



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

**UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID – TLEMCEM**

# THÈSE LMD

Présentée à la:

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

**DOCTORAT EN CHIMIE**

Spécialité: *Chimie analytique et environnement*

Par :

**Mr ELHABIRI Sid Ahmed**

Sur le thème

**Rétention du Terbium et du Fer sur membrane  
liquide supportée. Etude de la sélectivité**

Soutenue publiquement le 04 /10 /2018 à Tlemcen devant le jury composé de :

<b>Mr ABDERRAHIM Omar</b>	<b>Professeur</b>	<b>Univ. A.B de Tlemcen</b>	<b>Président</b>
<b>Mr DIDI Mohamed Amine</b>	<b>Professeur</b>	<b>Univ. A.B de Tlemcen</b>	<b>Directeur de thèse</b>
<b>Mme MEDDOUR Laldja</b>	<b>Professeur</b>	<b>Univ. USTHB D'Alger</b>	<b>Examinatrice</b>
<b>Mme Choukchou-Braham Esma</b>	<b>Professeur</b>	<b>Univ. A.B de Tlemcen</b>	<b>Examinatrice</b>
<b>Mr BAHMANI Abdellah</b>	<b>MCA</b>	<b>Univ. USTO-MB d'Oran</b>	<b>Examineur</b>

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

## REMERCIEMENTS

**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 de Tlemcen, sous la direction de monsieur **Mohamed amine DIDI**, Professeur à l'Université de Tlemcen, qui a accordé une très grande importance à ce travail et la confiance qu'il m'a constamment témoigné ont été pour moi très motivantes. Je lui adresse ma gratitude pour l'attention, les conseils, les encouragements, la patience, la gentillesse pendant mes travaux.

J'adresse mes sincères remerciements à **Mr Abderrahim Omar** Professeur à l'Université de Tlemcen qui m'a fait l'honneur d'accepter de présider ce jury.

**Mes** remerciements s'adressent également à **Madame Meddour Laldja**, Professeur à l'Université des Sciences et Technologie Houari Boumedienne (Alger), **Madame Choukchou-Braham Esmâ**, Professeur à l'Université de Tlemcen, et **Mr Bahmani Abdellah**, maître de conférences A à l'Université des Sciences et Technologie d'Oran, pour l'intérêt qu'ils ont octroyé à ce travail en acceptant de le juger et pour avoir honoré de leur présence le jury de cette thèse.

**Un** grand merci à tous mes **collègues**, pour leur encouragement et leur sympathie et les moments passés ensemble. Qu'ils trouvent ici l'expression de mes remerciements les plus distingués.

**Enfin**, je ne saurais quoi dire pour remercier ceux qui ont été l'origine de tout :  
**ma Mère et mon père.**

*Merci*

# DÉDICACES

*A mes chers parents qui ont toujours veillé sur moi,*  
*A mes frères Aziz, Aymen et ma sœur Chahra-zed,*  
*A tous mes chers amis,*  
*A ceux qui m'ont tout donné sans rien en retour.*

## Symboles & Abréviations

<b>D2EHPA</b>	Acide di-2-éthylhexyl phosphorique
<b>TOPO</b>	Oxyde de trioctylphosphine
<b>Tb<sup>3+</sup></b>	Terbium
<b>Fe<sup>3+</sup></b>	Fer
<b>Cytos IL 102</b>	Trihexyltetradecylphosphonium bromide
<b>MLS</b>	Membrane liquide supportée
<b>ML</b>	Membrane liquide
<b>pHi</b>	pH initial de la phase d'alimentation
<b>PVDF</b>	Polyfluorure de vinylidène (PolyVinylidene Fluoride)
<b>SAA</b>	Spectrométrie d'absorption atomique
<b>MEB</b>	Microscope électronique à balayage
<b>IRTF</b>	Infra rouge à transformée de fourrier
<b>tpm</b>	Tours par minute
<b>Rdt</b>	Rendement d'extraction, %
<b>P</b>	La perméabilité
<b>V<sub>al</sub></b>	Volume de la phase d'alimentation
<b>V<sub>ép</sub></b>	Volume de la phase d'épuration
<b>t</b>	Le temps d'extraction
<b>Az(III)</b>	Arsenazo (III)
<b>Cs</b>	Coefficients synergiques
<b>T<sub>amb</sub></b>	Température ambiante
<b>LogP</b>	logarithme népérien du coefficient de partage
<b>V, V<sub>agitation</sub></b>	Vitesse d'agitation
<b>t<sub>agitation</sub></b>	Temps d'agitation
<b>X<sub>i</sub>X<sub>j</sub></b>	interactions d'ordre deux
<b>X<sub>i</sub>X<sub>j</sub>X<sub>k</sub></b>	interactions d'ordre trois
<b>t<sub>ré-extraction</sub></b>	Temps de ré-extraction
<b>[Tb(III)]<sub>0</sub></b>	La concentration initiale de Terbium
<b>[Fe(III)]<sub>0</sub></b>	La concentration initiale de Fer

# SOMMAIRE



## SOMMAIRE

Introduction générale	1
<b>Extractants Organophosphorés</b>	
<b>I. Introduction</b>	<b>3</b>
<b>II. Aperçu général sur les extractants organophosphorés</b>	<b>4</b>
<b>II.1. Introduction</b>	<b>4</b>
<b>II.2. Classification</b>	<b>5</b>
<b>III. Aspects théoriques sur l'acide di (2-éthylhexyl)phosphorique</b>	<b>6</b>
<b>III.1. Introduction</b>	<b>6</b>
<b>III.2. Propriétés physico-chimiques</b>	<b>6</b>
<b>III.3. Comportement du D2EHPA dans les solvants</b>	<b>7</b>
<b>III.4. Méthodes de synthèse du D2EHPA</b>	<b>8</b>
<b>III.5. Applications du D2EHPA</b>	<b>9</b>
<b>IV. Aperçu théorique sur l'oxyde de tri-n-octylphosphine</b>	<b>9</b>
<b>IV.1. Introduction</b>	<b>9</b>
<b>IV.2. Propriétés physico-chimiques du TOPO</b>	<b>10</b>
<b>IV.3. Applications</b>	<b>10</b>
<b>V. Phénomène de synergie</b>	<b>11</b>
<b>V.1. Définition</b>	<b>12</b>
<b>V.2. Système synergique</b>	<b>12</b>
Références	13

## TERBIUM ET FER

<b>I. Aspects théoriques sur le Terbium</b>	<b>17</b>
<b>I. 1. Généralité</b>	<b>17</b>
<b>I. 2. Description</b>	<b>17</b>
<b>I. 3. Sources de terbium</b>	<b>17</b>
<b>I. 4. Isotopes</b>	<b>18</b>
<b>I. 5. Propriétés physico-chimiques</b>	<b>18</b>
<b>I. 5. 1. Propriétés physiques</b>	<b>18</b>
<b>I. 5. 2. Propriétés chimiques</b>	<b>18</b>
<b>I. 6. Impact sur l'environnement et la santé</b>	<b>19</b>
<b>I. 7. Utilisation</b>	<b>19</b>
<b>II. Aspects théoriques sur le Fer</b>	<b>20</b>
<b>II. 1. Généralité</b>	<b>20</b>
<b>II. 2. Description</b>	<b>20</b>
<b>II. 3. Isotopes</b>	<b>21</b>
<b>II. 4. Propriétés physiques et chimiques</b>	<b>21</b>
<b>II. 4. 1. Propriétés physiques</b>	<b>21</b>
<b>II. 4. 2. Propriétés chimiques</b>	<b>21</b>
<b>II. 5. Impact sur l'environnement et la santé</b>	<b>22</b>
<b>II. 6. Utilisation du fer</b>	<b>22</b>
Références	24

## REVUE SUR LES MEMBRANES

<b>I. Introduction</b>	<b>27</b>
<b>II. Classification des membranes</b>	<b>27</b>
<b>II. 1 De par leur nature chimique</b>	<b>27</b>
<b>II. 1. 1 Membranes minérales ou inorganiques</b>	<b>28</b>
<b>II. 1. 2 Membranes organiques</b>	<b>28</b>
<b>II. 1. 3 Les membranes composites</b>	<b>28</b>
<b>II. 1. 4 Les membranes à charge électrique</b>	<b>28</b>

II. 2 De par le mécanisme de séparation	29
✓ Membranes poreuses (MF, UF, NF)	29
✓ Membranes non poreuses	29
✓ Membranes échangeuses d'ions (MEI)	29
II. 3 De par leur morphologie	29
a. Membranes isotropes (ou symétriques)	29
b. Membranes anisotropes (ou asymétriques)	29
II. 4 De par leur porosité	30
a. Les membranes poreuses	30
b. Les membranes denses non poreuses	30
III. Configuration des modules et mise en forme des membranes	31
III. 1 Les modules tubulaires	31
III. 2 Les modules à fibres creuses	31
III. 3 Les modules plans	32
III. 4 Les modules spiraux	33
IV. Membranes Liquides	33
• Membrane liquide épaisse ou volumique (MLV)	34
• Membrane liquide supportée (MLS)	35
• Membrane liquide émulsionnée (MLE)	36
V. Théorie, principes et mécanismes de l'extraction par MLS	37
V. 1 Introduction	37
• Transport simple	38
• Transport facilité simple	38
• Transport facilité couplé	39
- Co-transport	39
- Contre-transport	40
• Exemples de mécanisme	41
V. 2 Transfert de masse	42
V. 3 Piégeage d'analytes	43
a. Piégeage direct	43
b. Piégeage indirect	44
c. Piégeage immunologique	44
V. 4 Influence de la température	44
V. 5 Sélectivité	45
V. 6 Enrichissement en concentration	45
VI. Domaines d'applications	46
Références	47

## PARTIE EXPERIMENTALE

I. Introduction	53
II. Réactifs utilisés	54
III. Appareils utilisés	54
IV. Préparation des solutions	55
IV. 1. Préparation d'une solution de Tb (III) de concentration $10^{-2}$ M	55
IV. 2. Préparation d'une solution de [Fe (III)] de concentration $10^{-2}$ M	55
IV. 3. Préparation d'une solution du mélange [Tb(III)-Fe(III)] de concentration $10^{-2}$ M	55
IV. 4. Préparation d'une solution d'Arsénazo (III) de concentration $10^{-2}$ M	55
IV. 5. Régénération de la membrane	55
V. Méthodes d'analyses quantitatives	55
V.1. Méthode de dosage par spectrophotométrie d'absorption atomique	55
V.2. Méthode de dosage par spectrophotométrie UV-Visible	56
VI. Microscopie électronique à balayage	57
VII. Extractions sur membrane liquide supportée	58
VII.1. Membrane	58
VII.2. Mise en œuvre de la membrane liquide	59
VII.3. Protocole expérimentale	59
VII.4. Etude sur l'extraction par les extractants organophosphorés sur MLS	60

VII.4.1. Effet de la vitesse d'agitation en fonction du temps	60
VII.4.2. Effet de la concentration initiale en fonction du temps	60
VII.4.3. Effet du pH initial en fonction du temps	61
VII.4.4. Effet de la force ionique en fonction du temps	61
VII.4.5. Influence du rapport molaire D <sub>2</sub> EHPA/TOPO en fonction du temps	61
VII.4.6. Effet du rapport D <sub>2</sub> EHPA/ Cytos IL 102 en fonction du temps	62
VII.4.7. Cinétique d'extraction sans agitation	62
VII.4.8. Effet de l'épaisseur de la membrane en fonction du temps	62
VII.4.9. Préconcentration des solutions métalliques sur membrane liquide supportée	62
VII.4.10. Effet d'extraction en phase d'épuration	63

## RESULTATS ET DISCUSSION

Introduction	64
I. Caractérisations	64
I.1. Caractérisation par microscope électronique à balayage (MEB)	64
I.1.1. Membrane support PVDF	64
I.1.2. Imprégnation des membranes par un mélange d'extractants organophosphorés	65
I.1.3. Membrane liquide PVDF imprégnée (MLS)	66
I.2. Caractérisation par spectroscopie infra rouge à transformée de fourrier (IRTF)	67
I.2.1 D <sub>2</sub> EHPA/TOPO	67
I.2.2 Synthèse et caractérisation du liquide ionique	69
II. Procédure d'extraction et processus de transfert	70
III. Extraction sur membrane liquide supportée	72
III.1. Extraction du Terbium (III) sur membrane hydrophobe	72
III.1.1. Effet du pH sur l'extraction à différents temps	72
III.1.1.1. Etude de la ré-extraction	74
III.1.1.2. Etude de la perméabilité	75
III.1.2. Effet de la vitesse d'agitation en fonction du temps	75
III.1.3. Effet de la concentration initiale en fonction du temps	76
III.1.4. Etude cinétique du rapport molaire d'extractants	78
III.1.4.1. Etude de la synergie du mélange d'extractants	79
III.1.5. Etude cinétique sur l'effet de la force ionique	80
III.1.5.1 Concentration en chlorure de sodium	81
III.1.5.2. Concentration en nitrate de potassium	81
III.1.6. Etude cinétique sur l'épaisseur de la membrane	82
III.1.7. Etude de la préconcentration de Terbium (III)	85
III.1.8. Etude cinétique sur l'effet du temps de contact sans agitation	86
III.1.9. Effet des extractants sur l'extraction de Terbium (III)	87
III.1.10. Etude par Plan factoriel de l'extraction de Terbium (III) sur la membrane liquide supportée hydrophobe	89
III.1.10.1. Introduction	89
III.1.10.2. Modélisation de l'extraction du Tb(III) par le plan d'expérience	89
III.1.10.3. Interprétation des résultats	91
III.1.10.4. Surface de réponse	93
III.1.10.5. Test t'Student et analyse de la variance	95
III.2. Extraction du Terbium (III) sur la membrane hydrophile	97
III.2.1. Effet du pH sur l'extraction à différents temps	97
III.2.2. Effet de la vitesse d'agitation en fonction du temps	98
III.2.3. Effet de la concentration initiale en fonction du temps	99
III.2.4. Etude cinétique sur l'épaisseur de la membrane	100
III.2.5. Etude cinétique du rapport molaire d'extractants	101
III.2.6. Etude cinétique sur l'effet de la force ionique	102
III.2.6.1. Effet de l'ajout du sel NaCl	102
III.2.6.2. Effet de l'ajout du sel KNO <sub>3</sub>	103
III.2.7. Etude de la préconcentration de Terbium (III)	104
III.2.8. Etude cinétique sur l'effet du temps de contact sans agitation	105
III.2.9. Plan factoriel pour l'extraction de Terbium (III) sur une membrane hydrophile	106
III.2.9.1. Introduction	106
III.2.9.2. Modélisation de l'extraction du Tb(III) par le plan factoriel	107



III.2.9.3. Réalisation du modèle mathématique	110
III.2.9.4. Surface de réponse	111
III.2.9.5. Test t'Student et analyse de la variance	113
III.3. Extraction du mélange Terbium (III) et Fer (III) sur une membrane hydrophobe	114
III.3.1. Effet du pH initial	114
III.3.2. Effet de la vitesse d'agitation	116
III.3.3. Effet de la concentration initiale	117
III.3.3.1. Etude cinétique de l'extraction des ions Tb(III) et Fe(III) mélangés	118
A. Modèle du pseudo premier ordre	118
B. Modèle du pseudo seconde ordre	119
C. Application du modèle de Boyd	121
D. Modèle de diffusion	122
III.3.4. Etude de la préconcentration	125
III.3.5. Effet de temps de contact sans agitation	126
III.3.6. Effet de l'épaisseur de la membrane	126
III.3.7. Effet de la force ionique	127
III.3.8. Etude de la phase d'épuration	128
III.3.9. Etude de la sélectivité dans la séparation de Tb(III) et Fe(III)	129
III.3.10. Etude par Plan factoriel pour l'extraction de Terbium (III) et Fer (III) sur la membrane liquide supportée hydrophobe	130
III.3.10.1. Introduction	130
III.3.10.2. Matrice des expériences et leurs réponses	131
III.3.10.3. Modélisation des résultats par plan factoriel quadratique	131
III.3.10.4. Interprétation des résultats	133
III.3.10.5. Test t'Student et analyse de la variance	133
III.3.10.6. Conclusion	139
III.4. Etude comparative d'extraction du Terbuim (III) par deux différents types de membrane	139
III.4.1. Introduction	139
III.4.2. Etude de l'efficacité des membranes utilisées	140
III.4.3. Etude comparative des modèles cinétiques pour les deux membranes	141
A. Modèle de pseudo premier ordre	141
B. Modèle de pseudo second ordre	142
D. Modèle d'Elovitch	142
III.4.4. Étude de la diffusion d'ions Tb(III) sur les deux membranes	144
Référence	149
Conclusion générale	153

**INTRODUCTION  
GENERALE**

## **INTRODUCTION GENERALE**

Parmi les plus importants sujets de recherche dans le monde d'aujourd'hui, on cite la science de la membrane. Les processus membranaires sont des technologies précieuses dans la séparation et concentration d'espèces chargées ou neutres. Dans ces processus on trouve les membranes liquides (ML), qui sont en cours de développement. Elles sont utilisées dans la dépollution, la protection de l'environnement, l'industrie pharmaceutique, la médecine, la biotechnologie et l'industrie chimique. Ce procédé est utilisé grâce à de nombreux avantages par rapport aux procédés conventionnels, comme la déshydratation de mélanges azéotropiques, la distillation et la précipitation. Il est très important de dire aussi que les procédés membranaires sont écologiquement plus propres, plus efficaces et plus économiques.

Au delà de la séparation par membrane liquide (ML) qui est une technique avancée d'extraction par solvant, elle fournit aussi une méthode efficace et simple pour séparer les ions métalliques. L'utilisation des membranes devient de plus en plus importante dans la séparation et la valorisation des métaux précieux et terres rares ainsi que dans le traitement des effluents contenant de faibles concentrations de solutés en grands volumes, sans générer de déchets secondaires. Parmi celles-ci, la technique d'extraction à membrane liquide supportée (MLS) est exploitée comme une nouvelle technologie économique et écologique.

De graves problèmes proviennent de la pollution métallique à cause de sa haute toxicité pour les animaux et l'être humain. Cette toxicité peut être créée par beaucoup de métaux présents dans l'eau à des concentrations très faibles. Les métaux sont dangereux à cause de leurs bioaccumulation et toxicité. Parmi ces métaux on trouve les terres rares et les métaux lourds.

Les métaux toxiques sont des substances métalliques qui ont une densité relativement élevée par rapport à l'eau ; la contamination du corps humaine et de l'environnement provient de l'utilisation des composés contenant ces métaux, et aussi l'utilisation domestique et agricole de métaux, la production et l'utilisation industrielle et minière. Durant les dernières années, les inquiétudes de santé écologique publique et mondiale grandissant ont été associées à la contamination environnementale par ces métaux.

De nos jours, l'économie et le développement d'applications technologiques liées à la chimie utilisent les terres rares. Ce sont des métaux intéressants dans la science des matériaux de par leurs caractéristiques et leurs applications. Une des caractéristiques des terres rares est que leurs propriétés chimiques sont très similaires, ce qui rend difficile la séparation de ces éléments. Bien que certaines méthodes très sensibles et sélectives pour la détection et la détermination des éléments de terres rares soient décrites ; l'approche de prétraitement est particulièrement importante pour les matrices compliquées contenant du terbium, qui est un membre important de la famille des terres rares ; largement utilisé dans l'imagerie médicale, les tubes à rayons cathodiques, les alliages magnétostrictifs et les aimants optiques.

Après une bibliographie générale sur les organophosphorés, le terbium & le fer, et sur les membranes ; notre travail sera basé sur la technique d'extraction sur membrane liquide supportée (MLS). Il consiste en l'extraction et le pouvoir de préconcentration des ions de Terbium et le mélange Terbium & Fer, en milieu nitré, par deux mélanges d'extractants organophosphorés qui sont l'acide di-(2-ethylhexyl) phosphorique (D2EHPA) avec l'oxyde de tri n-octyl phosphine (TOPO), puis le D2EHPA avec le bromure de Trihexyltetradecylphosphonium (Cytos IL102), sur deux types de membranes :

- ✓ L'extraction du Terbium (III) sur une membrane hydrophobe.
- ✓ L'extraction du Terbium (III) sur une membrane hydrophile.
- ✓ L'extraction du mélange Terbium (III) et Fer (III) sur une membrane hydrophobe.

L'étude de l'influence de la force ionique, de la vitesse d'agitation, pH initial et du temps d'extraction, a été menée. Une étude de simulation par le plan factoriel  $3^3$  a été réalisée afin d'étudier l'influence de chaque paramètre sur le procédé d'extraction des deux types de membranes liquides supportées, et de déterminer l'importance des effets combinés de ces différents paramètres. Au cours de cette étude, les concentrations de Terbium (III) ont été déterminées par UV-Visible en utilisant l'Arsenazo (III) comme complexant de Terbium (III), et les ions de Fer (III) par spectrophotométrie d'absorption atomique à flamme.

**EXTRACTANTS  
ORGANOPHOSPHORES**

## **I. Introduction**

Le phosphore est l'élément le plus abondant sur la terre à environ 0,04 % du nombre total d'atomes dans la croûte terrestre. Pendant des siècles il a été le symbole d'un corps lié attentivement à la double notion de lumière et de vie. Le phosphore joue un rôle principal dans la chimie du vivant, utilisé dans chacun des acides nucléiques ou des tissus osseux et dans la composition des lipides. La majorité des composés organiques du phosphore sont en réalité des dérivés de  $H_3PO_4$  (acide orthophosphorique). Dans la nature, les composés naturels porteurs d'une liaison phosphore-carbone sont très rarement répandus et leurs découvertes remontent juste aux années soixante. Ils ont fait l'objet d'une authentique vénération, et ils jouent par conséquent d'un double attrait [1].

La première utilisation de l'échantillon proportionnellement pure du phosphore a été découverte par Hennig Branden 1669. Dans son procédé, il a obtenu un liquide blanc qui émet une lumière, par la mise en évidence de sa présence dans l'urine. Il a déduit que ce liquide est le phosphore blanc, qui est dégradé en phosphorescence et s'oxyde rapidement par contact avec l'air. Le phosphore est l'élément chimique de numéro atomique 15, symbolisé par P, appartenant à la troisième période du tableau périodique, de structure électronique  $[Ne] 3s^2 3p^3$  et de masse atomique 30,974. Son électronégativité est intermédiaire (2,1) entre celle du soufre ou du carbone (2,5) et celle du silicium (1,8). Ses oxydes sont fortement acides. Le phosphore est plus largement appliqué dans les industries les plus rares, et il est plus cher que les métalloïdes [2].

De nos jours, la technologie du phosphore offre un large spectre d'applications scientifiques qui sont nombreuses, divers et en pleine essor particulièrement ces dernières années. C'est devenu une science à part entière. Ainsi, nous pouvons citer quelques applications dans le domaine de l'agroalimentaire, la biologie, les sels thérapeutiques, les énergies, ... etc [3].

L'American Chemical Society et la Royal Chemical society de Londres, en 1952 ont cependant publié un système de nomenclature énormément adopté. Les composés organophosphorés sont considérés comme des oxydes du phosphore et des dérivés des hydrures des oxyacides. Les nomenclatures utilisées dans ces composés sont les acides correspondants, comme l'illustre le Tableau 1. On considère les composés ayant des liaisons phosphore-carbone comme des produits de substitution résultants du changement de l'atome d'hydrogène (H-P) par un groupement aryle ou alkyle (voir Tableau 2).

