cette molécule pour sa remarquable capacité à se complexer avec les cations, ce qui permet d'identifier et de mesurer ces ions même à des concentrations extrêmement faibles [68].

L'Arsenazo(III), en formant des complexes colorés stables, propose une approche précise et fiable pour détecter les traces métalliques. Ce qui le rend indispensable pour les analyses chimiques délicates, comme le démontrent diverses applications exposées dans le tableau I-6.

**Tableau I-7 : Sensibilité de détermination des complexes d'Arsenazo(III)**

Elément	Condition de sensibilité maximale		Sensibilité µg/ml	
			Spectrophotomètre	Visuel
<i>Th</i>	HCl à 9N	$\lambda = 665\text{nm}$	0,01-0,02	0.5-1
<i>Zr</i>	HCl à 9N	$\lambda = 665\text{nm}$	0,01-0,02	0.5-1
<i>Hf</i>	HCl à 9N	$\lambda = 665\text{nm}$	0,02	1-2
<i>U(IV)</i>	HCl à 4N	$\lambda = 670\text{nm}$	0,02	1-2
<i>UO<sub>2</sub><sup>+2</sup></i>	pH =2,0	$\lambda = 665\text{nm}$	0,02	1-2
<i>Sc</i>	pH =1,7	$\lambda = 675\text{nm}$	0,02	3-4
<i>Yet autres éléments lanthanides</i>	pH =3,0	$\lambda = 665\text{nm}$	0,02	1-2
<i>La</i>	pH =3,0	$\lambda = 665\text{nm}$	0,02	1-2
<i>Ce</i>	pH =3,0	$\lambda = 665\text{nm}$	0,02	1-2
<i>Gd</i>	pH =3,0	$\lambda = 665\text{nm}$	0,02	1-2
<i>Tb</i>	pH =3,0	$\lambda = 665\text{nm}$	0,02	1-2
<i>Yb</i>	pH =3,0	$\lambda = 665\text{nm}$	0,02	1-2
<i>Zn</i>	pH =3,0	$\lambda = 665\text{nm}$	0,02	1-2
<i>Ca</i>	pH =5,0	$\lambda = 665\text{nm}$	0.05-0.1	3-5
<i>Pb</i>	pH =5,0	$\lambda = 665\text{nm}$	0.05-0.1	3-5



**Expérimentation**

## I. Introduction

Dans toute recherche scientifique, la section expérimentale est d'une importance cruciale, puisqu'elle expose les méthodes et techniques employées pour obtenir des résultats crédibles. Dans ce chapitre, nous allons exposer toutes les expériences menées dans le contexte de notre étude, en détaillant les produits chimiques utilisés et les outils d'analyse mis en œuvre. Nous détaillerons aussi le protocole expérimental mis en place et la démarche adoptée pour analyser les résultats obtenus. Notre étude repose sur l'extraction par point de trouble des ions Dy(III) à l'aide du tensioactif Triton-X100 et Tween20.

## II. Produits chimiques utilisés

Le tableau présente un récapitulatif des produits et solvants employés à chaque phase de cette étude.

**Tableau II-1 : Produits chimiques utilisés**

Réactifs	Formule chimique	Fournisseur
Triton-X100	C <sub>34</sub> H <sub>62</sub> O <sub>11</sub>	<b>SIGMA-ALDRICH</b>
Tween 20	C <sub>58</sub> H <sub>114</sub> O <sub>26</sub>	<b>BIOCHEM</b>
Nitrate de Dysprosium(III) hydraté	DyN <sub>3</sub> O <sub>9</sub> , xH <sub>2</sub> O	<b>SIGMA-ALDRICH</b>
Arzenazo(III)	C <sub>22</sub> H <sub>18</sub> As <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>14</sub> S <sub>2</sub>	<b>CARLO ERBA</b>
Éthanol	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -OH	<b>BIOCHEM</b>
Acétate d'ammonium	C <sub>2</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>2</sub>	<b>SIGMA-AIDRICH</b>
Acide chloridrique	HCl	<b>SIGGMA-ALDRICH</b>
Acide nitrique	HNO <sub>3</sub>	<b>LABOCHIMIE</b>
Hydroxyde de sodium	NaOH	<b>CARLO ERBA</b>
Chlorure de sodium	NaCl	<b>PROLABO</b>
Sulfate de sodium	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	<b>CARLO ERBA</b>
Thiosulfate de sodium	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<b>MERCK</b>

### III. Appareils et instruments de mesure

**Tableau II-2 : Les appareils et instruments de mesure**

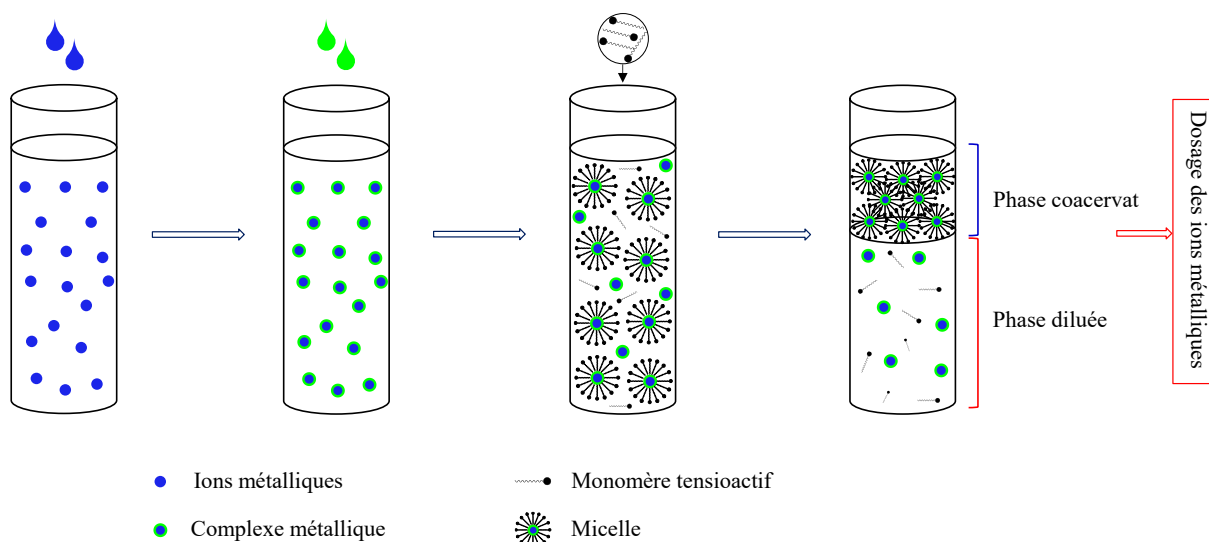
Appareils/instruments	Modèles	Utilisations	Fournisseurs
Agitateur	Vortex GENIUS 3	gitation	IKA
Balance analytique électronique	Carat Series	Pesées	OHAUS
Étuve	Red LINE RE 53	Chauffage	BINDER
Spectrophotomètre UV Visible	LANGE DR 5000	Dosage du Dysprosium	HACH
pH-mètre	AD1030	Mesures de pH	ADWA

### IV. Méthode d'extraction des ions Dysprosium(III) basée sur la procédure du point de trouble

Les expériences d'extraction des ions métalliques en milieu aqueux par la méthode du point de trouble ont été menées dans des tubes à essai. Différentes concentrations des deux tensioactifs non-ionique le Tween 20 et le Triton-X100 ont été mélangées avec 10ml de solution aqueuse, aux quelles du Sulfate de sodium a été ajouté progressivement.

Ensuite, les tubes à essai ont été chauffés à 65°C dans une étuve pendant un temps déterminé. Au-delà de cette période, on identifie la phase aqueuse (phase diluée) et la phase coacervat (phase riche en tensioactif).

Finalement, la mesure de la concentration en ions métalliques dans la phase diluée se réalise grâce à un dosage par spectrophotométrie UV-Visible pour le Dysprosium(III), en se servant de l'arsenazo(III) comme agent complexant. Ces diverses phases illustrent la rigueur et la méthode employées dans ce processus d'extraction.



**Figure II-1 : Procédure d'extraction par la méthode de point de trouble**

### V. Dosage du Dysprosium(III) par la technique de complexométrie Visible

La procédure pour la mesure des ions de Dy(III) par l'arsenazo(III) se réalise de la manière suivante :

On introduit une masse de 0,0790 g d'arsenazo(III) dans une fiole volumétrique de 100 ml, puis on remplit avec de l'éthanol jusqu'au niveau du trait de jauge pour garantir une concentration de  $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ .

Simultanément, une solution tampon est mise en place en dissolvant 77,080 g d'acétate d'ammonium dans 500 ml d'eau distillée, puis le pH est ajusté à 4 à l'aide d'acide chlorhydrique 5 M. On complète ensuite le volume total à 1000 ml avec de l'eau distillée.

Pour la mesure, on prélève 100  $\mu\text{l}$  de la solution contenant du Dy(III), qu'on mélange avec 100  $\mu\text{l}$  de la solution d'arsenazo(III) ( $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ), et 2 ml de la solution tampon à un pH= 4.

La méthode de dosage des ions Dy(III) par complexométrie visible a fait l'objet d'une optimisation antérieure.

