



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR 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 :

**Mr Chabane Ismail**

Sur le thème

---

***Préconcentration de Terres Rares par la  
Membrane Liquide Emulsionnée (MLE).  
Etude Expérimentale***

---

Soutenu publiquement le 08 Octobre 2020 à Tlemcen devant le jury composé de :

<b>Mr ABDERRAHIM Omar</b>	<b>Professeur</b>	<b>Université de Tlemcen</b>	<b>Président</b>
<b>Mr BELKHOUCHE Nasr-Eddine</b>	<b>Professeur</b>	<b>Université de Tlemcen</b>	<b>Examineur</b>
<b>Mme REKKAB AMARA Afaf</b>	<b>MCA</b>	<b>CU.de MAGHNIA</b>	<b>Examinatrice</b>
<b>Mme BENYAHIA Nacera</b>	<b>MCB</b>	<b>C.U.de MAGHNIA</b>	<b>Encadrante</b>

*Année Universitaire : 2019 ~ 2020*

## *Remerciements*

*Je tiens à rendre grâce à DIEU qui m'a donné la force et les capacités pour réaliser ce travail, et à exprimer ma profonde et sincère gratitude à tous ceux qui, de près ou de loin, ont œuvré pour la réalisation de ce manuscrit.*

*Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire des Technologies de Séparation et de Purification « L.T.S.P » de l'Université Abou Bekr BELKAID-TLEMCEM sous la direction de Mme BENYAHIA Nacera maître de conférences B au centre universitaire de MAGNNIA-TLEMCEM, je tiens à lui exprimer mes sincères remerciement pour sa disponibilité, pour son encadrement précieux, pour son aide, son soutien et pour ses conseils quotidiens, sans elle ce travail ne sert à rien.*

*Mes remerciements les plus sincères s'adressent à Mr ABDERRAHIM Omar, Professeur à l'Université Abou Bekr BELKAID-TLEMCEM, qui m'a fait l'honneur de présider ce jury.*

*J'adresse mes sincères remerciements et ma gratitude à Mr Bellkouché Nasr-Eddine Professeur à l'Université Abou Bekr BELKAID-TLEMCEM, Pour l'intérêt qu'il a accordé à ce travail en acceptant de juger et d'avoir honoré de leur présence le jury de ce mémoire.*

*Mes sincères remerciements vont à madame REKKAB AMARA Afaf, maître de conférences A au centre universitaire de MAGNNIA-TLEMCEM, pour l'honneur qu'elle m'a fait en acceptant d'examiner ce travail.*

*Je remercie également tous les membres du laboratoire pour leur accueil chaleureux, leur amitié et leur bonne humeur.*

# *Dédicaces*

*Je dédie ce travail à*

*Aux êtres les plus chers a mon cœur, ma mère et  
mon père qui ont toujours veillé sur moi, et m'ont  
toujours soutenu que dieu les protège*

*A mes sœurs*

*A mes frères*

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

# ***SOMMAIRE***

## **Liste des abréviations**

<b>Introduction générale</b> .....	1
------------------------------------	---

## **PARTIE THEORIQUE**

### **Chapitre I : Généralités sur les terres rares**

1. Les terres rares .....	3
a) Présentation générale.....	3
b) Définition des terres rares .....	4
c) Types des terres rares :.....	4
d) Propriétés des terres rares.....	5
e) Application .....	5
f) Principaux minerais :.....	6
g) Séparation des terres rares:.....	7
h) Traitement des minerais : .....	7
i) Toxicité.....	8
2. Aspects théoriques sur lanthane :.....	8
2.1. Historique: .....	8
2.2. Caractéristiques : .....	8
2.3. Minerais du lanthane .....	9
2.4. Utilisation .....	9
2.5. La toxicité du lanthane .....	10
2.6. Effets sur la santé.....	10
2.7. Impact sur l'environnement .....	11

### **Chapitre II : Procédés d'extraction par membrane liquide**

1. Introduction.....	12
2. Membrane liquide .....	12
2.1. Définition d'une membrane liquide.....	12
2.2. Choix de la membrane liquide.....	13
2.3. Avantages des membranes liquides :.....	13
2.4. Types de membranes liquides : .....	13
a) Membrane liquide épaisse ou volumique (MLV) .....	14

b) Membrane liquide supportée (MLS) .....	15
c) Membrane liquide émulsionnée (MLE): .....	15
3. Description générale des membranes liquides émulsionnées (MLE) .....	16
3.1. Introduction .....	16
3.2. Avantages des membranes liquides émulsionnées .....	17
3.3. Emulsion .....	17
3.3.1. Définition d'une émulsion .....	17
3.3.2. Différents types d'émulsions .....	17
3.4. Principe de l'extraction par membrane liquide émulsionnée : .....	18
3.5. Mécanisme de transport pour (MLE) : .....	19
3.6. Composition et formulation de la membrane liquide émulsionnée : .....	21
3.6.1. Le tensioactif .....	22
3.6.2. Le diluant .....	24
3.6.3. Le transporteur .....	24
3.6.4. Agent de stripping .....	24
3.7. Désémulsification .....	24

### **Chapitre III : Chimie d'extractant**

1. Introduction .....	26
2. Amines quaternaires .....	26
2.1. Propriétés des amines quaternaires .....	26
2.2. Ions ammonium quaternaires dans les réactions par transfert de phase .....	26
3. Extractant Aliquat 336 .....	27
3.1. Introduction : .....	27
3.2. Propriétés physico chimiques .....	28
3.3. Extraction de métaux par Aliquat336 : .....	28
3.4. Applications de l'Aliquat336 .....	29

### **CHAPITRE IV : Méthode d'analyse**

1. Dosage par spectrophotométrie UV/Visible .....	30
1.1. Définition .....	30
1.2. Principe de la spectrophotométrie UV-visible .....	30
2. Dosage spectrophotométrique UV-Visible par complexométrie .....	33
2.1. Introduction .....	33

2.2. Propriétés de l'Arsenazo (III) :	34
2.3. Réactions de l'Arsenazo (III) .....	35

## **PARTIE EXPERIMENTALE**

1. Introduction.....	36
2. Réactifs et produits utilisés .....	36
3. Appareils et instruments analytiques .....	37
4. Préparation des produits.....	37
4.1. Préparation d'une solution de lanthane à 200 ppm : .....	37
4.2. Préparation de la solution d'Arsenazo (III) à $10^{-3}$ M : .....	37
4.3. Préparation d'une solution tampon à pH = 3,3 .....	37
5. Préparation de la membrane liquide émulsionnée .....	37
5.1. Préparation de l'émulsion Primaire E/H : .....	37
5.2. Procédure d'extraction.....	38
5.3. Réponse analytique.....	38
6. Analyse par UV-visible : .....	39
7. Dosage par complexométrie visible du lanthane (III) au moyen d'Arsenazo(III).....	39
8. Détermination des conditions optimales de l'extraction.....	40
8.1. Effet du rapport volumique de la phase interne sur la phase membrane .....	40
8.2. Influence de la nature de tensioactif .....	40
8.3. Effet de la concentration de tensioactif .....	40

## **RESULATS ET DISCUSSIONS**

1. Optimisation de dosage du La(III) par complexométrie visible .....	41
2. Courbe d'étalonnage de dosage du La (III) par Visible.....	41
3. Etude de l'extraction du La(III) par la technique du MLE .....	42
3.1. Effet du rapport volumique de la phase interne sur la phase organique.....	42
3.2. Influence du type de tensioactif.....	44
3.3. Effet de la concentration du tensioactif .....	45

<b>Conclusion générale.....</b>	<b>47</b>
---------------------------------	-----------

## LISTE DES TABLEAUX

<b>Tableau 1 :</b> Principales utilisations de différentes terres rares.....	6
<b>Tableau 1:</b> Principales caractéristiques du Lanthane.....	9
<b>Tableau 3:</b> Application des tensioactifs selon le BLH.....	23
<b>Tableau 4:</b> Propriétés physico-chimique de l'Aliquat336.....	28
<b>Tableau 5 :</b> Colorations de divers complexes formés avec Arzenazo (III).....	35
<b>Tableau 6:</b> Récapitulatif des réactifs utilisés.....	36
<b>Tableau 7 :</b> Valeur de balance Lipophile Hydrophile(BLH).....	43

## LISTE DES FIGURES

<b>Figure 1 :</b> Les éléments terres rares en vert dans le tableau de Mendeleïev.....	4
<b>Figure 2 :</b> Schéma de la cellule de transport à travers une membrane liquide épaisse (phase organique plus dense que la phase aqueuse).	14
<b>Figure 3 :</b> Schéma de la cellule de transport à travers une membrane liquide épaisse (phase organique moins dense que la phase aqueuse).	14
<b>Figure 4:</b> Schéma d'une membrane liquide supportée.....	15
<b>Figure 5:</b> Schémas d'une membrane liquide à émulsion.....	16
<b>Figure 6 :</b> Types des émulsions : a) : Eau dans huile E/H; b) : Huile dans eau H/E.....	18
<b>Figure 7 :</b> Différents types d'émulsion double.....	18
<b>Figure 8 :</b> Système de membrane liquide émulsionnée.....	19
<b>Figure 9:</b> Mécanisme de transport de type I (transport non facilité).....	20
<b>Figure 10 :</b> Mécanisme de transport de type II (transport facilité).....	21
<b>Figure 11 :</b> Représentation d'un tensioactif.....	22
<b>Figure 12 :</b> Représentation d'une réaction par transfert de phase.....	27
<b>Figure 13:</b> Structure du l'Aliquat336.....	27
<b>Figure 14 :</b> Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau.....	31
<b>Figure 15:</b> Monochromateur à réseau.....	32
<b>Figure16:</b> Structure de l'Arénazo(III).....	34
<b>Figure17:</b> Procédure d'extraction par membrane liquide émulsionnée.....	38
<b>Figure 18:</b> Bande d'absorption visible des ions La(III).....	41

<b>Figure 19</b> : Courbe d'étalonnage du La(III).....	42
<b>Figure 20</b> : Effet du rapport $V_E/V_M$ sur l'extraction du La(III).....	43
<b>Figure 21</b> : Effet de la nature de tensioactif sur l'extraction du La(III).....	44
<b>Figure 22</b> : Effet de la concentration du tensioactif sur l'extraction de $La^{3+}$ .....	45

# ***LISTE DES ABREVIATIONS***

- A<sub>f</sub>** : Absorbance finale d'ion métallique
- A<sub>i</sub>** : Absorbance initiale d'ion métallique
- Az(III)** : Arsenazo (III)
- Aliquat336**: Chlorure de méthyltrioctylammonium
- ETR** : Éléments Terres Rares.
- ELL** : Extraction liquide - liquide
- D<sub>2</sub>EHPA** : Acide di-(2-éthylhexyl) phosphorique
- I<sub>0</sub>** : Intensité du faisceau incident
- I** : Intensité du faisceau émergeant de la solution
- L** : Longueur du trajet optique (épaisseur de la cuve), cm
- La<sup>3+</sup>** : Lanthane
- MLV** : Membrane Liquide Volumique.
- MLS** : Membranes Liquides Supportée.
- MLE** : Membrane Liquide Emulsionnée
- TR** : Terre rare
- ppm** : Particule par million (mg/l)
- R** : Rendement d'extraction (en %)
- R<sup>2</sup>** : Le coefficient de corrélation
- SPAN 80**: Sorbitane Monooléate
- tpm** : Tour par minute
- Triton X-100** : 4-octylphénol polyéthoxylaté
- TR : Terres rares**
- ε** : coefficient d'extinction molaire, l.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>
- W/m.K** : Watt par mètre-kelvin
- Pm**: (pico mètre = 10<sup>-12</sup> m).

# Introduction générale

---

De part leurs propriétés électroniques, magnétiques, optiques et catalytiques remarquables, les terres rares (ou lanthanides) font aujourd'hui partie des métaux dits stratégiques. Ces derniers jouent un rôle essentiel dans le développement de l'énergie verte

Leur usage est incontournable pour la fabrication d'une grande variété de produits comme les nouveaux véhicules automobiles, les piles rechargeables, les téléphones portables, les téléviseurs à écran plasma, les lecteurs de disques, les convertisseurs catalytiques, etc. Ces éléments sont donc devenus indispensables dans les domaines technologiques.

Le nombre croissant d'applications industrielles des terres rares, a entraîné une augmentation importante de la demande en ces composés purifiés. La très grande similarité chimique de ces éléments rend leur séparation les unes des autres difficile, et a conduit durant les trente dernières années à la rédaction de très nombreuses publications consacrées aux méthodes de séparation de ces composés.

Les méthodes traditionnelles d'extraction des TR sont extrêmement coûteuses et ont un impact environnemental important à cause de l'utilisation de produits chimiques toxiques et du grand nombre d'étapes de séparation nécessaires. Les techniques actuelles basées sur les séparations liquide-liquide (hydrométallurgie) reposent sur des solvants organiques qui sont hautement volatiles et inflammables, ce qui rend leurs utilisations inadéquates

Le procédé de séparation par membrane liquide émulsionnée (MLE) est une technique avancée permettant de répondre à cet objectif. C'est une méthode prometteuse pour la séparation et la purification des systèmes complexes, ainsi que la récupération et la concentration de polluant présent à faibles concentrations.

Inventée par **Li** en 1968, la membrane liquide émulsionnée était considérée comme une technologie de séparation, et a été largement étudiée pour des applications potentielles dans des domaines tels que l'hydrométallurgie, génie de l'environnement, biochimie...etc.

Notre modeste travail a pour but d'étudier l'extraction du lanthane par la membrane liquide émulsionnée. Pour cette étude, nous avons adopté la démarche suivante :

- ✚ Après une introduction générale sur le processus, le premier chapitre est consacré à une synthèse bibliographique qui recèle principalement des généralités sur les terres rares et on distingue spécifiquement le lanthane.
- ✚ Dans le deuxième chapitre : Des généralités sur les procédés de séparation en insistant surtout sur l'extraction par la technique de membrane liquide émulsionnée
- ✚ Le troisième chapitre : Aperçu général sur la chimie d'extractant
- ✚ Le quatrième chapitre : Techniques d'analyses

## Introduction générale

---

✚ Dans la partie expérimentale nous présentons les protocoles expérimentaux suivis pour mener à bien ce travail de laboratoire ainsi que le matériel et réactifs utilisés.

✚ La partie résultats et discussion est consacrée à la présentation des résultats obtenus ainsi qu'aux discussions qui s'imposent.

✚ L'étude est finalisée par une conclusion générale où l'on essayera de mettre en évidence les principaux résultats obtenus

## CHAPITRE 1

### Généralités sur les terres rares

#### 1. Les terres rares

##### a) Présentation générale

Le groupe des terres rares comprennent les éléments scandium (Sc), yttrium (Y) et quinze lanthanides (avec des numéros atomiques 57 à 71 de la table de Mendeleïev, reproduite ci-dessus), : le cérium (Ce), le dysprosium (Dy), l'erbium (Er), l'euporium (Eu), le gadolinium (Gd), l'holmium (Ho), le lanthane (La), le lutétium (Lu), le néodyme (Nd), le praséodyme (Pr), le prométhium (Pm), le samarium (Sm), le terbium (Tb), le thulium (Tm) et l'ytterbium (Yb) [1].