**Tableau 1** : Nomenclature des composés organophosphorés trivalents les plus répandus.

Composé	Formule générale	Exemple
<b>Phosphines</b>	$PR_3$	Tributylphosphine
<b>Phosphites</b>	$P(OR)_3$	Triéthylphosphite
<b>Phosphonites</b>	$PR(OR)_2$	Ethyl-diméthyl-phosphonite

**Tableau 2**: Principales familles de composés organophosphorés.

Nomenclature	Acides correspondants
<b>Phosphines</b>	$H_3P$
<b>Oxydes de phosphines</b>	$H_3PO$
<b>Phosphoranes</b>	$H_5P$
<b>Acides phosphoreux</b>	$P(OH)_3$
<b>Acides phosphineux</b>	$PH_2(OH)$
<b>Acides phosphoniques</b>	$H(OH)_2PO$
<b>Acides phosphiniques</b>	$H_2(OH)PO$
<b>Esters phosphoriques</b>	$(OH)_3PO$
<b>Pyrophosphates et esters pyrophosphoniques</b>	$(H_2PO)_2(O)$

## II. Aperçu général sur les extractants organophosphorés

### II.1. Introduction

L'importance des organophosphorés est dans les extractants sélectifs de métaux au niveau industrielle, qui connaissent aujourd'hui un développement accentué [4, 5]. Les composés organophosphorés possèdent une grande stabilité thermique et de très intéressantes caractéristiques physiques et chimiques [6], propriété par un centre actif formé d'un atome de phosphore cerné soit par des groupements organiques ramifiés contenant des groupes aryles ou alkyles et/ou par un atome d'oxygène. Ils sont appliqués actuellement à l'échelle industrielle dans la composition des médicaments, agents extractants ou complexants, agents de flottation, additifs aux dentifrices, agents ignifuges, additifs dans les carburants, antioxydants, huiles additives et dans les insecticides. Les agents extractants se classent parmi les plus efficaces dans les procédés de traitement des minerais, à cause de leurs bonnes propriétés physico-chimiques [7].

Dans ce travail, on s'intéresse à l'application seule ou combinée de deux organophosphorés commercialisés, l'acide di(2-éthylhexyl) phosphorique (D<sub>2</sub>EHPA), l'oxyde de tri-n-octylphosphine (TOPO), et le CYTOS IL 102.

## II. 2. Classification

Une catégorie très importante de la famille des composés organophosphorés sous le nom d'extractants organophosphorés exige une connaissance approfondie des complexes qui peuvent être formés en solution entre ces ligands et les ions métalliques, parmi ces multiples utilisations industrielles telles que l'extraction des radioéléments, des métaux rares, des métaux lourds et l'enrichissement de l'uranium. Ces composés sont classés en famille [3, 8], comme illustré dans le Tableau 3.

**Tableau 3** : Classification des extractants organophosphorés[13].

Classe	Nom chimique/Abréviation	Fabricant	Utilisation
A) <u>Extractants solvatants</u> 1-Ester phosphorique 2-Ester phosphonique 3-TOPO	Tributylphosphate/ TBP Dibutylbutylphosphonate/ DBBP	Mobil Daihachi Mobil	U, Zn/HF, Fe, Terres rares. Thallium
B) <u>Extractants acides</u> 1-Acides phosphoriques	-Acide di-(2-ethylhexyl) phosphorique/ D <sub>2</sub> EHPA -Acide di-p-octylphényle phosphorique/ O.P.P.A -Acide mono-2-ethylhexyl phosphorique/ M <sub>2</sub> EHPA	Mobil Hoechst Daihachi  Mobil	Uranium avec H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>  Uranium avec H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
2-Acides phosphoniques	-Acide(2-ethylhexyl) phosphonique/ PC-88A mono-2-ethyl hexyl ester phosphonique/ SME418 (RD577) -Acide dodécylhydroxydi phosphonique/ DHDPA -Acide diaminododecyl- tetraméthyltétra- Phosphonique/ DADTMTPA	Mobil Hoechst  Daihachi- Shell- Chinese	Co/Ni, Zn, Be, Cu, In, Ge et Terres rares  Co/Ni, Terre rare, Zn, Ag, Ge, Mo, Nb et Ti  Mn, Cu et Zn
3-Acides phosphiniques	-Acide di-2,4 ,4-triméthyl pentylphosphinique/ Cyanex -Acide di-ethyl hexyl phosphinique/ P-229	Cyanamid  Chinese	Co/Ni et Terre rare

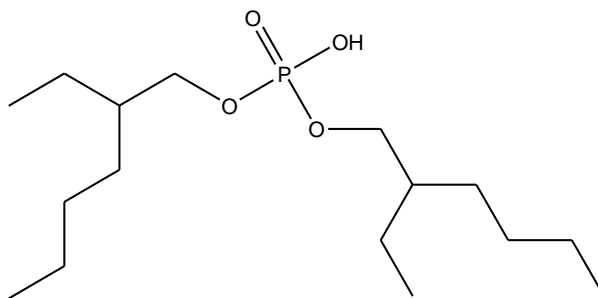


### III. Aspects théoriques sur l'acide di(2-éthylhexyl) phosphorique

#### III.1. Introduction

Les acides phosphoriques sont appliqués depuis l'année 1949 [9]. Ils sont largement utilisés dans l'extraction des terres rares, l'uranium et aussi dans beaucoup d'autres métaux et substances chimiques [10]. La sélection de l'extractant est un élément essentiel du procédé d'extraction, doit avoir une bonne extraction (thermodynamique) et être plus rapide (aspect cinétique) et d'être facultativement sélective vis-à-vis du soluté. Ces propriétés doivent être réalisées indépendamment de la nature de la composition des solutions aqueuses traitées.

L'acide di (2-éthylhexyl) phosphorique (D<sub>2</sub>EHPA) est un agent extractant organophosphoré acide, polyvalent. Parmi ces multiples utilisations, il est utilisé dans la purification et l'extraction des métaux de transition divalents tels que le manganèse, le cobalt, le fer, le cuivre, les terres rares et d'autres métaux [11, 12]. Le D<sub>2</sub>EHPA est un diester mono acide, sa formule développée est illustrée dans la Figure 1. Il peut être aussi combiné au TOPO pour obtenir des effets de synergie.



*Figure 1: Structure développée du D<sub>2</sub>EHPA.*

#### III.2. Propriétés physico-chimiques

L'acide di(2-éthylhexyl) phosphorique ou di(2-éthylhexyl) phosphate [3, 14] est un liquide visqueux (huileux), incolore, transparent et non miscible à l'eau. Le Tableau 4 regroupe quelques propriétés physico-chimiques principales [13, 15].

**Tableau 4:** Propriétés physico-chimiques du D<sub>2</sub>EHPA.

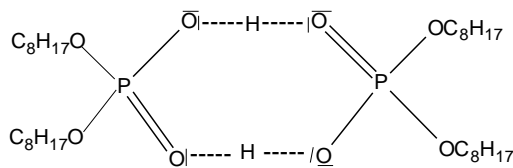
Caractéristiques	Valeurs
<b>Masse molaire (g/mole)</b>	322,43
<b>Masse volumique (g/ml) à 25°C</b>	0,976 – 0,977
<b>Indice de réfraction <math>\eta^{20}_D</math></b>	1,442
<b>P<sub>k</sub>a (K<sub>a</sub>: constante d'acidité)</b>	1,72
<b>Constante de dimérisation (K<sub>d</sub>)</b>	5,01. 10 <sup>4</sup>
<b>Viscosité dynamique (poise) à 20°C</b>	0,56
<b>Température d'ébullition (°C) à 0,015 Torr</b>	155
<b>Point flash (°C) (méthode à capsule ouverte)</b>	171
<b>Solubilité du D<sub>2</sub>EHPA dans l'eau (% mas) à 20°C</b>	0,01
<b>Solubilité de l'eau dans le D<sub>2</sub>EHPA (% mas) à 20°C</b>	2,40
<b>Polarisabilité (cm<sup>3</sup>)</b>	34,88 ± 0,5 10 <sup>-24</sup>
<b>Tension de surface (dyne.cm<sup>-1</sup>)</b>	34,0 ± 3,0

Le D<sub>2</sub>EHPA est très stable aux températures jusqu'à 60°C. Dans les opérations d'extraction, il peut être appliqué dans plusieurs cycles durant plusieurs mois sans risque de désintégration[16]. Néanmoins, à des températures plus élevées entre 70 et 80°C, sa désintégration devient plus rapide [17]. Il est connu en tant que produit dangereux parce qu'il cause des brûlures très graves sur peau et sur les muqueuses et par contre très peu corrosif pour la plupart des métaux.

Le D<sub>2</sub>EHPA est un produit commercial qui contient généralement des impuretés, les plus importantes sont l'alcool 2-ethylhexanol et l'acide monoéthylhexyl phosphorique (M<sub>2</sub>EHPA), ainsi que d'autres impuretés comme le poly et le pyrophosphate et le tri-alkylphosphate présent en quantité très faible et peuvent être négligées [18].

### III.3. Comportement du D<sub>2</sub>EHPA dans les solvants

Le D<sub>2</sub>EHPA est une substance fortement soluble dans des solvants organiques tels que l'alcool, l'éther, le chloroforme, le tétrachlorure de carbone, le toluène et d'autres hydrocarbures. Généralement le D<sub>2</sub>EHPA est présent sous forme d'un dimère dans les solvants non polaires [17, 19], selon la structure (voir Figure 2):



**Figure 2:** Structure dimérique du D<sub>2</sub>EHPA (---- : liaisons hydrogènes).

Dans certains milieux de nature polaire très faible, le degré de polymérisation devient plus important, comme l'octane. Il augmente aussi avec la diminution de la température et la concentration du D<sub>2</sub>EHPA. Dans les alcools, les interactions des molécules et celles du D<sub>2</sub>EHPA s'opposent à l'association des molécules de ce dernier, ainsi se trouve le D<sub>2</sub>EHPA sous forme de monomère. La forme dimère du D<sub>2</sub>EHPA dans l'extraction des métaux est plus active que sous forme monomère [20-22].

D'autre part, dans les solutions aqueuses, le D<sub>2</sub>EHPA est insoluble et se comporte en tant que surfactant. Il contient un groupement polaire (OH), très hydrophile dans les milieux aqueux ; et hydrophobe à cause de sa chaîne hydrocarbonée (C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>) [23]. La solubilité du D<sub>2</sub>EHPA diminue généralement avec l'augmentation de la concentration des sels et augmente avec l'augmentation de la température. Dans les solutions aqueuses alcalines, elle varie énormément avec la nature et les concentrations des sels ou des ions contenus dans ces solutions et la concentration. Dans des solutions aqueuses acides, elle est inférieure à 30 ppm et varie légèrement avec le pH de celles-ci [24].

#### III.4. Méthodes de synthèse du D<sub>2</sub>EHPA

Il existe plusieurs méthodes de synthèse des acides dialkylphosphoriques dont certaines ont été utilisées pour la préparation du D<sub>2</sub>EHPA [3, 25]. Généralement les procédures de synthèses les plus utilisées sont basées sur les réactions d'alcools avec les substances phosphoréactives, telles que le trichlorure de phosphore (PCl<sub>3</sub>), l'oxychlorure de phosphore (POCl<sub>3</sub>), le pentachlorure de phosphore (PCl<sub>5</sub>) et le pentoxyde de phosphore (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>). Avec d'autres méthodes, on peut utiliser des composés organophosphorés comme réactifs de départ, comme exemple : l'alkylation d'acides monoalkylphosphoriques, désalkylation des trialkylphosphates et l'hydrolyse des tétraalkylpyrophosphates [9, 26].

### III.5. Applications du D2EHPA

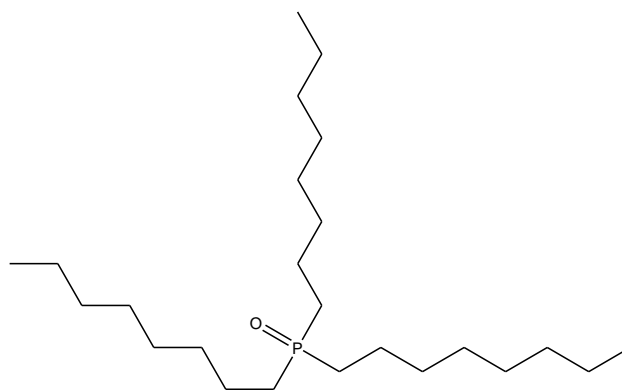
Le D<sub>2</sub>EHPA est plus généralement utilisé dans le domaine de l'extraction. La première application du D<sub>2</sub>EHPA date de l'année 1955 dans l'extraction ; où il a été utilisé dans l'usine Kerr Mc Gee à Shiprock-New Mexico comme extractant pour séparer l'uranium à partir de ses minerais [20]. Son utilisation en tant qu'agent extractant présente différents avantages, de par sa stabilité chimique, sa grande disponibilité, sa grande souplesse dans l'extraction de certains métaux et sa faible solubilité dans la phase aqueuse [27, 28].

D'autre part, de multiples techniques d'extraction utilisent le D<sub>2</sub>EHPA en le mélangeant avec d'autres extractants organophosphorés. Ces systèmes sont caractérisés par l'efficacité d'extraction supérieure à celles obtenues avec chacun des extractants utilisés seuls [29, 30]. Ce phénomène, appelé synergie, formant d'habitude une extraction d'entité mixte à laquelle deux extractants participent ensemble dans la phase organique [25].

## IV. Aperçu théorique sur l'oxyde de tri-n-octylphosphine

### IV.1. Introduction

L'oxyde de tri-n-octylphosphine est un composé organophosphoré de formule  $O=P(C_8H_{17})_3$ , considéré le plus stable de la famille des composés organophosphorés. Il est connu souvent sous le nom de TOPO, utilisé comme agent d'extraction ou stabilisant, sous forme d'un solide blanc stable à température ambiante. Le TOPO est le plus appliqué parmi les composés solvatants, ayant des doublets électroniques libres susceptibles d'être engagés dans des liaisons datives avec la substance à extraire, généralement préparé par oxydation de la trioctylphosphine qui est produite par alkylation du trichlorure de phosphore [3, 31, 32]. Sa formule chimique développée est comme suit :



**Figure 3 :** Structure développée du TOPO.

## IV.2. Propriétés physico-chimiques du TOPO

Le TOPO se présente sous forme d'une poudre blanchâtre. La longueur des radicaux alkyles favorise la solubilité du TOPO dans la plupart des solvants organiques et son insolubilité dans les solutions aqueuses. Il est soluble dans la plupart des hydrocarbures, le cyclohexane, le toluène, le benzène, les alcools et le chloroforme, très peu soluble dans l'eau [33, 34]. Les Tableaux 5 & 6 regroupent quelques propriétés physiques du TOPO :

**Tableau 5** : Propriétés physiques du TOPO.

<b>Formule chimique</b>	$(n\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{P}=\text{O}$
<b>Masse moléculaire g/mol</b>	386,65
<b>Température d'ébullition (°C) à P = 1 torr</b>	180 – 205
<b>Point de fusion (°C)</b>	50 et 52°C
<b>Point d'éclair (°C)</b>	252
<b>Solubilité dans le cyclohexane (g/100 mL) à 25 °C</b>	35,6

**Tableau 6** : Solubilité et densités du TOPO dans le cyclohexane

<b>Température (°C)</b>	<b>Solubilité du TOPO (g/L)</b>	<b>Densité</b>
6,5	81,42	0,771
11,0	164,90	0,791
25,0	356,1	0,806
35,0	360,8	0,798

Le TOPO est une substance stable qui ne subit pas de dégradation dans les milieux d'extraction habituels. Aucune observation de la décomposition chimique du TOPO n'a été observée à température ambiante, même pour des temps relativement longs de contact. Les stabilités thermique et chimique du TOPO sont directement liées à la structure même de la molécule. Le TOPO est un agent de solvation très puissant grâce à son pouvoir extractant qui est dû à la basicité du groupement  $\text{P}=\text{O}$  et à la présence de la liaison phosphoryle  $\text{P}=\text{O}$  [31, 32].

## IV.3. Applications

Dans le domaine d'application du TOPO, l'extraction par solvant est basée sur la distribution d'un soluté entre deux phases liquides immiscibles. L'hydrométallurgie de

l'extraction des métaux est le domaine privilégié d'utilisation du TOPO [35]. Le Tableau 7 illustre quelques exemples de métaux extraits.

**Tableau 7:** Quelques exemples d'extraction par le TOPO [13].

<b>Éléments extraits</b>	<b>Conditions</b>	<b>Solvants</b>	<b>Observations</b>
Actinides	0,1 - 0,5M HNO <sub>3</sub> ,	Benzène ou Cyclohexane	Extractions de Am, Bk, Cf et Cm
Terres rares	pH > 3, β- dicétone	Benzène ou Cyclohexane	extrait sous forme de: Métal:(β-dicétone):(TOPO)
Cobalt(II)	pH=5 à 9 β-dicétone	Hexane ou Cyclohexane	extrait sous forme de: Co(β- dicétone):TOPO: citrates de Cu, Fe, Ni
Radium(II)		Hexane ou Cyclohexane	Complexes Ra: TOPO
Cr, Fe, U, Mo, Bi, Zr, Th, Nb, Ta et Ti	milieux HCl, HNO <sub>3</sub> ou H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Cyclohexane, CCl <sub>4</sub> ou Nitrobenzène	Séparation par groupe

Le TOPO est utilisé dans la purification et l'extraction par solvant de métaux, en particulier les sels d'uranium. Il est souvent utilisé comme un agent additif à l'effet de synergie pour améliorer la capacité de l'extractant D<sub>2</sub>EHPA. En outre que le domaine d'extraction liquide-liquide, le TOPO est aussi utilisé dans la chromatographie liquide comme phase mobile, pour l'analyse d'acides carboxyliques, des composés aliphatiques et aromatiques [36 - 38]. Dans l'électrochimie [38], l'électrode en film d'or peut être modifiée par une électrode en film de TOPO, dans la fluorométrie et dans l'extraction par la technique de membrane liquide supportée [25, 26, 37].

## V. Phénomène de synergie

L'utilisation d'une combinaison judicieuse de deux extractants en même temps dans la phase organique est très intéressante dans le système d'extraction d'un métal. L'emploi de ce système permet d'élargir la gamme des paramètres et d'augmenter considérablement les rendements.

On considère  $E_1$  et  $E_2$  respectivement, dans les mêmes conditions d'extraction et pour lesquels les coefficients de distribution d'un métal pour deux extractants  $Ex_1$  et  $Ex_2$ , par le mélange des deux extractants, produit une extraction de coefficient de la distribution  $Ex_{1+2}$  où  $(E_{1+2})$  est supérieur à la valeur  $(E_1+E_2)$ : on dit qu'il y a un phénomène de synergie [13]. Ce phénomène de synergie est l'augmentation du coefficient de distribution d'un métal par utilisation d'un mélange de deux extractants [39]; il peut produire l'extraction de certains métaux plus forts que ceux produits par l'action de chaque extractant pris séparément. L'effet inverse est appelé synergie négative ou effet antagoniste par la diminution du coefficient de distribution. Pour quantifier ce phénomène de synergie, on utilise le coefficient synergique  $C_S$ :

$$C_S = \frac{E_{1+2}}{E_1+E_2} \quad (1)$$

Où  $E_1$  : coefficient de distribution du métal avec l'extractant  $\overline{Ex_1}$ .

$E_2$  : coefficient de distribution du métal avec l'extractant  $\overline{Ex_2}$ .

$E_{1+2}$  : coefficient de distribution obtenu du mélange  $\overline{Ex_1 + Ex_2}$ .

Avec  $C_S$  : le coefficient qui représente le phénomène d'extraction, on aura:

- $C_S > 1$  synergie positive.
- $C_S < 1$  synergie négative.
- $C_S = 1$  pas de synergie.

## V.2. Système synergique

Suivant la classification de HEALY [40], selon la nature, nous distinguons différents types de systèmes synergiques des deux extractants :

- Extractant échangeur d'anions / Extractant solvant,
- Extractant échangeur de cations / Extractant échangeur d'anion,
- Extractant échangeur de cations / Extractant neutre,
- Deux extractants échangeurs d'anions,
- Deux extractants échangeurs de cations,
- Deux extractants solvants.

## Références

- [1] Didi M. A., Chimie du Phosphore. *Applications environnementales*. ISBN : 978.9961.0.1985.6. EDITION OPU: 01.03.5731. Dépôt légal : 1<sup>er</sup> semestre **2017**.
- [2] Dumon R., Le phosphore et les composés phosphorés. *Masson*, **1980**.
- [3] Didi M. A., Villemin D., Phosphonic & Aminiophosphonic acids. Synthesis & Applications. *Editions univerversitaires européennes*. ISBN : 978-620-2-2786-6. Printed **2018**.
- [4] Chen Q., Li L., Bai L., Hu H., Li J., Liang Q., Liang J., Synergistic extraction of zinc from ammoniacal ammonia sulfate solution by a mixture of a sterically hindered beta-diketone and tri-n-octylphosphine oxide (TOPO). *Hydrometallurgy*, 105, **2011**, 201-206.
- [5] Kolarik Z., Review: Dissociation, self association, and partition of monoacidic organophosphorus extractant. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 28, **2010**, 707 - 763.
- [6] Kolarik Z., Critical evaluation of some equilibrium constants involving acidic organophosphorus extractants. *Pure and Applied Chemistry*, 54, **1982**, 2593-2674.
- [7] Zhang W., Liu J., Ren Z., Wang S., Du C., Ma J., Kinetic study of chromium (VI) facilitated transport through a bulk liquid membrane using tri-n-butyl phosphate as carrier. *Chemical Engineering Journal*, 150, **2009**, 83-89.
- [8] Flett D. S., Solvent extraction in hydrometallurgy; the role organophosphorus extractants. *Journal of Organometallic chemistry*, 690, **2005**, 2426-2438.
- [9] Cheng K. L., Ueno K., Imamura T., Handbook of Organic Analytical Reagents. *Crc Press Florida - U. S. A*, 435, **1982**.
- [10] Rodehuser L., Rubini P. R., Bokolo K., Laakel N., Delpuech J., Liquid-liquid extraction of metal ions by neutral phosphor- amides. part I, extraction of uranyl ions from nitrate and sulphate media. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 10, **1992**, 559-577.
- [11] Rodrigues L. E. O. C., Mansur M. B., Hydrometallurgical separation of rare earth elements, cobalt and nickel from spent nickel-metal-hydride batteries. *Journal of Power Sources*, 195, **2010**, 3735-3741.
- [12] Devi N. B., Nathsarma K. C., Chakravortty V., Separation of divalent manganese and cobalt ions from sulphate solutions using sodium salts of D2EHPA, PC 88A and



- Cyanex 272. *Hydrometallurgy*, 54, **2000**, 117-131.
- [13] Didi M. A., Azouz A., Attou M., Elias A., Dorohoi\_maramu D., Meddour L., Zaoui B., Physico-chimie des Agents Complexants Organophosphorés. *Gama- IASI- Roumanie*, ISBN 973-97952-7-7. **1998**.
- [14] Cortina J. L., Miralles N., Aguilar M., Sastre A. M., Solvent impregnated resins containing di(2- ethyl-hexyl)phosphoric acid.II. Study of the distribution equilibria of Zn(II), Cu(II) and Cd(II). *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 12, **1994**, 371-391.
- [15] Biswas R. K., HabibM. A., IslamM. N., Some Physicochemical Properties of (D2EHPA). 1. Distribution, Dimerization, and Acid Dissociation Constants of D2EHPA in a Kerosene/0.10 kmol m<sup>-3</sup> (Na<sup>+</sup>,H<sup>+</sup>)Cl<sup>-</sup> System and the Extraction of Mn(II). *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 39, **2000**, 155-160.
- [16] Anwander R., Herrmann W. A., Features of Organolanthanide Complexes. *Springer-Verlag Berlin Heidelberg*, 179, **1996**. ISBN 978-3-540-61009-0.
- [17] Cheng C. Y., Purification of synthetic laterite leach solution by solvent extraction using D2EHPA. *Hydrometallurgy*,56,**2000**, 369-386.
- [18] Rao Y. R., Acharya S., A rapid titrimetric determination of D2EHPA and M2EHPA. *Hydromtallurgy*, 32, **1993**, 129-135.
- [19] Ghebghoub F., Barkat D., comportement acido-basique du d2ehpa dans un système à deux phases et extraction du cuivre (II). *Journal de la Société Chimique de Tunisie*, 12, **2010**, 201-205.
- [20] Baes C. F., Zingaro R. A., Coleman C. F., The Extraction of Uranium(VI) from Acid Perchlorate Solutions by Di-(2-ethyl-hexyl) -Phosphoric Acid in n-Hexane. *Journal of Physical Chemistry*, 62, **1958**, 129-136.
- [21] Akita S. K., Maeda T., Takeuchi H., Metal Sorption Characteristics of a Macromolecular Resin Containing D2EHPA. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 27, **1994**, 126-129.
- [22] Luque S. G., Streat M., Uranium sorption from phosphoric acid solutions using selective ion exchange resins: Part II. Kinetic studies. *Hydrometallurgy*, 11, **1983**, 227-245.
- [23] Didi M. A., Thèse de Doctorat d'Etat Es-sciences; Etude par résonance magnétique nucléaire des réactions de synthèse des Tétraalkylalkylènediphosphonates et des esters mono et Di[p-(1,1',3,3')- Tétraméthylbutyl]phényl] phosphoriques. Université deTlemcen, **1997**.