### VI. Identification et optimisation des conditions pour l'extraction

#### VI.1. Effet du temps d'incubation

L'étude de l'impact de la durée de contact sur l'efficacité de l'extraction des ions Dy(III) en utilisant les tensioactifs non-ionique Triton-X100 et Tween 20 a été réalisée sur des périodes variant de 0 à 210 minutes, tout en maintenant la proportion des tensioactifs à 5,0% (m/m) et 2,0% (m/m) respectivement et la concentration de la phase d'alimentation en Dy(III) à 100ppm, à un pH de 5,1.

## **VI.2. Effet du pH initial de la solution métallique**

L'expérience implique de modifier le pH de la solution de Dy(III) en dessous du niveau où il précipite. L'ajustement du pH s'effectue par l'incorporation de l'acide nitrique ou de l'hydroxyde de sodium. Le temps d'incubation est de 30 minutes. Les autres conditions d'extraction sont maintenues.



**Figure II-2 : *pH*-mètre**

## **VI.3. Etude de la synergie entre Triton X-100 et Tween 20 dans l'extraction du dysprosium(III)**

L'objectif principal de cette double étude est de mettre en évidence un effet synergique potentiel entre les deux tensioactifs.

L'étude a porté sur l'influence combinée des concentrations des tensioactifs non-ioniques Triton X-100 et Tween 20 sur le rendement d'extraction du dysprosium(III).

Des expériences ont été menées en faisant varier la concentration de Triton X-100 entre 0,5% et 20% (m/m), tandis que celle de Tween 20 était maintenue constante à 2% (m/m). Ensuite, une étude complémentaire a été effectuée en variant la concentration de Tween 20 de 0,5% à 20% (m/m), cette fois en maintenant la concentration de Triton X-100 constante.

## **VI.4. Effet de la nature de sel**

L'ajout d'un électrolyte, a été identifié comme une étape essentielle pour améliorer le procédé d'extraction des ions métalliques Dy(III) par la technique du point de trouble. Dans cette étude, trois types d'électrolytes distincts (NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ont été utilisés. Les conditions optimales déterminées précédemment ont été conservées inchangées.

### **VI.5. Effet de la force ionique**

L'optimisation du procédé d'extraction des ions métalliques Dy(III) par la méthode du point de trouble a nécessité l'ajout d'un électrolyte, en l'occurrence le sulfate de sodium, afin de favoriser la séparation efficace des deux phases. À cet effet, diverses concentrations en sulfate de sodium, comprises entre 0,5 % et 25 % (m/m), ont été incorporées dans la phase d'alimentation. Les paramètres optimisés antérieurement ont été maintenus constants tout au long de cette expérience.

### **VI.6. Effet de la concentration initiale de la phase d'alimentation**

L'effet de la concentration de la solution métallique a été examiné en faisant varier les concentrations des ions Dy(III), dans une plage allant de 10 à 400 ppm, tandis que les autres paramètres demeurent constants.

### **VI.7. Pré-concentration des ions de Dy(III)**

L'analyse de la pré-concentration des ions Dy(III) a été menée selon les conditions d'extraction optimales établies au préalable. L'élution des ions Dy(III) a été effectuée à l'aide d'une solution d'acide nitrique à  $10^{-2}$  M. Le volume de la phase aqueuse d'épuration a été ajusté de manière à conserver un rapport constant avec celui de la phase coacervat.



**Résultats et Discussions**

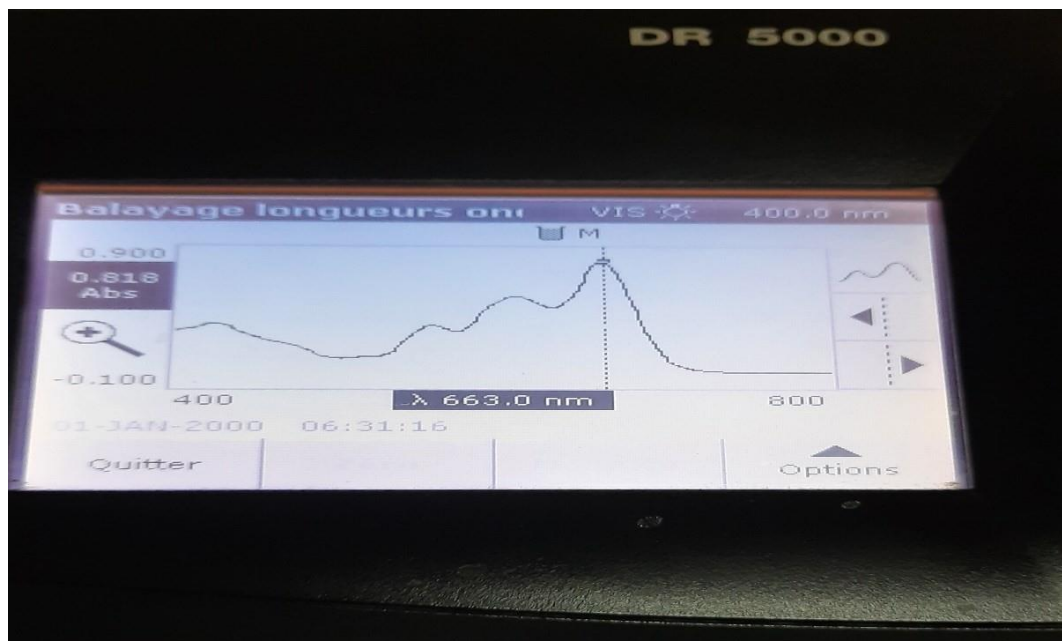
### **I. Optimisation de dosage du Dy(III) par complexométrie-Visible**

L'arsenazo (III) est un complexant de choix dans la complexométrie visible, particulièrement pour l'analyse spectrophotométrique de différents ions métalliques [69].

Ce composé, issu de l'acide chromotropique, a la capacité de générer des complexes stables avec les lanthanides ainsi qu'avec d'autres ions métalliques. Le complexe Arz(III)-Dy, d'une couleur mauve (Figure III-1), absorbe au maximum à 663 nm (Figure III-2) et montre une grande stabilité à un pH=4. L'absorption spectrale caractéristique permet non seulement de détecter mais aussi de quantifier de manière précise les ions Dysprosium(III) dans une solution, offrant ainsi une méthode de dosage fiable et exacte.



**Figure III-1 :** *Couleur du complexe (Arz(III)-Dy)*



**Figure III-2 :** *Bande d'absorption visible des ions Dy(III)*

## II. Dosage des ions métalliques Dy(III)

Afin d'établir la courbe d'étalonnage du Dysprosium(III), une série de solutions étalons de concentrations connues a été préparée (figure III-3). La quantification des ions Dy(III) a été réalisée par spectrophotométrie d'absorption dans le domaine visible, en mettant en œuvre une méthode complexométrique fondée sur la formation d'un complexe coloré avec l'arsenazo(III).

La validité de la loi de Beer-Lambert a été vérifiée sur l'intervalle de concentrations utilisé pour tracer la courbe d'étalonnage.

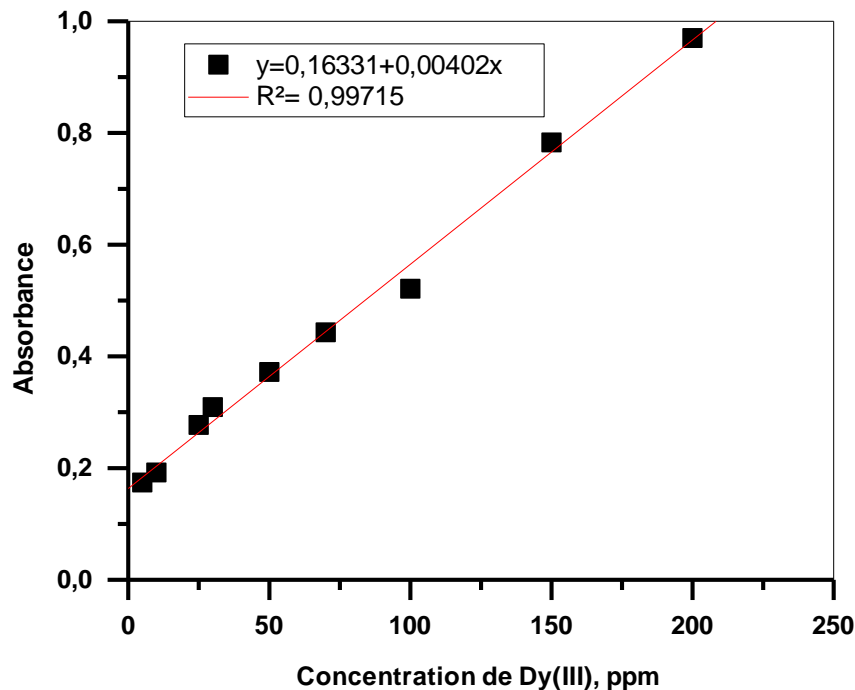


Figure III-3 : Courbe d'étalonnage de Dysprosium(III)

La courbe présentée (Figure III-3) montre une linéarité satisfaisante dans l'intervalle de concentrations étudié, confirmant ainsi la validité de la loi de Beer-Lambert.