L'yttrium (numéro atomique 39) et le scandium (numéro atomique 21), sont des métaux de transition du groupe IIIA, mais ne sont pas des lanthanides. Ils sont généralement inclus avec les TR car ils se situent dans la même colonne de classification périodique. Cette particularité résulte de leur structure électronique, qui est identique pour les couches extérieures et ne diffère d'un élément au suivant que par addition d'un électron dans la couche profonde 4f [2].

atomic number																					
Symbol																					
standard atomic weight																					
1 H 1.007 - 1.009																	2 He 4.003				
3 Li 6.938 - 6.997	4 Be 9.012															5 B 10.80 - 10.83	6 C 12.00 - 12.02	7 N 14.00 - 14.01	8 O 15.99 - 16.00	9 F 18.99	10 Ne 20.18
11 Na 22.99	12 Mg 24.31															13 Al 26.98	14 Si 28.08 - 28.09	15 P 30.97	16 S 32.05 - 32.08	17 Cl 35.44 - 35.46	18 Ar 39.95
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.38(2)	31 Ga 69.72	32 Ge 72.63	33 As 74.92	34 Se 78.96(3)	35 Br 79.90	36 Kr 83.80				
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.96(2)	43 Tc	44 Ru 101.1	45 Rh 102.9	46 Pd 106.4	47 Ag 107.9	48 Cd 112.4	49 In 114.8	50 Sn 118.7	51 Sb 121.8	52 Te 127.6	53 I 126.9	54 Xe 131.3				
55 Cs 132.9	56 Ba 137.3	57 - 71 Lanthanoids	72 Hf 178.5	73 Ta 180.9	74 W 183.8	75 Re 186.2	76 Os 190.2	77 Ir 192.2	78 Pt 195.1	79 Au 197.0	80 Hg 200.6	81 Tl 204.3 - 204.4	82 Pb 207.2	83 Bi 209.0	84 Po	85 At	86 Rn				
87 Fr	88 Ra	89 - 103 actinoids	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn										
		57 La 138.9	58 Ce 140.1	59 Pr 140.9	60 Nd 144.2	61 Pm	62 Sm 150.4	63 Eu 152.0	64 Gd 157.3	65 Tb 158.9	66 Dy 162.5	67 Ho 164.9	68 Er 167.3	69 Tm 168.9	70 Yb 173.1	71 Lu 175.0					
		89 Ac	90 Th 232.0	91 Pa 231.0	92 U 238.0	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr					

Figure 1 : Les éléments terres rares en vert dans le tableau de Mendeleïev [2]

b) Définition des terres rares :

Les terres rares sont des métaux qui possèdent des propriétés chimiques, optiques, physiques exceptionnelles et difficilement substituables. Ce terme, « terres rares », a été inventé en 1794 par le finlandais Johann Gadolin après avoir été formellement découvertes en 1787 dans la décharge publique d'Ytterby, en Suède, par Carl Axel Arrhenius [3], mais il faudra attendre les années 1940 pour voir le développement de techniques d'extraction perfectionnées et la production de terres rares en grande quantité

Les TR ne sont pas rares, parce que difficile à trouver, elles sont d'ailleurs plus abondantes dans l'écorce terrestre que certains métaux tels que le cuivre ou le nickel. Ils portent le nom «terre», car ils ne sont pas trouvés sous forme de métaux purs, mais plutôt sous forme d'oxydes, de silicates, de carbonates, de phosphates et d'halogénures et «rares » parce qu'elles étaient présentes en petites quantités. Ils sont donc inclus dans plusieurs types de minerais à de très faibles concentrations qui varient de 10 à 300 ppm [4]. Elles ont été nommées ainsi car leur exploitation est compliquée en raison de leur faible concentration dans les minerais.

c) Types des terres rares :

En raison de leur similarité chimique, les TR sont difficiles à séparer les unes des autres. Les terres rares se répartissent en deux sous groupes, les cériques ou terres rares légers (scandium, lanthane, cérium, praséodyme, néodyme, prométhium et samarium) et les

yttriques ou terres rares lourdes (yttrium, europium, gadolinium, terbium, dysprosium, holmium, erbium, thulium, ytterbium, lutétium). La distinction est principalement basée sur la configuration électronique de chacun des éléments [5]. En effet, les terres rares légères sont ainsi plus abondantes que les terres rares lourdes.

### d) Propriétés des terres rares

Les propriétés des TR étant si proches, la petite différence est due à leur configuration électronique externe.

- ✚ Optiques : coloration du verre et de la céramique, TV couleur, éclairage fluorescent, radiographie médicale
- ✚ Chimiques et structurales : cracking du pétrole (50% des oxydes de lanthanides produits aux USA sont utilisés à cet usage), pots catalytiques (réduction des NOX)
- ✚ Mécaniques : leur dureté associée à une réaction chimique facilite le polissage du verre dans l'optique de pointe
- ✚ Magnétiques : exceptionnelles, elles permettent, en alliage avec d'autres métaux, la miniaturisation d'aimants très performants (éoliennes, téléphonie, électroménager)

### e) Application

Les terres rares ont trouvé un grand intérêt dans de nombreux domaines de la science de hautes technologies (ordinateurs, smartphones, tablettes, etc.). On les retrouve également dans les matériels militaires, industries du verre et des céramiques (coloration, décoloration...). Elles sont également utilisées dans la fabrication des systèmes de radars, de convertisseurs catalytiques, de super conducteurs et d'aimants permanents (notamment utilisées dans les moteurs électrique). Aujourd'hui, environ 94 % des terres rares proviennent de Chine.

Les principaux domaines d'application des terres rares sont illustrés dans le tableau 1 :

Tableau 1 : Principales utilisations de différentes terres rares

ÉLÉMENTS	PRINCIPALES UTILISATIONS
Lanthane (La)	Catalyseurs pour automobiles et avions, moteurs hybrides, alliages métalliques, verres optiques, luminophores.
Cérium (Ce)	Catalyseurs automobiles, raffinage du pétrole, alliages métalliques, polissage du verre.
Praséodyme (Pr)	Aimants, alliages métalliques pour les moteurs d'avion.
Néodyme (Nd)	Aimants, lasers, catalyseurs automobiles, raffinage du pétrole, disques durs pour les ordinateurs portables, écouteurs, moteurs hybrides.
Prométhéum (Pr)	Batteries nucléaires, sources de rayons X portables, lasers.
Samarium (Sm)	Aimants
Europium (Eu)	Luminophores, couleur rouge et bleue pour la télévision et les écrans d'ordinateurs.
Gadolinium (Gd)	Imagerie par résonance magnétique (IRM), alliages métalliques.
Terbium (Tb)	Luminophores, aimants permanents, alliages métalliques.
Dysprosium (Dy)	Aimants permanents, moteurs hybrides, lasers.
Holmium (Ho)	Coloration du verre, lasers.
Erbium (Er)	Luminophores, fibres optiques, lasers.
Thulium (Tm)	Appareils médicaux émettant des rayons X.
Ytterbium (Yb)	Lasers, alliages à base d'acier.
Lutétium (Lu)	Catalyseurs pour l'industrie pétrolière.

#### f) Principaux minerais :

Il existe plus de 200 minéraux de terres rares et sont classés en différents groupes en fonction de leur teneur. À ce jour, leur production se fait à 95 % à partir de trois minéraux auxquels s'ajoutent des argiles ioniques, soit :

- **La monazite** : qui est constituée surtout des espèces Ce, La, Nd et Th associées aux ions phosphates. Le minerai de base contient beaucoup de thorium et d'uranium. La présence de ces éléments radioactifs engendre un risque de contamination non négligeable. La monazite est exploitée en Australie, en Afrique du Sud, en Chine, au Brésil, en Malaisie, en Inde et représente la seconde source principale de terres rares.

- **La bastnaésite** : minéral riche en terres rares légères. Il est également riche en europium. Il s'agit de la première source d'ETR à travers le monde. La bastnaésite est exploitée en États-Unis (Californie) et en Chine.
- **Le xénotime** : moins abondante que la bastnaésite et la monazite, minéral riche en terres rares lourdes. Il est peu utilisé actuellement. On le retrouve dans de nombreux pays tels que la Malaisie, l'Inde, la Suède ou la Thaïlande.
- **Les argiles ioniques** : dans les années 1980, en Chine, des terres rares ont été découvertes dans ces argiles renferment environ 0,2 % d'oxydes de terres rares sous forme d'ions adsorbés qui sont récupérés par lixiviation à l'aide de solutions salines. Elles renferment très peu de cérium, des teneurs élevées en europium et des teneurs très variables en yttrium.

En plus, il y a plusieurs autres minerais de terres rares qui sont, ou pourrait être, d'importance dans la reprise économique des terres rares. On peut citer :

Allanite, Apatite, Brannerite, Eudialyte, Euxenite, Fergusonite, Florencite, Gadolinite et Loparite.

### g) Séparation des terres rares :

Le nombre croissant d'applications industrielles des terres rares, a entraîné une augmentation importante de la demande en ces composés purifiés. La très grande similarité chimique de ces éléments rend leur séparation difficile, et a conduit durant les trente dernières années à la rédaction de très nombreuses publications consacrées aux méthodes de séparation de ces composés. Bien que plusieurs procédés de séparation des ETR soient en développement, l'extraction par solvant est la méthode de séparation industrielle la plus utilisée. La limitation de cette technique réside dans l'emploi de grandes quantités de solvants organiques, en particulier lors du traitement de solutions diluées, ce qui n'est pas toujours respectueux vis-à-vis de l'environnement. En outre, la méthode peut être longue et fastidieuse dans le cas où de nombreuses étapes sont nécessaires pour atteindre une séparation suffisante [6].

### h) Traitement des minerais :

Il est nécessaire de traiter le minéral extrait pour en récupérer les terres rares. Les méthodes les plus répandues consistent en un traitement thermique du minéral en présence d'acide ou de réactifs caustiques. Selon la nature du minéral, on utilise fréquemment un acide

fort (sulfurique, chlorhydrique ou nitrique), ou une solution alcaline (soude ou carbonate) pour de tels procédés. Après avoir été solubilisé, les terres rares doivent être séparées des autres éléments ainsi extraits en utilisant selon la nature du matériau différents procédés tels que des réactions de précipitation à différents pH [5]. Aussi, on peut améliorer de manière significative la capacité de séparation par exemple, recourir à une réaction d'oxydo-réduction ou à un agent complexant, comme l'acide éthylène diamine tétraacétique (EDTA), pour favoriser un métal par rapport à un autre.

### **i) Toxicité**

Les terres rares ont été considérées comme peu toxiques [7]. Leur manipulation ne nécessite pas de précautions particulières. On doit simplement éviter l'inhalation des composés sous forme de vapeur ou de pulvérulents. Bien qu'on ne pratique pas d'étude toxicologique sur les êtres humains, l'utilisation de certaines d'entre elles par injection a conduit à mener de nombreuses études sur l'animal. Des travaux ont porté sur leur toxicité sur les poumons, le foie, les reins, le sang, les os et le système digestif. Des études de mortalité sur le rat ont montré une faible toxicité lors des injections intraveineuses des solutions les contenant.

## **2. Aspects théoriques sur lanthane :**

### **2.1. Historique:**

Le lanthane est le premier élément des lanthanides, qui appartiennent aux terres rares et couvrent les éléments 57 à 71. Le lanthane tient son nom du grec lanthanein qui lui signifie cacher, car il est longtemps caché dans l'oxyde de cérium. L'oxyde de lanthane a été découvert pour la première fois dans des minerais appelés la gadolinite (contenant beaucoup de Cérium) et l'euxénite. Par la suite, il a été isolé en 1839 par le chimiste suédois Carl Gustaf Mosander. Ce n'est qu'à partir de 1923 qu'on réussit à en préparer pour la première fois du lanthane métallique relativement pur.

### **2.2. Caractéristiques :**

Le lanthane se présente sous forme de métal gris argenté malléable et ductile. Ce métal s'oxyde aussi bien à l'air que dans l'eau, c'est l'un des éléments les plus réactifs de la série des lanthanides, réagissant avec l'eau en donnant lieu à un dégagement d'hydrogène. Ce dernier réagit aussi avec les oxydants et s'enflamme facilement, il est relativement répandu dans la nature, c'est le 28ème élément le plus abondant.

Les principales propriétés physico-chimiques du lanthane sont résumées dans le tableau 2 suivant :

*Tableau 2:* Principales caractéristiques du Lanthane

<b>lanthane</b>	La
<b>Numéro atomique</b>	57
<b>Masse molaire</b>	138,91 g/mol
<b>Electronégativité de Pauling</b>	1,1
<b>Densité</b>	6,18g/cm <sup>3</sup> à 20°C
<b>Température de fusion</b>	860°C
<b>Température d'ébullition</b>	3464°C
<b>Rayon atomique (Van der Waals)</b>	187pm
<b>Rayon ionique</b>	162pm
<b>Configuration électronique</b>	[Xe] 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>
<b>Energie de première ionisation</b>	539 kJ.mol <sup>-1</sup>
<b>Conductivité thermique</b>	13,4W/m.K
<b>Structure cristalline</b>	Deux très condensé hexanale
<b>Couleur</b>	Blanc argenté

### 2.3. Minerais du lanthane

Souvent, on trouve le lanthane avec d'autres métaux des terres rares sous forme de monazite (Ce, La, Y, Nd,.....Th) PO<sub>4</sub>. La monazite brute contient 25% du lanthane, 50% du cérium, 15% de néodyme et 10% d'autres éléments terres rares. La bastnaésite qu'est un carbonate naturel anhydre de type (La,Ce)(CO<sub>3</sub>)F, le xénotime, la loparite et d'autres minéraux tels que l'apatite Kola ainsi que des minerais ioniques chinois [8].

### 2.4. Utilisation

Avec l'évolution scientifique et technologique dans le domaine de la connaissance, le lanthane est un élément clé dans les batteries pour véhicules hybrides, les ordinateurs et les appareils électroniques. Ses propriétés physiques et chimiques permettent aussi son utilisation dans une variété d'autres produits. Ses utilisations sont récapitulées comme suit :

- **Alliages métallurgiques** : principalement sous forme de mischmétal (un mélange de terres rares contenant 20 % de lanthane).
- **Stockage de l'hydrogène** : dans l'alliage  $\text{LaNi}_5$  sous forme de mousse.
- **Catalyseur pour moteur à essence** : le  $\text{LaPbMnO}_3$  appliqué sur l'oxyde de lanthane est un bon catalyseur.
- **Verre optique** : l'ajout de composés du lanthane, oxyde  $\text{La}_2\text{O}_3$  ou carbonate  $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$ , augmente l'indice de réfraction et diminue l'aberration chromatique.
- **Allié au tungstène** : on l'utilise sous forme de baguettes cylindriques comme électrode émissive pour les torches de soudage. Ou les torches de soudage plasma. L'alliage tungstène - oxyde de lanthane permet d'accroître l'intensité admissible, de faciliter l'amorçage de l'arc et de limiter au maximum la dégradation de l'électrode lors du soudage.
- Le carbonate de lanthane  $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$  ingéré sous forme de comprimés choquables est utilisé comme chélateur de phosphates afin de contrôler l'hyperphosphatémie chez les patients hémodialysés pour prévenir l'ostéodystrophie rénale (source: monographie Fosrenol, Shire).
- **La synthèse organique** : Dernièrement une application des composés du lanthane dans la synthèse organique, ils sont utilisés comme catalyseurs grâce à leurs propriétés intrinsèques et leur réactivité importante.
- **Autres utilisations** : Comme d'autres terres rares, il est utilisé pour des alliages magnétiques, il sert aussi à réduire le niveau de phosphates des personnes souffrant d'une maladie du rein.

### 2.5. La toxicité du lanthane

Les données toxicologiques pour le La, et les ÉTR en général, sont relativement rares, mais la toxicité de ces éléments généralement considéré comme faible.

D'après l'étude menée par L. Feng pour déterminer les effets neurotoxicologiques suite à une exposition à long terme au lanthane. Ils ont montré que l'exposition au lanthane à une concentration de 40 mg/Kg aura pour effet de diminuer la distribution des éléments traces dans le cerveau tels que : Zn, Fe, Ca.

La dose de sécurité (*Security Dose*) du lanthane est comprise entre 0,1 et 2 mg/Kg [8].