- [24] Elias A., Zaoui B., Attou M., Bachir D., Didi M. A., Synthesis of the mono- and di(4-(1,1',3,3'-tetramethylbutyl) phosphoric acids. *Inis Atomindex*, ISSN 0004-7139. RN 27:004207. 27 (2), **1996**.
- [25] Didi M. A., Elias A., Meddour L., Attou M., Azzouz A., Sciences et Technologie des Agents Extractants Organophosphorés. Ed Opu **2004**, 235. ISBN 9961.0.0757.3. Réédité en **2017**.
- [26] Phillips D., Scotney J., Percival R., Bevan G., Lloyd J., Colour fastness to industrial laundering: an international inter-laboratory trial of the proposed ISO 105-C12 test procedure. *Coloration Technology*, 118, **2002**, 277-280.
- [27] Bidari E., Irannajad M., Gharabaghi M., Investigation of the influence of acetate ions on cadmium extraction with D<sub>2</sub>EHPA. *Hydrometallurgy*, 144, **2014**, 129–132.
- [28] Konczyk J., Kozłowski C., Walkowiak W., Removal of chromium(III) from acidic aqueous solution by polymer inclusion membranes with D<sub>2</sub>EHPA and Aliquat 336. *Desalination*, 263, **2010**, 211-216.
- [29] Liu Y., Nam S., Lee M., Stripping of Fe(III) from the Loaded Mixture of D<sub>2</sub>EHPA and TBP with Sulfuric Acid Containing Reducing Agents. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 35, **2014**, 2109-2113.
- [30] Hosseini T., Rashchi F., Vahidi E., Mostoufi N., Investigating the Synergistic Effect of D<sub>2</sub>EHPA and Cyanex 302 on Zinc and Manganese Separation. *Separation Science and Technology*, 45, **2010**, 1158-1164.
- [31] Kim Y. S., In G., Choi J. M., Lee C. W., Studies on Equilibria and Analytical Applications of Synergistic Solvent Extraction (II). Determination of Trace Lithium in Sea Water using TTA and TOPO. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 21, **2000**, 855-859.
- [32] Muraviev D., Noguero J., Valiente M., Concentration and Recovery of Copper from Acidic Mine Waters by Dual-Temperature Ion-Exchange Technique. *Hydrometallurgy*, 44, **1997**, 331-345.
- [33] Umetani S., Sasayama K., Matsui M., Solvent extraction of alkaline earth metals, and lithium with 1-phenyl-3-methyl-4-acylpyrazol-5-ones and trioctylphosphine oxide. *Analytica Chimica Acta*, 134, **1982**, 327-331.
- [34] Zhao Z., Baba Y., Kubota F., Kamiya N., Goto M., Synergistic Extraction of Rare-Earth Metals and Separation of Scandium Using 2-Thenoyltrifluoroacetone and Tri-*n*-octylphosphine Oxide in an Ionic Liquid System. *Journal of Chemical Engineering of*

- Japan*, 47, **2014**, 656-662.
- [35] Muraviev D., Noguerol J., Valiente M., Tandem Ion-Exchange Fractionation: New Preparative Mode for Separation of Multicomponent Ionic Mixtures. *Analytical Chemistry*, 69, **1997**, 4234-4241.
- [36] Low K. S., Lee C. K., Liew S. C., Sorption of cadmium and lead from aqueous solutions by spent grain. *Process Biochemistry*, 36, **2000**, 59-64.
- [37] Cortina J. L. Miralles N., Sastre A.M., Aguilar M., Solid-liquid extraction studies of divalent metals with impregnated resins containing mixtures of organophosphorus extractants. *Reactive and Functional Polymers*, 32, **1997**, 221-229.
- [38] Kim Y. S., In G., Choi J. M., Chemical Equilibrium and Synergism for Solvent Extraction of Trace Lithium with Thenoyltrifluoroacetone in the Presence of Trioctylphosphine Oxide. *Bulletin of the Korean Chemical Society*. 24, **2003**, 1495-1500.
- [39] Tian M., Jia Q., Liao W., Studies on synergistic solvent extraction of rare earth elements from nitrate medium by mixtures of 8-hydroxyquinoline with Cyanex 301 or Cyanex 302. *Journal of Rare Earths*, 31, **2013**, 604-608.
- [40] Healy T. V., Gmelin handbuch, Band 21 Teil D2. *Springer Verlag Berlin*, 21, **1975**, 360.

TERBIUM ET  
FER

## **I. Aspects théoriques sur le Terbium**

### **I. 1. Généralité**

C'est le chimiste suédois Carl Gustaf Mosander, en 1843, qui a découvert le terbium comme composé élémentaire, après l'avoir détecté comme une impureté dans l'oxyde d'yttrium ( $Y_2O_3$ ). Le Terbium vient du nom d'un village appelé Ytterby en Suède. Suite aux techniques d'échange d'ions, le Terbium pur a été isolé, par le chimiste français Jean-Charles-Galissard de Marignac. Le minerai

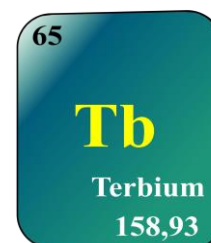


Yttria a été séparé en trois fractions : l'Yttria, l'Erbia et le Terbia. L'Erbia (contenant ce que nous appelons maintenant le terbium) était la fraction incolore en solution. L'oxyde insoluble de cet élément était brun marqué [1, 2].

Par la suite, chaque fois que d'autres terres rares ont été séparées de ce mélange, la fraction donnée a permis à l'oxyde brun d'avoir conservé le nom de terbium, jusqu'à ce que l'oxyde brun de terbium soit obtenu sous forme pure. La technique de fluorescence UV permet d'observer la fluorescence jaune ou verte brillante du terbium (III), qui permet de rendre le terbium plus facile à identifier dans des mélanges solides ou dans des solutions liquides [3], ce que les chercheurs du 19<sup>ème</sup> siècle n'ont pas pu en bénéficier.

### **I. 2. Description**

Le terbium est un élément des terres rares. La dénomination des terres rares vient du fait que les éléments présents étaient très difficiles à séparer les uns des autres. Le terbium est un élément chimique, de la famille des lanthanides, de symbole Tb et de numéro atomique 65. Il s'agit d'un métal blanc argenté malléable, ductile et assez mou. Etant le neuvième élément de la série des lanthanides, le terbium est un métal assez électropositif qui réagit avec l'eau. Le terbium n'est jamais trouvé dans la nature en tant qu'élément natif, mais il est contenu dans de nombreux minerais. Il est raisonnablement stable dans l'air, mais il est lentement oxydé et réagit avec de l'eau froide [4].



### **I. 3. Sources de terbium**

Parmi les éléments de terres rares, le terbium peut être récupéré de divers minerais comme l'yttria, la gadolinite, le cériite et la monazite, par extraction par solvant ou échange d'ions. Le terbium peut également être isolé en réduisant le calcium-terbium avec le chlore

anhydre ou le fluor. Les derniers développements des techniques d'échange d'ions pour séparer les éléments des terres rares ont mené à l'isolation du terbium natif [5].

#### **I. 4. Isotopes**

Le Terbium-159 comme isotope est majoritaire dans la nature. Il existe deux ou plusieurs formes d'isotopes de cet élément. Le nombre de neutrons dans l'atome d'un élément peut varier, mais le nombre de protons détermine l'élément ; pour chaque variation on a un isotope [6]. Plusieurs isotopes radioactifs de terbium ont été identifiés. Il existe 17 isotopes radioactifs de terbium qui portent des nombres de masse entre 147 à 158 et de 160 à 164 [8].

Dans ces applications, le terbium-149 est utilisé en médecine. Dans le corps d'un patient il est injecté directement dans les cellules cancéreuses, le rayonnement transféré détruit les cellules cancéreuses et n'endommage pas les cellules saines [8].

#### **I. 5. Propriétés physico-chimiques**

##### **I. 5. 1. Propriétés physiques**

Le terbium est un métal argenté solide à température ambiante, assez résistant à l'impact, mais avec un couteau peut être rayé. Le terbium est paramagnétique, facile à prélever avec un aimant en néodyme, à la température ambiante. Ce paramagnétisme se transforme en ferromagnétisme à 219 K et en antiferromagnétisme à 230 K. Ceci occasionne une incursion notable dans l'attraction magnétique [9].

La fluorescence des cations de Terbium (III) produit un rayonnement vert clair. La fluorescence n'est globalement visible qu'à l'état solide, néanmoins certains ligands permettront à une solution de ces sels à la fluorescence en solution [10]. Ces ions sont aussi paramagnétiques. Par un aimant puissant on peut soulever les composés contenant du terbium (III) [11]. En outre il est malléable et ductile, ce qui montre qu'il peut être mis sous la forme de feuilles minces et mis sous forme de fils. Le point d'ébullition du terbium est approximativement de 2800°C, son point de fusion est de 1356°C et sa densité est de 8,332 grammes par centimètre cube.

##### **I. 5. 2. Propriétés chimiques**

Le terbium est un élément hautement électropositif, après des années d'exposition il peut être conservé éternellement dans l'air et ne se détruit pas. Néanmoins, le terbium réagit progressivement dans l'eau froide, énergiquement dans l'eau chaude et se dilue dans les

acides pour former des sels trivalents, former des tris halogénures dans la réaction du terbium avec tous les halogènes [12]. Le terbium s'oxyde en nitrate de terbium (III) avec l'acide nitrique, avec un dépôt au fond sous forme d'un précipité noir, ce sont les oxydes de terbium (III & IV). Le sulfate de terbium n'est que faiblement soluble dans l'eau, et sa solubilité diminue quand la température diminue. Dans l'eau, l'oxalate de terbium est totalement insoluble [10].

Le fluorure de terbium (IV) est parmi les meilleurs agents fluorés connus à ce jour, à cause de sa capacité d'émission du fluor atomique [13,14]. Les oxydes de terbium (III & IV) sont une poudre noire équivalente au dioxyde de manganèse, et sont fortement oxydants. Ils peuvent être produits en allumant l'oxalate de terbium (III). Il est aussi utilisé comme un excellent catalyseur [15].

## **I. 6. Impact sur l'environnement et la santé**

Dans l'environnement, les terres rares en général et le terbium en particulier sont rejetés par les usines productrices de carburants car ils sont utilisés comme additifs et catalyseurs pour craquage. L'accumulation du terbium dans les eaux et dans le sol, provoque chez l'homme et les animaux des dégâts de santé importants. Il provoque des dégâts au niveau des membranes cellulaires ; cause des problèmes sur la reproduction et sur le fonctionnement du système nerveux [16].

Le Terbium provoque des embolies pulmonaires, spécialement lors de longues expositions. D'autres composés du terbium, principalement les halogénures qui s'hydrolysent en chauffant et élimineront les vapeurs acides. Le terbium et les terres rares généralement s'accumulent dans le foie parce lorsqu'ils sont absorbés [17].

## **I. 7. Utilisation**

Dans les piles à combustible, le terbium est utilisé comme stabilisateur de cristal à haute température ou dans des dispositifs sous forme d'état solide. Il se trouve de manière intéressante avec les composants d'un alliage nommé Terfenol-D (se dilate et se contracte aisément en réponse aux champs magnétiques). La capacité de ce dernier est importante pour la production des dispositifs magnéto-mécaniques : sonar de la marine, actionneurs, et dans plusieurs équipements de radars militaires. Néanmoins dans d'autres applications, la luminescence de Tb<sup>3+</sup> est importante. Le terbium est exploité dans les luminophores colorés

dans les équipements d'éclairage comme les lampes fluorescentes, l'éclairage trichromatique, ainsi que les tubes TV [18, 19].

D'autre part le terbium peut également être insérée dans des molécules simples pour fonctionner comme de minuscules barres d'aimants. En générale, pour construire des aimants puissants cela nécessite des milliers de molécules ou d'atomes individuels. Les sels de terbium ont été exploités dans les fibres optiques, appareils laser et comme dopant pour les matériaux dans les appareils semi-conducteurs. Pour détecter la présence de microbes, on utilise les ions de Tb (III) [20].

## II. Aspects théoriques sur le Fer

### II. 1. Généralité

Les principales sources de minerais de fer ont été découvertes au Groenland, sous forme de nodules dans le basalte. Le fer mélangé à des quantités de carbone est devenu plus dure, plus clair et plus résistant [21]. Pour réaliser cet



alliage Fer-Carbone, on doit aller à des températures légèrement inférieures à 1100 ° C [22]. René Antoine Ferchault de Réaumur a réalisé divers types de fer allié au carbone. Cela montre que la quantité de carbone qui existe dans la fonte, le fer forgé et l'acier fait la différence entre eux. Au cours de ce dernier siècle, l'application de ce métal s'est largement répandue dans les industries, d'où l'intérêt de l'étude du fer présent dans de nombreux minerais de terres rares contenant le terbium [23].

### II. 2. Description

Le fer est un métal blanc argenté de numéro atomique 26 et de symbole chimique Fe, de la famille des métaux de transition. Il forme une grande proportion du noyau de la terre. C'est le quatrième élément le plus répandu dans la croûte terrestre. Il a quatre différents états d'oxydation, qui sont -2, +2, +3 et +6.



Dans l'eau et l'oxygène le fer est très réactif, donnant l'oxyde de fer connu sous le nom de rouille. Par contre dans des couches d'oxyde, les oxydes de fer s'allument aisément et découvrent des surfaces fraîches pour la corrosion [24].



Sa surface est d'une coloration gris argentée brillante. Pour renforcer et durcir ce métal, cela nécessite l'ajout d'additifs comme le soufre, le carbone, le phosphore et le silicium pendant la fusion. Dans les industries métallurgiques du fer, la forme brute du fer est produite quand le minerai de fer est réduit par le coke [25].

### **II. 3. Isotopes**

Dans la nature se trouve quatre isotopes stables de Fer, Fer 54 et Fer (56-58). D'après le nombre de masse, les isotopes diffèrent les uns des autres. Chaque variation est un isotope [26]. Deux autres isotopes de fer ont une durée de vie courte, elles émettent et se décomposent sous forme de rayonnement.

Les isotopes radioactifs  $^{55}\text{Fe}$  et  $^{59}\text{Fe}$ , sont exploités dans la recherche scientifique et médicale, utilisés particulièrement comme traceurs dans des études sur le sang. La présence d'un traceur (isotope radioactif) dans un système peut également être facile à détecter, lorsqu'il est injecté. L'isotope émet des rayonnements dans le système, peut être suivi par des détecteurs installés autour du système. Généralement ces deux isotopes sont utilisés pour le traitement des globules rouges présents dans le corps humain. Ce traitement est utilisé pour détecter si la personne est en bonne santé [27].

## **II. 4. Propriétés physiques et chimiques**

### **II. 4. 1. Propriétés physiques**

Le fer ayant des propriétés ductile et malléable, il est capable d'être étiré ou martelé en des fils minces. Dans la nature, il existe trois éléments magnétiques : le fer, le nickel et le cobalt, appelés la triade des ferromagnétiques [28, 29]. De par ces caractéristiques très puissantes, il est pratique à la traction, sans brisure. Il a une facilité d'agir dans la coupe, la forme, le martelage, le façonnage, le pliage, et une capacité d'agir avec un autre métal pour acquérir une épaisseur ou une forme désirée. Il fond à 1536 °C, bout à environ 3000 °C et sa densité est de 7,87 g/cm<sup>3</sup>.

### **II. 4. 2. Propriétés chimiques**

Le fer se combine aisément avec l'oxygène, il est rare de le trouver sous la forme de fer pur. De ce fait, le grand désavantage du fer, utilisé comme matériau de construction est qu'il réagit avec l'air humide, dans une opération nommée corrosion pour se transformer en rouge brun et en oxyde noir cassant (rouille). Le fer aussi réagit de diverses autres manières,

avec la vapeur d'eau très chaude pour former de l'hydrogène gazeux. Il réagit avec des éléments allant du carbone, silicium, du soufre, et aux halogènes comme le chlore [30]. Généralement, le fer réagit avec énormément d'autres éléments et se dissout dans les acides.

Généralement, les composés de fer peuvent également être partagés dans deux groupes : ferreux et ferrique (fer (II) et de fer (III)). Dans les noms composés, on peut remplacer le Fer (III) par « ferrique » et Fer (II) par « ferreux ». Différents types composés comprennent l'oxyde de fer (II) (FeO), colorant chimique (pigment). En médecine, on utilise le Chlorure de fer (II) (FeCl<sub>2</sub>) comme teinture de fer [31]. Un pigment de peinture (bleu prussien) est un mixage entre le cyanure et les composés de fer, dont la formule chimique est « Fe<sub>4</sub> [Fe (CN)<sub>6</sub>]<sub>3</sub> » [32].

## **II. 5. Impact sur l'environnement et la santé**

Le fer dans les microorganismes du corps humain est le plus nécessaire pour survivre. Dans les industries, 550 millions de tonnes de fer sont produites chaque année et plus de 300 millions de tonnes quand nous comptons le fer recyclé. Les principales régions minières pour l'extraction du fer sont : le Brésil, La Chine, l'Ukraine, la Russie et l'Australie [33]. On trouve le fer dans les légumes, la pomme de terre, la viande et les produits laitiers.

Toutefois, le fer cause de la conjonctivite, la rétinite et la choroïde. La maladie sidérose est une pneumoconiose bénigne, causée par beaucoup d'inhalations de poussières ou de fumées d'oxyde de fer et par conséquent provoque le cancer du poumon. Aussi l'anémie est également causée par un manque de fer, pour l'homme adulte la dose nécessaire est de 7 mg et pour les femmes 11 mg par jour [34].

## **II. 6. Utilisation du fer**

Le fer est le plus important dans l'utilisation par rapport aux autres métaux. Il est indispensable, à cause de sa haute résistance et à sa combinaison à de faibles coûts. Parmi ses applications, des grenailles aux machines à laver, des cargaisons aux agrafes de papier et des conteneurs alimentaires et aux véhicules. Diverses formes de fer incluent : la fonte, le fer forgé, l'acier au carbone, les oxydes de fer, les aciers alliés [35].

Les dernières décennies, Le Fer a été changé par l'acier dans diverses utilisations. Cependant, on utilise encore la fonte pour fabriquer les pièces d'automobiles, comme les blocs-cylindres, les boîtes à vitesses, Les culasses, ainsi que les tuyaux. Pour produire des outils de maison, comme des chandeliers et barres de rideaux, le fer forgé a été utilisé.

Il est également exploité principalement dans les alliages au carbone et dans d'autres éléments à savoir la préparation de colorants (sulfate de fer «  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  ») pour éviter leurs détériorations [36].

## Références

- [1] Marshall J., Virginia R., Rediscovery of the Elements: Ytterby Gruva (Ytterby Mine). *Journal of chemical education*, 78, **2001**, 1343.
- [2] Enghag P., Encyclopedia of the elements: technical data, history, processing, applications. *John Wiley and Sons*, **2008**.
- [3] Attia Y. A., Extraction and Refining of High Purity Terbium Metal from Rare Earth Resources. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 7, **1990**, 95-114.
- [4] Gschneidner K. A., Eyring L., Lander G. H., Handbook on the physics and chemistry of rare earths. *Elsevier*, **2002**.
- [5] Villemin D., Didi M. A., Extraction of rare earth and heavy metals, using ionic solvents as extraction medium (A Review). *Oriental Journal of Chemistry*; 29, **2013**, 1267-1284.
- [6] Audi G., Bersillon O., Blachot J., Wapstra A. H., The nubase evaluation of nuclear and decay properties. *Nuclear Physics A*, 729, **2003**, 3-128.
- [7] Allen B. J., Goozee G., Sarkar S., Beyer G., Morel C., Byrne A. P., Production of terbium-152 by heavy ion reactions and proton induced spallation. *Applied Radiation and Isotopes*, 54, **2001**, 53-58.
- [8] Allen B. J., Blagojevic N., Alpha- and beta-emitting radiolanthanides in targeted cancer therapy: the potential role of terbium-149. *Nuclear Medicine Communications*, 17, **1996**, 40-47.
- [9] Utochnikova V. V., Mixed-ligand terbium terephthalates: Synthesis, photophysical and thermal properties and use for luminescent terbium terephthalate thin film deposition. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 253, **2013**, 72-80.
- [10] Chen Z., Ding F., Hao F., Bian Z., Ding B., Zhu Y., Chen F., Huang C., A highly efficient OLED based on terbium complexes. *Organic Electronics*, 10, **2009**, 939-947.
- [11] Weissmüller J., Michels D., Michels A., Krill C. E., Wiedenmann A., Gajbhiye N. S., Magnetic Microstructure and Properties of the Nanocrystalline Hard Magnet Terbium. *Physica Status Solidi*, 189, **2002**, 495-498.
- [12] Tiseanu C., Mehra R. K., Kho R., Optical response of thiosalicylic-capped CdS nanocrystals to terbium ions. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 173, **2005**, 169-173.
- [13] Wakefield G., Keron H. A., Dobson P. J., hutchison J. L., Structural and optical properties of terbium oxide nanoparticles. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*,

- 60, **1999**, 503-508.
- [14] Ishikawa N., Upward Temperature Shift of the Intrinsic Phase Lag of the Magnetization of Bis(phthalocyaninato)terbium by Ligand Oxidation Creating an  $S = 1/2$  Spin. *Journal of Inorganic Chemistry*, 43, **2004**, 5498-5500.
- [15] Bernal S., Blanco G., Cauqui M. A., Corchado M. P., Larese C., Pintado J. M., Rodríguez-izquierdo J. M., Cerium–terbium mixed oxides as alternative components for three-way catalysts: a comparative study of Pt/CeTbO<sub>x</sub> and Pt/CeO<sub>2</sub> model systems. *Catalysis Today*, 53, **1999**, 607-612.
- [16] Shimada H., Pulmonary toxicity of systemic terbium chloride in mice. *Journal of Toxicology and Environmental Health*, 48, **2010**, 81-92.
- [17] Wang L., Zhou Q., Zhao B., Huang X., Toxic effect of heavy metal terbium ion on cell membrane in horseradish. *Chemosphere*, 80, **2010**, 28-34.
- [18] Schneider M. J., Yun L., Lehotay S J., Terbium-sensitized luminescence screening method for fluoroquinolones in beef serum. *Journal of Food Additives and Contaminants: Part A*, 30, **2013**, 666-669.
- [19] Rosen D. L., Bacterial Spore Detection and Determination by Use of Terbium Dipicolinate Photoluminescence. *Journal of analytical chemistry*, 69, **1997**, 1082-1085.
- [20] Martínez E. J. L., Reyes J. F. G., Barrales P. O., Díaz A. M., Terbium-sensitized luminescence optosensor for the determination of norfloxacin in biological fluids. *Analytica Chimica Acta*, 532, **2005**, 159-164.
- [21] Scott D. A., Metallography and microstructure in ancient and historic metals. *Getty publications*, **1992**.
- [22] Stefanescu D. M., Solidification and modeling of cast iron-A short history of the defining moments. *Materials Science and Engineering: A*, 413, **2005**, 322-333.
- [23] Zhang B. Z., Lu K. Y., King K. C., Wei W. C., Wang W. C., Rare earth industry in China. *Hydrometallurgy*, 9, **1982**, 205-210.
- [24] Gupta A. K., Gupta M., Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications. *Biomaterials*, 26, **2005**, 3995-4021.
- [25] Bogdandy L. V., Engell H. J., The reduction of iron ores: scientific basis and technology. *Springer Science and Business Media*, **2013**.
- [26] Walczyk T., Davidsson L., Zavaleta N., Hurrell R. F., Stable isotope labels as a tool to determine the iron absorption by Peruvian school children from a breakfast meal. *Journal of analytical chemistry*, 359, **1997**, 445-449.