## III. Etude de l'extraction et de la pré-concentration des Dysprosium(III) par la méthode de point de trouble

Ce chapitre examine l'extraction et la pré-concentration des ions Dysprosium(III), en utilisant les tensioactifs non-ioniques Triton X-100 et Tween 20. L'objectif est de faire varier un paramètre expérimental à la fois, tout en maintenant les autres constants, afin d'identifier

les conditions optimales pour maximiser le rendement d'extraction. L'évaluation de l'efficacité repose sur deux critères principaux. Le premier, le taux d'extraction (R) et de pré-concentration (P), sont calculés en pourcentage selon l'équation (3) et (4), et permet de quantifier l'efficacité du processus en termes de récupération des ions métalliques.

$$\text{Rendement d'extraction, } \mathbf{R(\%)} = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100 \quad (1)$$

$$\text{Taux de pré-concentration, } \mathbf{P(\%)} = \frac{C_{\text{épuration}}}{C_o} \times 100 \quad (2)$$

Avec :

- $C_i$  : Concentration initiale de la solution métallique avant l'extraction, ppm ;
- $C_f$  : Concentration finale de la solution métallique après l'extraction, ppm ;
- $C_{\text{épuration}}$  : Concentration des ions Dy(III) en phase d'épuration.

La fraction du coacervat ( $\phi$ ), déterminée par l'équation (5), constitue un indicateur essentiel du système micellaire. Elle est couramment utilisée pour évaluer et améliorer les performances du procédé d'extraction.

$$\mathbf{(\phi) = V_c / V_d} \quad (3)$$

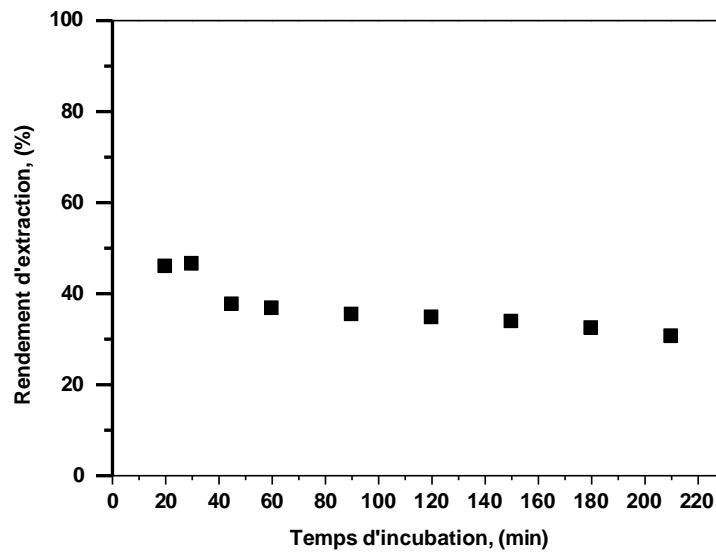
Avec :

- ( $\phi$ ) : Fraction du coacervat ;
- $V_c$  : Epaisseur de la phase coacervat après l'extraction, cm ;
- $V_d$  : Epaisseur de la phase coacervat avant l'extraction, cm.

### **III.1. Effet du temps d'incubation**

Dans le processus d'extraction par point de trouble, le temps d'incubation constitue un facteur essentiel pour assurer une séparation nette des phases et optimiser la récupération des ions métalliques [70].

L'extraction des ions Dy(III), utilisant Triton X-100 et Tween 20 comme tensioactifs non-ionique, ont été effectués à une température de séparation de 65 °C. Les résultats expérimentaux correspondants sont illustrés dans la figure III-4.



**Figure III-4 :** Evolution du rendement d'extraction de Dy(III) en fonction du temps.  $[Dy^{3+}] = 100 \text{ ppm}$ ;  $pH = 5,1$ ;  $[Triton X-100] = 5\%(m/m)$ ;  $[Tween 20] = 2\%(m/m)$ ;  $T = 65^{\circ}C$

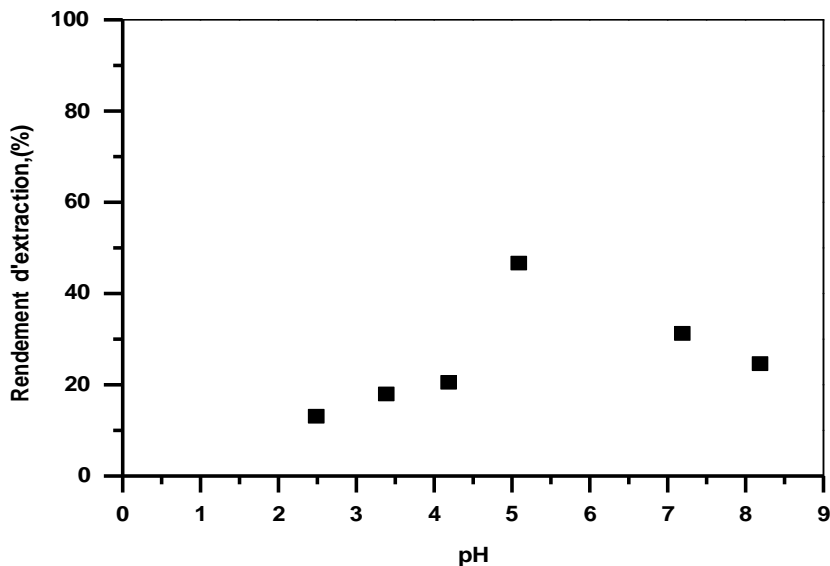
Comme le montre la Figure III-4, les rendements d'extraction augmentent progressivement avec le temps d'incubation. Un temps de 30 minutes s'est révélé optimal pour permettre une séparation efficace des deux phases : la phase aqueuse contenant les ions métalliques et la phase coacervat, enrichie en tensioactifs (Triton X-100 et Tween 20). À cette durée, le rendement d'extraction maximal pour le Dy(III) atteint 46,54 %.

Cependant, au-delà de ce temps, une baisse notable du rendement est enregistrée, atteignant environ 30,53%. Cette diminution peut être attribuée à une possible redissolution des complexes formés ou à une instabilité du système au-delà du temps optimal. De plus, pour des durées inférieures à 20 minutes, aucune séparation de phase nette n'a été observée, traduisant une inefficacité du processus de coacervation dans cette plage de temps.

Les résultats obtenus dans ce travail concernant l'extraction des ions Dy(III) à l'aide des tensioactifs non-ioniques Triton X-100 et Tween 20 sont en accord avec plusieurs études antérieures ayant démontré l'efficacité de ces agents dans l'extraction d'ions métalliques, notamment les lanthanides. L'extraction des ions Uranium en présence de Triton X-114 comme tensioactif a montré que la formation du coacervat était en fonction du temps d'incubation qui influait sur la conception hydrodynamique de la technique de point de trouble, et l'interface est déjà formée au bout de 20 minutes [68]. De nombreux auteurs ont mis en évidence la nécessité d'une détermination rigoureuse du temps de chauffage [71,72].

### III.2. Effet du pH initial de la solution métallique

L'efficacité de la technique d'extraction par point de trouble est principalement conditionnée par la formation d'un complexe hydrophobe métal-chélate et par la stabilité chimique de ce dernier [73]. L'acidité de la solution joue également un rôle déterminant, le pH affectant la charge globale de l'analyte et, par conséquent, sa capacité à former des complexes. Lorsque le pH n'est pas optimal, il peut en résulter la formation de complexes métalliques hydrosolubles, réduisant ainsi le rendement d'extraction [71]. Ainsi, l'optimisation du pH dans la phase micellaire représente un paramètre essentiel pour le contrôle des variables expérimentales de ce procédé [71].



**Figure III-5 :** Evolution du rendement d'extraction de Dy(III) en fonction du pH.

$[Dy^{3+}] = 100 \text{ ppm}$ ;  $[Triton X-100] = 5\%(m/m)$ ;  $[Tween 20] = 2\%(m/m)$ ;  $T = 65^{\circ}C$ ;  $t = 30$  minutes

L'évolution du rendement d'extraction des ions Dy(III) en fonction de leur pH initial, est donnée par la figure III-5. On observe que l'extraction de Dy(III) augmente progressivement avec l'élévation du pH initial, de 2,0 à 5,1, atteignant un rendement maximal de 46,45 % à pH = 5,1. En revanche, lorsque le pH initial de la solution de dysprosium s'approche du point de précipitation, une diminution de l'efficacité d'extraction de Dy(III) est constatée.

Des études antérieures ont démontré que l'extraction des lanthanides par le Triton X-100 via la technique du point de trouble, même en l'absence de calixarènes en tant qu'agents complexants, est fortement influencée par l'acidité de la phase aqueuse [74]. Il a été suggéré

que les complexes hydroxylés de type  $\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_n(\text{OH})_m^{(3-m)}$  sont extraits de manière plus efficace dans les pseudo-phases micellaires que les espèces ioniques associées, telles que  $(\text{Ln}^{3+})$  (contre-ion)<sup>3</sup> [74].

### **III.3. Etude de la synergie entre Triton X-100 et Tween 20 dans l'extraction du dysprosium(III)**

Dans les systèmes comprenant deux tensioactifs non-ioniques, comme le Triton X-100 (plus hydrophobe) et le Tween 20 (plus hydrophile), il se forme des micelles mixtes. Ces dernières présentent des propriétés physico-chimiques intermédiaires, influencées par les proportions et la nature de chaque tensioactif. L'interaction entre ces deux agents peut générer une synergie micellaire [75].