### 2.6. Effets sur la santé

On trouve peu de lanthane dans la nature, car il est présent en petites quantités. Le lanthane est principalement dangereux sur le lieu de travail, car on peut alors en respirer

les vapeurs et les gaz avec l'air. Ce qui peut provoquer des embolies pulmonaires, surtout lors de longues expositions. Le lanthane et les terres rares en général ont tendance à s'accumuler dans le foie lorsqu'ils sont absorbés.

### **2.7. Impact sur l'environnement**

Le lanthane et les terres rares en général sont rejetés dans l'environnement notamment par les industries productrices d'essence (catalyseur pour craquage, additifs). On rejette aussi des terres rares dans l'environnement lorsqu'on jette certains équipements ménagers (télévision par exemple). Le lanthane s'accumule graduellement dans le sol et dans ses eaux et finalement on va augmenter les concentrations en lanthane et en terre rare en général chez l'homme, les animaux et dans le sol. Chez les animaux vivant dans l'eau, le lanthane provoque des dommages au niveau des membranes cellulaires, ce qui a des influences négatives sur la reproduction et sur le fonctionnement du système nerveux.

## CHAPITRE 2

### Procédés d'extraction par membrane liquide

#### 1. Introduction

Les techniques de séparation membranaire utilisés depuis quelques années dans l'industrie (agroalimentaire, peinture, dessalement...), se développent de manière rapide. Actuellement, ces procédés ouvrent de nouvelles possibilités dans l'exploitation de sources d'eau, notamment les océans. Avant étaient difficilement utilisables pour des raisons techniques ou économiques.

Les principaux avantages de cette technologie par rapport aux procédés classiques : est le fait qu'elle nécessite peu de produits chimiques, consommation d'énergie relativement faible et une conduction du procédé facile et bien arrangée [9].

L'élément le plus important est bien sûr la membrane elle-même. D'une manière générale, une membrane est une couche mince de la matière condensée ayant des propriétés physiques et mécaniques propres. La membrane perm-sélective est une interphase séparant deux milieux, et contrôlant le transport des constituants d'une manière sélective [10]. La partie du mélange retenue par la membrane est appelée retentât et ce qui traverse cette dernière est appelée perméat.

#### 2. Membrane liquide

##### 2.1. Définition d'une membrane liquide

Une membrane liquide se définit comme une phase organique non miscible à l'eau, séparant deux milieux aqueux et permettant la migration d'un ou plusieurs solutés contenus dans la phase source (d'alimentation) vers la phase réceptrice [11]. La séparation par membrane liquide a été développée vers la fin des années 60 aux Etats-Unis

La première application d'une membrane liquide a eu lieu en chromatographie liquide [12]. A cette époque, elles sont utilisées pour la séparation d'hydrocarbures pour le traitement des eaux usées. La technologie des membranes liquides est largement utilisée dans différents domaines ; la pharmacie, la biotechnologie, les textiles, la papeterie, les semi-conducteurs, le tannage et le cuir, l'exploitation minière, la galvanoplastie, les produits laitiers, les aliments et boissons et le traitement des eaux usées. L'extraction par membrane liquide a été introduite comme une alternative à l'extraction liquide-liquide et la séparation au moyen de membranes polymères solides.

**2.2. Choix de la membrane liquide**

La membrane est le principal facteur influençant l'efficacité de l'extraction. Elle doit :

- Etre insoluble (ou peu soluble) dans l'eau, afin d'éviter la perte de membrane dans la phase aqueuse
- Avoir une bonne stabilité chimique (être chimiquement inerte et thermiquement stable)
- Avoir une viscosité plutôt faible, afin de ne pas limiter le transfert de matière
- Avoir une faible tension interfaciale, afin d'assurer un bon contact entre les phases
- Avoir une pression de vapeur saturante faible
- N'être ni toxique, ni inflammable
- Avoir une densité différente par rapport à celle de l'eau, afin que la phase aqueuse et la phase organique puissent se séparer par simple décantation

**2.3. Avantages des membranes liquides :**

Les techniques de membranes peuvent fournir des avantages clairs et importants par rapport aux autres techniques d'extraction telle que l'extraction liquide-liquide (ELL) ou l'extraction en phase solide (EPS) :

- La vitesse de diffusion moléculaire est beaucoup plus grande dans les membranes liquides que dans les solides,
- L'efficacité du transfert est donc accrue par rapport aux membranes classiques : des membranes organiques ayant un faible coefficient de partage et une faible capacité peuvent être utilisées. Par ailleurs, cette technique permet d'utiliser de faibles quantités de solvants organiques, car le solvant est régénéré en continu ce qui rend le procédé écologique.
- Possibilité d'atteindre des valeurs élevées des facteurs de séparation.
- Les techniques de membranes liquides sont économiques, car elles permettent d'effectuer deux opérations simultanément, à savoir la récupération et la concentration du soluté.
- Conservation des propriétés physiques et chimiques des produits.

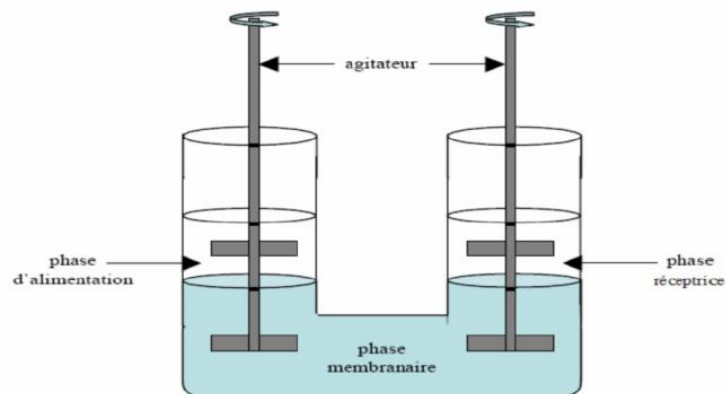
**2.4. Types de membranes liquides :**

On distingue trois types de membranes liquides : les membranes liquides épaisses, les membranes liquides supportées ou immobilisées et les membranes liquides émulsionnées.

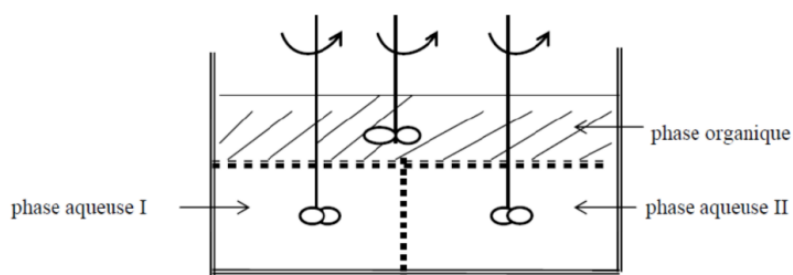
**a) Membrane liquide épaisse ou volumique (MLV) :**

Le principe de ce type de membrane liquide consiste à mettre en contact une solution organique avec deux solutions aqueuses. L'étude du transport se fait au moyen du dispositif « pont de Schulman » du tube en U ou un cylindre tournant. Dans ce type de membrane, le volume de la phase membrane est important par rapport à la phase d'alimentation et la phase réceptrice ce qui consiste l'utilisation d'une quantité considérable de l'agent transporteur. En plus, ce type de membranes, sont des moyens inefficaces pour la séparation. Selon la densité des phases organique et aqueuse, on distingue deux montages représentés respectivement par les figures 2 et 3.

Ce type de membrane liquide est le plus utilisé à l'échelle du laboratoire



**Figure 2 :** Schéma de la cellule de transport à travers une membrane liquide épaisse (phase organique plus dense que la phase aqueuse).



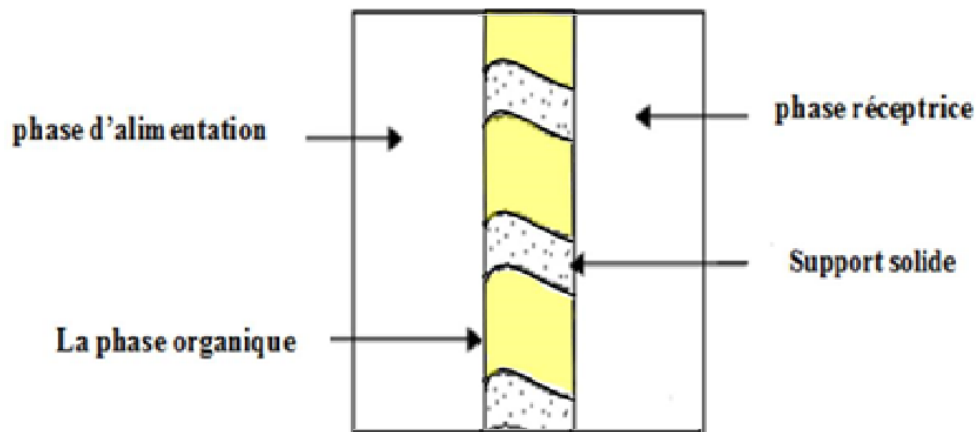
**Figure 3 :** Schéma de la cellule de transport à travers une membrane liquide épaisse (phase organique moins dense que la phase aqueuse).

Ce type de membrane a fait l'objet de l'étude de la séparation et de la récupération des ions métalliques contenus dans des solutions aqueuses de natures différentes en utilisant différents extractants. Parmi ces travaux on peut citer : la récupération du chrome(VI) et de l'uranium avec des calixarènes comme transporteur [13].

**b) Membrane liquide supportée (MLS)**

Le processus membrane liquide comporte un support polymère microporeux inerte où les pores sont imprégnés avec un solvant organique immiscible à l'eau et contenant un ligand hydrophobe adéquat comme transporteur des espèces chimiques à séparer (voir figure 4).

L'industrialisation du processus utilisant la MLS est conditionnée à ce que celle-ci soit stable et ayant une longue durée de vie.



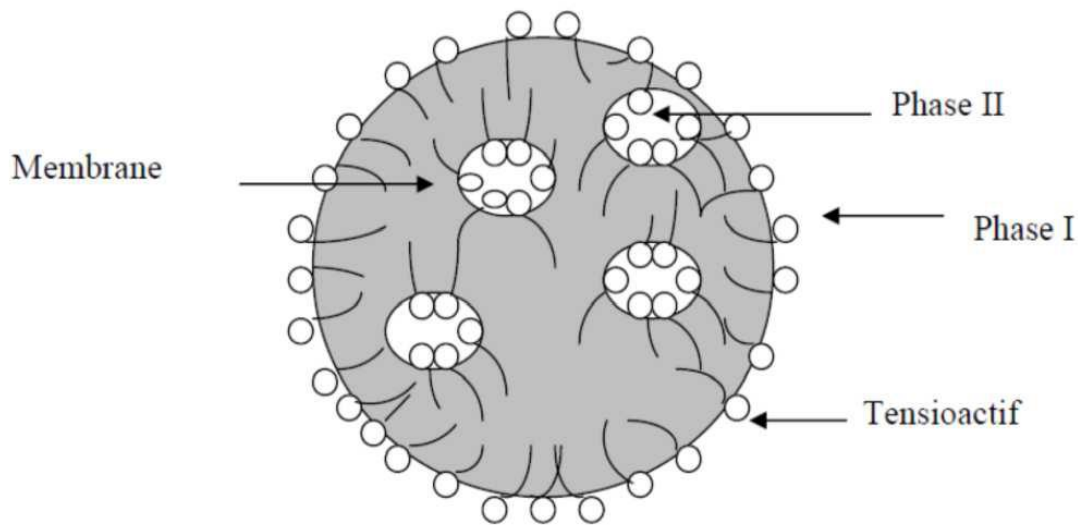
*Figure 4:* Schéma d'une membrane liquide supportée

Le processus de MLS offre de nombreux avantages tels que le faible coût d'investissement et d'exploitation, la faible consommation d'énergie, la faible quantité de liquide membranaire et la simplicité d'opération et d'utilisation à grande échelle [14].

**c) Membrane liquide émulsionnée (MLE):**

Les systèmes MLE sont créés par la formation d'une émulsion avec deux phases non miscibles (phase interne et membranaire) et puis en dispersant cette émulsion dans une troisième phase (la phase d'alimentation).

En général, les phases internes et d'alimentations sont miscibles, cependant, la phase de la membrane ne doit pas être miscible avec les phases internes et alimentations. Cette technique utilise des diluants organiques, attractants et tension actifs.



*Figure 5: Schémas d'une membrane liquide à émulsion.*

### 3. Description générale des membranes liquides émulsionnées (MLE)

#### 3.1. Introduction

Après une période de développement spécifique, les techniques membranaires viennent maintenant s'ajouter à la panoplie de techniques de séparation et de purification existantes. Ces techniques d'extraction des ions métalliques (Précipitation, extraction par solvant, échange ionique, adsorption et la récupération électrochimique) peuvent être inefficaces pour des raisons d'ordres économique, technique ou environnemental.

La technologie de (MLE) a gagné une grande importance parmi les autres méthodes de séparation conventionnelles depuis sa découverte par **Norman Li** en 1968 [15]. Ce nouveau procédé membranaire est basé sur le transfert de matière à travers une membrane liquide qui possède les caractéristiques d'un solvant d'extraction. C'est une méthode prometteuse pour la séparation et la purification des systèmes complexes, ainsi que la récupération et la concentration de polluant présent à faibles concentrations.

La technique d'extraction par membranes liquides émulsionnées a vu le jour sur le plan industriel en 1986 pour éliminer des traces de zinc dans les eaux usées de l'usine de textile à l'Autriche [16]. Depuis, plusieurs applications dans ce domaine de dépollution des eaux ont vu le jour. Pour les deux dernières décennies, cette méthode a suscité de nombreuses études dans d'autres domaines tels que [13]:

- ◆ L'hydrométallurgie, extraction des produits médicaux tel que la pénicilline.
- ◆ Traitement des effluents gazeux ou liquide.

- ◆ Extraction sélective et concentration de biomolécules comme les acides aminés et les antibiotiques.
- ◆ Régénération des catalyseurs après réaction chimique, à titre d'exemple, des catalyseurs de type HPA ont été récupéré par la même procédure.

### 3.2. Avantages des membranes liquides émulsionnées

Le procédé de séparation par MLE a plusieurs caractéristiques attrayantes en raison de ses avantages potentiels par rapport à d'autres procédés de séparation conventionnels [17] :

- ✓ Grande surface de contact ; le système dispose d'une grande zone interfaciale,  $3000 \text{ m}^2/\text{m}^3$  pour la MLE par rapport à la MLS ( $100\text{-}200 \text{ m}^2/\text{m}^3$ ).
- ✓ La diffusivité dans la plupart des liquides est beaucoup plus élevée que dans des membranes polymères, avec une vitesse de transport élevée à travers la couche organique (membrane).
- ✓ L'extraction et la dés extraction coexistent dans la même étape, ce qui donne des économies dans le volume de l'équipement.
- ✓ La concentration du soluté dans un petit volume (le volume de la phase interne est beaucoup plus petit que le volume de la phase externe).
- ✓ Possibilité d'une récupération totale de la membrane organique, suivi par son recyclage pour d'autre réutilisation.
- ✓ Pas de production de boue (technologie environnementale).

Le problème rencontré dans l'extraction par la technique de MLE est l'instabilité des globules d'émulsion, qui est principalement influencée par le gonflement osmotique et la rupture provoquant la dilution et la fuite de la phase interne.

### 3.3. Emulsion

#### 3.3.1. Définition d'une émulsion

Une émulsion est un système hétérogène constitué de deux substances liquides non miscible, l'une étant dispersé sous forme de petites gouttelettes dans l'autre dont les diamètres sont en général supérieurs à  $0.1 \mu\text{m}$ . Dans la plupart des cas, l'une des phases est aqueuse et l'autre organique.