- [27] Meija J., Coplen T. B., Berglund M., Brand W. A., De Bièvre P., Gröning, M., Prohaska T., Atomic weights of the elements 2013 (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 88, **2016**, 265-291.
- [28] Hirth J. P., Effects of hydrogen on the properties of iron and steel. *Metallurgical Transactions A*, 11, **1980**, 861-890.
- [29] Matsumoto T., Kominami T., Ueda K., Sugimoto T., Tada T., Noguchi S., Toyota N., Metallic Conductivity and Ferromagnetic Interaction of Iron (III) d Spins in the Needle Crystals of (Ethylenedithiotetrathiafulvalenoquinone-1, 3-dithiolemethide)  $2 \cdot \text{FeBr}_4$  Salt. *Inorganic chemistry*, 41, **2002**, 4763-4769.
- [30] Cornell R. M., Schwertmann U., The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses. *John Wiley and Sons*, **2003**.
- [31] Diaz D. D., Miranda P. O., Padron J. I., Martín V. S., Recent uses of iron (III) chloride in organic synthesis. *Current Organic Chemistry*, 10, **2006**, 457-476.
- [32] Dunbar K. R., Heintz R. A., Chemistry of transition metal cyanide compounds: Modern perspectives. *Progress in Inorganic Chemistry*, 45, **1997**, 283-392.
- [33] Dumayne-peaty L., Human Impact on the Environment during the Iron Age and Romano-British Times: Palynological Evidence from Three Sites near the Antonine Wall, Great Britain. *Journal of Archaeological Science*, 25, **1998**, 203-214.
- [34] Zimmermann M. B., Köhrle J., The Impact of Iron and Selenium Deficiencies on Iodine and Thyroid Metabolism: Biochemistry and Relevance to Public Health. *Thyroid*, 12, **2004**, 867-878.
- [35] Fallböhmer P., Rodríguez C. A., Özel T., Altan T., High-speed machining of cast iron and alloy steels for die and mold manufacturing. *Journal of Materials Processing Technology*, 98, **2000**, 104-115.
- [36] Xu P., Zeng G. M., Huang D. L., Feng C. L., Hu S., Zhao M. H., Liu Z. F., Use of iron oxide nanomaterials in wastewater treatment: A review. *Science of The Total Environment*, 424, **2012**, 1-10.

**REVUE SUR LES  
MEMBRANES**



## **I. Introduction**

Généralement dans la technologie des membranes, la membrane utilisée peut être considérée comme une barrière sélective séparant deux fluides et autorise le passage et la rétention de certains composants, impliquant la concentration d'un ou plusieurs composants. C'est une technologie qui inclut divers procédés pour le transport des ions métalliques entre deux fractions via une membrane perméable. Dans la technologie de séparation membranaire, l'augmentation du potentiel électrique ou le potentiel de la concentration, la pression et la température, représentent la force motrice du transport [1].

Parmi les avantages particuliers du processus de séparation membranaire il est évident de citer qu'il est basé sur une séparation physique, généralement en absence de produits chimiques dans le flux d'alimentation [2]. Il peut aussi marcher sans chauffage, ce qui implique une consommation d'énergie moins que celle des procédés de séparations classiques tels que la cristallisation, l'adsorption et la distillation. En outre, il permet des améliorations drastiques dans la production industrielle, grâce à l'efficacité de la stratégie d'intensification du processus, en diminuant le rapport production/ capacité de l'équipement, la production de déchets et la consommation d'énergie, ce qui est expliqué par des solutions techniques durables [3].

Pour la production industrielle, les propriétés de base des procédés membranaires sont simples dans le principe et le fonctionnement. Ils ont un potentiel important d'influence énergétique et environnemental. Ils sont faciles à élever et modulaires. Les membranes inorganiques et organiques ont été utilisées au cours des dernières décennies, commercialement dans diverses applications telles que la purification de l'eau, la séparation macromoléculaire, la filtration des molécules et les séparations de gaz [4, 5].

## **II. Classification des membranes**

### **II. 1 De par leur nature chimique**

Les membranes sont des substances poreuses ou denses, préparées à partir de divers matériaux de type minéral ou organique. On distingue divers modèles de membranes :



### **II. 1. 1 Membranes minérales ou inorganiques**

Les membranes inorganiques ont une structure composée et asymétrique. Ils sont de type composite tel que,  $ZrO_2$  sur un support macroporeux à base de carbone ou d'alumine ( $Al_2O_3$ ) ou l'oxyde de titane ( $TiO_2$ ) sur l'aluminium. Ces membranes sont très fréquentes parce qu'elles sont très perméables, soumises très facilement au nettoyage et sont très sélectives. Elles ont une bonne résistance mécanique, chimique et notamment thermique [6].

### **II. 1. 2 Membranes organiques**

Ces membranes possèdent spécialement une composition asymétrique et sont construites à partir de polysulfones, acétate de cellulose, des polyamides...etc. Généralement il existe deux polymères. Le premier montrant une composition macroporeuse où on utilise comme support le polyester et le deuxième présente la couche active de la membrane. L'éventail de polymères existants nous autorise à avoir une gamme diverse de demandes ; on distingue un polymère suivant ses caractéristiques pour répondre à une difficulté donnée. Les membranes organiques sont plus utilisées que les membranes minérales, parce qu'elles sont moins chères.

### **II. 1. 3 Les membranes composites**

Durant les dernières années, les membranes composites sont caractérisées par divers propriétés physico-chimique telles que, la superposition de plusieurs couches distinctes, entre autres. Les membranes composites sont produites à partir de deux types de membranes. Ce sont des membranes minérales sur lesquelles des polymères (membrane organique) sont déposés et sur lesquels d'autres composés comme les silanes sont greffés.

### **II. 1. 4 Les membranes à charge électrique**

Les membranes à charge électrique sont des membranes denses ou poreuses, ayant des pores chargés négativement ou positivement. Les membranes chargées négativement favorisent le passage d'anions, par contre les membranes chargées positivement favorisent le passage des cations. Elles sont basées spécialement sur la répulsion d'ions ayant la même charge aussi par la taille des pores. Dans la séparation, ses membranes sont contrôlées par la concentration des ions et la charge.

## **II. 2 De par le mécanisme de séparation**

Dans les membranes, les mécanismes de séparation sont complexes et ne sont que partiellement compris. Plusieurs processus comme la diffusion dans les matériaux membranaires ou dans les pores des membranes, les forces de surface répulsives ou attractives, la friction sur les parois des pores des membranes et le tamisage jouent un rôle dans la séparation membranaire. Le classement le plus largement utilisé des membranes selon le mécanisme de séparation est comme suit:

✓ **Membranes poreuses (MF, UF, NF):** Suivant les pores de ces membranes, elles peuvent également être partagées dans plusieurs classifications telles que la Microfiltration (diamètre de pores supérieur à 50 nm), l'Ultrafiltration (diamètre de pores entre 2 à 50 nm) et la Nanofiltration (diamètre de pores inférieur à 2 nm).

✓ **Membranes non poreuses:** on peut considérer ces membranes comme des milieux denses, quand la diffusion des espèces a lieu dans les volumes libres placés entre les chaînes moléculaires du matériau membranaire. Parmi ces applications on a la pervaporation, l'osmose inverse (OI) et la perméation de gaz.

✓ **Membranes échangeuses d'ions (MEI):** Utilisées en électrodialyse, ces membranes sont considérées comme membranes ioniques ou membranes perméables aux ions (MPI) non-poreuses, composées d'un gel dense sous forme de résine échangeuse d'ions ayant une charge négative (perméables aux anions) et une charge positive (perméables aux cations).

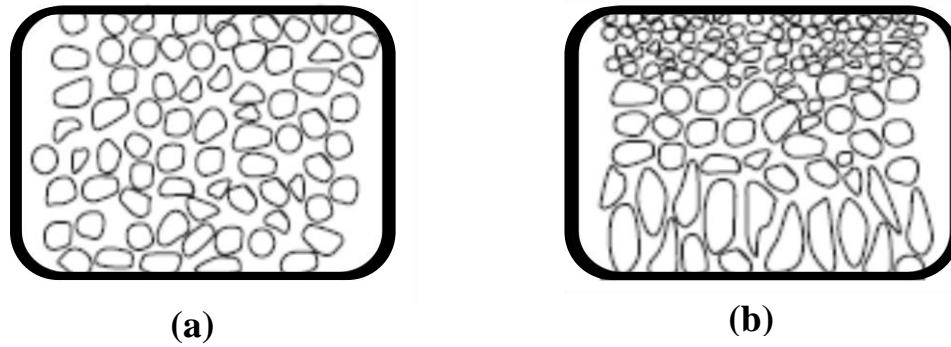
## **II. 3 De par leur morphologie**

Les membranes peuvent être classées selon leur structure:

**a. Membranes isotropes (ou symétriques):** ce sont des membranes denses ou poreuses constituées d'un seul matériau, ont la même structure sur leur épaisseur entière (structure isotrope), et elles ont la même taille des pores (Figure 4).

**b. Membranes anisotropes (ou asymétriques):** À base du même matériau, ces membranes ont été préparées en une seule étape, communément par séparation de phase à partir d'une solution homogène de polymère. Elles sont composées d'une couche très mince avec une

épaisseur de l'ordre  $0,1 \mu\text{m}$  (nommé peau) placée sur une sous-couche poreuse plus épaisse. Cette couche assure la séparation ; plus mince elle est, plus le flux est élevé, ce qui est demandé par les industries pour des raisons économiques [7]. La peau peut être poreuse ou dense suivant l'utilisation demandée.



**Figure 4** : Représentation schématique des différentes structures membranaires ;  
(a) Membrane symétrique ; (b) Membrane asymétrique.

## II. 4 De par leur porosité

### a. Les membranes poreuses

Les membranes poreuses sont semblables entre elles dans leur fonction et leur structure, par rapport aux filtres conventionnels dont le diamètre de pore est inférieur au micron, de l'ordre ( $0,01$  à  $1 \mu\text{m}$ ). Dans ce type de membrane, toutes les particules les plus grandes que les pores des membranes sont complètement retenus et celles de taille des pores entre les plus grosses et les plus petites sont partiellement retenues, selon la distribution de taille de pore de la membrane. Généralement, les molécules seules qui diffèrent considérablement dans la taille peuvent être efficacement séparées par ces membranes (l'ultrafiltration et la microfiltration).

### b. Les membranes denses non poreuses

Elles se composent d'un film dense dans lequel le perméat est transporté par diffusion, reliée aux effets de concentration, au gradient de potentiel électrique à la force de pression. Les composés d'un mélange sont séparés par la membrane grâce de leur solubilité et leur diffusivité. Si la solubilité diffère, elle peut également séparer les composés de taille voisine à partir de la membrane dense. Quand les pores se réduisent à l'espace libre dans la membrane

dense, situés entre les chaînes polymériques, leurs tailles et celles des molécules organiques simples sont proches.

### III. Configuration des modules et mise en forme des membranes.

Les membranes doivent être placées dans des supports nommés modules avant d'être exploitées au laboratoire ou à l'échelle industrielle. Module tubulaire, fibres creuses, planes et spiralées représentent diverses géométries de modules commercialisés (Figures 5, 6, 7 et 8 respectivement).

#### III. 1 Les modules tubulaires

Les modules tubulaires sont composés de plusieurs membranes inorganiques ou organiques, contenant divers tubes en parallèle, de diamètres variant entre 5 et 15 mm. Dans un module il est possible de placer divers tubes séparés. Dans la même matrice, le module à multicanaux est exploité. La combinaison de tube en série définit la forme optimisée, présentée dans la Figure 5.

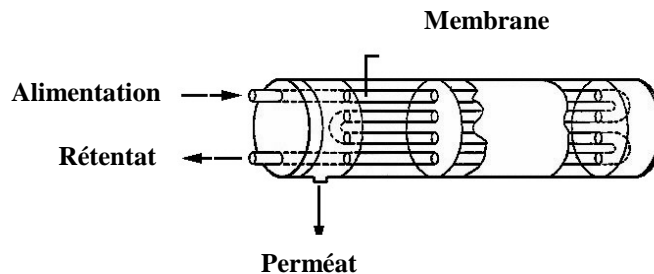


Figure 5: Module tubulaire [8].

#### III. 2 Les modules à fibres creuses

Les modules à fibres creuses sont constitués de milliers de fibres ayant un diamètre de l'ordre de 1 mm. Afin d'assurer l'étanchéité entre le compartiment d'alimentation et le perméat, les faisceaux sont collés aux extrémités. Le compartiment d'alimentation peut être fait intérieurement ou extérieurement dans le cas de fibres creuses, avec la peau active. Les membranes sont constituées de diverses couches : un support poreux et une sous-couche poreuse pour renforcer la force mécanique. En outre sur la surface, la peau active est caractérisée par les propriétés de la membrane, le flux et la sélectivité. La structure de la peau active et la sous-couche sont différentes (Figure 6).

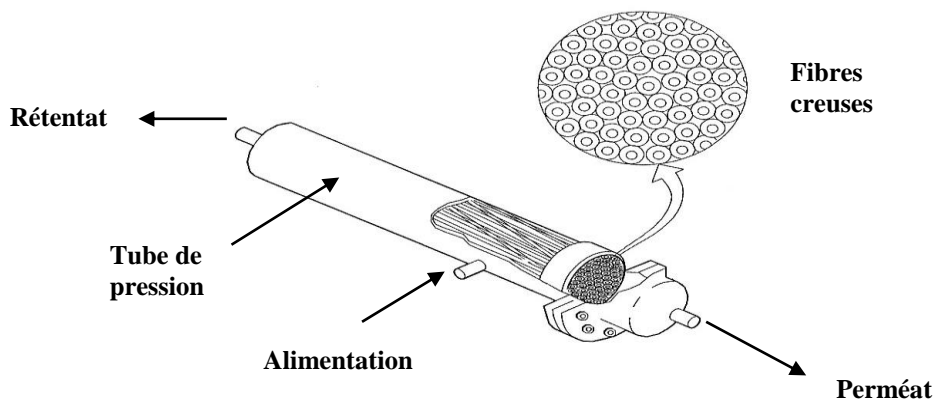


Figure 6: Module à fibres creuses [9].

### III. 3 Les modules plans

Les modules plans les plus anciens sont les plus simples. Le module plan est formé d'un empilage de membranes (sous forme de feuilles), dérivées des filtres-presses. Ces membranes sont arrangées en parallèle, et on utilise des supports ou grilles pour les séparer. Comme exemple, la membrane est placée sur un support permettant le flux et la collection du pénétré dans le cas du module de Ray-Flow X 100. Dans la phase d'alimentation, le flux est tangentiel sur la membrane, l'épaisseur du courant liquide est assurée par l'épaisseur du joint qui scelle le montage (Figure 7). Les membranes utilisées dans ce type de module sont peu compactes, et faciles à enlever pour les changer.

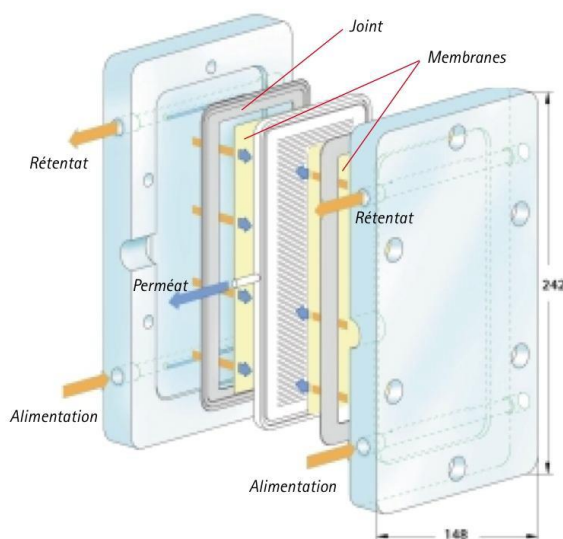
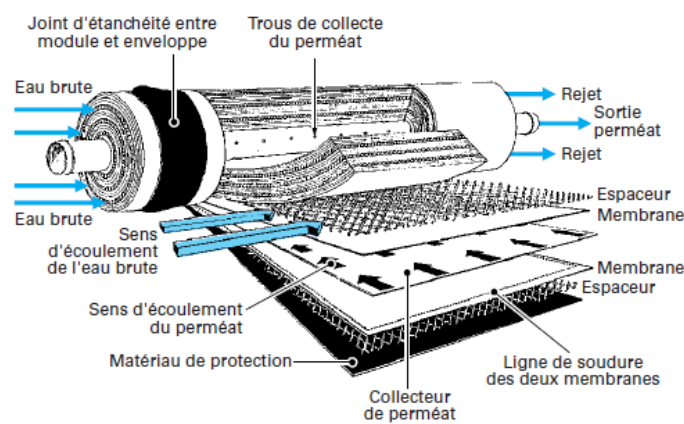


Figure 7 : Module plan (Ray-Flow X 100-Orelis) [10].

### III. 4 Les modules spiraux

Le module spiral est formé d'une membrane plane où sont collés dans les deux côtés un espaceur perméat, garantissant le flux du perméat dans le tube collecteur (l'axe central de la membrane). Les membranes sont isolées par des espaceurs qui jouent le rôle de moteur de turbulence et sont entourées d'un tube collecteur, du côté du rétentat (Figure 8). L'ensemble est entouré, puis préservé par un grillage extérieur. Les tailles des modules varient selon le nombre de membranes collées des deux côtés. Un module plan est moins dense qu'un module spiral.



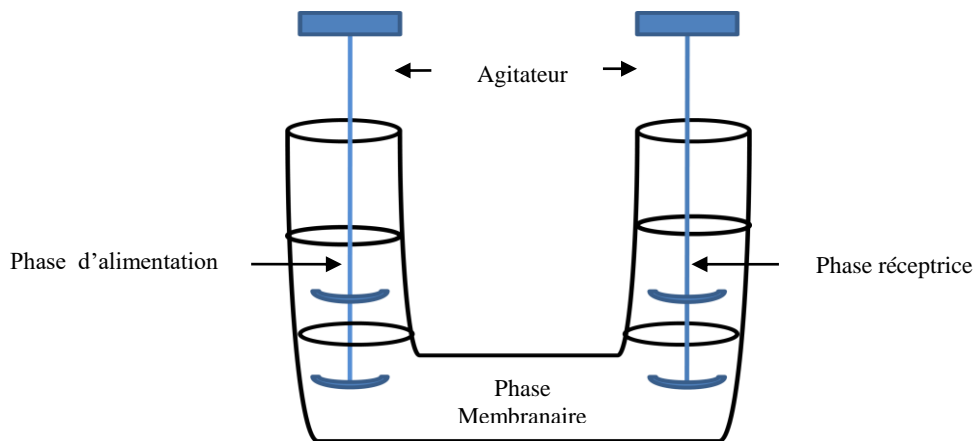
*Figure 8 : Module spiral [11].*

### IV. Membranes Liquides

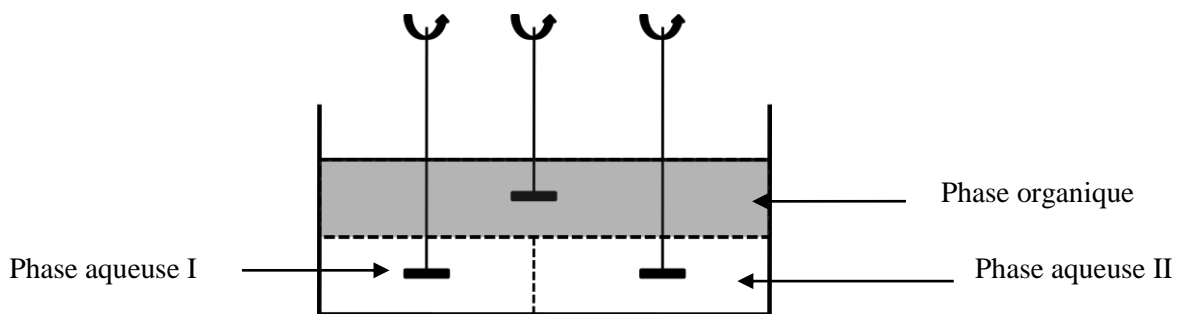
Une couche mince « membrane » contenant une phase organique et partageant deux solutions aqueuses, compose les membranes liquides [12]. La configuration inverse peut être appliquée. L'extraction liquide-liquide représente la base de transport et les systèmes membranaires marchent souvent en continu. Au niveau de la membrane microporeuse, un polymère inorganique peut être employé comme support, barrière ou inutilisé. Un mécanisme de diffusion de la solution contrôle le processus de transfert de masse à travers la membrane liquide. En raison d'un gradient chimique / électrique comme force motrice, la séparation implique la diffusion du soluté à travers la membrane [13]. En utilisant des données spécifiques, des composés chimiques, des transporteurs ou l'utilisation d'impulsions électriques, l'efficacité et la sélectivité du processus de séparation peuvent être améliorées [14]. Suivant le modèle de configuration, les processus ML peuvent être groupés en trois types :

- **Membrane liquide épaisse ou volumique (MLV)**

À l'échelle du laboratoire ce type de membrane liquide est le plus largement utilisé, dont le but est d'améliorer l'efficacité des systèmes existants ou de tester de nouveaux procédés de séparations. Elles sont formées d'une phase liquide organique homogène mise en contact avec deux solutions aqueuses. Selon que la phase organique est plus ou moins dense que la phase aqueuse, on distingue deux montages représentés sur les Figure 9 et 10 respectivement, suivant la condensation de la phase organique par rapport à la phase aqueuse. Pour éviter leur mélange, les phases organique et aqueuse sont agitées séparément. Un grand nombre de travaux utilisant ce type de membrane a été réalisé [15-17].



**Figure 9 :** Schéma de la cellule de transport à travers une membrane liquide épaisse (phase organique plus dense que la phase aqueuse).



**Figure 10 :** Schéma de la cellule de transport à travers une membrane liquide épaisse (Phase organique moins dense que la phase aqueuse).

Différents extractants sont utilisés dans des solutions aqueuses de différentes natures pour étudier la récupération des ions métalliques et leur séparation. Elles comprennent par

exemple : la récupération du chrome (VI) et de l'uranium (IV) avec des calixarènes comme transporteurs [15, 16], l'extraction et le transport du chrome (VI) par la triphénylphosphine (TPP) [17], et la récupération du bismuth [18]. Divers systèmes similaires à la MLV ont été développés et testés, tels que les systèmes hybrides multi membranaires (SHM) [19], membranes liquides fluides (MLF) [20] et membranes liquides de fibre creuse (MLHFC) [21].

- **Membrane liquide supportée (MLS)**

Une membrane liquide supportée est composée d'un support polymère microporeux inerte dans lequel les pores sont imprégnés d'un solvant organique non miscible à l'eau et contenant un ligand hydrophobe approprié comme transporteur des espèces chimiques à séparer (Figure 11).