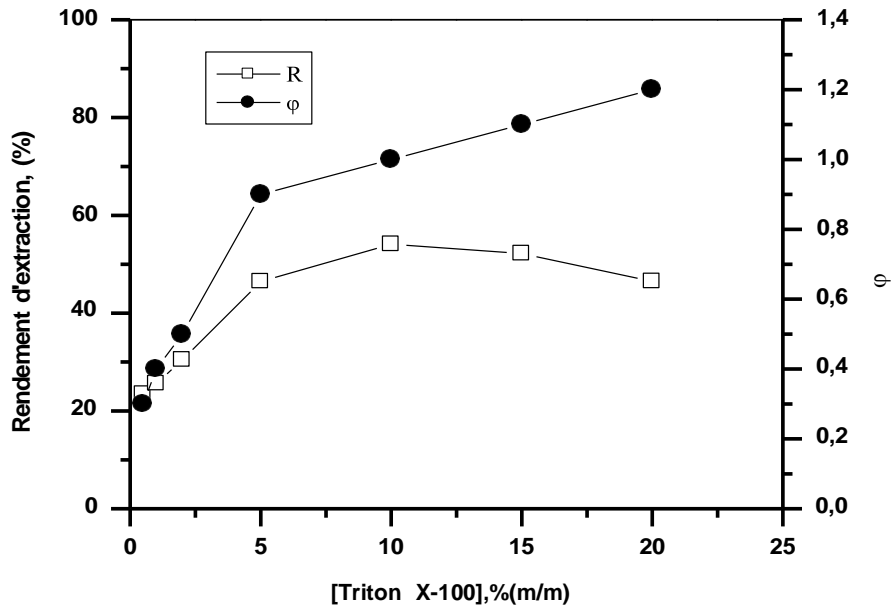
Le contrôle précis des concentrations de chaque tensioactif est un paramètre clé pour maximiser le rendement d'extraction tout en minimisant le volume de coacervat, condition essentielle à la réussite de l'extraction des ions métalliques par l'EPT [76].

La figure III-6 illustre l'effet de la concentration de la concentration en Triton X-100, variant de 0,5 à 20% (m/m), avec une concentration fixe de Tween 20 à 2% (m/m), sur le rendement d'extraction du Dy(III) et la formation du coacervat.

On constate que le rendement d'extraction augmente initialement avec la concentration en Triton X-100, atteignant un maximum de 54,09 % à une concentration de 10 % (m/m), avant de se stabiliser, puis de légèrement diminuer au-delà de ce seuil. Ce comportement peut être expliqué par la formation de micelles, qui piègent les ions métalliques dans la phase coacervat. À faibles concentrations de Triton X-100, la formation de micelles est insuffisante pour optimiser l'extraction. Cependant, au fur et à mesure que la concentration en tensioactif augmente, le nombre de micelles formées augmente également, ce qui améliore l'extraction jusqu'à un point optimal. Passé ce seuil, la capacité d'extraction commence à diminuer, probablement en raison de la dilution de la phase coacervat ou par une diminution de la sélectivité des interactions entre les micelles et les ions métalliques, ce qui réduit la capacité d'extraction.

Cependant, la fraction coacervat augmente de manière continue avec la concentration en Triton X-100, ce qui s'explique par la formation croissante de micelles. En effet, à des concentrations trop élevées de Triton X-100, la phase coacervat devient trop volumineuse, ce qui réduit l'efficacité des interactions entre les micelles et les ions Dy(III). Cette augmentation du volume de la phase coacervat, n'a pas d'intérêt pratique, car elle rend la récupération du

volume de la phase métallique (volume à doser après l'extraction) plus difficile et complique la séparation des phases.

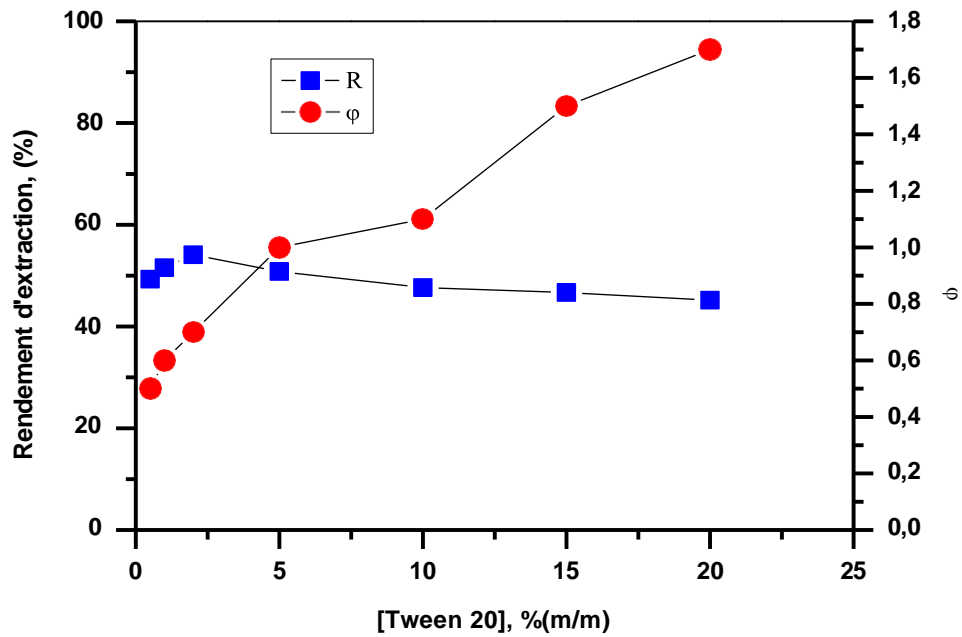


**Figure III-6 :** Effet de la concentration de tensioactif non-ionique Triton X-100 sur le rendement d'extraction du Dy(III) et sur la formation de la fraction du coacervat.  $[Dy^{3+}] = 100 \text{ ppm}$ ;  $pH = 5,1$ ;  $[Tween 20] = 2\%(m/m)$ ;  $T = 65^\circ C$ ;  $t = 30 \text{ minutes}$

La figure III-7 présente l'évolution du rendement d'extraction et la fraction coacervat en fonction de la concentration en Tween 20, variant de 0,5 à 20% (m/m), en maintenant constante la concentration du Triton X-100 à 10% (m/m), valeur optimisée précédemment.

Le rendement d'extraction atteint un maximum de 54,09% à 2% (m/m) de Tween 20, indiquant une synergie entre les deux tensioactifs. Le Tween 20, plus hydrophile, agit ici comme co-tensioactif, en modifiant la structure micellaire pour la rendre plus favorable à la capture des ions.

Cependant, au-delà de 2% de Tween 20, une diminution progressive du rendement d'extraction est observée. Cette baisse peut s'expliquer par une augmentation de l'hydrophilie globale du système micellaire, réduisant ainsi l'affinité des agrégats pour les ions Dy(III), mais aussi par une déstabilisation partielle de la structure micellaire et une dilution de l'effet extractant du Triton X-100, dont l'efficacité se trouve atténuée par l'excès de Tween 20.



**Figure III-7 :** Effet de la concentration de tensioactif non-ionique Tween 20 sur le rendement d'extraction du Dy(III) et sur la formation de la fraction du coacervat.  $[Dy^{3+}] = 100 \text{ ppm}$ ;  $pH = 5,1$ ;  $[Triton X-100] = 10 \text{ \% (m/m)}$ ;  $T = 65^\circ C$ ;  $t = 30 \text{ minutes}$

La fraction de coacervat suit une croissance continue avec la concentration en Tween 20, même lorsque le rendement d'extraction diminue. Cela signifie que bien que plus de micelles soient formées, elles deviennent moins efficaces pour extraire les ions métalliques à haute teneur en Tween 20.

Dans le cadre de l'extraction par point de trouble des ions Dy(III) à l'aide du tensioactif non ionique Triton-X100, Ohashi et al. ont démontré que le volume de la phase enrichie en tensioactif augmente de manière linéaire avec la concentration en Triton-X100, jusqu'à ce que l'interface entre les deux phases aqueuses devienne indistincte [74].

Des concentrations de 10 % (m/m) en Triton X-100 et 2% (m/m) en Tween 20 ont été retenues pour la suite de cette étude, afin de maintenir une optimisation de la technique d'extraction par point de trouble.