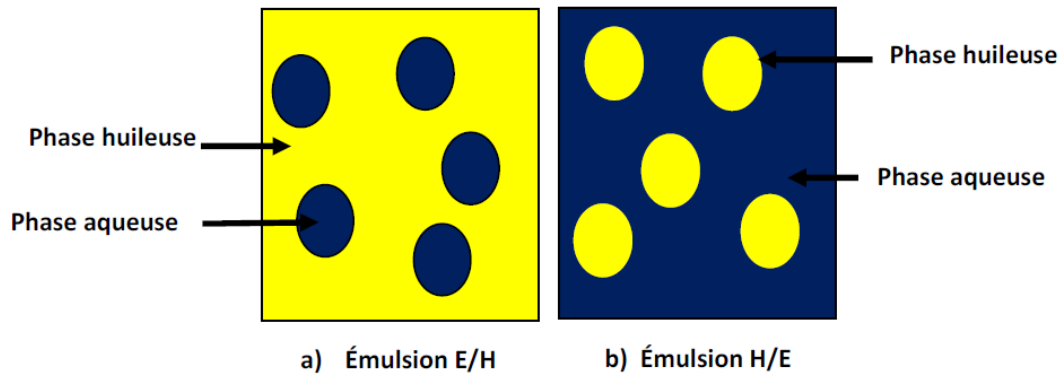
La phase aqueuse contient un réactif pour piéger le soluté à séparer. Cette phase est finement dispersée dans la phase huileuse. La phase organique est constituée d'un ou plusieurs tensioactifs (émulsifiants) et d'un extractant qui sont solubilisés dans un diluant.

#### 3.3.2. Différents types d'émulsions

Il existe deux types principaux d'émulsions selon la nature de la phase dispersée (Figure 6):

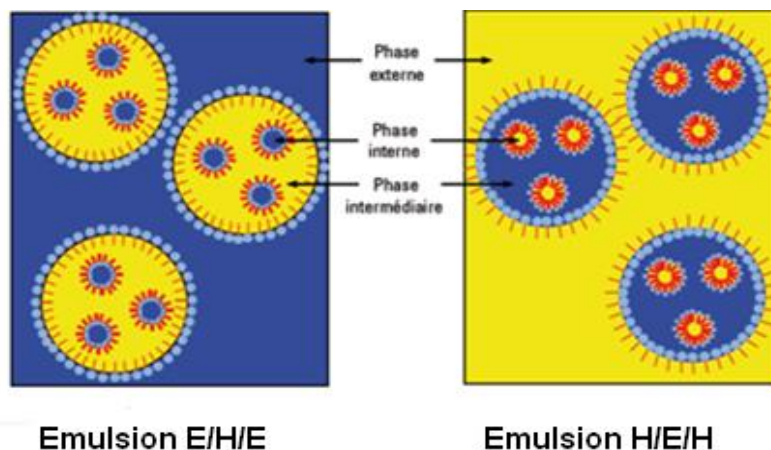
- *Emulsion directe* « huile dans l'eau » notée H/E. Dans ce cas le milieu dispersant est l'eau et l'huile est la phase dispersée.

- *Emulsion inverse* « eau dans l'huile » noté E/H. Pour la quelle la phase dispersée est l'eau.



**Figure 6** : Types des émulsions : a) : Eau dans huile E/H; b) : Huile dans eau H/E

Les émulsions dites multiples pour lesquelles les deux types d'émulsions coexistent simultanément. Par exemple, une émulsion double E/H/E est une émulsion E/H elle-même dispersée dans une phase aqueuse externe



**Figure 7** : Différents types d'émulsion double

### 3.4. Principe de l'extraction par membrane liquide émulsionnée :

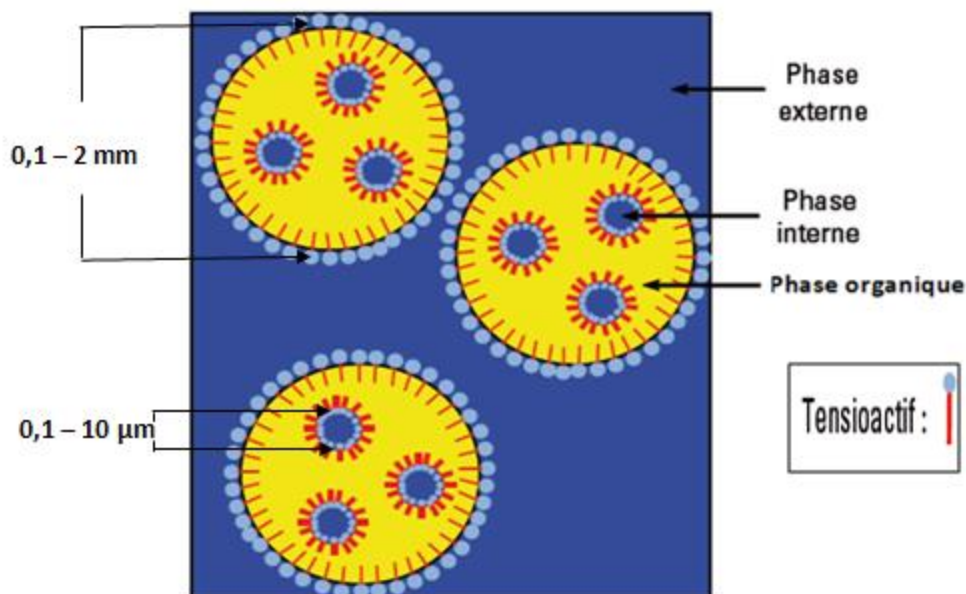
Le système de membrane liquide émulsionnée est principalement basé sur la formation d'une double émulsion, elle est typiquement formée en dispersant en premier lieu (sous une vitesse d'agitation) une phase interne (phase d'épuration, contenant le réactif d'épuration ou d'incarcération du soluté) dans un liquide immiscible organique (phase membranaire)

contenant un complexant ou un extractant dissous dans un diluant avec un émulsifiant (tensioactif) pour stabiliser l'émulsion.

L'émulsification se fait sous une forte agitation, dans le but d'obtenir des gouttelettes très fines (0,1-10  $\mu\text{m}$  de diamètre) de la phase interne (épuration) dispersées dans la phase organique (extractant+tensioactif+diluant)

L'émulsion E/H (Eau/Huile) est encore dispersée sous forme de globules d'émulsion (0,1 à 2 mm de diamètre) dans une autre phase aqueuse externe (phase d'alimentation) contenant le ou les solutés à extraire.

Ce système de double émulsion E/H/E est montré dans le schéma suivant (**Figure 8**) :



**Figure 8** : Système de membrane liquide émulsionnée

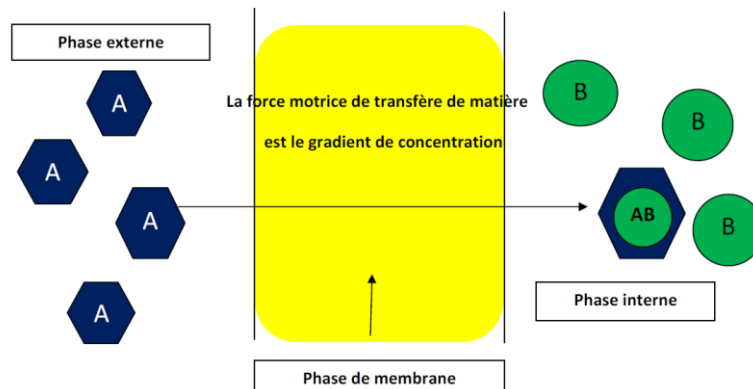
### 3.5. Mécanisme de transport pour (MLE) :

Le transfert du soluté de la phase d'alimentation vers la phase réceptrice se produit naturellement par diffusion. Divers composants peuvent être utilisés pour améliorer la séparation, tels que des réactifs chimiques ou des transporteurs spécifiques pour améliorer l'efficacité de la séparation, en maximisant le flux à travers la membrane et la capacité de la diffusion. Dans l'extraction par MLE, il existe deux systèmes: le système de type I et le système de type II [18].

- **Système de type I**

Dans le transport de type I (non facilité), un agent de piégeage B, insoluble dans la membrane est incorporé dans la phase interne pour augmenter le transfert de matière. Il va

réagir irréversiblement avec le soluté A, pour donner un produit AB insoluble dans la membrane et qui ne diffuse pas dans le sens inverse (Figure 9). Le composé B peut être un acide, une base, une enzyme,...etc. La consommation continue du soluté A dans la phase interne maintient sa concentration faible, créant une force motrice suffisante pour transférer la quantité entière de A à partir de la phase externe. Ce mécanisme est utilisé pour la récupération des composés tels que le phénol, l'acide acétique, l'ammoniaque et les amines.



*Figure 9:* Mécanisme de transport de type I (transport non facilité)

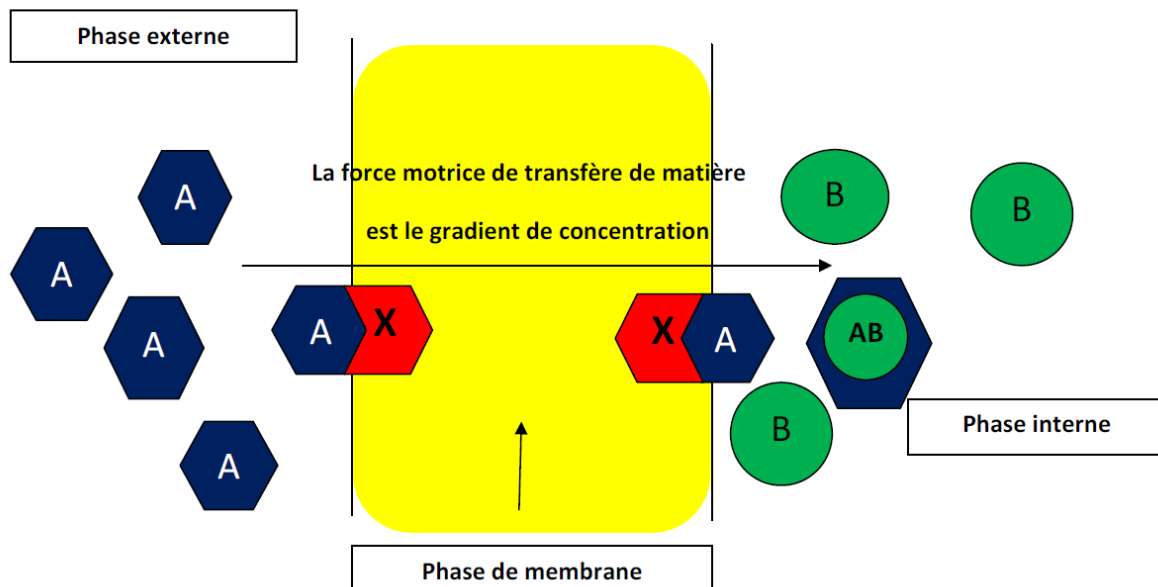
- **Système de type II**

Ce système est connu par le transport facilité. A cause de son insolubilité dans la phase membrane, le soluté à extraire ne peut traverser la phase organique qu'à l'aide d'un transporteur (extractant) pour le déplacer à partir de la phase aqueuse externe vers la phase aqueuse interne à travers la membrane (**Figure 10**).

Dans le transport de type II (transport facilité, un composé réactif (extractant ou transporteur) (X) est incorporé dans la phase de membrane, il est complètement soluble dans la phase de membrane est totalement insoluble dans les phases adjacentes, phase externe d'alimentation et phase réceptrice.

A l'interface phase externe/phase membrane, l'extractant (X) forme sélectivement et réversiblement avec le soluté (A) à extraire un complexe (AX) soluble dans la membrane. Grace à son gradient de concentration, le complexe (AX) diffuse à travers la membrane vers l'interface membrane/phase interne. A cette interface le complexe (AX) réagit alors avec l'agent de piégeage (B) contenu dans la phase interne pour former un complexe avec le soluté transporté (A) plus stable que le complexe formé avec le transporteur (X). En raison de cette réaction, la destruction de complexe AX est favorisée et le soluté A est irréversiblement lié à cet agent B, alors que l'extractant X est régénéré et retourne à travers la membrane vers la première interface membrane/phase externe pour transporter de nouveau le reste du soluté.

On peut aussi jouer sur le gradient de pH entre la phase externe et la phase interne dans le cas des extractants acides ou basiques



*Figure 10* : Mécanisme de transport de type II (transport facilité).

### 3.6. Composition et formulation de la membrane liquide émulsionnée :

La composition et la préparation de l'émulsion jouent un rôle très important dans la stabilité de cette dernière et par conséquent sur l'efficacité de l'extraction des solutés.

La membrane liquide émulsionnée se compose de trois composants principaux, il s'agit de [19]:

**1. La phase interne** : appelée aussi « agent de stripping », est une phase aqueuse, composée de gouttelettes encapsulées, qui recevront le soluté, elle doit être choisie de sorte à ce qu'elle réagisse rapidement avec le complexe soluté-transporteur formé à l'interface interne de la membrane et doit former une espèce insoluble dans la phase membrane.

**2. La phase externe (phase source ou la phase d'alimentation)** : c'est une solution aqueuse continue (de phase d'alimentation) qui est la source des espèces à transporter.

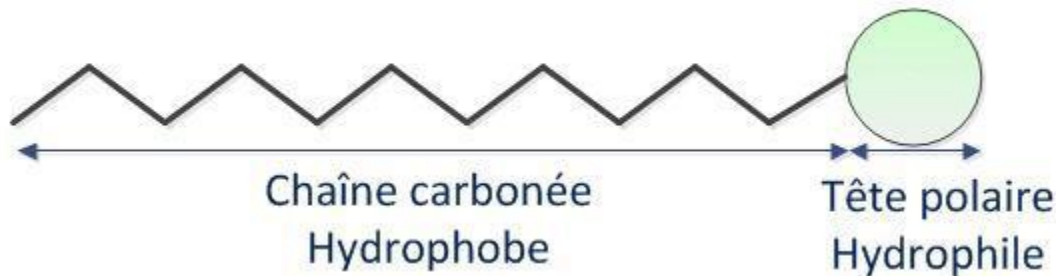
**3. Une phase organique** : qui sépare les gouttelettes internes dans l'émulsion de la phase externe.

Elle est généralement composée de quatre constituants : le tensioactif, le diluant, le transporteur et l'agent de stripping.

### 3.6.1. Le tensioactif

#### a) Définition

Les tensioactifs, appelés aussi agents de surface appelés en anglais surfactants (abréviation de **SURFaceACTiveAgeNTS**) sont des molécules amphiphiles, c'est-à-dire qu'elles présentent deux parties de polarité différente, l'une lipophile est apolaire, l'autre hydrophile est polaire.



*Figure 11* : Représentation d'un tensioactif

Un agent émulsionnant est un produit qui permet ou facilite la formation d'une émulsion. On l'appelle communément "émulsifiant", plus rarement "émulsif" ou "émulgateur". Les émulsifiants constituent une catégorie particulière d'agents de surface.

Le type d'émulsion obtenu dépend de l'émulsifiant (nature et concentration), du rapport volumique des phases et de la température.

#### b) Types de tensioactifs

Les tensioactifs sont classés en fonction de la charge portée par la tête polaire. On distingue : les tensioactifs ioniques (anionique, cationique et zwitterionique) et non ioniques :

- *Les tensioactifs anioniques* : comprennent un groupement ionique chargé négativement et sont les tensioactifs les plus employés industriellement (carboxylate, sulfate, sulfonate ou phosphate).
- *Les tensioactifs cationiques* : comprennent un groupement ionique chargé positivement (sels d'ammonium quaternaire).
- *Les tensioactifs zwitterioniques* : comportent deux groupements l'un anionique et l'autre cationique qui se neutralisent entre eux au pH isoélectrique (bêtaïnes et sulfobêtaïnes).
- *Les tensioactifs non ioniques* : leur partie hydrophile est constituée par des groupements fonctionnels non chargés tels que : alcool, éther, ester, amide.