La membrane liquide supportée (MLS) est un type commun de format de phase de membrane liquide. Ici, les pores d'une "membrane" polymère poreux hydrophobe sont remplies d'un liquide organique, retenu par les forces capillaires. Ce liquide dans les pores donne alors une phase séparée entre la phase d'épuration et la phase d'alimentation. Les solvants typiques dans ce cadre sont de longues chaînes hydrocarbonées telles que le kérosène, le n-undécane; les composés plus polaires tels que le di-hexylether, la trioctylphosphate et d'autres. Avec des liquides pareils, une membrane liquide peut être stable des jours à quelques mois. De plus, si l'extractant est spécifique ou très sélectif pour le corps dissout, il est possible d'obtenir une sélectivité très élevée. En fait, un propre agent d'extraction est spécifié pour chaque corps dissout. C'est un choix difficile mais aussi très important [22].

Pour augmenter considérablement la sélectivité et l'efficacité de l'extraction, différents additifs à la phase organique peuvent être utilisés, probablement avec une diminution de la durée de vie de la membrane. Cette technique, non seulement combine entre le processus d'extraction et de purification en une seule opération, mais elle offre aussi une alternative au procédé d'extraction liquide-liquide, en raison de leurs avantages tels que : la grande surface spécifique pour l'extraction, la séparation et la concentration simultanée, et la séparation et la faible consommation de solvants organiques. Cela rend le processus moins coûteux et moins polluant [23-24].

L'extraction par MLS est chimiquement plus semblable à l'ELL. Une version de MLS utilise du gaz (l'air) comme phase de membrane, c.-à-d. les pores du support hydrophobe ne



sont remplis d'aucun liquide. Cela peut être utilisé pour l'extraction des composés volatils tels que les amines [25, 26].

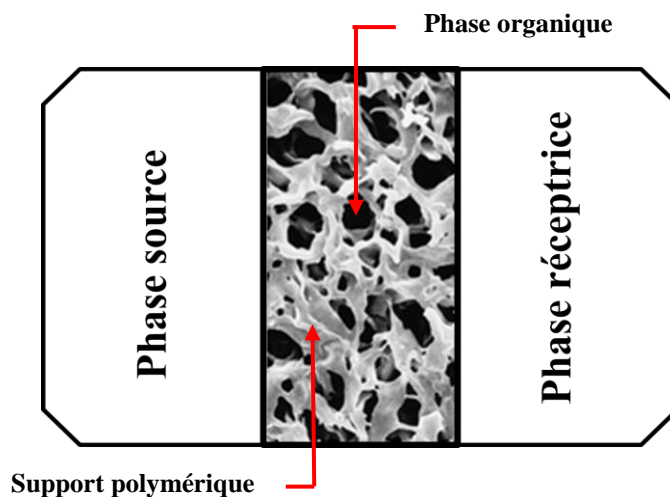


Figure 11 : Schéma d'une membrane liquide supportée.

- **Membrane liquide émulsionnée (MLE)**

En 1968, Li a créé le système de la membrane liquide d'émulsion (MLE) [27]; une émulsion [28] souvent de différents types de liquides immiscibles entre eux comme l'eau et l'huile. Elles sont préparées en mettant en contact deux phases, l'une aqueuse appelée réceptrice et l'autre organique formée d'un solvant dans lequel un tensioactif et un agent d'extraction sont dissous. Pour assurer l'encapsulation de la phase aqueuse dans la phase organique il faut utiliser un tensioactif pour obtenir une émulsion. Cette émulsion est mise en contact avec une seconde phase aqueuse « phase d'alimentation ». Le transfert des constituants est de l'extérieur de l'émulsion vers l'intérieur [29].

En 1986 ce type de membrane a commencé à être développé, parmi les travaux effectués on peut citer la récupération des métaux tels que le palladium et le cuivre [30-32], le zinc, le nickel, la séparation du cobalt et du nickel par le D2EHPA, l'acide caprylique, l'acide laurique, LIX70, le Qelex 100 comme extractants [33]. Elles sont également utilisées dans la récupération d'éléments radioactifs [33], dans l'extraction sélective et la concentration de biomolécules telles que les acides aminés [34] et les antibiotiques [35]. Les membranes liquides à émulsion sont peu utilisées malgré leur grande efficacité, car elles ont des

inconvenients liés à la stabilisation et la formation de l'émulsion et à la récupération du soluté dans la phase réceptrice qui exige la déstabilisation de l'émulsion [36].

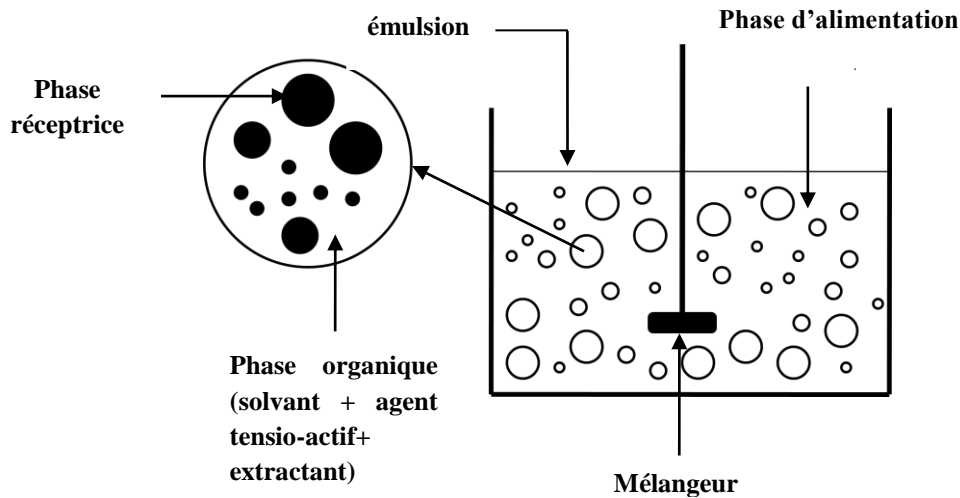


Figure 12 : Schéma de la technique de la membrane liquide émulsionnée.

## V. Théorie, principes et mécanismes de l'extraction par MLS

### V. 1 Introduction

Généralement les MLS ont été utilisées dans les technologies de séparation [37], spécialement dans la récupération industrielle des métaux toxiques [38, 39]. Son efficacité est essentiellement due à l'utilisation des ionophores (réactifs complexants dissolus dans la membrane organique), qui augmentent la sélectivité et l'efficacité de la séparation. Ceci est effectué par le transport couplé, basé sur le mécanisme de déplacement de proton, comme cela est montré dans la Figure 13.

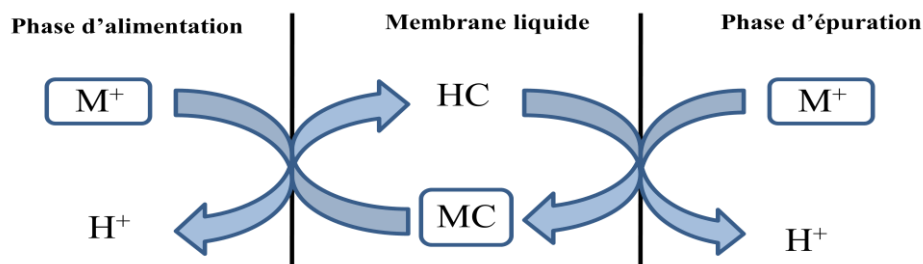


Figure 13 : Description schématique du mécanisme de transport couplé pour la séparation d'ions métalliques.

Dans les techniques par MLS, le volume de la phase organique peut être énormément diminué, offrant ainsi la possibilité d'utiliser des ligands coûteux, ce qui leur donne un avantage par rapport à l'extraction liquide-liquide. La faible épaisseur de la membrane est pratique, car elle permet de minimiser le temps nécessaire au transport d'ions à l'intérieur de la membrane et augmenter ainsi l'efficacité de la séparation. L'efficacité de séparation dépend du faible rapport volumique des deux phases ( $r = V_{\text{org}} / V_{\text{aq}}$ ), qui influe sur l'équilibre de partition des ions à extraire [40]. Il existe différents types de transport qui dépendent à la fois de la composition des deux phases « réceptrice et source » et de la membrane tels que:

- **Transport simple**

Dans la membrane qui ne contient que le diluant sans complexant, l'espèce à transporter diffuse de la phase la plus concentrée vers la phase la moins concentrée c.à.d. dans le sens du gradient de concentration jusqu'à atteindre un état d'équilibre défini par l'égalité des potentiels chimiques des espèces à transporter dans les deux phases:

$$\mu_i(\text{I}) = \mu_i(\text{II}) \quad (2)$$

Où  $\mu_i$  est le potentiel chimique de l'espèce (i) et les symboles (I) et (II) indiquent respectivement la phase source et la phase réceptrice. La Figure 14 illustre ce mécanisme de transport.

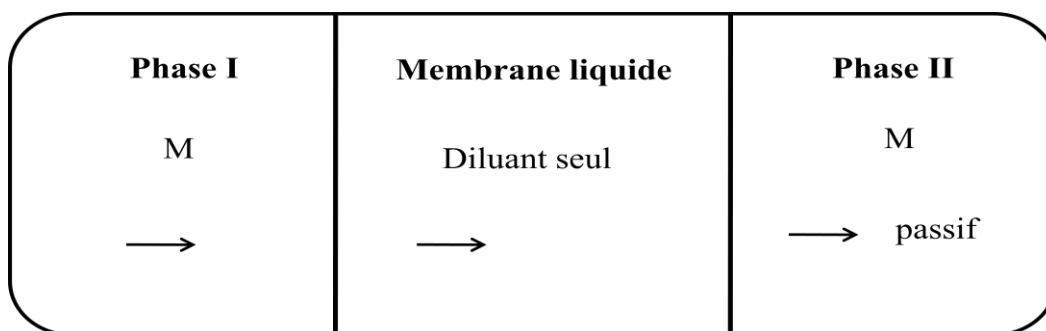


Figure 14 : Schéma d'un transport ionique simple.

- **Transport facilité simple**

L'espèce à transporter ne passe pas directement à travers la membrane. Après complexation à la première interface par le transporteur contenu dans la membrane, le complexe obtenu diffuse toujours du moins concentré vers le plus concentré jusqu'à la seconde interface où l'espèce est relâchée dans la phase réceptrice et le transporteur rétrograde

à la première interface. Lorsque le potentiel chimique des espèces à transporter sera le même dans les deux phases  $\mu_i(I) = \mu_i(II)$  le transport sera arrêté.

Avec  $\mu_i$ : le potentiel chimique de l'espèce (i) et (I), (II) sont respectivement la phase source et la phase réceptrice. La Figure 15 présente ce mécanisme de transport.

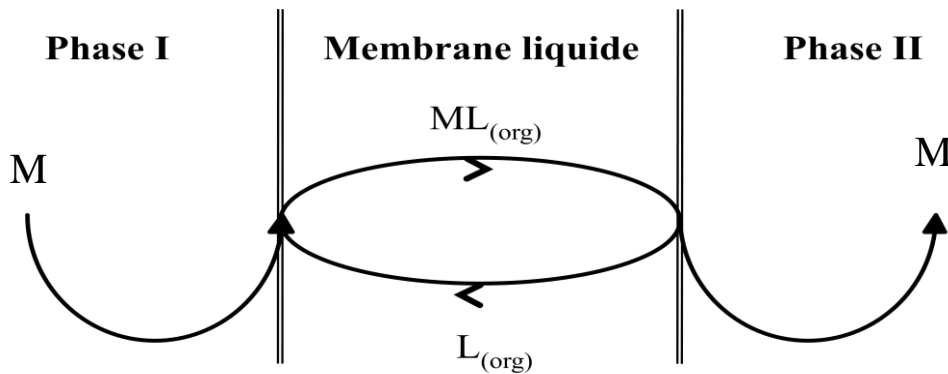


Figure 15: Schéma d'un transport facilité simple.

- **Transport facilité couplé**

Il implique plusieurs espèces chimiques dans les deux phases aqueuses. Il peut s'agir de co-transport ou de contre-transport pour garantir l'électro-neutralité dans la membrane [41].

- **Co-transport**

Ce type de transport est observé avec des extractants neutres. Dans la phase d'alimentation il présente deux espèces chimiques  $M^{m+}$  et  $X^-$  qui sont transportées sous la forme d'une paire d'ions vers la phase réceptrice. Le complexe  $(M^{m+}mX^-.L)$  est formé à la première interface avec les deux espèces par le transporteur « L » présent dans la membrane. Ce complexe diffuse dans la direction du gradient de concentration vers la seconde interface où les ions  $M^{m+}$  et  $mX^-$  seront libérés dans la phase réceptrice et le transporteur revient à la première interface. L'anion  $X^-$  « contre-ion » accompagne le cation qui peut être muni par un autre sel qui n'est pas transporté par le cation, ce qui permet d'élever la concentration de ce contre-ion dans la phase source et de favoriser la formation du complexe  $(M^{m+} mX^-.L)$ , accélérant ainsi le transport par effet d'un sel de fond. La Figure 16 montre ce mécanisme de transport. A l'équilibre, nous aurons l'égalité de la somme des potentiels chimiques pour les deux espèces dans les deux phases.

$$\Sigma\mu_i(I) = \Sigma\mu_i(II) \quad (3)$$

Où  $\mu_i$  : potentiel chimique de l'espèce (i) et (I), (II) représentent la phase source et la phase réceptrice, respectivement.

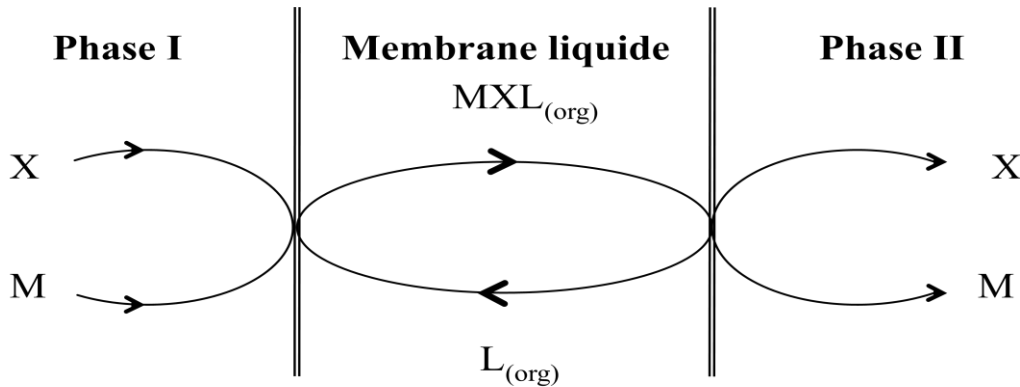
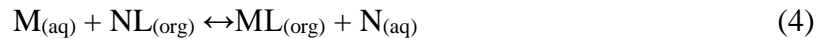


Figure 16: Schéma du co-transport.

#### - Contre-transport

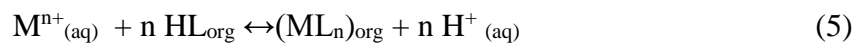
Deux ions de même signe réagissent avec le transporteur qui les déplace dans deux directions opposées selon l'équilibre suivant:



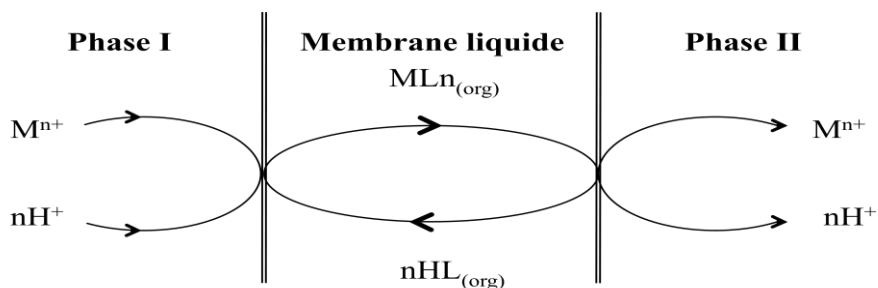
Où : L : le ligand, M : l'ion transporté de la phase source vers la phase réceptrice.

N : l'ion transporté dans le sens opposé.

Ce modèle de transport peut être représenté par des transporteurs acides HL selon l'équilibre suivant:

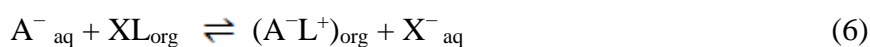


HL change son proton  $H^+$  par un cation  $M^{n+}$  de la phase d'alimentation à la première interface pour créer le complexe  $ML_n$  qui passe à travers la membrane vers la seconde interface où l'extractant libère le cation  $M^{n+}$  dans la phase réceptrice ; d'où il faut à nouveau un proton  $H^+$  pour régénérer l'extractant HL qui revient vers la première interface. L'augmentation de pH entre la phase source « pH élevé » et la phase réceptrice « pH bas » est nommé la pompe pH. La Figure 17 montre ce mécanisme de transport comme suit :



**Figure 17:** Schéma du contre-transport.

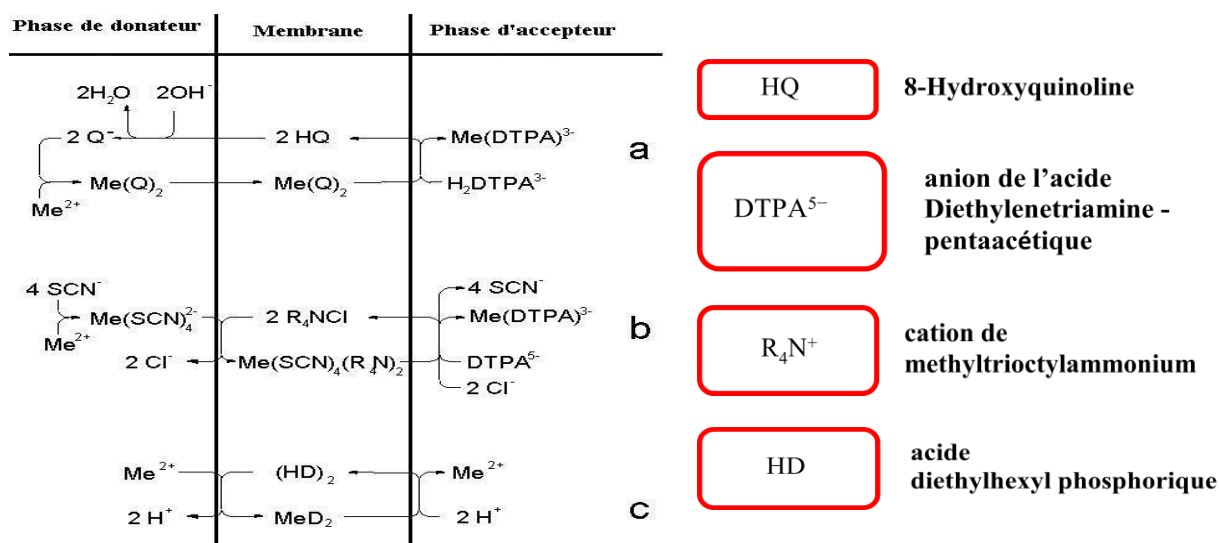
Le contre-transport peut également être donné par un transporteur basique ou ayant une charge négative selon l'équilibre suivant:



L'agent complexant  $XL_{org}$  change son anion  $X^-$  avec un autre anion  $A^-$  pour créer le complexe  $(A^-L^+)_{org}$  qui passe à travers la membrane vers la seconde interface où l'anion  $A^-$  sera libéré dans la phase réceptrice, et le ligand  $L^+$  attaché avec un autre anion  $Y^-$  présent dans la phase réceptrice pour donner le complexe  $(L^+Y^-)$  qui revient à travers la membrane vers la première interface où l'ion  $Y^-$  sera libéré dans la phase source.

### • Exemples de mécanisme

Il existe trois modèles de mécanismes pour les trois exemples d'extractants, dans le premier l'espèce métallique est neutre (a), dans le deuxième l'espèce métallique est complexée (b) et dans le troisième l'espèce métallique est libre (c).



**Figure 18:** Exemples de mécanisme d'extraction des ions métalliques par MLS [42].

## V. 2 Transfert de masse

On peut considérer l'extraction par membrane liquide supportée (MLS) comme le système d'extraction liquide-liquide (LL), et la réextraction dans une deuxième étape dans une phase aqueuse acide. Dans la membrane, entre la phase de donneur à celle de l'accepteur le transfert de masse est proportionnel à la différence de concentration ( $\Delta C$ ), notamment relié aux effets d'activités à des concentrations ioniques différentes.

$$\Delta C = \alpha_D \cdot c_D - \alpha_A \cdot c_A \quad (7)$$

$c_D$  et  $c_A$  sont les concentrations respectivement dans la phase donneur et la phase accepteur.  $\alpha_D$  et  $\alpha_A$  sont respectivement les fractions des analytes dans la phase donneur et la phase accepteur.

D'une manière générale les conditions d'extraction sont comme suit:  $\alpha_D$  est près de 1 et  $\alpha_A$  a une valeur très petite. Au début de l'extraction, la concentration de l'accepteur ( $C_A$ ) est nulle, et pendant l'extraction elle prend des valeurs au-dessus de  $C_D$ .

$$E_{e(\max)} = \left( \frac{C_A}{C_D} \right)_{\max} = \frac{\alpha_D}{\alpha_A} \quad (8)$$

Au vu de l'équation 8,  $E_e$  dépend de plusieurs paramètres [43]. Cependant, l'extraction par membrane est contrôlée par une étape limitante qui est la diffusion de composé d'analyte via la membrane ou bien l'extraction est « donneur-contrôlé » correspondant à la vitesse de transfert de masse (dans ce cas l'étape limitante est la diffusion dans la phase donneur) généralement plus grande. Dans la phase donneur ( $D_D$ ), notamment la vitesse de transfert de masse, cela dépend du coefficient de diffusion et des conditions d'écoulement de donneur. Généralement, quand l'extraction est à « membrane-contrôlée » le coefficient de partage  $K$  est inférieur ou égale à 1, et dans le cas où le transfert de masse est « donneur-contrôlé » le  $K$  est supérieur à 10. Le coefficient de partage  $K$  n'aurait pas d'impact significatif sur l'efficacité d'extraction, par contre le transfert de masse augmente lentement avec  $K$ .

L'efficacité d'extraction «  $E$  » dans le système membrane liquide supportée est exprimée communément comme la fraction de la quantité d'analyte qui est entrée dans ce système sur celle collectée dans la phase accepteuse.

$$E = \frac{n_A}{n_I} \quad (9)$$

Avec  $n_A$  le nombre de moles à l'entrée qui est fonction du temps d'extraction et  $n_I$  le nombre de moles libérées dans la phase accepteur.

Du point de vue analytique, ce coefficient est important. L'équation (9) peut être approximative sous la forme suivante (Equation 10).

$$E' = \frac{n_I - n_w}{n_I} \quad (10)$$

Avec  $n_w$ , le nombre de moles partant de la phase donneur.

Il est clair que l'équation (9) se réfère à la quantité de matière à l'entrée, qui est collectée dans la phase de l'accepteur ; tandis que la quantité enlevée de la phase de donneur est déterminée par l'équation (10). La récupération « R » est définie comme suit:

$$R = \frac{E}{E'} \quad (11)$$

Pour avoir une récupération totale ( $E = E'$ ), cela signifie qu'aucune quantité d'analyte n'est perdue dans le processus, et quand «  $E < E'$  » quelques analytes sont retenus dans la membrane.

### **V. 3 Piégeage d'analytes**

Selon les équations (8) et (9), dans le cas d'une extraction efficace par membrane liquide supportée on observe que les espèces extractibles neutres devront être formées à l'interface membrane – donneur ; ainsi  $\alpha_D$  est pratiquement égal à 1, et on peut également avoir un bon transfert via la membrane et au niveau de l'accepteur avec  $\alpha_A$  pratiquement égal à 0. Cette transformation appelée « piégeage », peut être effectuée par divers méthodes chimiques.

#### **a. Piégeage direct**

On obtient un piégeage efficace aux pH faibles, dans la phase de réception à cause des ions qui ne vont pas être extraits.