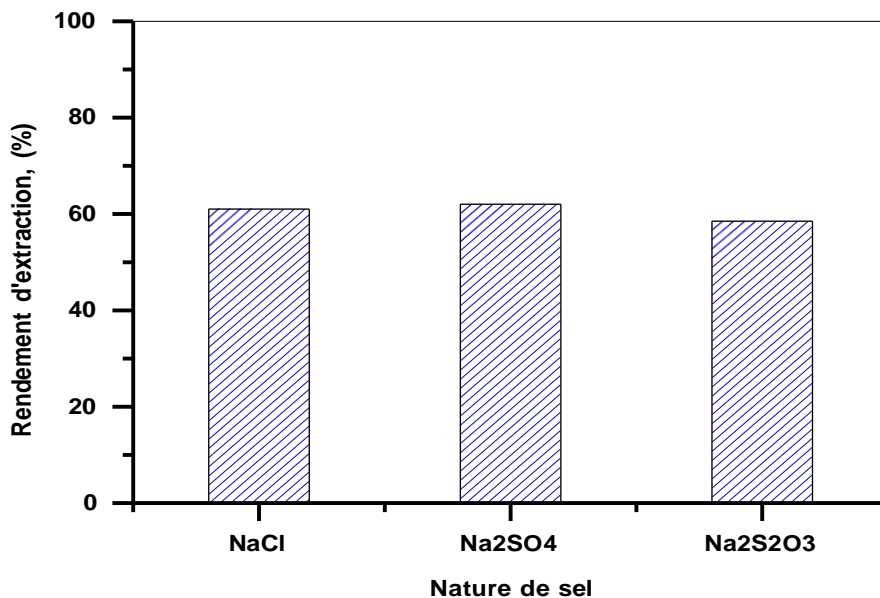
#### III.4. Influence de la nature du sel sur l'extraction de Dy(III)

Dans le cadre des procédés d'extraction assistés par point de trouble, la présence de sels peut modifier les interactions entre les constituants du système, affectant ainsi le rendement d'extraction ainsi que la fraction volumique de la phase coacervat. Cette étude se propose

d'examiner l'impact de la nature du sel ajouté sur ces paramètres, en utilisant trois électrolytes couramment employés : NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La figure III-8 présentée illustre les variations observées du rendement d'extraction en fonction du type de sel utilisé, permettant ainsi d'évaluer l'effet spécifique de chaque sel sur les performances du procédé.

Il est observé que Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> induit le rendement le plus élevé (62,04%), légèrement supérieur à ceux obtenus avec NaCl et Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Cette amélioration peut être attribuée à l'effet « salting-out » plus prononcé du sulfate, qui favorise la déshydratation des micelles du tensioactif et facilite ainsi la séparation de la phase riche en Dy(III) [77]. En comparant, le NaCl et Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, bien que présentant également un effet salting-out, sont moins efficaces, probablement en raison de la moindre capacité de leurs ions à structurer l'eau autour des micelles. Ces résultats confirment que la nature du sel influence significativement le processus d'extraction, en modifiant les interactions ioniques et la stabilité des micelles.

Le Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a été retenu pour la suite du travail en raison de sa capacité à stabiliser les complexes formés, ce qui facilite le processus d'extraction et permet d'améliorer l'efficacité du procédé.



**Figure III-8 :** *Effet de la nature du sel sur le rendement d'extraction de Dy(III)*

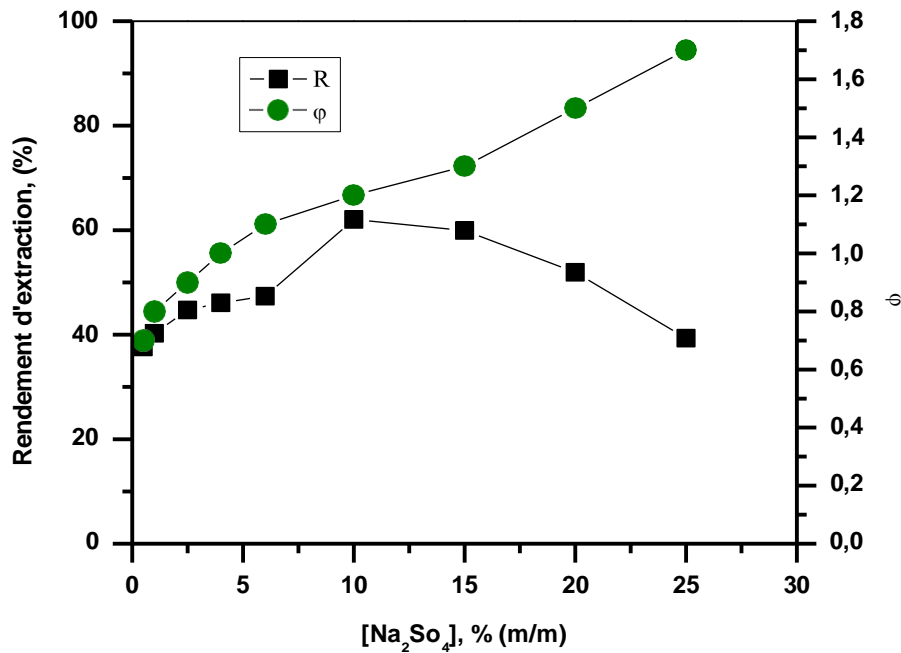
*[Dy<sup>3+</sup>] = 100 ppm; [Triton X-100] = 10% (m/m); [Tween 20] = 2% (m/m);  
[NaCl]=[Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>] = [Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>] = 10% (m/m); pH = 5.1; Température = 65°C; Temps = 30 minutes*

### **III.5. Effet de la force ionique**

L'utilisation de sels inorganiques, tels que le  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , joue un rôle crucial dans le processus d'extraction par point de trouble. En augmentant la force ionique de la solution, le sel renforce les interactions hydrophobes entre les molécules de tensioactif et l'eau, favorisant ainsi la séparation de la phase par effet « salting-out ». Ce phénomène favorise la déshydratation du groupe éthyloxy sur la surface externe des micelles [78], optimisant ainsi l'efficacité d'extraction selon Gu et Galera-Gómez [76], l'ajout d'un électrolyte à concentration suffisamment élevée peut conduire à une diminution du point de trouble dans certains systèmes mixtes, atteignant parfois des valeurs inférieures à celles observées pour un tensioactif non ionique pur.

La Figure III-9 représente l'effet de la concentration en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , variant de 0,5 à 25% (m/m), sur le rendement d'extraction du Dy(III) et sur la fraction du coacervat. On observe que, avec l'augmentation de la quantité de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , le rendement d'extraction s'améliore significativement où il atteint un maximum de 62,04% en présence de 10% (m/m) de sel. Cette amélioration s'explique par la diminution de la solubilité des complexes métalliques dans la phase aqueuse, due à l'effet relargage (salting-out), favorisant leur incorporation dans la phase micellaire enrichie. Au-delà de 10% (m/m) de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , le rendement d'extraction diminue, cette diminution est due à une perturbation de la structure micellaire et à une compétition ionique qui limite l'efficacité du transfert du Dy(III) vers la phase coacervat.

Parallèlement, la fraction du coacervat augmente également avec la concentration en sel. Il convient de préciser qu'à des concentrations très élevées de sel, une diminution de la fraction du coacervat pourrait survenir en raison d'une déstabilisation des micelles. Néanmoins, dans les conditions étudiées, l'effet salting-out reste prédominant. Des études portant sur l'extraction du Co(II) par point de trouble avec le Triton X-100 et le SDS ont montré qu'en présence de NaCl, la diminution des forces répulsives entre micelles due au relargage réduit le volume de la phase coacervat [76,78].



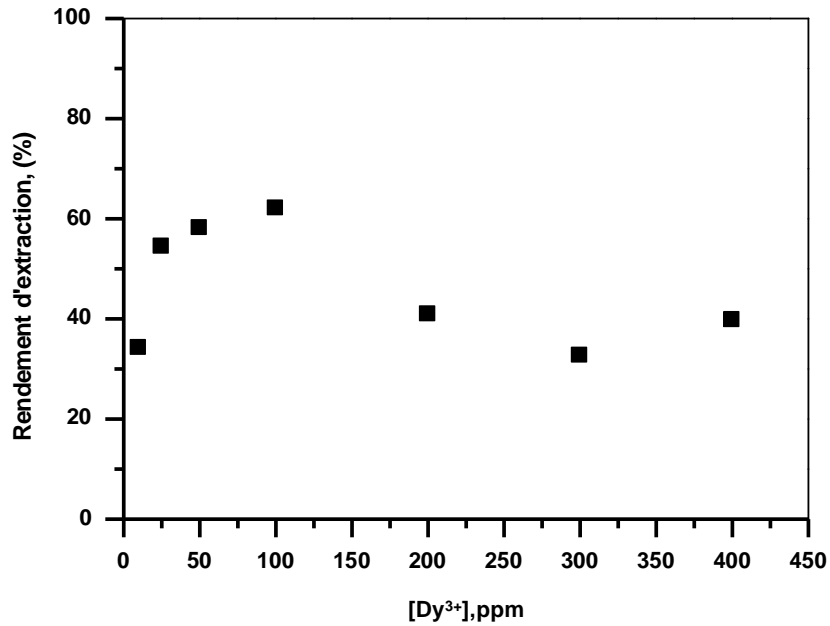
**Figure III-9 :** Evolution du rendement d'extraction de Dysprosium(III) en fonction de la concentration de sel ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ).  $[\text{Dy}^{3+}] = 100 \text{ ppm}$  ;  $[\text{Tween } 20] = 2\% \text{ (m/m)}$  ;  $[\text{Triton X-100}] = 10\% \text{ (m/m)}$  ;  $\text{pH} = 5,1$  ;  $\text{Température} = 65^\circ\text{C}$  ;  $\text{Temps} = 30 \text{ minutes}$

### III.6. Effet de la concentration initiale de la phase d'alimentation

Dans les procédés d'extraction, la concentration initiale en ions dans la phase d'alimentation est un facteur déterminant, car elle influe sur le transfert de masse, un phénomène particulièrement important dans la technique du point de trouble [82].