### c) *Choix des tensioactifs*

Le critère de choix de tensioactif repose essentiellement sur son pouvoir de réduction de la tension interfaciale entre deux liquides immiscibles à émulsionner.

En 1949, Griffin introduisit le concept de BLH (Balance Lipophile Hydrophile) qui permet de préciser la nature plutôt hydrophile ou plutôt lipophile d'un tensioactif.

Elle est imposée comme une manière particulièrement rationnelle de formuler des émulsions

L'échelle des BLH s'étend de 0 à 20 pour les composés non ioniques.

- La valeur (0) correspond à un produit totalement hydrophobe.

- La valeur (20) correspond à un produit totalement hydrophile.

Pour obtenir des émulsions de type eau-dans-l'huile, on doit utiliser des tensioactifs de  $BLH < 7$ , et pour des émulsions de type huile-dans-l'eau, on choisit des tensioactifs de  $BLH \geq 8$

D'après cette échelle, la valeur de BLH qui correspond à un tensioactif équilibré est de 10. Selon le tableau 3, on peut prévoir à la fois l'apparence et l'application d'une solution micellaire de tensioactifs en connaissant seulement son BLH.

**Tableau 3:** Application des tensioactifs selon le BLH

<i>BLH</i>	1-4	3-6	6-8	8-10	10-13	13-20
Apparence de la solution aqueuse	Non dispersable	Peu dispersable	Dispersion après agitation	Dispersion stable	De translucide à claire	Claire
<i>BLH</i>	3-6	7-9	8-14	9-13	10-13	12-17
Application	Emulsifiant (eau/huile)	Agent mouillage	Emulsifiant (huile/eau)	Détergent	Solubilisant	Dispersant

Le tensioactif choisi pour la fabrication et la stabilisation des émulsions dans le procédé d'extraction par (MLE) doit obéir aux critères suivants :

- Il doit être complètement immiscible avec la phase d'alimentation et la phase réceptrice

-Très soluble dans la phase membrane.

-Il ne doit pas avoir des interactions avec d'autres composants de l'émulsion (ne réagit pas avec l'extractant).

-Il doit avoir une faible résistance au transfert de matière et une bonne stabilité aux différents pH.

**3.6.2. Le diluant**

Le diluant, composé principale dans le procédé de MLE, dont le rôle était surtout d'améliorer certaines propriétés physico-chimiques de l'extractant : masse volumique, viscosité, volatilité, tendance aux entraînements mécaniques, etc

Les solvants les plus couramment employés sont généralement les hydrocarbures aliphatiques, aromatiques et les solvants chlorés, souvent des critères d'ordre économique et technique entrent en jeu dans le choix.

**3.6.3. Le transporteur**

Un transporteur, également connu en tant qu'extractant est un agent de complexation, caractérisés par un poids moléculaire très élevé et une solubilité élevée en phase organique et très faible dans l'eau. Il est utilisé pour faciliter le transport du soluté à travers la membrane vers la phase interne de réception.

Le choix de l'extractant pour un procédé d'extraction par membrane liquide émulsionnée constitue une étape cruciale pour réaliser une extraction efficace. Il présente un certain nombre de caractéristiques, parmi lesquels on peut citer :

- Haute sélectivité pour le soluté séparé,
- Réagisse de manière réversible avec le soluté,
- Vitesse d'extraction élevée à l'interface externe des globules d'émulsion,
- Avoir une très faible solubilité dans les phases aqueuses pour des raisons économique et environnementale.

**3.6.4. Agent de stripping**

Son but est de réagir avec le soluté dans les gouttelettes de la phase interne par une réaction chimique, pour convertir le soluté en un composé insoluble dans la membrane et incapable de diffusé dans le sens inverse.

Le choix de la phase interne dépend de la nature d'extractant et son mécanisme d'extraction.

En général, des acides et des bases comme : HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaOH, NH<sub>4</sub>OH sont utilisés comme phase interne dans le processus d'extraction par MLE.

**3.7. Désémulsification :**

La technique de désémulsification consiste à une séparation de l'émulsion en deux phases immiscibles (la phase membrane huileuse contenant le tensioactif et l'extractant et la phase aqueuse interne contenant le soluté concentré en soluté), par la suite la membrane est recyclée pour une autre opération d'extraction

Les techniques les plus utilisées de désémulsification des émulsions eau-dans-l'huile sont des traitements chimiques et traitements physiques.

### *Procédés physico-chimiques*

Ces procédés regroupent les traitements chimiques et physiques. Le traitement chimique consiste à déstabiliser ou casser l'émulsion par l'ajout de réactifs chimiques pour supprimer la barrière énergétique qui empêche la coalescence des gouttelettes entre elles, on peut citer les tensioactifs polymériques, les copolymères, le polyoxyéthylène, le polyester, le polypropylène, mélange de tensioactifs. Ces méthodes de traitement sont associées à un traitement physique pour séparer la phase réceptrice et ses additifs solubles par décantation ou centrifugation.

## CHAPITRE 3

### Chimie d'extractant

#### 1. Introduction

Les amines sont des composés azotés qui dérivent formellement de l'ammoniaque  $\text{NH}_3$  par remplacement d'un ou plusieurs atomes d'hydrogène par des groupes carbonés. Le nombre  $n$  d'atomes d'hydrogène liés à l'azote, définit la classe de l'amine. Leur découverte est due au chimiste allemand **Wurtz** en 1849.

#### 2. Amines quaternaires

##### 2.1. Propriétés des amines quaternaires

L'ion ammonium (de formule  $\text{NH}_4^+$ ) est un ion polyatomique de charge électrique positive (c'est donc plus précisément un cation polyatomique). Il est obtenu par protonation de l'ammoniaque ( $\text{NH}_3$ ) ; il est parfois présenté comme une molécule d'ammoniaque ionisée. Il est présent dans de nombreux produits nettoyants et désinfectants. Le cation ammonium quaternaire présente quatre groupes organiques liés à l'atome d'azote. Ils n'ont plus d'atome d'hydrogène lié à l'atome d'azote pouvant jouer le rôle de base, et sont donc chargés de manière permanente.

Ces cations, tels que le cation tétra-*n*-butylammonium, sont parfois utilisés pour remplacer les ions de sodium ou de potassium pour augmenter la solubilité d'un composé dans l'ensemble des solvants organiques. Pour cette raison, ils sont aussi utilisés comme catalyseurs de transfert de phase et extractant ou transporteur dans les expériences d'extraction et de purification.

##### 2.2. Ions ammonium quaternaires dans les réactions par transfert de phase

Les ions ammonium quaternaires sont des amphiphiles. Ils comportent une partie apolaire et une partie ionique. Cette structure originale leur permet d'être solubles en milieu aqueux sous forme ionique ( $\text{Q}^+$ ) et d'exister en milieu organique engagés dans des paires d'ions faiblement liés ( $\text{Q}^+$ ,  $\text{Y}^-$ ). Lorsqu'une réaction implique des espèces anioniques ( $\text{X}^-$ ), l'une des difficultés est de disposer d'anions suffisamment réactifs dans la phase organique. Une solution à ce problème consiste à véhiculer les anions dans cette phase grâce à un contre-ion positif ( $\text{M}^+$ ) qui partage son affinité entre la phase aqueuse et la phase organique. Ces ions transporteurs sont recyclés au fur et à mesure de la réaction, c'est pourquoi on parle de

catalyse par transfert de phase. La figure 12 dessous résume les principaux équilibres dans le cas d'une réaction de substitution.

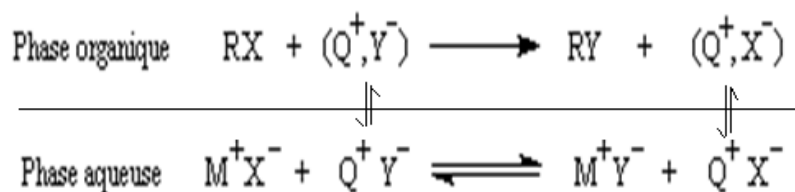


Figure 12: Représentation d'une réaction par transfert de phase

### 3. Extractant Aliquat 336

#### 3.1. Introduction :

Le chlorure de méthyltrioctylammonium (Aliquat 336) est un produit commercial (catalyseur de Starks) composé d'un large cation organique associé à un ion chlorure. L'Aliquat336 est composé d'un gros cation organique associé à un ion chlorure comme montré par la figure 13.

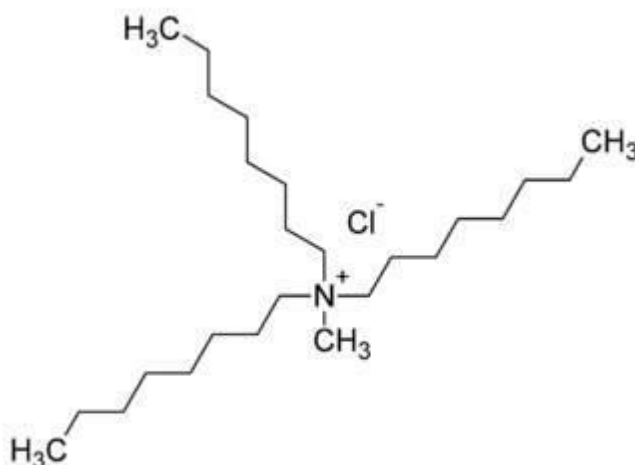


Figure 13: Structure du l'Aliquat336

Il s'agit d'un sel d'ammonium quaternaire utilisé comme un catalyseur de transfert de phase et de réactif d'extraction de métaux [20].

L'Aliquat336 est une amine quaternaire insoluble dans l'eau, on l'obtient de la méthylation mixte de l'octylamine/tridécyle, qui est capable de former des sels solubles dans l'huile d'espèces anionique à pH neutre ou légèrement alcalin et qui ont la propriété d'être solubles

dans certains solvants organiques. Pour cette raison, l'Aliquat 336 a trouvé des applications diverses.

### 3.2. Propriétés physico chimiques

Le chlorure de méthyltrioctyl ammonium ou (Aliquat 336) est un liquide visqueux incolore et inodore. Le tableau 4 résume quelques propriétés physico-chimiques de l'Aliquat336.

*Tableau 4: Propriétés physico-chimique de l'Aliquat336*

<b>Formule chimique</b>	C <sub>25</sub> H <sub>54</sub> NCl
<b>Masse moléculaire</b>	404,16g/mol
<b>Température d'ébullition</b>	225°C
<b>Température de fusion</b>	-20°C
<b>Densité</b>	0,884 g/cm <sup>3</sup>
<b>Viscosité</b>	1500 mPa.s
<b>Point d'éclair</b>	132°C
<b>Tension de surface</b>	28

### 3.3. Extraction de métaux par Aliquat336 :

Beaucoup d'ions métalliques forment des complexes chlorés anioniques, dans des milieux chlorés, qui peuvent être extraits par des amines protonés. Pour cela des valeurs de pH suffisamment basses ou des concentrations acides fortes sont requises. Afin de contrôler le mécanisme d'extraction d'ion métallique par l'Aliquat 336, le suivi de l'évolution du rendement d'extraction en fonction du rapport molaire extractant/métal (Q) est plus stoechiométrique.



Où le rapport molaire :

$$Q = \frac{n_{extrac\ tan\ t}}{n_{m\acute{e}tal}} \quad (2)$$

**3.4. Applications de l'Aliquat336**

Vu que la structure ammonium quaternaire possède une charge positive permanente, il peut former des sels avec des anions sur une gamme très large de pH. Pour cette raison l'Aliquat336 trouve des applications environnementales.

**a-** Solvant d'extraction : L'Aliquat 336 a été utilisé dans la récupération et la purification des complexes ioniques suivants : Cadmium, Cobalt, Fer, Molybdène, les terres rares, le tungstène, l'uranium, le vanadium et le zinc. Il a été aussi utilisé dans la purification de divers acides. L'Aliquat 336 extrait en premier les espèces cibles des solutions aqueuses, et doit ensuite être régénéré pour sa réutilisation.

**b-** Traitement de déchets : Aliquat 336 fut utilisé avec succès dans la séparation et la récupération des acides ou leurs sels, et dans la séparation de certains métaux lourds présents dans les eaux usées.

**c-** Utiliser en tant que liquide ionique (sels possédant une température de fusion inférieure à 100 °C et souvent même inférieurs à la température ambiante. Exemple : tétraalkylammonium,...etc.)

**d-** Activateur d'adhésion et assistant de la cuisson de surface.

**e-** Agent anti-statique : pour la fabrication des textiles et la menuiserie.

**f-** Décoloration et désodorisation : pour les bouillons de fermentation

**g-** Il peut être utilisé comme tensioactif pour diminuer la tension superficielle ou d'agent d'émulsion dans certains procédés de séparation.

## CHAPITRE IV

### Méthode d'analyse

#### 1. Dosage par spectrophotométrie UV/Visible

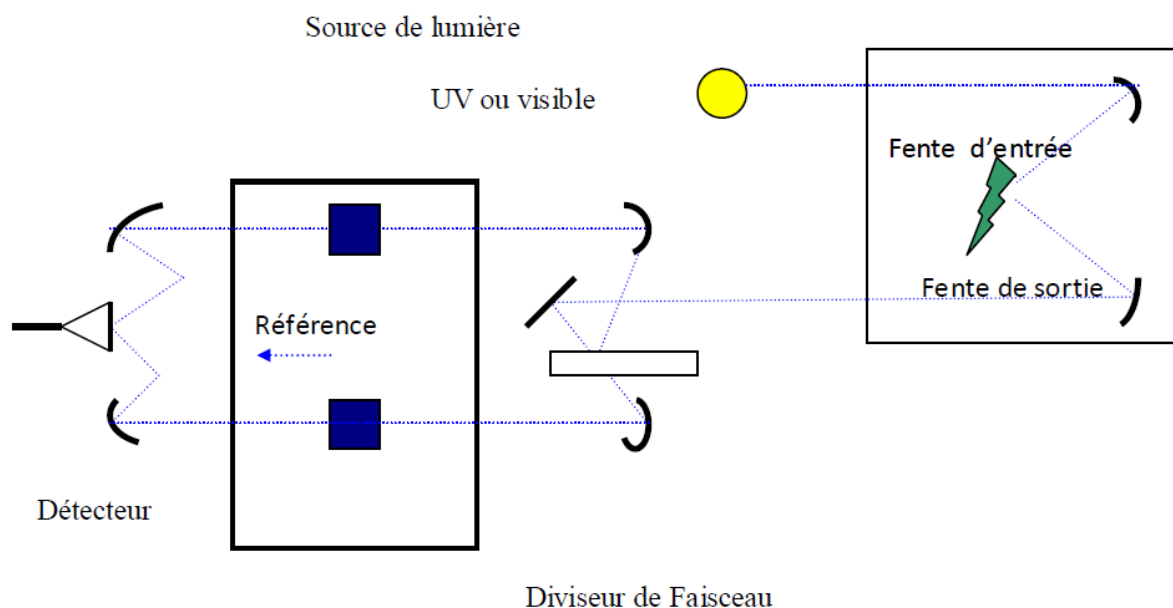
##### 1.1. Définition

La spectrophotométrie UV-visible est une technique analytique fondée sur l'étude du changement de l'intensité de la lumière traversant une solution colorée, dans un domaine d'application comprise entre 200 et 800 nm, en effet pour pouvoir déterminer les concentrations des substances absorbantes.

Le résultat correspond à des spectres d'émission ou d'absorption, qui ressemble à des courbes de variation d'absorption en fonction de la longueur d'ondes, il est obtenu par un spectrophotomètre à une lumière sensiblement monochromatique, ou le chromophore est le site dont la structure de l'élément à étudier possède l'aptitude à absorber les photons UV ou visible. Il est caractérisé par la longueur d'onde la plus absorbée ( $\lambda_{\max}$ ), et l'aptitude la plus importante à absorber les photons à cette longueur d'onde ( $\xi_{\max}$ ) [21].