### **b. Piégeage indirect**

Le transport dans nombreux systèmes MLS, est conduit par des principes autres que le simple piégeage direct, en raison de l'ajout d'un réactif ou d'un gradient de pH pour la formation de paires d'ions, conduisant à la formation d'espèces chargées non-extractibles.

Dans l'extraction de différents composés cationiques tels que les acides aminés, amines et les ions métalliques par l'utilisation du D2EHPA, un gradient de pH conduit le transport, correspondant à une diminution de protons dans la phase donneur par rapport à la phase accepteur. Ceci est l'exemple d'un mécanisme de contre-transport et dans ce cas, dans les deux côtés de la membrane l'analyte transporté est sous la même forme « non-extractible en soit ». Une situation similaire est trouvée lorsque les anions sont extraits par l'Aliquat-336 [44]. Ici, un gradient des contre-ions de la phase accepteur à la phase donneur est considéré comme un mécanisme de contre-transport. Dans ces cas également, le piégeage direct grâce à l'utilisation de DTPA aide à conduire le transfert de masse [45].

### **c. Piégeage immunologique**

Les analytes peuvent être piégés sélectivement sous forme de complexes d'anticorps-antigène « MLS Immunée », par l'utilisation d'anticorps solubles dans la phase accepteuse [46].

## **V. 4 Influence de la température**

L'effet de la température sur l'extraction par MLS n'a pas été étudié profondément. L'effet de la température sur la perméabilité à travers la MLS a été mené dans une seule étude systématique [47], avec quelques phénols dans la gamme 0°C-50°C, observant approximativement un changement de trois fois le taux de perméabilité sur cette gamme de température. Pour plusieurs raisons, il ne peut assurer l'efficacité de l'extraction. Par exemple, les expériences ne mesurent que le transport contrôlé par membrane, alors que le mécanisme d'alimentation-contrôlée s'impose en pratique habituellement. Si les données d'une expérience pratique sont similaires à l'efficacité d'extraction est grande (c.-à-d. grand  $K$  et bas débit), une triple augmentation de  $K$  influence peu le résultat, tandis qu'une augmentation triple dans la phase donneur a un effet considérable et ces effets sont plus petits quand  $E$  est proche de 100%. Il y a certaines observations sur l'influence de la température sur les phénoxyacides extraits de l'eau naturelle [48]. Dans des travaux précédents, entre 5°C et 20°C, l'efficacité

d'extraction n'a pas change pas [48]. Il est évident qu'il n'y aura plus à faire dans cet intervalle.

### **V. 5 Sélectivité**

Pour la préparation d'échantillons de petites molécules, le terme sélectivité peut désigner deux objets différents dans les matrices environnementales et biologiques. Généralement, les grandes molécules sont éliminées et les petites sont récupérées. Ainsi, pour doper les processus de transport membranaire il y a un grand nombre de possibilités. Par ailleurs, il est clair que pour de nombreuses raisons, la MLS n'extrait pas du tout les macromolécules. Il existe divers macromolécules biologiques chargées telles que, les peptides et les protéines qui sont non extractibles. La même chose pour les composés humiques, existant dans les échantillons environnementaux tels que l'eau. Il existe aussi des macromolécules non chargées, mais malgré ça, ces composés ont, du fait de leurs dimensions, des propriétés de transport qui rendent leur transport via une MLS très lent [49,50].

### **V. 6 Enrichissement en concentration**

Avec l'extraction MLS, il est possible d'obtenir des facteurs d'enrichissement plus importants qu'avec l'ELL. Avec la connaissance des valeurs de pKa appropriées, l'équation (8) donne des estimations théoriquement obtenues de facteurs d'enrichissement. L'augmentation de la concentration en acide dans la phase donneur améliore les valeurs des facteurs d'enrichissement. Des concentrations élevées d'acide dans l'accepteur pourraient conduire à des différences dans la concentration ionique entre la phase d'accepteur et la phase de donneur. Pour cette raison, les effets de l'activité devront être considérés en relation avec l'équation (8). Pour l'analyse ultra trace, en réalisant de très faibles valeurs de  $\alpha_A$  par une réaction de piégeage efficace, il est possible d'obtenir des facteurs d'enrichissement très importants. Le temps ou le volume d'extraction n'influent pas sur l'efficacité d'extraction, de sorte que la quantité d'analyte recueillie dans l'accepteur est directement relative à la concentration dans l'échantillon extrait. Si le facteur d'enrichissement obtenu est énormément inférieur au facteur d'enrichissement théorique maximal, cette condition sera vraie :  $\alpha_A C_A \ll \alpha_D C_D$ . Sur la base de la recommandation selon laquelle le pH de l'accepteur sera de 3,3 unités au-dessous du pKa pour les analytes basiques et aussi pour d'autres types d'analytes [51].

## **VI. Domaines d'applications**

Généralement, les membranes s'appliquent dans divers exploitations telles que le traitement de l'eau (environnement), en biotechnologie, en industrie alimentaire, pharmaceutique et l'électronique [52, 53]. Les techniques membranaires sont utilisées spécialement dans la séparation de substances chimiques. Parmi ces utilisations: l'extraction de vapeurs nocives et la séparation des gaz (chimie et pétrochimie), la dépollution de l'eau et de l'air (environnement), la récupération de produits à haute valeur ajoutée (biotechnologie ou en métallurgie), membrane pour pile à combustible (transport) et dans la dialyse (bio-médical)... etc.

L'application du système de la MLS est notamment dans la séparation et à la concentration de métaux toxiques, en chimie analytique la préparation d'échantillon a été proposée par Audunsson [54]. Divers applications de séparation et de récupération de métaux par le système MLS ont été menées tels que l'extraction des acides organiques à partir des rejets liquides [55-57], les ions métalliques [58,59]et les métaux précieux [60-62].

## Références

- [1] Mulder J., Basic Principles of membrane Technology. *Springer Science and Business Media*, **2012**.
- [2] Didi M. A., Sekkal A. R., Villemin D., Procédés de dépollution par extractions sur membranes liquides supportées et liquide-liquide du Chrome(III) en milieu chlorure avec l'acide di-2-éthylhexyl phosphorique et l'oxyde de trioctylphosphine- Basé sur leur mélange synergique. *Scientific Study & research*, VII, **2006**, 349-361.
- [3] Drioli E., Fontananova E., Membrane technology and sustainable growth. *Chemical Engineering Research and Design*, 82, **2004**, 1557-1562.
- [4] Porter M. C., Handbook of industrial membrane technology. **1989**.
- [5] Sengupta A., Sirkar K. K., Analysis and design of membrane permeators for gas separation. *Membrane Science and Technology* , 2, **1995**, 499-552.
- [6] Hamlaoui M. L, Kherrat R., Marrakchi M., Jaffrezic-Renault N., Walcarius A., Development of an ammonium ISFET sensor with a polymeric membrane including zeolite. *Materials Science and Engineering*, 21, **2001**, 25-28.
- [7] Audinos R., Membranes semi-perméables. Membranes d'ultrafiltration. *Techniques de l'ingénieur. Constantes physico-chimiques*, 2, **2000**, K364. 1-K364.
- [8] Tatoud L., Decloux M., Nissan N., Liou J. K., Mesure de la contrainte pariétale dans des membranes tubulaires de différentes configurations. *Entropie*, 33, **1997**, 41-51.
- [9] Spillman R. W., Economics of gas separation membranes. *Chemical engineering progress*, 85, **1989**, 41-62.
- [10] Balannec B., Gozávez-Zafrilla J. M., Delaunay D., Rabiller-Baudry M., Flow modeling in a flat membrane module. In : *Proceedings of the European COMSOL Conference*, **2007**.
- [11] Nunes S. P., Peinemann K. V., Membrane Technology. *Wiley-vch*, **2001**.
- [12] Araki T., Tsukube H., Liquid membranes: chemical applications. *CRC Press*, **1990**.
- [13] Figoli A., Sager W. F. C., Mulder M. H. V., Facilitated oxygen transport in liquid membranes: Review and new concepts. *Journal of Membrane Science*, 181, **2001**, 97-110.
- [14] Figoli, A. Liquid membrane in gas separations. *Liquid Membranes*, **2010**, 327-356.
- [15] Alpaydin S., Saf A. O., Bozkurt S., Sirit A., Kinetic study on removal of toxic metal Cr(VI) through a bulk liquid membrane containing p-tert- butylcalix[4] arene

- derivative. *Desalination*, 275, **2011**, 166-171.
- [16] Ramkumar J., Nayak S. K., Maiti B., Transport of uranyl ion across a bulk liquid membrane using calixarene and synergistic agents as carriers. *Journal of membrane science*, 196, **2002**, 203-210.
- [17] Sahmoune A., Mitiche L., Extraction and transport of chromium (VI) through a bulk liquid membrane containing triphenylphosphine. *Annali di Chimica*, 94, **2004**, 929-938.
- [18] Yamini Y., Chalooosiet M., Ebrahimzadeh H., High selective and efficient transport of bismuth in bulk liquid membranes containing Cyanex 301. *Separation and Purification Technology*, 28, **2002**, 43-51.
- [19] Vankelecom I. F. J., Jacobs P. A., Polymeric membranes in catalytic reactors. *Catalysis Today*, 56, **2000**, 147-157.
- [20] Simmons D. K., May S.W., Agrawal P. K., Enzymes in liquid membranes. *ACS Press, Washington*, **1990**, 108–129.
- [21] Sirkar K. K., Membrane separations: Newer concepts and applications for the food Industry. *Bioseparation Processes in Foods*, Marcel Dekker, New York, **1995**, 351-374.
- [22] Voorde I. V. D., Pinoy L., Ketelaere R. F. D., Recovery of nickel ions by supported liquid membrane (SLM) extraction. *Journal of membrane science*, 234, **2004**, 11-21.
- [23] Sarangi K., Das R. P., Separation of copper and zinc by supported liquid membrane using TOPS-99 as mobile carrier. *Hydrometallurgy*, 71, **2004**, 335-342.
- [24] Nowier H. G., El-Said N., Aly H. F., Carrier-mediated transport of toxic elements through liquid membranes: Transport of Cd(II) from high salinity chloride medium through supported liquid membrane containing TBP/cyclohexane. *Journal of Membrane Science*, 177, **2000**, 41-47.
- [25] Grönberg L., Lökvist P., Jönsson J. Å., Determination of aliphatic amines in air by membrane enrichment directly coupled to a gas chromatograph. *Chromatographia*, 33, **1992**, 77-82.
- [26] Laespada E. F., Seronero L. C., Pavón J. L. P., Pinto C. G., Cordero B. M., Comparative study of silicone and microporous membranes for the separation of some phenols prior to high performance liquid chromatography analysis. *Journal of Separation Science*, 24, **2001**, 526-532.

- [27] Li N. N., Separating hydrocarbons with liquid membranes. *US Patent 3, 410, 794*, **1968**.
- [28] Canselier J. P., Poux M., Procédés d'émulsification. Mécanismes de formation des émulsions. *Techniques de l'ingénieur. Génie des procédés*, 2, **2004**, J2152. 1-J2152.
- [29] Draxler J., Marr R., Emulsion liquid membranes part I: Phenomenon and industrial application ; Chemical Engineering and Processing. *Process Intensification*, 20, **1986**, 319-329.
- [30] Teresa M., Reis A., Carvalho M. R., Recovery of zinc from an industrial effluent by emulsion liquid membranes. *Journal of membrane science*, 84, **1993**, 201-211.
- [31] Goto M., Yamamoto H., Kondo K., Nakashio F., Effect of new surfactants on zinc extraction with liquid surfactant membranes. *Journal of membrane science*, 57, **1991**, 161-174.
- [32] Kakoi T., Goto M., Kondo K., Nakashio F., Extraction of palladium by liquid surfactant membranes using new surfactants. *Journal of membrane science*, 84, **1993**, 249-258.
- [33] Strzelbicki J., Charewicz W., The liquid surfactant membrane separation of copper, cobalt and nickel from multicomponent aqueous solutions. *Hydrometallurgy*, 5, **1980**, 243-254.
- [34] Dzygiel P., Wiczorek P., Extraction of amino acids with emulsion liquid membranes using industrial surfactants and lecithin as stabilizers. *Journal of membrane science*, 172, **2000**, 223-232.
- [35] Habaki H., Egashira R., Stevens G. W., Kawasaki J., A novel method improving low separation performance for W/O/W ELM permeation of erythromycin. *Journal of membrane science*, 208, **2002**, 89-103.
- [36] El Sayed M. S., Uranium extraction from guattar sulfate leach liquor using aliquat-336 in a liquid emulsion membrane process. *Hydrometallurgy*, 68, **2003**, 51-56.
- [37] Knutsson M., Nilvé G., Mathiasson L., Jönsson J. Å., Supported liquid membrane technique for time-integrating field sampling of acidic herbicides at sub parts per billion level in natural waters. *Journal of agricultural and food chemistry*, 40, **1992**, 2413-2417.
- [38] Palmarsdottir S., Thordarson E., Edholm L. E., Jönsson J. Å., Mathiasson L., Sample Preparation Using a Miniaturized Supported Liquid Membrane Device Connected On-Line to Packed Capillary Liquid Chromatography. *Analytical Chemistry*. 68, **1996**,

- 2559–2563.
- [39] Rehman S., Akhtar G., Chaudry M. A., Ali K., Ullah N., Transport of Ag<sup>+</sup> through tri-n-dodecylamine supported liquid membranes. *Journal of membrane science*, 389, **2012**, 287-293.
- [40] Mathiasson L., Knutsson M., G. Bremle, L. Mårtensson, Chemical environment in animal buildings. Determination of organic acids in manure. *Swedish Journal of Agricultural Research*, 21, **1991**, 147-155.
- [41] Kim J. S., Cho M. H., Lee J. H., Bartsch R. A., Lee Y. I., Kim I. H., Metal ion complexation by acyclic polyethers with lipophilic amide, thioamide, and amine end groups. *Talanta*, 51, **2000**, 99-105.
- [42] Papantoni M., Djane N. K., Ndung'u K., Jönsson J. Å., Mathiasson L., Trace enrichment of metals using a supported liquid membrane technique. *Analyst*, 120, **1995**, 1471-1477.
- [43] Jönsson J. Å., Lövkvist P., Audunsson G., Nilvé G., Mass transfer kinetics for analytical enrichment and sample preparation using supported liquid membranes in a flow system with stagnant acceptor liquid. *Analytica Chimica Acta*, 227, **1993**, 9-24.
- [44] Wang L., Paimin R., Cattrall R. W., Shen W., Kolev S. D., The extraction of cadmium(II) and copper(II) from hydrochloric acid solutions using an Aliquat 336/PVC membrane. *Journal of membrane science*, 176, **2000**, 105-111.
- [45] Granot Y., Rubinsky B., Mass transfer model for drug delivery in tissue cells with reversible electroporation. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 51, **2008**, 5610-5616.
- [46] Jönsson J. A., Mathiasson L., Membrane-based techniques for sample enrichment. *Journal of Chromatography A*, 902, **2000**, 205-225.
- [47] Danesi P. R., Separation of metal species by supported liquid membranes. *Separation Science and Technology*, 19, **1984**, 857-894.
- [48] Knutsson M., Nilvé G., Mathiasson L., Jönsson J. Å., Supported liquid membrane technique for time-integrating field sampling of acidic herbicides at sub parts per billion level in natural waters. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 40, **1992**, 2413-2417.
- [49] Megersa N., Solomon T., Jönsson J. Å., Supported liquid membrane extraction for sample work-up and preconcentration of methoxy-s-triazine herbicides in a flow system. *Journal of Chromatography A*, 830, **1999**, 203-210.

- [50] Lindegård B., Björk H., Jönsson J. Å., Mathiasson L., Olsson A. M., Automated Column Liquid Chromatographic Determination of a Basic Drug in Blood Plasma Using the Supported Liquid Membrane Technique for Sample Pretreatment. *Analytical Chemistry*, 66, **1994**, 4490-4497.
- [51] Djane N. K., Ndung'u K., Johnsson C., Sartz H., Tornstrom T., Mathiasson L., Chromium speciation in natural waters using serially connected supported liquid membranes. *Talanta*, 48, **1999**, 1121-1132.
- [52] Shen Y., Ström L., Jönsson J. Å., Tyler G., Low-molecular organic acids in the rhizosphere soil solution of beech forest (*Fagus sylvatica* L.) cambisols determined by ion chromatography using supported liquid membrane enrichment technique. *Soil Biology and Biochemistry*, 28, **1996**, 1163-1169.
- [53] Trocewicz J., Sample preparation of amphetamine and methamphetamine by means of supported liquid membrane technique for high-performance liquid chromatography analysis. *Journal of Separation Science*, 24, **2001**, 587-592.
- [54] Audunsson G. A., Aqueous/aqueous extraction by means of a liquid membrane for sample cleanup and preconcentration of amines in a flow system. *Analytical Chemistry*, 58, **1986**, 2714-2723.
- [55] He D., Ma M., Wang H., Zhou P., Effect of kinetic synergist on transport of copper(II) through a liquid membrane containing P<sub>507</sub> in kerosene. *Canadian Journal of Chemistry*, 79, **2001**, 1213-1219.
- [56] Sastre A. M., Kumar A., Shukla J. P., Singh R. K., Improved Techniques in Liquid Membrane Separations: An Overview. *Separation and Purification Methods*, 27, **1998**, 213-298.
- [57] Venkateswaran P., Palanivelu K., Studies on recovery of hexavalent chromium from plating wastewater by supported liquid membrane using tri-*n*-butyl phosphate as carrier. *Hydrometallurgy*, 78, **2005**, 107-115.
- [58] Ho S. V., A supported polymeric liquid membrane process for removal of carboxylic acids from a waste stream. *Environmental Progress*, 18, **1999**, 273-279.
- [59] Schäfer A., Hossain M. M., Extraction of organic acids from kiwifruit juice using a supported liquid membrane process. *Bioprocess engineering*, 16, **1996**, 25-33.
- [60] Gherrou A., Kerdjoudj H., Removal of gold as Au(Tu)<sub>2</sub><sup>+</sup> complex with a supported liquid membrane containing macrocyclic polyethers ligands as a carrier. *Desalination*, 144, **2002**, 231-236.



- [61] Lachowicz E., Rozanska B., Teixidor F., Meliani H., Barboiu M., Hovnanian N., comparison of sulphur and sulphur-oxygen ligands as ionophores for liquidliquid extraction and facilitated transport of silver and palladium. *Journal of membrane science*, 210, **2002**, 279-290.
- [62] Campderros M. E., Marchese J., Transport of niobium (V) through a TBP - Aliquat 336 supported liquid membrane from chloride solutions. *Hydrometallurgy*, 61, **2001**, 89-95.

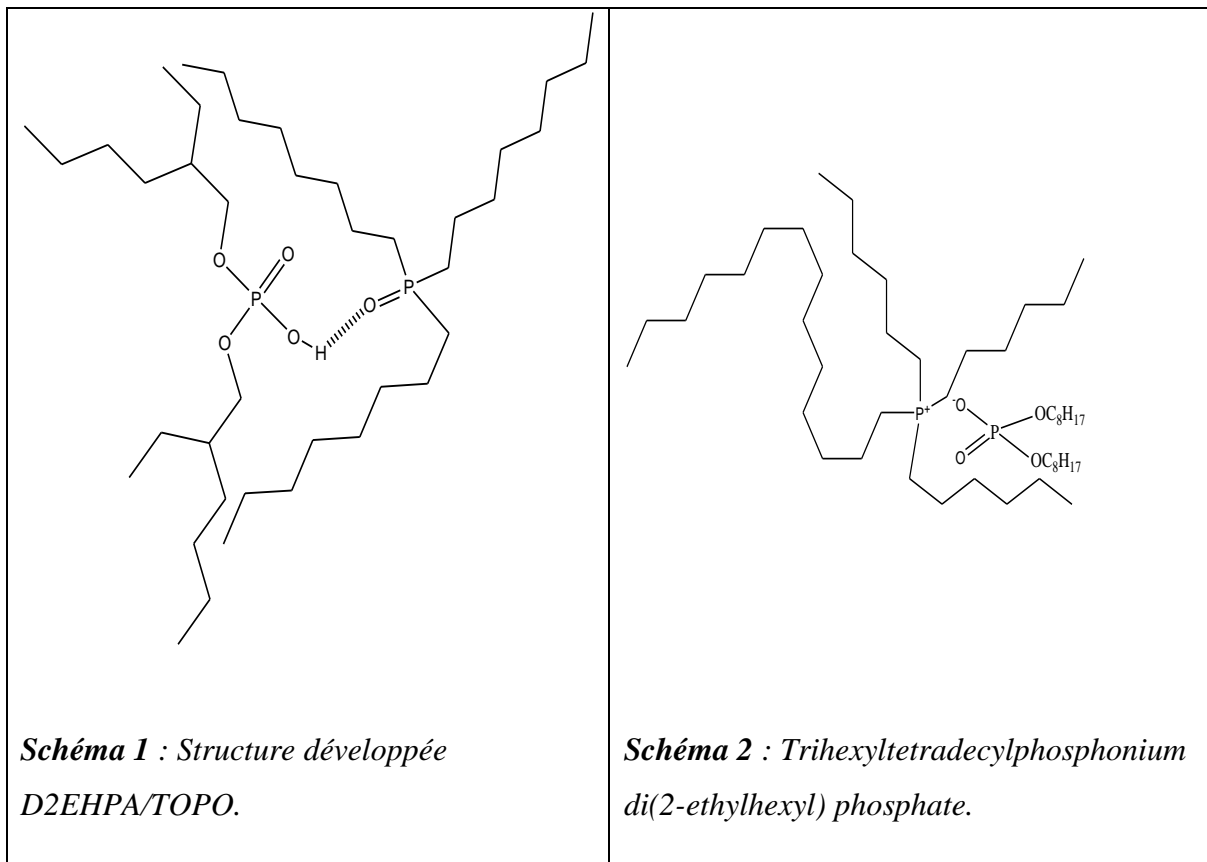
**PARTIE  
EXPERIMENTALE**

## I. INTRODUCTION

Le présent chapitre est consacré à la description de l'ensemble des expériences effectuées aussi bien que les méthodes d'analyses utilisées. Notre travail, porte sur :

- L'extraction du Terbium(III) sur une membrane hydrophobe.
- L'extraction du Terbium(III) sur une membrane hydrophile.
- L'extraction du mélange Terbium (III) et Fer (III) sur une membrane hydrophobe.

La technique d'extraction utilisée est l'extraction sur membrane liquide supportée. On a utilisé la spectrophotométrie UV-Visible et la spectrophotométrie d'absorption atomique à flamme pour analyser les métaux. Dans la présente étude plusieurs expériences d'extractions ont été faites pour étudier les effets de paramètres sur la rétention de terbium (III) et le mélange terbium (III)-fer (III) ; nous avons utilisé un mélange d'extractants organophosphorés D<sub>2</sub>EHPA/TOPO, D<sub>2</sub>EHPA/CYTOS IL 102 (Voir Schéma 1 et 2).



## **II. Réactifs utilisés**

- Nitrate de Terbium pentahydraté ( $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), Merck,
- Nitrate de Fer Nanohydraté ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ), Merck,
- Solution tampon à pH=4, Prolabo,
- Acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ), 69 %, Merck,
- Arsénazo (III), Merck,
- Acide di (2-ethylhexyl) phosphorique (D2EHPA), Merck,
- Oxyde de trioctylphosphine (TOPO), 99%, Merck,
- Chlorure de sodium (Na Cl), Merck,
- Nitrate de potassium ( $\text{KNO}_3$ ), Fluka,
- Hydroxyde de sodium (NaOH), Fluka,
- Ether diéthylique ( $\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ ), Merck,
- Acétone ( $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ ), Reidel de Haen.
- Trihexyltetradecylphosphonium bromide (>95%) appelé aussi Cytos IL 102 (Sigma Aldrich).