La Figure III-10 illustre l'effet de la concentration initiale de la phase d'alimentation sur l'extraction du Dy(III) par les tensioactifs non ionique Triton X-100 et Tween 20. Les résultats montrent une augmentation du rendement d'extraction en fonction de la concentration en ions Dy(III), atteignant un maximum de 62,04 % pour une concentration optimale de 100 ppm. Au-delà de cette valeur, le rendement décroît, probablement en raison d'une saturation du système d'extraction.

Ces observations sont en accord avec les données rapportées pour l'extraction des lanthanides(III) à l'aide du Triton X-100, en présence ou non d'un agent complexant [75]. Par ailleurs, il a été démontré que le rendement d'extraction du La(III) peut être amélioré en ajustant le rapport molaire entre l'agent chélatant et les ions lanthanides(III), notamment en présence de Triton X-114 [17].



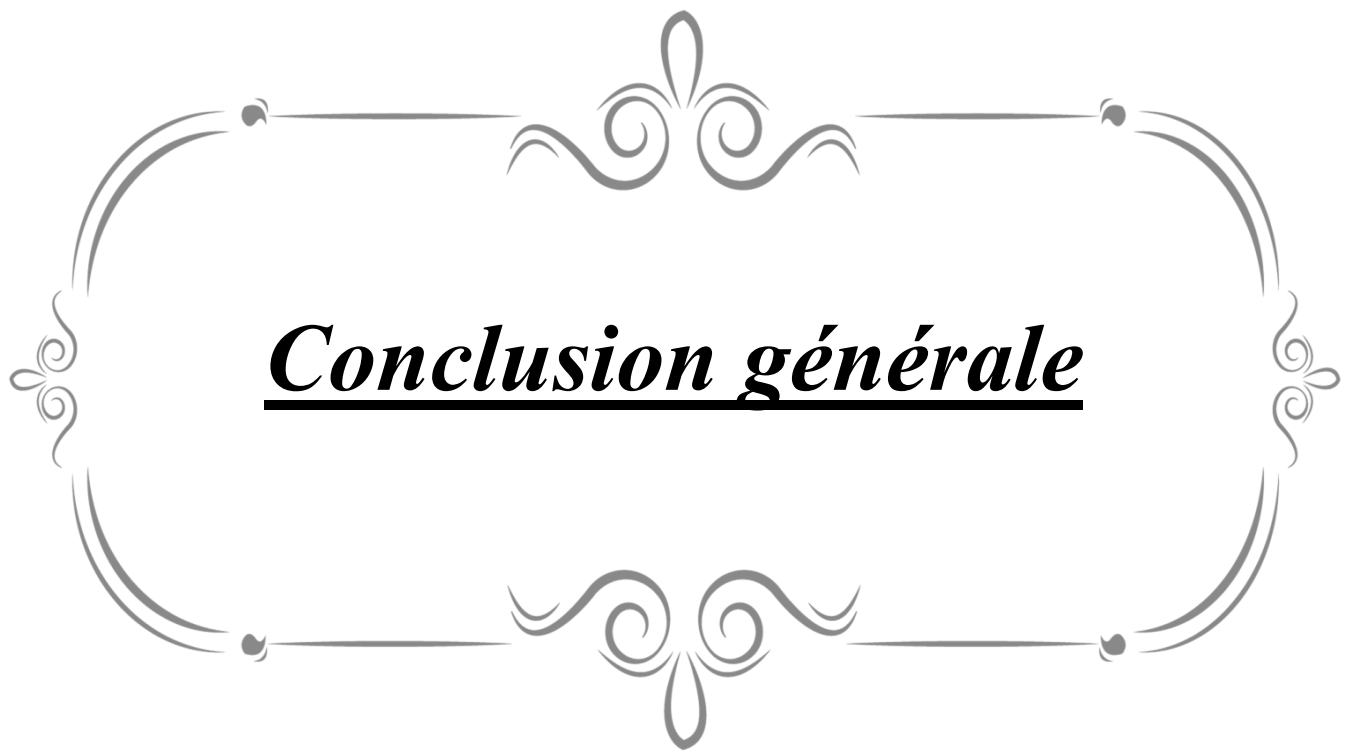
**Figure III-10 :** Variations du rendement d'extraction de Dy(III) en fonction de la concentration initiale de la phase d'alimentation. [Triton X-100] = 10% (m/m) ; [Tween 20] = 2% (m/m) ; pH = 5,1 ; température = 65°C ; temps = 30 minutes

### III.7. Pré-concentration des ions métalliques Dy(III)

Les expériences de pré-concentration des ions Dy(III) ont été menées par élution de la phase coacervat, après extraction dans des conditions optimales (voir Tableau III-1). Cette phase a été soumise à plusieurs éluions successives jusqu'à atteindre une pré-concentration maximale des ions métalliques, à l'aide d'une solution d'épuration d'acide nitrique aqueux à une concentration de  $10^{-2}$  M. Les réponses analytiques, à savoir le rendement d'extraction (E) et le taux de pré-concentration (P), sont définies par les équations (2) et (3). Les résultats montrent que 91,33 % des ions Dy(III) ont été pré-concentrés dès la première élution.

**Tableau III-1:** *Conditions optimales de récupération de Dy(III) par Triton X-100 et Tween 20 en utilisant EPT*

<b>Paramètres expérimentaux</b>	<b>Conditions optimales</b>
	<b>Dy(III)</b>
Température de point de trouble, °C	65
Temps d'incubation, min	30
pH initial de la solution d'alimentation	5,1
Concentration de Triton X-100, % (m/m)	10,0
Concentration de Tween 20, % (m/m)	2,0
Concentration de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , % (m/m)	10,0
Concentration initiale métallique, ppm	100
Rendements d'extraction R, %	<b>62,04</b>
Taux de pré-concentration P, %	<b>91,33</b>

A decorative frame with ornate scrollwork and flourishes, centered on the page. The frame is composed of a double-line border with elegant curves and scrollwork at the top and bottom centers, and smaller scrollwork on the left and right sides.

***Conclusion générale***

Cette recherche explore en détail l'amélioration de l'extraction du Dysprosium(III) grâce aux tensioactifs Triton X-100 et Tween 20. Les conclusions tirées mettent en évidence une relation complexe entre les variables expérimentales et la performance d'extraction, soulignant la nécessité d'un contrôle rigoureux et d'une optimisation prenant en compte plusieurs facteurs.

- ❖ L'impact de la durée d'incubation a été étudié, démontrant une amélioration graduelle du rendement d'extraction au fil du temps, culminant à 46,54 % après une incubation de 30 minutes. Néanmoins, une période d'incubation dépassant 30 minutes a mené à une réduction du rendement, indiquant une potentielle d'instabilité du système ou un éventuel processus de redissolution des complexes créés.
- ❖ L'influence du pH initial de la solution métallique a aussi été examinée, révélant que la récupération du Dy(III) s'accroît avec l'augmentation du pH, avec un rendement optimal de 46,45 % atteint à pH 5,1. On a constaté une baisse d'efficacité d'extraction lorsque le pH initial se rapproche du point de précipitation, ce qui met en évidence l'importance de la régulation de l'acidité pour maximiser la création de complexes et l'extraction qui s'ensuit.
- ❖ L'analyse de la synergie entre Triton X-100 et Tween 20 a permis de déterminer les concentrations idéales de ces tensioactifs pour optimiser l'extraction. Une efficacité d'extraction de 54,09 % a été obtenue avec une proportion de 10 % (m/m) de Triton X-100 et 2 % (m/m) de Tween 20, ce qui signale une interaction bénéfique entre ces deux tensioactifs pour la création de micelles performantes dans l'extraction du Dy(III).
- ❖ L'impact du type de sel a été examiné à l'aide de divers électrolytes. Le rendement d'extraction le plus élevé a été obtenu avec le sulfate de sodium ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), atteignant 62,04%, un peu supérieur à celui du chlorure de sodium ( $\text{NaCl}$ ) et du thiosulfate de sodium ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ). Cette remarque souligne l'effet « salting-out » plus fort du sulfate, qui promeut la déshydratation des micelles et optimise la séparation des phases.
- ❖ L'effet de la force ionique, ajustée par la concentration de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , a démontré que l'accroissement de la teneur en sel améliore notablement le taux d'extraction, avec un sommet de 62,04 % atteint lors de l'utilisation de 10 % (m/m) de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Toutefois, des niveaux plus élevés de sel ont conduit à une baisse du rendement, possiblement due à des perturbations dans la structure micellaire.

## *Conclusion générale*

---

- ❖ La variation de la concentration initiale de la phase d'alimentation a été analysée, montrant que le taux d'extraction s'accroît avec la teneur en ions Dy(III), culminant à 62,04 % pour une concentration initiale de 100 ppm. Au-delà de cette concentration, on a constaté une baisse de l'efficacité, indiquant une saturation du système d'extraction.
- ❖ En ce qui concerne son élution à l'acide nitrique, une préconcentration maximale de 91,33 % a été atteinte en une seule étape.