##### 1.2. Principe de la spectrophotométrie UV-visible

Le spectrophotomètre est un appareil permettant de mesurer l'absorbance d'une solution, pour différentes longueurs d'ondes. Pour cela, il fait passer un rayon d'une longueur d'onde choisie à travers une cuve contenant la solution à étudier (figure 14). Les molécules de la solution absorbent plus ou moins le rayon lumineux, on définit alors l'absorbance pour cette longueur d'onde.



**Figure 14 :** Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau

Les molécules qui présentent un spectre d'absorption UV-visible sont celles qui absorbent des photons dont l'énergie correspond à des longueurs d'onde se situant dans le domaine 190 nm-800 nm. Lorsque des molécules absorbent des photons de l'UV-Visible, l'énergie des électrons de valence augmentent. Le phénomène d'absorption dans le domaine UV-Visible est lié aux variations de l'énergie moléculaire de transitions électroniques.

#### a) La loi de Beer-Lambert

Le domaine spectral de l'UV-Visible est largement exploité en analyse quantitative. La loi de Beer- Lambert est une loi additive qui s'applique aux différentes molécules présentes en solution ou pour une même molécule aux différentes formes qu'elle peut prendre.

La loi de Beer-Lambert sert à établir une relation entre l'absorbance, l'épaisseur de l'échantillon et la concentration des espèces absorbantes.

Cette relation s'écrit :

$$\text{Log}(I_0/I) = \epsilon Cl \quad (3)$$

$$\text{Ou bien sous sa forme actuelle est : } A = \epsilon Cl \quad (4)$$

Avec:

A : absorbance

$\epsilon$ : Coefficient d'extinction ( $\text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{L}$ ).

C : Concentration (mol/L)

l : Epaisseur de la cuve (cm).

$I_0$  : Intensité de l'énergie d'irradiation arrivant sur l'échantillon (Lumière incidente)

I : Intensité de la radiation qui a traversé l'échantillon (Lumière transmise)

La loi de Beer-Lambert n'est vérifiée que si les conditions suivantes sont respectées :  
(une lumière monochromatique, des solutions très diluées et pas de réflexion, diffusion ou fluorescence du faisceau incident).

### b. Appareillage

Un spectrophotomètre UV-Visible est constitué schématiquement:

- d'une source lumineuse ;
- d'une cellule de mesure ;
- d'un sélecteur de longueur d'onde ou monochromateur ;
- d'un système de mesure de l'intensité lumineuse ou détecteur ;
- d'un dispositif d'affichage et de traitement du signal

#### ▪ Sélecteur de longueurs d'onde - Le monochromateur

Le monochromateur, est un système qui permet d'extraire de la lumière émise par la source, un domaine étroit de son spectre d'émission et de sélectionner les longueurs d'onde du spectre. Il est constitué d'une fente d'entrée, d'un système de dispersion et d'une fente de sortie (figure 15).

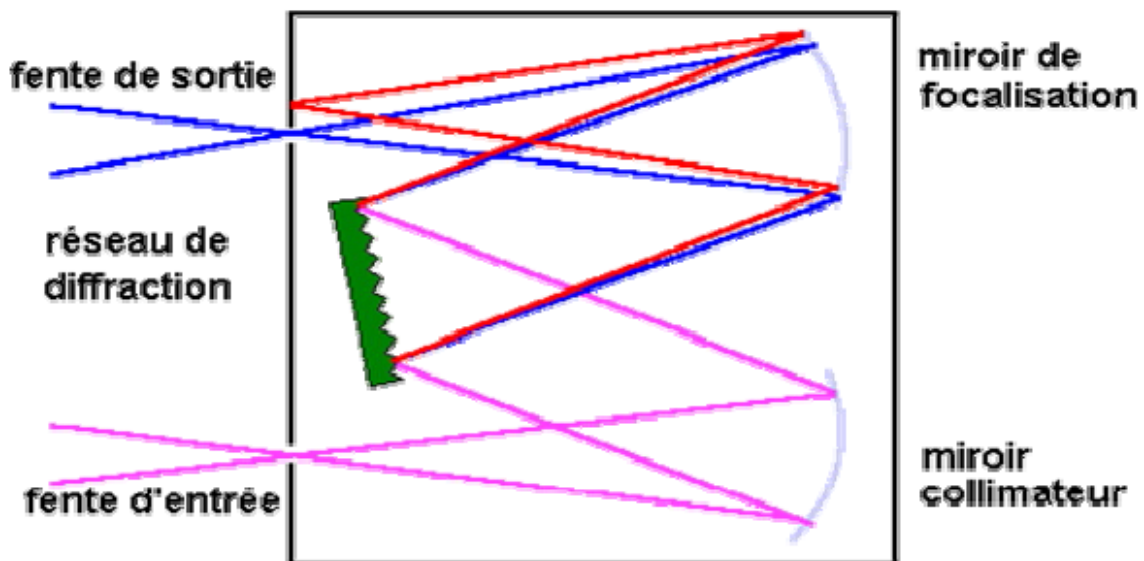


Figure 15: Monochromateur à réseau

#### ▪ Cellules

La cellule d'analyse se présente sous forme de parallélépipède à base carrée de 1 cm de trajet optique ayant deux faces opposées polies.

On utilise des cuves en plastique transparent (milieu aqueux) ou en verre ordinaire (milieu

aqueux et organique), destinées aux mesures dans le domaine du visible et des cuves en quartz pour les mesures dans le domaine de l'ultraviolet.

#### ▪ Détecteurs

Le signal lumineux est convertit en signal électrique à l'aide d'un détecteur photo électrique. On utilise soit un tube photomultiplicateur, soit un semi-conducteur (détecteur à transfert de charge ou photodiode au silicium).

#### c. Applications

La spectrophotométrie UV-visible est une méthode facile à mettre en oeuvre. Elle est utilisée aussi bien pour l'analyse qualitative que quantitative.

##### ➤ Analyse qualitative (identification des substances)

La méthode détecte les groupements fonctionnels chromophores mais ne permet pas l'identification certaine des molécules. Elle doit toujours être complétée par d'autres méthodes spectrales (IR, RMN, spectrométrie de masse) ou chimiques.

##### ➤ Analyse quantitative

Les mesures en UV/Visible reposent sur la loi de Beer et Lambert ; qui relie dans certaines conditions, l'absorption de la lumière à la concentration d'un composé en solution.

#### d. Principe d'étalonnage avec spectrophotomètre

La méthode de mesure consiste à mesurer directement le rapport entre le flux incident et le flux transmis à travers l'éprouvette. Pour ces mesures, le spectrophotomètre fonctionne en mode « double faisceau ». La transmission du filtre est obtenue en faisant le rapport entre le signal « voie échantillon » et le signal « voie référence ». Ce mode de fonctionnement permet de corriger les variations d'émission de la source et les variations de transmission de l'atmosphère sur le trajet optique du faisceau.

### 2. Dosage spectrophotométrique UV-Visible par complexométrie

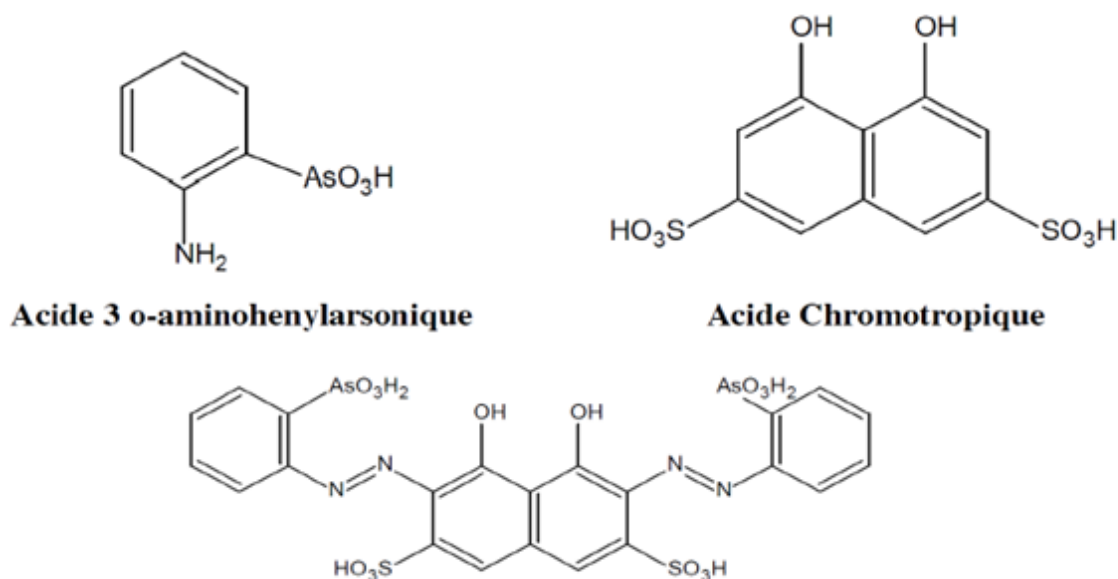
#### 2.1. Introduction

Les complexes azotés basés sur l'acide chromotrope sont largement répandus comme réactifs pour la détermination photométrique de divers éléments. Particulièrement utiles et universellement applicables sont les réactifs contenant le groupe arséneux- $\text{AsO}_3\text{H}_2$ .

Arsenazo III est le nom signifiant de sel disodique : acide 3,6-bis[(2-arsenophenyl)azo]-4,5-dihydroxy-2,7-naphthalenedisulphonique. Ce dérivé bisazo d'acide chromotrope a été utilisé comme un colorant dans l'analyse photométrique d'ions métalliques depuis les années 1960 et continue à attirer l'attention. La détermination d'ions métalliques par photométrie dans

le laboratoire, les échantillons environnementaux et les matériels biologiques sont justes quelques applications illustrées [22].

L'Arsenazo a été synthétisé pour la première fois en 1941. Plusieurs analogues de l'Arsenazo ont été synthétisés; tels l'Arsenazo II qui est une double molécule d'Arsenazo et l'Arsenazo III qui est un complexe bis-diazo basé sur l'acide chromotrope et l'acide 3 o-aminophenylarsonique. Ce dernier est particulièrement approprié à la détermination de l'uranium, thorium, zirconium, et de quelques autres éléments par UV-Visible. L'avantage de l'utilisation de l'Arsenazo (III) réside dans la grande stabilité de ses complexes et sa possibilité de détecter plusieurs éléments.



**Figure16:** Structure de l'Arénazo(III)

### 2.2. Propriétés de l'Arsenazo (III) :

L'Arzenazo(III) est généralement obtenu sous la forme d'un sel cristallin disodique. Il a une coloration rouge foncée, 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 [23]. Le réactif est stable à sec, aussi bien que sous sa forme dissoute. Ses propriétés ne s'altèrent pas même lorsqu'il est stocké durant de longues années. Les agents d'oxydation (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub>) et de réduction forts (Na, S, O, Ti(III)) attaquent le réactif; c'est pourquoi les solutions dans lesquelles des éléments doivent être dosés doivent être exempt d'agents d'oxydation et de réduction.

La couleur des solutions aqueuses d'Arzenazo(III) dépend du pH du milieu. Elle est rosâtre ou

rouge cramoisie selon la concentration. A pH = 5 et plus, la couleur devient bleue ou violette, la couleur est verte en milieu acide sulfurique concentré.

### 2.3. Réactions de l'Arsénazo (III)

La réaction de l'Arsénazo (III) avec certains éléments donne diverses colorations (Tableau 5). Du fait de la stabilité des complexes formés, on peut doser divers éléments dans des milieux fortement acides et en présence de sulfates, fluorures, phosphates, oxalates et autres complexes formés par les anions.

La sensibilité des colorations est d'un degré suffisamment élevé en utilisant un spectrophotomètre, La sensibilité est grande pour la détermination du thorium, zirconium, uranium et les éléments de terre rare; mais moins sensible pour le plomb, le bismuth, le fer, le cuivre, le calcium et le baryum.

*Tableau 5 : Colorations de divers complexes formés avec Arsénazo (III)*

Élément	Condition de détermination	Couleur du complexe	Éléments empêchant la détermination
réactif à blanc	HCl 4-10N	Rosâtre-cramoisie	-
Th	HCl 0,01-10N	Vert	Zr
U(IV)	HCl 0,05-10N	Vert	Th
Zr	HCl 0.2-10N	Vert	Th
UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	pH= 1- 4	Vert	Zr, terres rares, Ca
Sc	pH=1-4	Violet	Th, Zr, U, Ca, Cu,
Y, La et lanthanides	pH =3-4	Vert	Th, Zr, U, Ca, Cu,
Bi	pH =1,5-4,5	Violet-bleu	Plusieurs éléments
Pb	pH 4-5	Bleu	Plusieurs éléments
Fe(III)	pH =1,5-3	Lilas –violet	Plusieurs éléments
Cu	pH =4-5	Bleu	Plusieurs éléments
Ba	pH =4,5-5	Violet-bleu	Plusieurs éléments
Ca	pH =4-5	Bleu	Plusieurs éléments

# Partie expérimentale

## 1. Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons les produits chimiques, le matériel ainsi que les méthodes d'analyse utilisées pour le suivi de l'extraction du lanthane à partir d'une solution aqueuse nitré de  $\{La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O\}$  par la technique du MLE.

Afin d'améliorer le rendement d'extraction, l'étude a porté sur la variation des paramètres influençant l'extraction par (MLE) à savoir:

- ✚ Rapport volumique de la phase interne sur la phase membrane
- ✚ Nature de tensioactif
- ✚ Concentration du tensioactif

## 2. Réactifs et produits utilisés

Au cours de notre étude expérimentale, nous avons été amenés à utiliser les réactifs dont les données sont récapitulées dans le tableau 6:

*Tableau 6: Récapitulatif des réactifs utilisés*

Produits	Formule chimique	Fournisseur
Arsenaso (III)	$C_{22}H_{16}As_2N_4Na_2O_{14}S_2$	Sigma-Aldrich
Span 80	$C_{24}H_{44}O_6$	FLUKA
(Aliquat 336)	$CH_3N[(CH_2)_7CH_3]_3Cl$	Aldrich
Hydroxyde de sodium	NaOH	Carlo Erba
Le polysorbate 40 (Tween 40)	$C_{33}H_{64}O_{10}$	FLUKA
Hexane	$C_6H_{14}$	Carlo Erba
Acétate d'ammonium	$C_2H_7NO_2$	Biochem
Acide chlorhydrique	(HCl), 36.5-38 %,	Sigma-Aldrich
Nitrates de lanthane (III) hexahydraté	$La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	Carlo Erba
4-Octylphénoxyéthoxyéthanol	(Triton X-100)	Sigma-Aldrich

## Partie expérimentale

---

### 3. Appareils et instruments analytiques

L'agitation est assurée par un agitateur mécanique à plateforme agitatrice type HAIER. Les mesures de pH ont été effectuées avec un pH-mètre ADWA instruments type C831, utilisant une électrode combinée.

Les pesées sont faites avec une balance analytique électronique type KERN ABS. Un homogénéiseur de type Vortex à 2500 tours/min est utilisé pour former l'émulsion. Les spectres Visible ont été enregistrés, à température ambiante, à l'aide d'un spectrophotomètre d'absorption UV-Visible type Lambda 80 SPECORD@210plus, a été fourni par Analytik Jena, utilisé pour le dosage du lanthane (III) au sein de notre laboratoire des Technologies de Séparation et de Purification (LTSP).

### 4. Préparation des produits

#### 4.1. Préparation d'une solution de lanthane à 200 ppm :

Dans une fiole jaugée de 1L, on introduit 0,6233g du lanthane  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (433,02g/mol), puis on ajoute un minimum d'eau distillée pour dissoudre et compléter jusqu'au trait de jauge. Les solutions de concentrations inférieures sont obtenues par dilution de cette solution mère.