## **III. Appareils utilisés**

A été utilisé un potentiomètre muni d'une électrode de pH combinée de marque Consort C831, pour mesurer l'acidité ou la basicité. Pour les pesées, on a utilisé une balance analytique électronique (KERN ABS). Les verreries et le matériel utilisés sont : Banc vibrant (Haier), différents volumes de micropipettes 5 – 50, 20 - 200 et 100 - 1000  $\mu\text{L}$  de marque Accumax, Bêcher, Erlenmeyer, Fiole jaugée, Pipette....

Un spectrophotomètre d'absorption UV-Visible type « SPECORD 210 plus » a été utilisé pour le dosage de Terbium (III), du laboratoire LTSP-Université de Tlemcen. Pour le Fer (III) on a utilisé un spectromètre d'absorption atomique de type « Perkin Elmer - PINACLE 900 H », du laboratoire LTSP-Université de Tlemcen. Le MEB est de marque Carl Zeiss EVO® 40 EP, du laboratoire Polymères Biopolymères et Surfaces (UMR 6270) de l'Université de Rouen. Un FTIR (Cary 630 F T IR) de marque Agilent Technologies, du laboratoire LTSP-Université de Tlemcen, a été utilisé.

#### **IV. Préparation des solutions**

##### **IV. 1. Préparation d'une solution de [Tb (III)] de concentration $10^{-2}$ M**

Dans une fiole jaugée de 100 mL, 435 mg de nitrate de terbium ( $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) ( $M = 435,02$  g/mol) sont dissous dans un minimum d'eau distillée, puis complétée jusqu'au trait de jauge.

##### **IV. 2. Préparation d'une solution de [Fe (III)] de concentration $10^{-2}$ M**

Dans une fiole jaugée de 100 mL ; 404,0 mg de nitrate de fer ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) ( $M = 404,00$  g/mol) sont dissous dans un minimum d'eau distillée, puis complétée jusqu'au trait de jauge.

##### **IV. 3. Préparation d'une solution du mélange [Tb(III)-Fe(III)] de concentration $10^{-2}$ M**

Dans une fiole jaugée de 100 mL ; 404 mg de nitrate de fer ( $M = 404,00$  g/mol) et 435,02 mg de nitrate de terbium ( $M = 435,0$  g/mol) sont dissous dans un minimum d'eau distillée, puis complétée jusqu'au trait de jauge.

##### **IV. 4. Préparation d'une solution d'Arsénazo (III) de concentration $10^{-2}$ M**

On introduit 388,18 mg d'Arsénazo (III) de masse molaire de 776,37g/mol dans une fiole jaugée de 50 mL, qui sont dissous dans un minimum d'eau déminéralisée et remplie ensuite jusqu'au trait de jauge.

##### **IV. 5. Régénération de la membrane**

La membrane déjà utilisée dans l'extraction peut être reconstituée à nouveau avec les étapes suivantes : dans une fiole jaugée on prépare 50 mL d'acide chlorhydrique de concentration 6M à partir d'une solution initiale d'HCl à 32 %, puis on introduit la membrane dans cette solution d'acide (HCl) et on agite pendant 90 mn. Finalement, pour le nettoyage de la membrane on utilise l'eau distillé puis l'acétone et du papier Joseph pour sécher.

#### **V. Méthodes d'analyses quantitatives**

##### **V.1. Méthode de dosage par spectrophotométrie d'absorption atomique**

La méthode de dosage par spectrométrie d'absorption atomique à flamme permet de

doser les cations métalliques seuls ou mélangés avec d'autres cations dans des échantillons liquides de l'ordre du ppm.

Cette méthode d'analyse élémentaire est basée sur le fait qu'un atome libre gazeux dans les conditions de base (la plus stable) peut absorber l'énergie en forme de lumière de longueur d'ondes distinctives pour se placer dans un état d'excitation.

Les analyses quantitatives sur le Fer ont été réalisées par la technique de spectroscopie atomique. La détermination de Fer est réalisée dans un intervalle de concentration du 0,1 aux 20 ppm sous une longueur d'ondes de 302 nm, avant et après extraction, ci-joint la Figure 19.



*Figure 19 : Spectromètre d'absorption atomique {Perkin Elmer (PinAAcle 900 H)}.*

## **V.2. Méthode de dosage par spectrophotométrie UV-Visible**

La quantification du Tb (III) présent dans les échantillons à analyser a été faite par spectrophotométrie UV-Visible en utilisant l'Arsénazo (III) comme agent complexant. Une solution de 50 mL d'arsénazo (III) à une concentration de ( $10^{-3}$  M) a été préalablement préparée. Un volume de 100  $\mu$ L de cette solution a été mis dans des tubes à essai de 5 mL qui contient 100  $\mu$ L de la solution de Terbium (III) après extraction et 2 mL d'une solution tampon à un pH = 4,0. Les absorbances ont été mesurées à une longueur d'onde d'absorption maximale ( $\lambda_{\max} = 663$  nm) en utilisant la spectrophotométrie UV-Visible.



*Figure 20 : Spectrophotomètre d'absorption UV-Visible « SPECORD 210 plus ».*

## **VI. Microscopie électronique à balayage**

Le balayage des micrographies électroniques des membranes a été fait en utilisant le microscope électronique de marque Carl Zeiss EVO® 40 EP à une tension de 10 kV. L'obtention des coupes a été réalisée par cryofracturation dans l'azote liquide. Les échantillons à analyser ont été métallisés par dépôt d'or.



*Figure 21 : Microscopie électronique à balayage {Carl Zeiss EVO® 40 EP}.*

## VII. Extractions sur membrane liquide supportée

### VII. 1. Membrane

Les membranes utilisées lors de l'extraction sont de type VVHP hydrophobe et VVLP hydrophile, proviennent de la société Millipore de référence VVHP04700 et VVLP04700 respectivement. Elles sont formées d'un matériau polymérique de type polyvénylidène difluoré (PVDF) et une surface plane et blanche dont la porosité est de 70%, la taille des pores est de 0.1  $\mu\text{m}$ . Le Tableau 8 suivant illustre les fiches techniques des membranes utilisées.

**Tableau 8** : Fiches techniques des membranes.

Référence	VVLP04700	VVHP04700
Nom de marque	Durapore <sup>®</sup>	Durapore <sup>®</sup>
<b>Informations produit</b>		
Chimie	PVDF hydrophile	PVDF hydrophobe
Code du filtre	VVLP	VVHP
Couleur du filtre	Blanc	Blanc
Surface du filtre	Unie	Unie
Type de filtre	Filtre écran	Filtre écran
Mouillabilité	Hydrophile	Hydrophobe
<b>Informations physico-chimiques</b>		
Indice de réfraction	1,42	1,42
Dimension de pores	0,1 $\mu\text{m}$	0,1 $\mu\text{m}$
Température d'utilisation maximale	$\leq 85$ °C	$\leq 85$ °C
Flux d'air	0,15 L/min x $\text{cm}^2$	3 L/min x $\text{cm}^2$
Point de bulle à 23 °C	$\geq 4,8$ bar d'air, membrane mouillée à l'eau	$\geq 4,8$ bar
Extractibles par gravimétrie (%)	0,5%	0,5%
Porosité (%)	70%	70%
<b>Dimensions</b>		
Épaisseur	125 $\mu\text{m}$	125 $\mu\text{m}$
Diamètre du filtre ( $\varnothing$ )	47 mm	47 mm



## VII.2. Mise en œuvre de la membrane liquide supportée

Dans une boîte de pétri, on mélange le D2EHPA avec la TOPO ou le D2EHPA avec le CYTOS IL 102 que l'on dissout dans l'éther diéthylique. La membrane est imprégnée par immersion dans cette solution durant une journée (Figure 22).

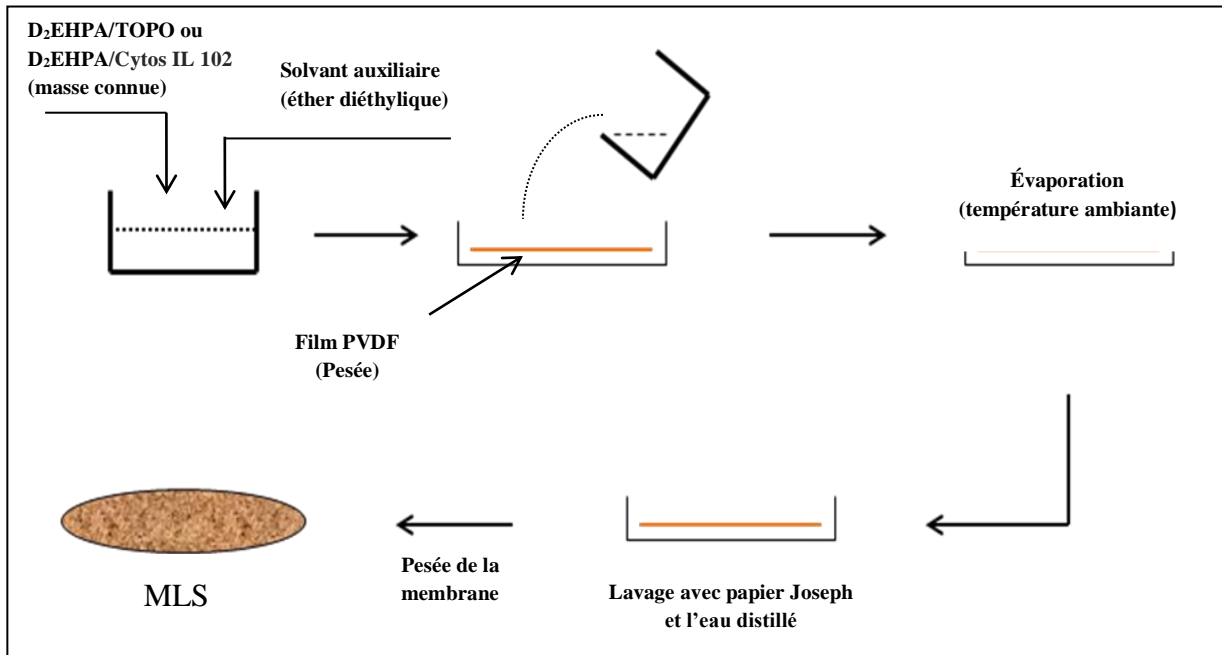


Figure 22 : Elaboration d'une membrane MLS.

## VII.3. Protocole expérimentale

Toutes les extractions ont été effectuées par MLS. Les membranes de type PVDF ainsi imprégnées sont fixées sur une cellule en téflon composée de deux compartiments donneur et récepteur, construite au sein de notre laboratoire. La phase d'alimentation contient les espèces à extraire et la phase réceptrice contient la solution d'épuration (Figure 23). Les expériences ont été effectuées d'une manière discontinue. Cette méthode permet d'alimenter la solution à traiter dans la phase d'alimentation (volume = 55mL), mise sous agitation, après un temps d'extraction, on vide la phase d'alimentation, puis on injecte la solution d'épuration dans la phase réceptrice. On utilise deux types de membranes, hydrophobe et hydrophile imprégné avec un mélange d'extractants organophosphorés ( $D_2EHPA/TOPO$ ,  $D_2EHPA/CYTOS\ IL\ 102$ ), et différentes solutions de terbium : Tb(III) ( $10^{-4}$ ,  $10^{-3}$  M) & terbium avec fer : [Tb(III)-Fe(III)] ( $10^{-4}$ M). Après chaque extraction, on prépare la solution d'épuration ( $HNO_3$ ) à différentes concentrations, sous agitation pendant 60 mn, puis des prélèvements sont effectués

pour analyser par UV visible et par SAA. Cette méthode de ré-extraction permet d'éviter l'effet mémoire observé sur la membrane.

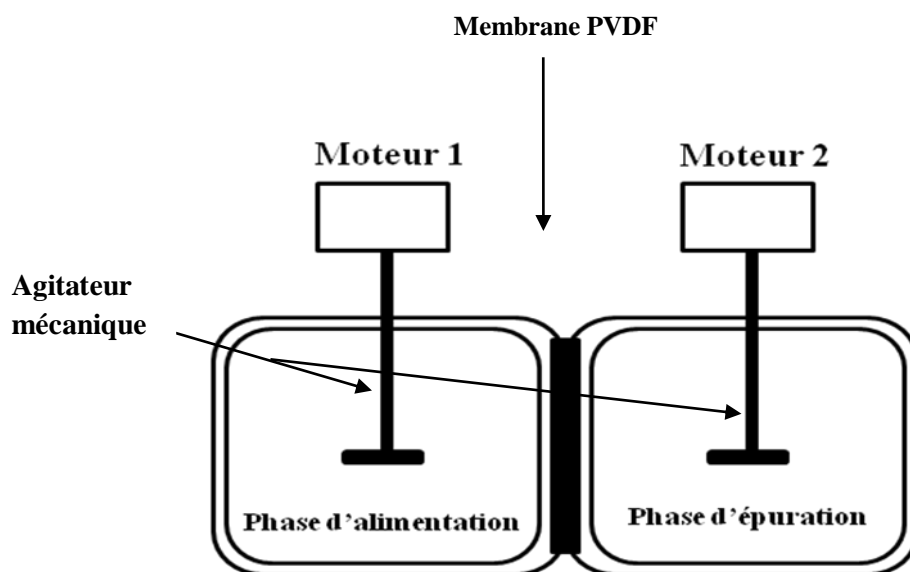


Figure 23: Montage de la membrane liquide supportée.

#### VII.4. Etude sur l'extraction par les extractants organophosphorés sur MLS

##### VII.4.1. Effet de la vitesse d'agitation en fonction du temps

Dans cette partie nous avons étudié l'effet de la vitesse d'agitation de la phase d'alimentation sur le rendement d'extraction d'ion métallique en utilisant un mélange d'extractants organophosphorés (D2EHPA/TOPO). Pour cela, différentes vitesses d'agitation allant de 180 à 900 tpm et à des temps différents allant de : 5 à 240 min ont été étudiées. Les autres paramètres ont été maintenus constants.

##### VII.4.2. Effet de la concentration initiale en fonction du temps

L'étude de l'influence de la concentration initiale des ions métalliques sur le rendement d'extraction, a été réalisée à des concentrations différentes de  $10^{-4}$  M à  $10^{-2}$  M pour Tb (III) et celle de mélange [Tb(III)-Fe(III)] de  $10^{-4}$  à  $10^{-3}$  M, et cela à différents temps allant de 5 à 240 mn. L'agitation est à 900 tpm et les autres paramètres ont été fixés. Au cours de l'extraction, des prélèvements sont faits, et sont analysés par UV visible et par SAA.

#### **VII.4.3. Effet du pH initial en fonction du temps**

Les expériences de l'effet du pH initial des solutions métalliques (Tb(III) et le mélange [Tb(III)-Fe(III)]) sur l'extraction par membrane liquide supportée ont été réalisées à partir de plusieurs solutions ayant les mêmes concentrations mais à des pH initiaux différents, allant de 2,0 jusqu'à 8,0. L'ajustement du pH se fait par l'ajout d'acide nitrique ou l'hydroxyde de sodium dans la phase d'alimentation. Les concentrations de Terbium sont de ( $10^{-3}$ ,  $10^{-4}$  M), et le mélange Terbium-Fer est de ( $10^{-4}$  M). Le temps d'agitation est maintenu constant et la vitesse d'agitation est fixée à 900 tpm avec le même volume de solution (55 mL), et avec différents types de membranes hydrophobe et hydrophile. Les autres conditions d'extraction sont maintenues constantes.

#### **VII.4.4. Effet de la force ionique en fonction du temps**

Pour l'influence du sel sur l'extraction de nos métaux, il est nécessaire d'étudier l'influence de ce paramètre sur l'extraction du Tb(III) et le mélange [Tb(III)-Fe(III)]. C'est en milieu chloré (NaCl) et en milieu nitré ( $\text{KNO}_3$ ) que notre étude a été menée. On prend pour chaque milieu des masses :

- Pour NaCl, on ajoute des masses à 55 mL de solution :  $m_1 = 0,321$  g (0,1M),  $m_2 = 0,964$  g (0,3M)  $m_3 = 1,606$  g (0,5M)  $m_4 = 3,212$  g (1M)  $m_5 = 9,636$  g (3 M).
- Pour  $\text{KNO}_3$ , on ajoute des masses à 55 mL de solution :  $m_1 = 0,556$  g (0,1M),  $m_2 = 1,668$  g (0,3M)  $m_3 = 2,780$  (0,5M)  $m_4 = 5,560$  g (1M)  $m_5 = 16,681$  g (3 M).

#### **VII.4.5. Influence du rapport molaire $\text{D}_2\text{EHPA}/\text{TOPO}$ en fonction du temps**

L'étude a été réalisée par la variation du rapport molaire  $\text{D}_2\text{EHPA}/\text{TOPO}$  (dissout dans l'éther diéthylique). On réalise l'extraction avec 55 mL de la solution d'alimentation qui contient les métaux, sous agitation de 900 tpm durant un temps approprié. Les valeurs de pH dans la phase d'alimentation ont été ajustées à 5,3 pour le Tb(III) et à 4,0 pour le mélange [Tb(III)-Fe(III)]. Le coefficient synergique  $C_s$  des systèmes de mélange d'agents d'extraction a été déterminé pour l'extraction de Tb (III) par le mélange ( $\text{D}_2\text{EHPA}/\text{TOPO}$ ) sur la MLS.

#### **VII.4.6. Effet du rapport D2EHPA/ Cytos IL 102 en fonction du temps**

L'étude est faite sur membrane hydrophobe pour un rapport molaire d'extractants D2EHPA/ Cytos IL 102 (1:1). Pour cela, on verse 55 mL de la solution de Tb (III)  $10^{-3}$  M dans la phase d'alimentation, sous agitation de 900 tpm et pendant une durée de temps allant de 5 à 240 minutes. Les autres conditions expérimentales ont été maintenues constantes. On dose la quantité de métal par UV/visible.

#### **VII.4.7. Cinétique d'extraction sans agitation**

Dans cette partie nous avons étudié l'influence du temps sur l'extraction de Tb(III) et le mélange [Tb(III)-Fe(III)] sans agitation pendant huit jours, en utilisant deux types de membrane hydrophobe et hydrophile imprégnées de (D<sub>2</sub>EHPA-TOPO), pour une concentration initiale en terbium de  $10^{-3}$  M, et à température ambiante. On injecte 55 mL de solution métallique dans le compartiment d'alimentation. Des prélèvements de 1 mL de la solution à différents temps : 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 jours sont effectués et les échantillons sont analysés par UV-visible et SAA.

#### **VII.4.8. Effet de l'épaisseur de la membrane en fonction du temps**

On suit le même protocole que la procédure d'extraction précédente. L'influence de l'épaisseur de la membrane est testée par l'ajout de plusieurs membranes, en utilisant 03 membrane d'épaisseur de 125, 250 et 375  $\mu\text{m}$ . On a fait les expériences en utilisant différentes concentrations initiales de Tb(III) ( $10^{-4}$  &  $10^{-3}$  M) et le mélange [Tb(III)-Fe(III)] fixé à  $10^{-4}$  M. Les autres conditions ont été maintenues constantes.

#### **VII.4.9. Préconcentration des solutions métalliques sur membrane liquide supportée**

Dans cette partie nous étudierons le pouvoir de préconcentration de Tb(III) et le mélange [Tb(III)-Fe(III)] par deux types de membranes liquides supportées (hydrophobe – hydrophile), imprégner avec un mélange d'extractants de D2EHPA/TOPO. On introduit 55 mL des solutions de Terbium(III), et Terbium(III)-Fer(III) dans le compartiment d'alimentation, puis mis sous agitation pendant un temps déterminé. Des prélèvements de la solution métallique à différents temps sont effectués. Les échantillons sont analysés par UV visible et par spectrophotométrie d'absorption atomique à flamme. On répète cette opération sur la même membrane plusieurs fois, jusqu'à sa saturation.

#### **VII.4.10. Effet d'extraction en phase d'épuration**

Dans cette étude, nous nous sommes intéressés à ne travailler qu'avec un acide fréquemment utilisé dans l'industrie :  $\text{HNO}_3$  à des concentrations de (0,1 à 1 M). Ces solutions acides (55 mL) sont introduites dans le compartiment d'épuration et en agite durant 60 mn. Les autres conditions ont été fixées en tenant compte des optimisations précédentes.

# RESULTATS ET DISCUSSION

## Introduction

Notre travail porte sur l'extraction par membrane liquide supportée du Tb(III) seul et du Tb(III) en présence de Fe(III); en milieux nitré et en utilisant des extractants organophosphorés: D2EHPA, TOPO et Cytos IL 102. Différents paramètres ont été étudiés tels que le pH, la concentration initiale du métal, la vitesse d'agitation, épaisseur de la membrane, effet de sel, effet de rapport molaire d'extractants, effet de la concentration de l'acide lors de l'épuration, et le nombre de cycles. Aussi, l'étude de l'extraction sans agitation a été menée.

Notre étude est subdivisée en trois parties:

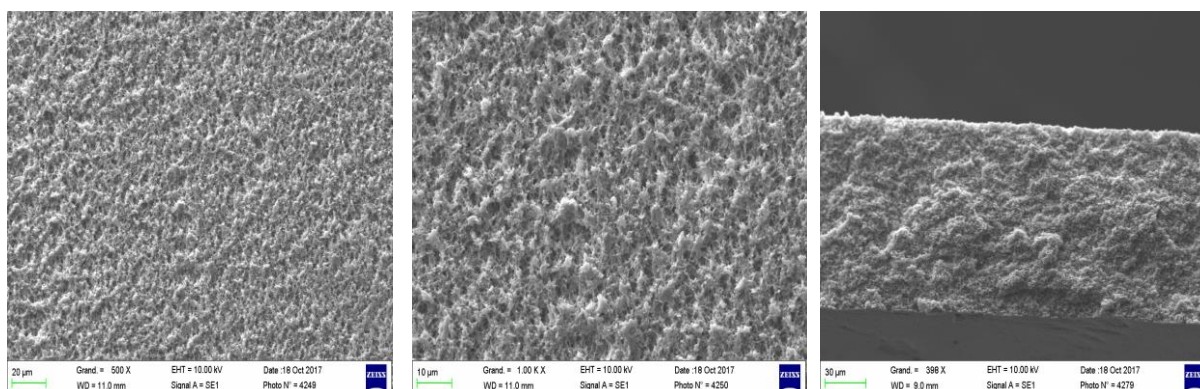
- Extraction du Terbium (III) sur membrane hydrophobe,
- Extraction du Terbium (III) sur membrane hydrophile,
- Extraction du Terbium (III) en présence de Fer (III) sur membrane hydrophobe.

## I. Caractérisations

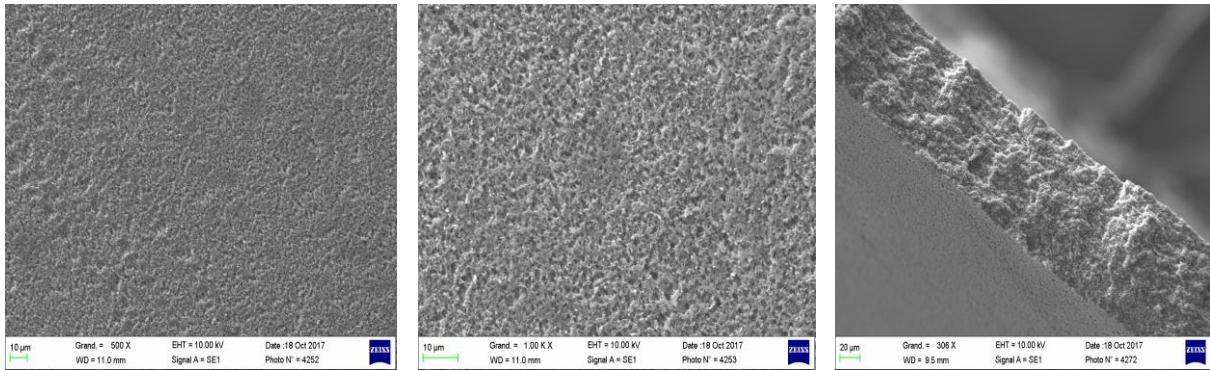
### I.1. Caractérisation par microscope électronique à balayage (MEB)

#### I.1.1. Membrane support PVDF

Les Figures 24 et 25 représentent la morphologie des membranes supports hydrophile et hydrophobe en surface et en épaisseur, en utilisant un microscope électronique à balayage (MEB) de type Carl Zeiss EVO<sup>®</sup>40 EP.