**Références bibliographiques**

## Références bibliographiques

- [1]. Mirza, A., Ghasemi, J. B., & Zarei, A. R. (2010), *Application of mixed micelles in separation and preconcentration techniques: A review*, *Analytica Chimica Acta*, **661**(2), 123–133.
- [2]. Mustafina, A., Zakharova, L., Elistratova, J., Kudryashova, J., Soloveva, S., Garusov, A., Antipin, I., & Konovalov, A. (2010), *Solution behavior of mixed systems based on novel amphiphilic cyclophanes and Triton X100: Aggregation, cloud point phenomenon and cloud point extraction of lanthanide ions*, *Journal of Colloid and Interface Science*, **346**(2), 405–413.
- [3]. Durukan, İ., Arpa Şahin, Ç., Şatiroğlu, N., & Bektaş, S. (2011), *Determination of iron and copper in food samples by flow injection cloud point extraction flame atomic absorption spectrometry*, *Microchemical Journal*, **99**, 159–163.
- [4]. Watanabe, H., & Tanaka, Y. (1978), *Application of cloud point extraction to the separation and concentration of metal ions*, *Journal of Chromatography A*, **156**(1), 95–100.
- [5]. Bezerra, M. A., Zezzi Arruda, M. A., & Costa Ferreira, S. L. (2005), *Cloud point extraction as a procedure of separation and pre-concentration for metal determination using spectroanalytical techniques: A review*, *Applied Spectroscopy Reviews*, **40**(4), 269–299.
- [6]. Pallabi S. et Sen K. (2014) Cloud point extraction : A sustainable method of elemental preconcentration and speciation. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*
- [7]. Al-Othman, M. A., et al. (2021), *Cloud point extraction: A green method for separation and preconcentration in analytical chemistry*, *Arabian Journal of Chemistry*.
- [8]. Purkait, M. K., Bhadra, S., & Maiti, A. (2011). Cloud point extraction for the separation and determination of synthetic dyes in food samples. *Food Chemistry*, *126*(2), 684-689.
- [9]. Ghasemi, J., & Vosoughi, M. (2009). Cloud point extraction for the determination of some antidepressant drugs in human urine and plasma samples using high-performance liquid chromatography with UV detection. *Journal of Chromatography B: Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences*, *877*(25), 2691-2696.
- [10]. El Hadri, H., & Hackley, V. A. (2017). *Investigation of cloud point extraction for the analysis of metallic nanoparticles in a soil matrix*. *Environmental Science: Nano*, *4*(1), 67–75.
- [11]. Kojro, G., & Wroczyński, P. (2020). *Cloud Point Extraction in the Determination of Drugs in Biological Matrices*. *Journal of Chromatographic Science*, *58*(2), 151–162.

- [12]. Rosen, M. J., & Kunjappu, J. T. (2012). *Surfactants and Interfacial Phenomena* (4th ed.). Wiley-Interscience.
- [13]. Zelmat, C. (2008), *Micellisation d'un système modèle tensioactif mixte cationique/non ionique*, Mémoire de Magister, ES-SENIA, Oran, Algérie.
- [14]. Tadros, T. F. (2005), *Applied Surfactants, Principles and Applications*, Wiley-VCH.
- [15]. Mameri, Y.2010, Phototransformation de tensioactif anionique induite par un oxyhydroxyde de fer (iii)(goethite) en solution aqueuse.
- [16]. Hadj Mohammed, A. (2014), *Étude des propriétés thermodynamiques d'un surfactant*, Mémoire de Master, Université Abou Bekr Belkaid, Tlemcen.
- [17]. Nogueira Duarte, L. de J. (2005), *Extraction à deux phases aqueuses à l'aide d'alcools polyéthoxylés en vue de l'élimination de polluants organiques et d'ions métalliques*, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, Brésil.
- [18]. Rosen.M.(2004) « Surfactans and Interfacial Phenomena », Third Edition, Wiley-Interscience.
- [19]. Source : D&Consultants d'après Reportlinker, valbiom 2012, Formule Verte 2012, Chemeurope.
- [20]. Stache, H. (1995), *Anionic Surfactants: Organic Chemistry*, Surfactant Science Series, Vol. 56, Marcel Dekker.
- [21]. Farn, R. J. (2006), *Chemistry and Technology of Surfactants*, Wiley-Blackwell.
- [22]. N. GUETTAF. (2010), Synthèse d'un ester à base d'anhydride maléique. Application à l'extraction du plomb, MEMOIRE DE MAGISTER, M'HAMED BOUDARA, BOUMERDES. Algérie, p 35.
- [23]. Yuzhuo Li.2008, *Microelectronic applications of chemical mechanical planarization*, Wiley-Interscience,734 p.
- [24]. LARPENT.C.(1995), Tensioactifs, *Techniques de l'ingénieur, Traité Constantes physicochimiques*.
- [25]. **Thebault P., Taffin De Givenchy E., Levy R., Vandenberghe Y., Guittard F., Geribaldi S. (2009), *J.Med.Chem*, **44**, 717.**
- [26]. Bengtsson, T. (2013), *Boosting Potato Defence Against Late Blight*, Doctoral Thesis, Swedish University of Agricultural Sciences, Alnarp.
- [27]. Benkhedja, H. (2015). Extraction au point de trouble de substances organiques et électrolytes à l'aide de mélangeurs-décanteurs. Thèse de doctorat. Université de Toulouse, INPT.

- [28]. Lu, H. (2016). Contribution à l'étude des relations structure-propriétés de molécules amphiphiles à tête sucre. Thèse de doctorat. Université de Compiègne.
- [29]. Griffin WC.1949, Classification of Surface-Active Agents by HLB, Journal of the society of Cosmetic Chemists, p 311-326.
- [30]. Bui, T.; Frampton, H.; Huang, S.; Collins, I.R.; Striolo, B.A.; Michaelides, A. 2021, Water-oil interfacial tension reduction—An interfacial entropy driven process. Phys. Chem. Chem. Phys.23, 25075
- [31]. A. HADJ MOHAMMED.2013, Etude des propriétés thermodynamique d'un surfactant, MEMOIRE DE MASTER, ABOU BEKR BELKAID, TLEMCEM. Algerie.
- [32]. Clotilde Boillot et Yves Perrodin, Joint-action ecotoxicity of binary mixtures of glutaraldehyde and surfactant.
- [33]. Lashkari S., Chekini M., Pal R., Pope M.A. (2022), *Mixed Micelles as a Means of Delivering the Hydrophobic Ionic Liquid EMIM TFSI to Graphene Oxide Surfaces*, Langmuir, 38(1), 531–540.
- [34]. Journal of artificial organs: the official journal of the Japanese Society for Artificial Organs, 22(3), 222-229 (2019-05-12).
- [35]. Ubuy Algeria. *CCS LLC Triton X-100 Surfactant (120ml, 4 fl oz)*.
- [36]. Dunne, W. R., & Bishop, W. R. (2002). *Surfactants: A Review of Their Properties and Uses*. Journal of Chemical Engineering, 115(2), 47-53.
- [37]. Kalia Y.N.2010, "Polymeric emulsifiers and surfactants: A review of their uses in food, cosmetics, and pharmaceuticals," Journal of Controlled Release.
- [38]. Nikolay S. Zdrovenko et al .2010, "Polysorbate 20: Uses and applications in pharmaceutical formulation," International Journal of Pharmaceutics.
- [39]. Ghasemi, J., & Vosoughi, M. (2009), Cloud point extraction for the determination of some antidepressant drugs in human urine and plasma samples using high-performance liquid chromatography with UV detection, Journal of Chromatography B: Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences, 877(25), 2691–2696.
- [40]. Ben Lahoucine, N.2014, L'exploitation des terres rares au Groenland : Enjeux et risques pour l'environnement. Mémoire de Master, Université Libre de Bruxelles.
- [41]. Champagne, K.2014, Cadre de référence sur l'exploitation des terres rares au Québec selon le développement durable. Maître en Environnement, Université de Sherbrooke.
- [42]. Ramatoulaye K. (2017), *La Chine et les terres rares : un enjeu (géo)politique, social et environnemental*, Agence d'objectifs de FO-IRES, Étude n°2016-4.

- [43]. Zhu, Z., Y. Pranolo, and C.Y. Cheng. 2015, Separation of uranium and thorium from rare earths for rare earth production – A review. *Minerals Engineering*, 77: p. 185-196.
- [44]. Schüler, D., Buchert, M., Liu, R., Dittrich, S., & Merz, C. (2011). *Study on Rare Earths and Their Recycling*. Applied Ecology; The Greens/EFA Group in the European Parliament.
- [45]. Gupta, C. K., & Krishnamurthy, N. (2005). *Extractive Metallurgy of Rare Earths*.
- [46]. Xie, F., Zhang, T. A., Dreisinger, D., & Doyle, F. (2014).
- [47]. Auteur inconnu. (1996), *Episodes from the History of the Rare Earth Elements*, 1<sup>re</sup> éd., Springer Netherlands, coll. « Chemists and Chemistry ».
- [48]. Haynes W.M. (2016), *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, vol. 97, 2652 p., CRC Press/Taylor & Francis.
- [49]. Entrée « Dysprosium, powder » dans la base de données de produits chimiques *GESTIS* de la IFA (organisme allemand responsable de la sécurité et de la santé au travail) ([allemand](#), [anglais](#)), accès le 28 août 2018 .
- [50]. Gupta, C. K., & Krishnamurthy, N. (2005). *Extractive Metallurgy of Rare Earths*. Boca Raton: CRC Press.
- [51]. A. Saïla, M. Gibilaro, L. Massot, P. Chamelot, P. Taxil, A.M. Affoune (2010), Electrochemical behaviour of dysprosium(III) in LiF–CaF<sub>2</sub> on Mo, Ni and Cu electrodes ; *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Volume 642, Issue 2, 15 April 2010, pp 150-156.
- [52]. Arblaster, John W. (2018). *Selected Values of the Crystallographic Properties of Elements*. Materials Park, Ohio: ASM International.
- [53]. Gschneidner, K. A., & Eyring, L. (Eds.). (2000). *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Vol. 28. Amsterdam: Elsevier Science.
- [54]. Amit, Sinha; Sharma, Beant Prakash (2005). "Development of Dysprosium Titanate Based Ceramics". *Journal of the American Ceramic Society*. 88 (4): 1064–1066.
- [55]. Lagowski, J. J., ed. (2004). *Chemistry Foundations and Applications*. Vol. 2. Thomson Gale. pp. 267–268.
- [56]. Kellogg, Rick; Flatau, Alison (May 2004). "Wide Band Tunable Mechanical Resonator Employing the  $\Delta E$  Effect of Terfenol-D". *Journal of Intelligent Material Systems & Structures*. 15 (5): 355–368.
- [57]. Loewen E. (2024), *Dysprosium: Properties and Applications*, Stanford Advanced Materials, consulté le 15 septembre 2024.
- [58]. Charles Sherman, John Butler (2007). "Chapter 2 - Electroacoustic Transduction". *Transducers and Arrays for Underwater Sound*. Springer New York. p. 46