#### 4.2. Préparation de la solution d'Arsenazo (III) à $10^{-3}$ M :

Dans une fiole jaugée de 50 ml, introduire la masse 0,082g d'Arzenazo(III)disodique, la dissoudre dans un minimum d'eau distillée puis compléter jusqu'au trait de jauge pour avoir une solution de concentration  $1,0 \cdot 10^{-3}$  M.

#### 4.3. Préparation d'une solution tampon à pH = 3,3

Dans un bécher, on introduit 19,2866 g d'acétate d'ammonium, la dissoudre dans 125 ml d'eau distillée, on agite vigoureusement et on verse dessus de l'acide chlorhydrique 5M goutte à goutte jusqu'à avoir le pH désiré.

### 5. Préparation de la membrane liquide émulsionnée

#### 5.1. Préparation de l'émulsion Primaire E/H :

L'émulsion primaire est préparée par émulsification de la phase de stripping (phase interne) avec la phase organique membranaire (contenant le transporteur et le surfactant dissous dans le diluant à des concentrations appropriées) sous un rapport volumique donné en utilisant le Vortex sous une vitesse d'agitation de 1800 tpm durant 20 minutes.

## Partie expérimentale

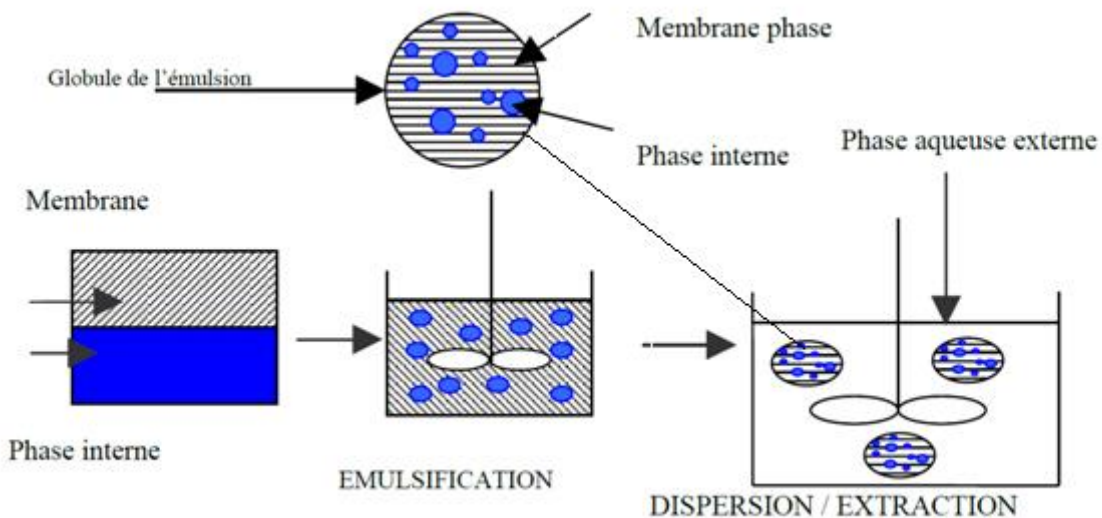
### 5.2. Procédure d'extraction

La phase émulsionnée préparée est mise au contact avec la solution d'alimentation initiale (contenant le métal) dans lesquelles le tout est porté sous agitation (220 tpm) avec un agitateur à plateforme, durant un temps approprié.

La membrane liquide émulsionnée a été utilisée dans l'étude de la perméabilité des ions métalliques. Le complexe formé entre le métal et l'extractant diffuse à travers la membrane liquide à l'interface de la phase d'épuration (gouttelettes internes). Ainsi, la réaction de ré-extraction aura lieu où le métal est pré-concentré dans la phase d'épuration et l'extractant est régénéré (figure 17).

Une fois l'extraction est terminée, la solution métallique est séparée au moyen d'une ampoule à décompter.

On prélève 100  $\mu\text{l}$  de la solution métallique La(III) qui est conduit à l'analyse tout en lui ajoutant 100  $\mu\text{l}$  d'arsenazo(III). ( $10^{-3}$  mol.  $\text{L}^{-1}$ ) et 2ml de la solution tampon à pH=3,3.



**Figure 17 :** Procédure d'extraction par membrane liquide émulsionnée

### 5.3. Réponse analytique

La réponse analytique est donnée en terme de rendement d'extraction des ions (R), exprimé en %, et défini par l'équation:

$$R = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100 \quad (5)$$

Où :  $C_i$  : concentration initiale du  $M^{X+}$  dans la phase d'alimentation

## Partie expérimentale

$C_f$  : concentration finale du  $M^{X+}$  dans la phase d'alimentation

$$\text{Taux de préconcentration (T)} = \frac{C_{f\acute{e}p}}{C_i} \times 100 \quad (6)$$

$C_{f\acute{e}p}$  : concentration du La(III) dans la phase d'épuration

$C_{i0}$  : concentration initiale du La(II) dans la phase d'alimentation

$$\text{Perte (P)} = \text{Rendement} - \text{Taux de pré-concentration} \quad (7)$$

### 6. Analyse par UV-visible :

La réaction de l'Arzénazo (III) avec La (III) est très rapide pour former un complexe (Az(III)-La) de couleur mauve. L'Arsénazo (III) forme un complexe stable avec l'ion La(III), à pH=3,3, en absorbant à une longueur d'onde caractéristique de 660 nm. Des concentrations du La(III) ont été préparées pour tracer la courbe d'étalonnage. La mesure de l'absorbance de ces solutions est faite dans les conditions opératoires suivantes:

- A l'aide d'une pipette, 2 mL d'une solution tampon de pH = 3,3
- A l'aide d'une micro-pipette, 100  $\mu$ L de solution de lanthane à analyser
- A l'aide d'une micropipette, 100  $\mu$ L de la solution d'Arzénazo(III)

### 7. Dosage par complexométrie visible du lanthane (III) au moyen d'Arzénazo(III)

Le dosage des ions de lanthane(III) est effectué au moyen de l'indicateur Arsenazo(III). Alors que la quantification du lanthane (III) est obtenue par la technique de spectrophotométrie d'absorption UV- Visible. L'absorbance du complexe Arsenazo(III)-La(III) est suivie à la longueur d'onde caractéristique. Des prélèvements de 100  $\mu$ L de la solution du lanthane(III) sont amenés au dosage spectrophotométrique tout en lui ajoutant 2 ml de tampon et 100  $\mu$ L d'Arzénazo(III).

Le complexe Arsenazo-lanthane absorbe à 660 nm.

#### Remarque :

- Pour la référence, on introduit dans un tube à essai les mêmes quantités des solutions d'Arzénazo(III) et de tampon (pH = 3,3) mais en remplaçant la solution de lanthane par de l'eau distillée.

Dosage des ions métalliques a été réalisé pour les solutions d'alimentation et d'épuration.

Le dosage de lanthane(III) par complexométrie au Visible, a été optimisé antérieurement [24].

## Partie expérimentale

---

### 8. Détermination des conditions optimales de l'extraction

#### 8.1. Effet du rapport volumique de la phase interne sur la phase membrane

Au préalable, on a fixé la concentration de l'extractant (Aliquat 336) à 2% m/m et la concentration du tensio-actif (Span 80) à 1% m/m, dissous dans 7,5 ml d'hexane, , puis on l'ajoute goutte à goutte un volume varier de l'hydroxyde de sodium (2M) sous agitation de 1800 tpm durant 20 min, et après on réalise l'extraction avec 62,5 ml de la solution d'alimentation qui contient le métal sous agitation de 220 tpm durant 30 min

Le rendement d'extraction a été examinée pour les valeurs suivantes :  $V_E/V_M$  de 0,2 à 2. Avec concentration de La(III)= 200ppm, [NaOH]= 2M

#### 8.2. Influence de la nature de tensioactif

On suit le même protocole pour la formation d'émulsion et pour la procédure d'extraction. Pour savoir l'influence de la nature de surfactant sur la performance de l'extraction, on a fait les expériences en utilisant différents tensioactifs à savoir :Span 80, . TritonX-100 et Tween 40. Les autres conditions ont été maintenues.

#### 8.3. Effet de la concentration de tensioactif

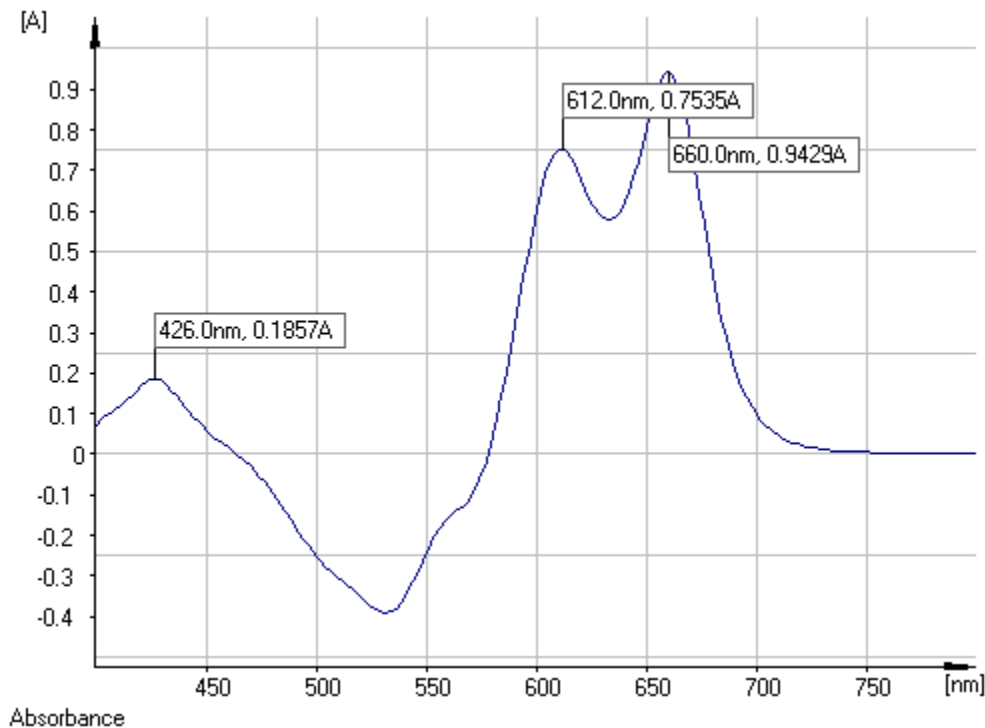
L'étude consiste à suivre l'influence de la concentration de tensioactif sur l'extraction du lanthane. Dans ce cas là, on fixe la concentration du l'extractant (Aliquat 336) à 2% m/m et on fait varier la teneur en tensioactif de 0,1à2% m/m. La membrane liquide est conçue à base d'hexane comme diluant. Les autres conditions restent valables.

## Résultats et discussion

Notre travail porte sur l'étude de l'effet des majeurs paramètres qui influent sur l'efficacité d'extraction du lanthane(III) par la membrane liquide émulsionnée (MLE) contenant Aliquat336 comme extractant. Pour doser le La(III) on a choisi la technique spectrophotométrie UV/visible en utilisant l'Arsénazo (III) comme complexant pour le lanthane.

### 1. Optimisation de dosage du La(III) par complexométrie visible

L'ajout d'une solution d'Arzénazo(III) sur une solution de lanthane(III) donne un complexe (Az(III)-La) de couleur mauve. Le complexe est très stable à un pH=3,3 (mélange acide chlorhydrique et acétate d'ammonium). Ce complexe qui absorbe dans le domaine visible à  $\lambda_{\max} = 660 \text{ nm}$ .



*Figure 18: Bande d'absorption visible des ions La(III)*

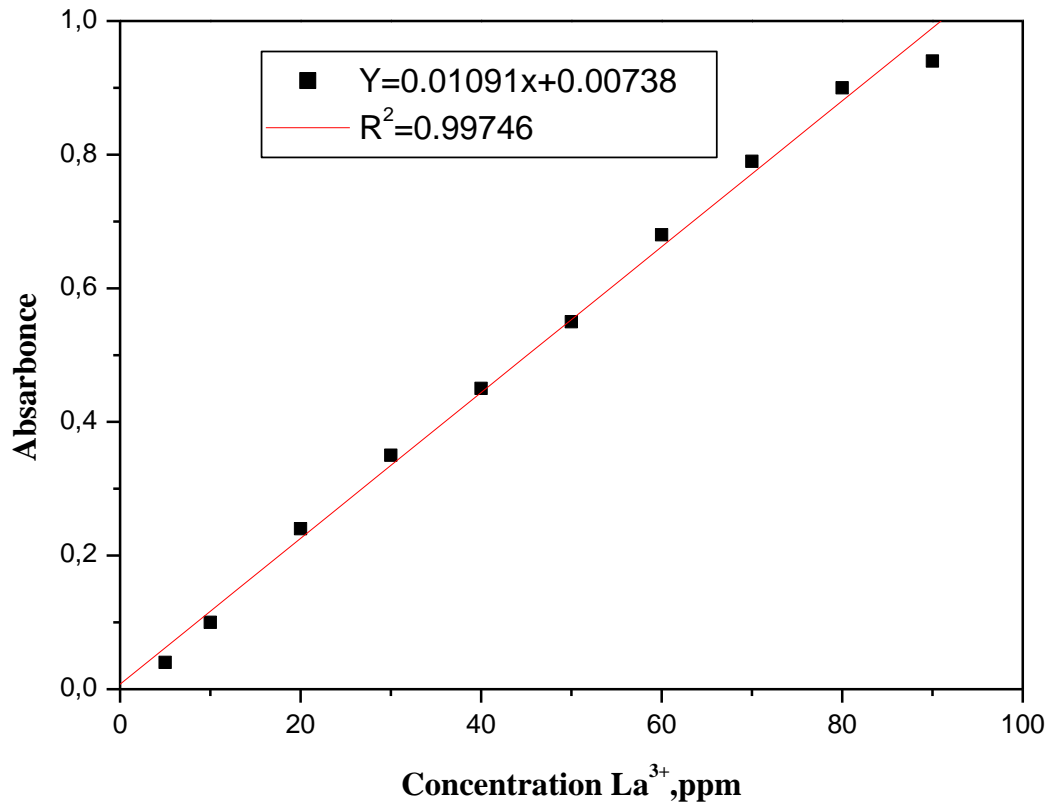
### 2. Courbe d'étalonnage de dosage du La (III) par Visible

Différentes concentrations en lanthane (III) ont été utilisées pour tracer la courbe d'étalonnages (figure 19). La quantification du La(III) est faite par la technique de spectrophotométrie d'absorption Visible, et ce au moyen d'un dosage par complexométrie en utilisant l'Arsénazo (III).

Les résultats obtenus sont représentés dans la figure 19 qui donne l'absorbance d'une solution

## Résultats et discussion

de lanthane en fonction de sa concentration.



**Figure 19 :** Courbe d'étalonnage du La(III)

On constate que la courbe ci-dessous est linéaire dans l'intervalle de concentrations choisies. Alors, la loi de **Beer-Lambert** (équation 8) est respectée

$$A = -\log T = \text{Log} \frac{I_0}{I} = \varepsilon L C \quad (8)$$

### 3. Etude de l'extraction du La(III) par la technique du MLE

#### 3.1. Effet du rapport volumique de la phase interne sur la phase organique

Dans le procédé de séparation et pré-concentration d'ions métalliques par la technique de membrane liquide émulsionnée, le rapport volumique est l'un des paramètres importants qu'il faut étudier. Il doit choisir correctement ce rapport pour obtenir une émulsion stable et bien dispersée dans la phase aqueuse externe.