- [59]. Thomas J. Haley, L. Koste, N. Komesu, M. Efros, H.C. Upham (1966), Pharmacology and toxicology of dysprosium, holmium, and erbium chlorides ; Toxicology and Applied Pharmacology, Volume 8, Issue 1, January 1966, pp 37-43.
- [60]. Rouessac, F. and A. Rouessac, *Analyse Chimique: Méthodes et techniques instrumentales modernes*. 2<sup>000</sup>: Dunod.
- [61]. bernard, a.-s., clède, s., émond, m., monin-soyer, h., & quérard, j. (2012). *techniques expérimentales en chimie*. dunod.
- [62]. Skoog, D. A., Holler, F. J., & Crouch, S. R. (2007). *Principles of Instrumental Analysis* (6th ed.). Thomson Brooks/Cole.
- [63]. Beer, A. (1852). "Bestimmung der Absorption des rothen Lichts in farbigen Flüssigkeiten". *Annalen der Physik und Chemie*, 86, 78–88.
- [64]. Dipa G., Krishna G.B. (2002), *Journal of Applied Clay Science*.
- [65]. Demirbas A., Sari A., Isildak O. (2006), *Journal of Hazardous Materials B*
- [66]. Blanco M., Coello J., Gené J., Iturriaga H., MasPOCH S. (1990), *Diode array detectors in flow injection analysis. Simultaneous determination of rare earth metals with Arsenazo III*, *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 338, 831–835.
- [67]. Savvin, S. B. (1964). Analytical applications of arsenazo III—III : The mechanism of complex formation between arsenazo III and certain elements. *Talanta*, 11(1), 7-19.
- [68]. Yang X., Jia Z., Li G., Liao X. (2017), *Cloud point extraction–flame atomic absorption spectrometry for pre-concentration and determination of trace amounts of silver ions in water samples*, *Saudi Journal of Biological Sciences*, 24, 589–594.
- [69]. Çiğdem Arpa Şahin\*, Nuray Şatiroğlu and Sema Bektaş,(2009). Cloud Point Extraction for Preconcentration and Determination of Uranium in Water Samples by Spectrophotometry, 37 (3) 241-247.
- [70]. Akita S., Takeuchi H. (1995), *Cloud-point extraction of organic compounds from aqueous solutions with nonionic surfactant*, *Separation Science and Technology*, 30(5), 833–846.
- [71]. Mohammadi S.Z., et al. (2011), *Applicability of cloud point extraction for the separation of trace amounts of lead ion in environmental and biological samples prior to determination by flame atomic absorption spectrometry*, *Arabian Journal of Chemistry*, 9, S610–S615.

- [72]. Mustafina A., Pashanova L., Sokolova E., et al. (2006), *Cloud point extraction of lanthanide(III) ions via use of Triton X-100 without and with water-soluble calixarenes as added chelating agents*, *Talanta*, 68(3), 863–868.
- [73]. Benkhedja H. (2015), *Extraction au point de trouble de substances organiques et électrolytes à l'aide de mélangeurs-décanteurs*, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse (INPT).
- [74]. Nascentes, C. C., & Arruda, M. A. Z. (2003). Cloud point formation based on mixed micelles in the presence of electrolytes for cobalt extraction and preconcentration. *Talanta*, 61(6), 759-768.
- [75]. Ohashi A., Imura H., Ohashi K., et al. (2007), *Cloud point extraction equilibrium of lanthanum(III), europium(III) and lutetium(III) using di(2-ethylhexyl)phosphoric acid and Triton X-100*, *Talanta*, 73(5), 893–898.
- [76]. Didi, M. A., Sekkal, A. R., & Villemin, D. (2011). Cloud-point extraction of bismuth (III) with nonionic surfactants in aqueous solutions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 375(1-3), 169-177.
- [77]. B. H. Chen & C. S. Chen. 2001, *Cloud point extraction: Principles and applications*. *Separation and Purification Technology*, 22-23, 111-125.
- [78]. Favre-Réguillon A., Foos J., Lambert J., et al. (2004), *Cloud point extraction: an alternative to traditional liquid–liquid extraction for lanthanides(III) separation*, *Talanta*, 63(3), 803–806.

## Résumé :

Dans cette étude, la méthode d'extraction au point de trouble a été utilisée pour l'extraction et la séparation du dysprosium(III). Cette technique repose sur la formation de complexes métalliques solubles dans une phase micellaire constituée de deux tensioactifs non ioniques, le Triton X-100 et le Tween 20. Lorsque la température dépasse un seuil critique, appelé point de trouble, ces complexes sont transférés dans la phase riche en tensioactifs. Les résultats ont montré un rendement d'extraction du dysprosium de 62,04 %, avec un taux de récupération de 91,33 % dans une solution aqueuse d'acide nitrique à  $10^{-2}$  M dès la première élution. Ces performances ont été obtenues dans les conditions opératoires suivantes : un temps de chauffage de 30 minutes à 65 °C, des concentrations en tensioactifs non ioniques de 10 % (m/m) pour le Triton X-100 et 2 % (m/m) pour le Tween 20, la présence de 10 % (m/m) de sulfate de sodium, et une concentration initiale en dysprosium de 100 ppm à un pH de 5,1.

**Mots clés :** processus d'extraction ; Technique de point de trouble ; Dysprosium(III) ; Tensioactifs non ionique (Triton-X100,Tween20).

## Abstract

In this study, the cloud point extraction (CPE) method was used for the extraction and separation of dysprosium(III). This technique is based on the formation of metal complexes that are soluble in a micellar phase formed by two nonionic surfactants, Triton X-100 and Tween 20. When the temperature exceeds a critical threshold, known as the cloud point, these complexes are transferred into the surfactant-rich phase. The results showed a dysprosium extraction efficiency of 62.04%, with a recovery rate of 91.33% in an aqueous solution of nitric acid at  $10^{-2}$  M during the first elution. These performances were achieved under the following operating conditions: heating time of 30 minutes at 65 °C, nonionic surfactant concentrations of 10% (w/w) for Triton X-100 and 2% (w/w) for Tween 20, the presence of 10% (w/w) sodium sulfate, and an initial dysprosium concentration of 100 ppm at pH 5.1.

**Keywords:** Extraction process; Cloud point technique; Dysprosium(III); Nonionic surfactants (Triton X-100, Tween 20).

## ملخص :

في هذه الدراسة، استُخدمت طريقة استخلاص نقطة السحب، لاستخلاص وفصل الديسبروسيوم الثلاثي. تعتمد هذه التقنية على تكوين معقدات معدنية قابلة للذوبان في طور ميسيلار مكون من مادتين خافضتين للتوتر السطحي غير أيونيتين، هما تريتون إكس-100 وتوين 20. عندما تتجاوز درجة الحرارة عتبة حرجة، تُعرف بنقطة السحب، تنتقل هذه المعقدات إلى الطور الغني بالمادة الخافضة للتوتر السطحي. أظهرت النتائج كفاءة استخلاص الديسبروسيوم بنسبة 62,04%، مع معدل استرداد بنسبة 91,33% في محلول مائي من حمض النيتريك عند تركيز  $10^{-2}$  مولار خلال عملية الشطف الأولى. تم تحقيق هذه الأداءات في ظل ظروف التشغيل التالية: زمن تسخين 30 دقيقة عند درجة حرارة 65 درجة مئوية، وتركيزات مواد خافضة للتوتر السطحي غير أيونية 10% (وزن/وزن) لتريتون إكس-100 و 2% (وزن/وزن) لتوين 20، ووجود كبريتات الصوديوم 10% (وزن/وزن)، وتركيز أولي للديسبروسيوم 100 جزء في المليون عند درجة حموضة 5,1.

**الكلمات المفتاحية:** عملية الاستخلاص؛ تقنية نقطة السحب؛ الديسبروسيوم الثلاثي؛ مواد خافضة للتوتر السطحي غير أيونية ( تريتون إكس-100, توين 20).