## Résultats et discussion

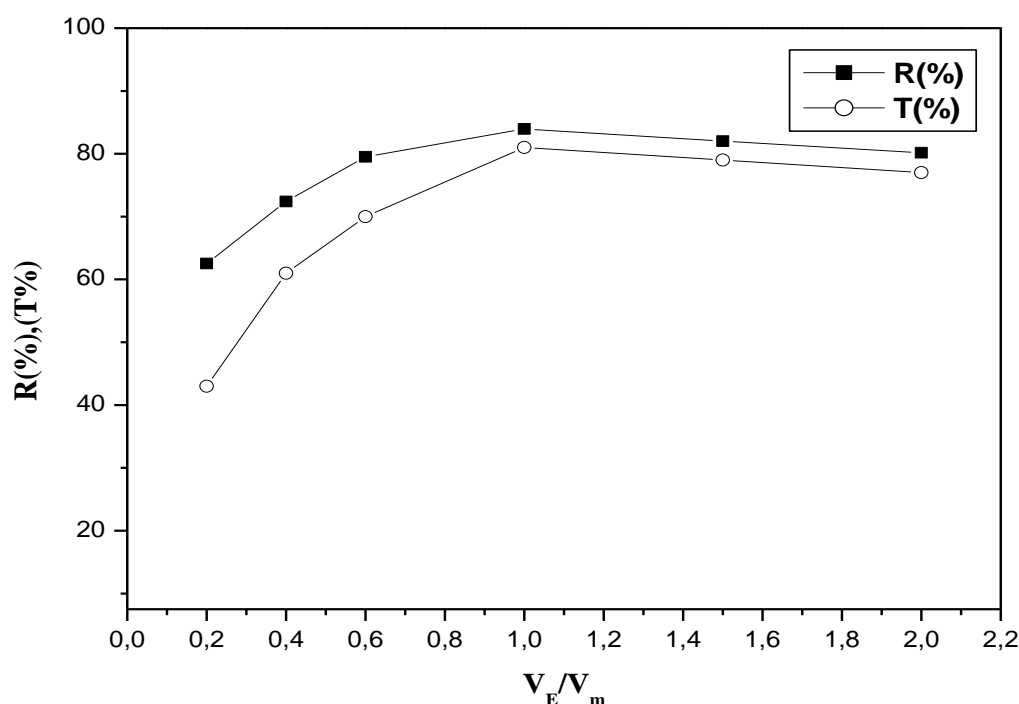
L'effet du rapport volumique de la phase interne sur la phase membrane a été étudié en variant ce rapport de 0,2 à 2 % (le volume de la membrane a été fixé et celui de la phase interne a été varié).

.A partir de la figure 20, on peut observer qu'en augmentant le rapport volumique de la phase interne sur la phase organique de 0,2 à 1, le pourcentage d'extraction du La(III) augmente de 63% à 84%. Ceci est dû essentiellement à l'accroissement de la fraction volumique de la phase interne qui améliore la distribution des gouttelettes interne et le transfert de matière.

Au contraire, pour des rapports élevés (>1), on note une diminution de l'efficacité d'extraction. Ceci est dû à l'augmentation du diamètre des gouttelettes qui diminue l'aire interfaciale entre l'émulsion et la phase d'alimentation [17]. De plus, le volume de la membrane n'est pas suffisant pour contenir toute la phase interne de réception [12].

On conclue que la perte dans la membrane liquide est faible, vue les valeurs de pré-concentration obtenues.

Par conséquent, un rapport volumique de la phase aqueuse interne sur la phase organique de 1 est choisi comme le meilleur rapport pour le reste des expériences.



**Figure 20 :** Effet du rapport  $V_E/V_M$  sur l'extraction du La(III)  
[La<sup>3+</sup>]=200ppm; [Span 80=1%];[Aliquat 336= 2%]; Solvant : Hexane

## Résultats et discussion

### 3.2. Influence du type de tensioactif

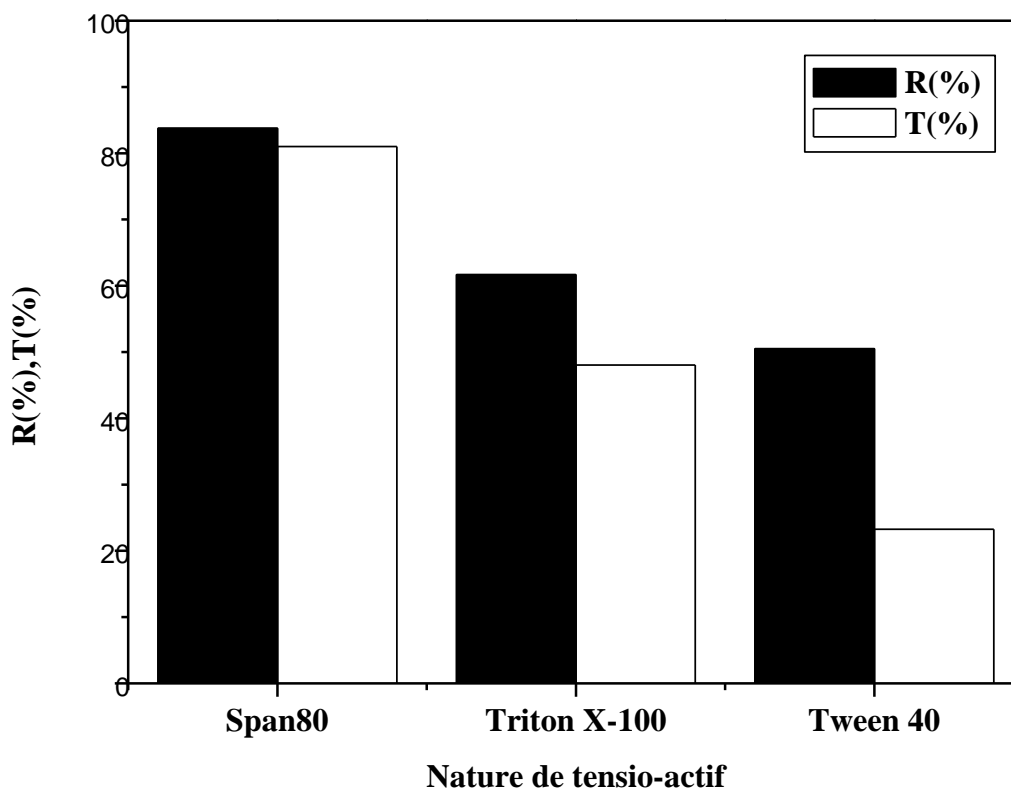
Le choix et le développement d'un surfactant approprié, et l'établissement de la concentration de tensioactif correctement détermineront le succès du processus MLE. Une étude menée antérieurement [25] a révélé que le choix d'un tensio-actif est la mesure clé pour réduire le gonflement de l'émulsion et la rupture de la membrane.

L'effet de ce paramètre a été étudié en utilisant trois types de tensioactifs à savoir : le Span 80, Triton X-100 et Tween 40. Les valeurs de balance Lipophile Hydrophile (BLH) de chaque tensioactif est donnée dans le tableau 7.

*Tableau 7 : Valeur de balance Lipophile Hydrophile (BLH)*

Tensioactif	Span 80	Triton X-100	Tween 40
Valeur BLH	4,3	13,5	16

Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 21



*Figure 21 : Effet de la nature de tensioactif sur l'extraction du La(III)  
[La<sup>3+</sup>]=200ppm; [Aliquat 336]= 2%]; Solvant : Hexane ; [NaOH]=2M*

## Résultats et discussion

Nous avons obtenus des rendements d'extraction 84 ; 62 et 51 respectivement pour les tensioactifs : Span 80, TritonX-100 et Tween 40.

Ce résultat est prévisible car on s'attendait à ce que l'émulsion sera stabilisée avec Span 80. Ce dernier a une balance hydrophile-lipophile (BLH) égale 4,3 et comprise entre 3 et 6 est plus soluble dans l'eau que d'huile. Il possède les propriétés émulsifiantes et dispersives contrairement aux autres d'où il tend à construire une émulsion type ; eau dans huile(E/H)

Dans ces conditions, la perte dans la membrane est minimale, elle est de 3%.

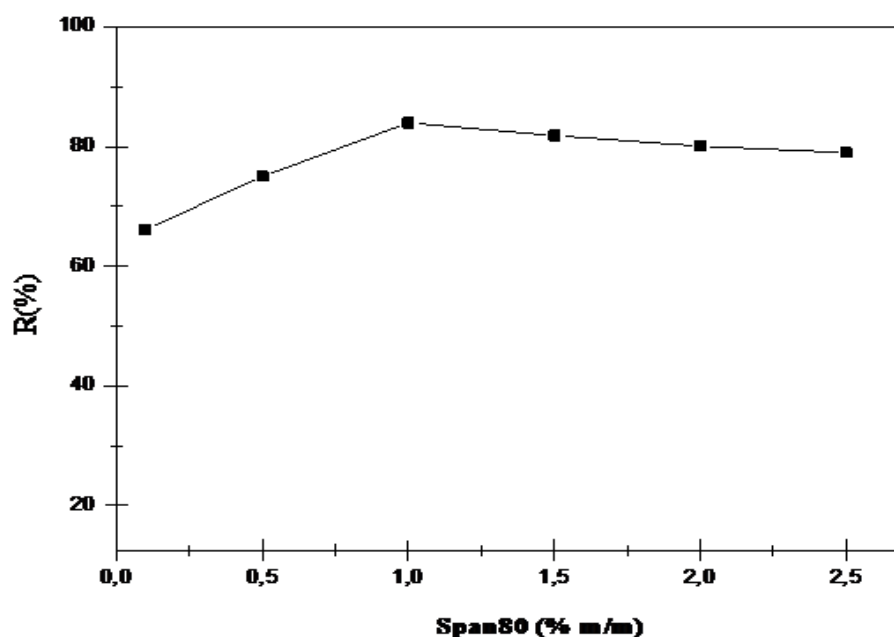
Alors, le Span 80 a été choisi comme tensioactif pour le reste des expériences

### 3.3. Effet de la concentration du tensioactif

Dans un système de MLE, le tensioactif ajouté, comme émulsifiant affecte directement la stabilité de l'émulsion. Sa concentration est un facteur clé dans l'étude de l'extraction des ions métalliques par MLE, Elle peut affecter non seulement la stabilité de la membrane liquide, mais également le gonflement de l'émulsion et le taux de transport des ions métalliques [13].

L'émulsion est préparée d'une façon identique à l'expérience précédente, en travaillant dans les mêmes conditions opératoires et en tenant compte du paramètre déjà optimisé.

En variant pour cette expérience uniquement la concentration du tensioactif (Span80). Les valeurs prises de : 0,2 à 2,5(m/m %). Les résultats de cette expérience sont montrés dans la figure 22.



**Figure 22 :** Effet de la concentration du tensioactif sur l'extraction de  $La^{3+}$

$[La^{3+}] = 200ppm$  ;  $[Aliquat 336] = 2\%$  ; Solvant : Hexane ;  $[NaOH] = 2M$

## Résultats et discussion

---

Les résultats donnés dans la figure 22 montrent que le rendement d'extraction évolue avec la concentration du tensioactif jusqu'à une concentration de 1 % (en masse) en Span 80 et diminue par la suite.

L'agent tensioactif joue le rôle d'une barrière protectrice entre la phase externe et la phase interne, ce qui empêche les fuites d'eau. Pour des teneurs inférieures à 1%, l'augmentation de la concentration du tensioactif réduit la tension superficielle de la membrane, ce qui produit des globules d'émulsion plus petits et par conséquent augmente la surface de contact entre les phases donneur et receveur, et cela peut augmenter le rendement d'extraction [26].

Mais, au-delà de 1% on constate que le rendement diminue, cela peut être probablement due à l'augmentation de la viscosité de la membrane.

Par conséquent, une concentration de 1% (en masse) de Span 80 est sélectionnée comme étant la meilleure concentration de l'agent tensioactif.

## Conclusion générale

---

Notre étude est consacré autour de l'optimisation des conditions opératoires de l'extraction et la pré-concentration des ions de La (III) par l'extractant Aliquat336, et ce en utilisant la technique de membrane liquide émulsionnée (MLE). Ce travail nous a permis de déceler les conclusions suivantes :

Le dosage a été optimisé au moyen de la spectrophotométrie d'absorption Visible. L'Arsenazo (III) a formé avec les ions de La(III) un complexe stable qui absorbe à une longueur d'onde égale à 660 nm. La courbe d'étalonnage a été optimisée et le domaine de linéarité de Beer-Lambert a été déterminé.

Les paramètres expérimentaux optimisés sont les suivants : Rapport volumique  $V_E/V_M$ , nature et concentration du tensioactif. On notera que la perte des ions métallique dans la membrane liquide était négligeable.

- L'efficacité d'extraction est d'autant plus importante que le rapport volumique de la phase interne sur la phase organique est important, car la surface moyenne de transfert est importante. Cependant l'augmentation de ce rapport au-delà d'une certaine limite entraîne une diminution de l'aire interfaciale entre l'émulsion et la phase d'alimentation.  
les ions  $La^{3+}$  sont extraits à 84% et pré-concentrés à 81 %, avec une perte minimale de 3%.
- Le tensioactif Span 80 s'est montré un bon stabilisant d'émulsion par rapport au TritonX-100 et tween 40 d'où on retrouve les 84 % de rendement d'extraction du La(III) contre 61% avec le Triton X-100 et 51% avec le tween 40.
- L'efficacité de l'extraction augmente avec la concentration du Span 80. Il atteint une valeur maximale de 84% à une concentration de Span 80 égale à 1% m/m. Un excès (> à 1%) en surfactant (tensioactif) dans la membrane conduit à diminuer l'efficacité d'extraction.

## Résumé

L'objectif visé par cette étude est l'extraction et la pré-concentration des ions du La(III) par un extractant ; type amine quaternaire (Aliquat336). Le procédé d'hydrométallurgie utilisé est la technique de membrane liquide émulsionnée (MLE). L'étude du procédé a dévoilé l'optimisation des paramètres expérimentaux qui ont le plus d'influence sur l'extraction du lanthane.

Les résultats de l'étude de l'extraction du lanthane par membrane liquide émulsionnée montrent que les conditions opératoires optimales donnant un rendement d'extraction de 84% sont: Un rapport volumique de la phase interne sur la phase organique de 1, une concentration de Span 80 de 1% m/m

**Mots Clés :** Extraction, Lanthane(III), Membrane liquide émulsionnée, Arsenazo (III).

## Abstract

The objective of this study is the extraction and pre-concentration of La (III) ions by quaternary amine extractant (Aliquat336). The hydrometallurgical process used is the emulsion liquid membrane (MLE) technique. The study of the process has revealed the optimization of the experimental parameters which have the most influence on the extraction of lanthanum.

The results of the study of the extraction of lanthanum by emulsified liquid membrane show that the optimal operating conditions giving an extraction yield of 84% are: A ratio volume of the internal phase to the organic phase of 1, 1% m/m of Span 80

**Keywords:** Extraction, Lanthanum (III), Emulsion liquid membrane, Arsenazo (III).

## الملخص:

الهدف من هذه الدراسة هو استخلاص ايونات لانتان(La(III)) بواسطة مستخلص أمين رباعي Aliquat336 التقنية المستعملة هي غشاء السائل المستحلب MLE كشفت هذه الدراسة على تأثير بعض العوامل على إزالة لانتان. تم تحديد تركيز بواسطة الغشاء الطيفي للأشعة فوق بوجود Az(III) أعطى تكوين مركب (Az-Ia(III)) وأظهرت النتائج أنه يمكن استخلاص لانتان بنسبة 84 % وتركيز إلى حدود 81 % وذلك بالشروط التالية : نسبة الحجم الداخلي على الحجم العضوي مركبة 1, تركيز 1% بالنسبة لSpan 80.

**الكلمات المفتاحية :** لانتان(III) غشاء السائل المستحلب(MLE)