**Figure 24 :** Images MEB de surface d'une membrane support hydrophobe PVDF et son épaisseur (Millipore VVHP04700).



**Figure 25** : Images MEB de surface d'une membrane support hydrophile PVDF et son épaisseur (Millipore VVLP04700).

D'après ces Figures on constate que la surface des membranes est homogène avec la présence de pores de diamètre moyen de  $0,1 \mu\text{m}$ , par contre les flux d'air des deux membranes sont différents ; pour la membrane hydrophobe le flux d'air est 20 fois plus grand que celui de la membrane hydrophile (voir Tableau 8). Ceci sera confirmé dans la suite de notre étude.

### I.1.2. Imprégnation des membranes par un mélange d'extractants organophosphorés

En règle générale l'imprégnation se fait en immergeant la membrane (PVDF) dans une solution contenant le mélange d'extractants en présence d'un solvant volatil. Dans le but de savoir la masse exacte du mélange d'extractants imprégnés sur la membrane, on réalise l'imprégnation de la membrane dans une solution de concentration connue en extractants.

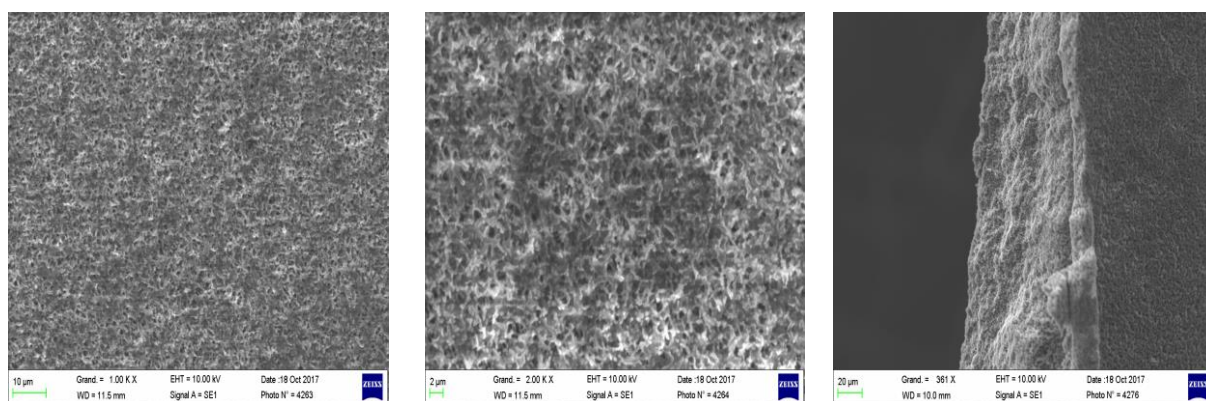
Dans notre étude, nous avons effectué l'imprégnation du mélange d'extractants en présence d'un solvant volatil qui est évaporé par la suite. Cette méthode permet de déverser directement sur le support polymère la solution organique, la solution diffuse dans les pores de ma membrane pendant un temps de 24 h [1]. La diffusion du liquide à imprégner est relativement rapide parce que la tension superficielle du liquide organique est moins élevée que la tension critique de la membrane qui est de l'ordre de  $30 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$  [2].

Parmi les critères qui devraient être pris en compte pour l'imprégnation, c'est la nature du solvant. L'extractant doit être soluble dans le solvant, mais ce solvant ne devrait pas être miscible dans l'eau. En général les deux solvants les plus appropriés sont l'éther diéthylique et le dichlorométhane, en raison de leurs caractéristiques conduisant à une bonne stabilité des supports polymériques et une bonne capacité d'extraction [3].

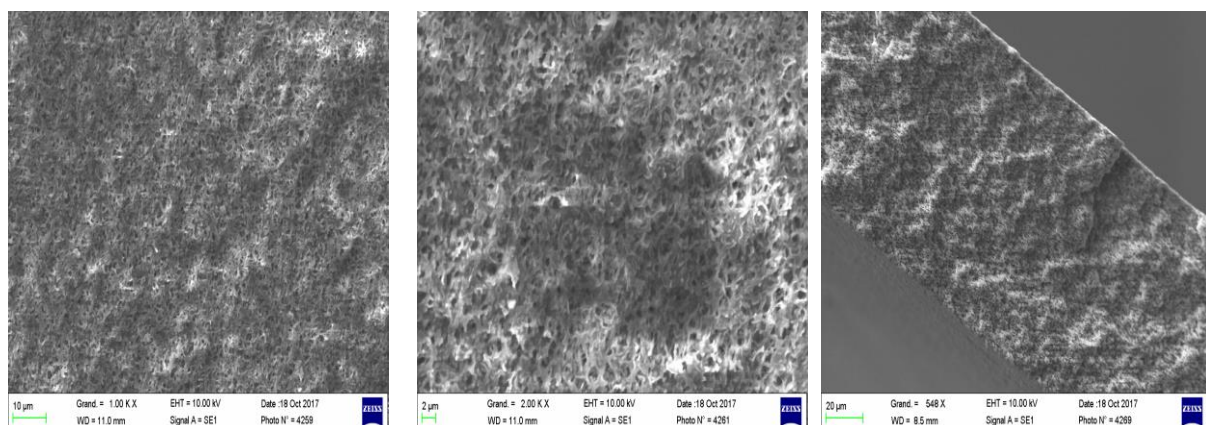


### I.1.3. Membrane liquide PVDF imprégnée (MLS)

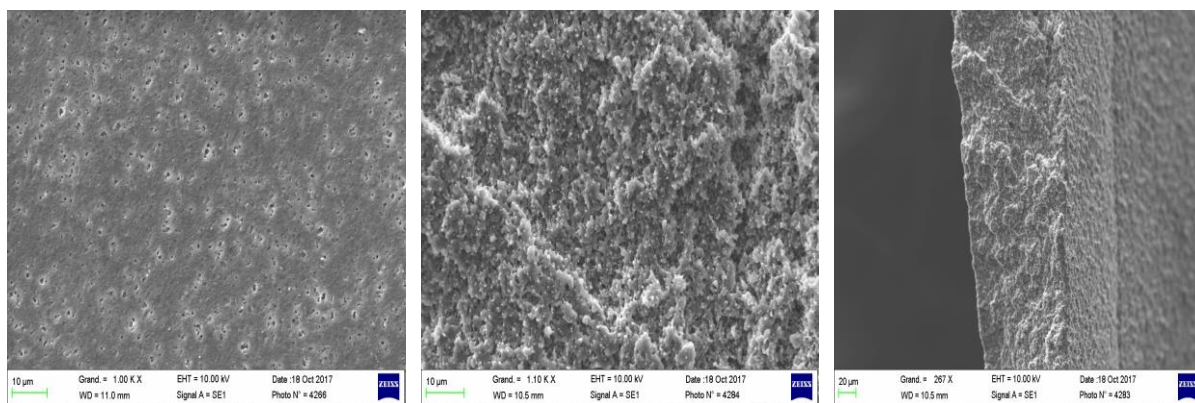
Les membranes analysées après imprégnation par les extractants organophosphorés ont été observées par MEB dans le but de savoir si les pores sont complètement obstrués après imprégnation. Les images des membranes hydrophobe et hydrophile obtenues avec le mélange de D2EHPA/TOPO et D2EHPA/Cytos IL 102 sont illustrées dans les Figures 26, 27 & 28.



*Figure 26: Image MEB de la membrane support hydrophobe imprégnée avec D2EHPA/TOPO.*



*Figure 27: Image MEB de la membrane support hydrophile imprégnée avec D2EHPA/TOPO.*



**Figure 28 :** Image MEB de la membrane support hydrophobe imprégnée avec D2EHPA/Cytos IL 102.

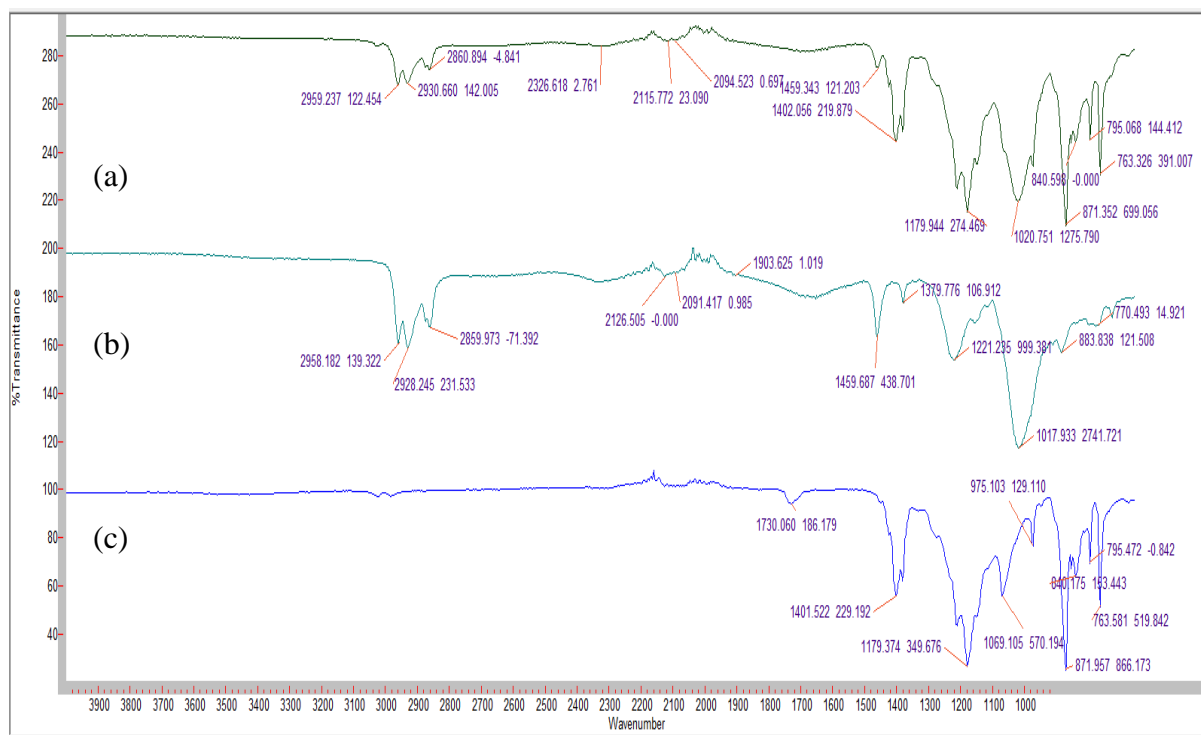
Au vu de ces images, on observe que les pores ne sont pas totalement obstrués par le mélange d'extractants (D2EHPA/TOPO - D2EHPA/ Cytos IL 102). Néanmoins, on remarque une réelle imprégnation des deux membranes sur supports hydrophobe et hydrophile par le D<sub>2</sub>EHPA/TOPO et la membrane support hydrophobe avec D<sub>2</sub>EHPA/ Cytos IL 102, lorsqu'on compare les images après imprégnation à celles des membranes support vierges (Figures 24 & 25).

## I.2. Caractérisation par spectroscopie infra rouge à transformée de fourrier (IRTF)

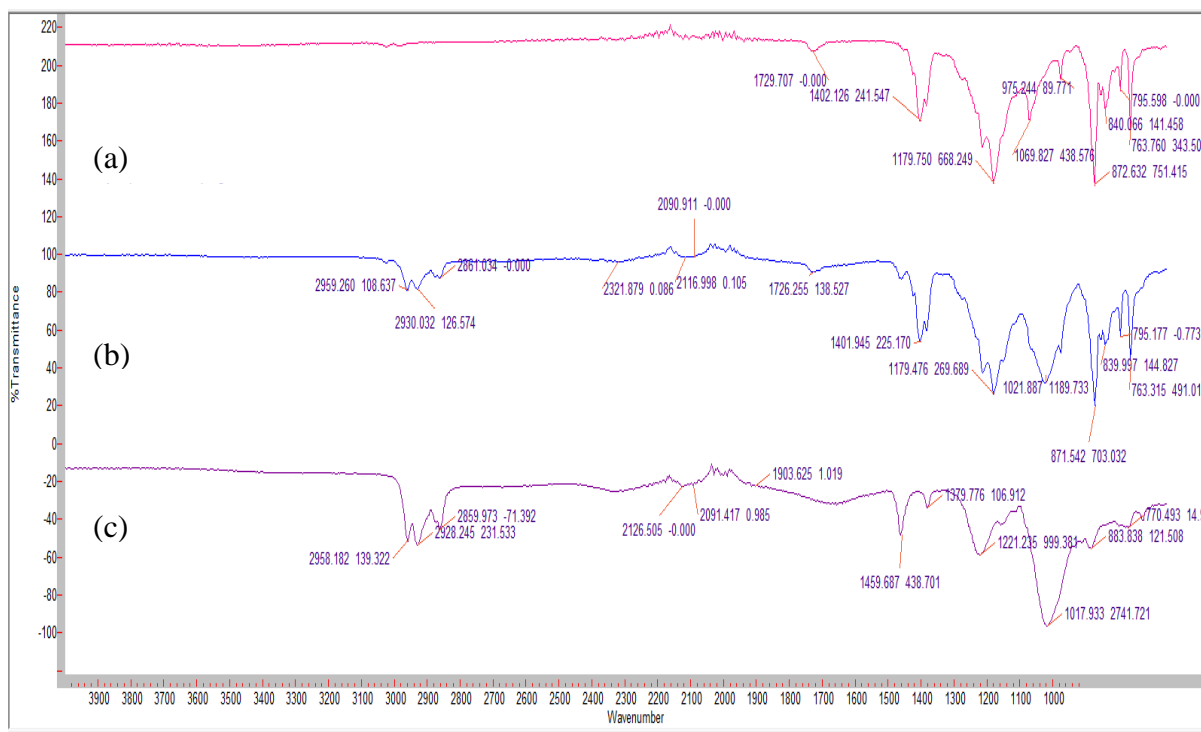
### I.2.1 D2EHPA/TOPO

Les spectres analysés par IRTF donnent les diverses bandes d'adsorption spécifiques aux différents groupements atomiques. Cette méthode peut fournir des informations sur la nature des interactions et arrangement des groupes fonctionnels. La caractérisation des membranes avant et après imprégnation par le mélange d'extractants organophosphorés a été réalisée par IRTF.

Les spectres IRTF des membranes hydrophobe et hydrophile après imprégnation montrent la présence des bandes d'absorption caractéristiques de nos extractants. Les bandes à 2958, 2928 et 2860  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_s$  C-H) appartenant au mélange d'extractants « D2EHPA+TOPO » apparaissent sur les deux membranes après imprégnation et ne sont pas visibles sur les membranes vierges avant imprégnation. Il en est de même pour les bandes à 1018  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_s$  PO-C) que l'on retrouve légèrement décalée à 1020  $\text{cm}^{-1}$ , puis celle de 1221  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_s$  P=O) légèrement décalée vers 1179  $\text{cm}^{-1}$ , ce qui confirme que nos extractants ont été imprégnés sur ces deux membranes.



**Figure 29 :** Spectres IRTF; (a) Membrane hydrophobe après imprégnation (b) D<sub>2</sub>EHPA/TOPO (c) Membrane hydrophobe avant imprégnation.



**Figure 30 :** Spectres IRTF ; (a) Membrane hydrophile avant imprégnation, (b) Membrane hydrophile après imprégnation, (c) D<sub>2</sub>EHPA/TOPO.

### I.2.2 Synthèse et caractérisation du liquide ionique

Dans un rapport molaire 1:1 les deux extractants sont mélangés durant quatre heures à température ambiante. Le produit final est donné dans le schéma suivant:

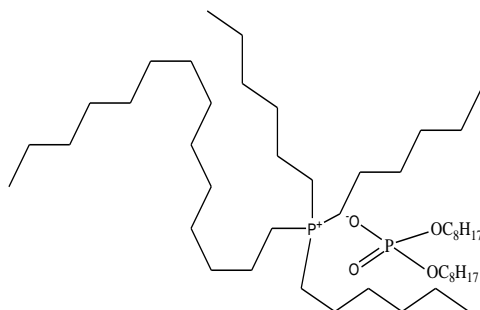


Schéma 3: Trihexyltetradecylphosphonium di(2-ethylhexyl) phosphate.

Les spectres IRTF du liquide ionique (Cytos IL 102) mélangé au D2EHPA, de la membrane hydrophobe vierge puis imprégnée ont été réalisés. Les spectres sont donnés dans la Figure 31 suivante:

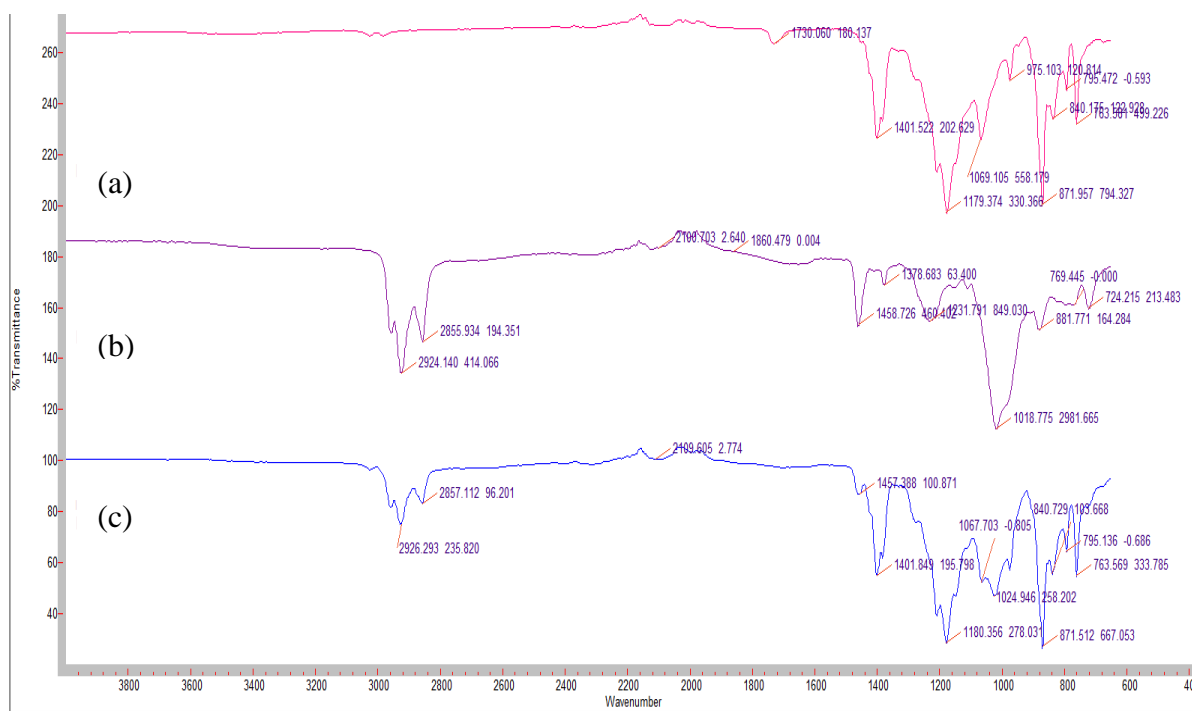


Figure 31 : Spectres IRTF; (a) membrane hydrophobe avant imprégnation (b) D<sub>2</sub>EHPA/ Cytos IL 102 (c) membrane hydrophobe après imprégnation.

Les spectres IRTF de la membrane hydrophobe avant et après imprégnation montrent la présence des bandes d'absorption caractéristiques de nos extractants. Les bandes à 2924 et 2856  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_s$  C-H) appartenant au mélange d'extractants « D2EHPA+ CYTOS IL 102 » apparaissent sur la membrane après imprégnation et ne sont pas visibles sur la membrane avant imprégnation. Il en est de même pour la bande à 1018  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_s$  PO-C) que l'on retrouve légèrement décalée à 1025  $\text{cm}^{-1}$  ; ce qui confirme que nos extractants ont été imprégnés sur la membrane.

L'IRTF dans ce cas est très concluante quant à la confirmation que l'imprégnation a bien eue lieu en plus du MEB. La pesée de la membrane vierge et la membrane après imprégnation nous a donné des masses de 0,1054 g pour le « D2EHPA+TOPO » sur Membrane hydrophobe, 0,0637 g pour le « D2EHPA+TOPO » sur Membrane hydrophile et 0,1469 g pour le « D2EHPA+ Cytos IL 102 sur Membrane hydrophobe. Ces trois techniques concordent quant à l'imprégnation de nos membranes.

## **II. Procédure d'extraction et processus de transfert**

La technique d'extraction par membrane liquide supportée a été effectuée par l'ajout dans la phase d'alimentation d'une solution aqueuse contenant l'élément à extraire ( $\text{Tb}^{3+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$ ) de concentration connue dans le compartiment d'alimentation et la solution d'acide fort dans le compartiment d'épuration ; avec un mélange d'extractants imprégnés sur la membrane, sous forte agitation (900 tpm). Les deux solutions sont agitées séparément dans un mode discontinue, puis sont analysées par UV-Visible pour le terbium et spectrophotométrie d'absorption atomique pour le Fer. Les calculs des rendements d'extraction sont donnés par l'équation (12):

$$\text{Rendement d'extraction (\%)} = \frac{C_i - C_e}{C_i} * 100 \% \quad (12)$$

La capacité d'extraction (q) du métal est donnée par l'équation suivante :

$$q \left( \frac{\text{mg}}{\text{g}} \right) = (C_i - C_e) \cdot V \cdot \frac{M}{m} \quad (13)$$

$C_i$  et  $C_e$  sont respectivement les concentrations de l'ion métallique à l'état initial et à l'équilibre dans la phase d'alimentation (mol/L),  $V$  est le volume de la solution d'alimentation (55mL),  $M$  est la masse molaire de métal,  $m$  est la masse du mélange d'extractants imprégnés sur la membrane.

Le rendement d'épuration est calculé par l'équation (14):

$$\text{Rendement d'épuration (\%)} = \frac{C_{\text{épuration}}}{C_i} * 100 \% \quad (14)$$

Où  $C_{\text{épuration}}$  est la concentration de métal après désextraction dans la phase d'épuration.

Dans la phase membranaire et à travers la couche limite de la membrane, les étapes de réactions chimiques (complexation et de décomplexation) sont rapides ; par contre la diffusion du soluté et du complexe sont lentes [4]. La perméabilité ( $P$ ) est un paramètre important qui distingue le transport via la membrane à l'aide d'une MLS, donnée selon l'équation (15) suivante :

$$P = - (V/Qt) \text{Ln} ([M]) / ([M]_0) \quad (15)$$

Avec

$$Q = A \varepsilon \quad (16)$$

Où

$[M]_0$  : concentration de l'ion métallique dans la phase d'alimentation à  $t = 0$ ,

$[M]$  : concentrations de l'ion métallique dans la phase d'alimentation à un temps  $t$ ,

$A$  : la surface effective de la membrane,

$\varepsilon$  : porosité de la membrane,

$V$  : volume de la phase d'alimentation en mL.

Pour la détermination des différentes concentrations du Terbium, on a utilisé une courbe d'étalonnage qui donne l'absorption en fonction de la concentration du Terbium (mol/L). A partir d'une solution mère, divers solutions de différentes concentrations sont préparées par dilution. Les absorbances ont été mesurées en utilisant la spectrophotométrie UV-Visible à une longueur d'onde d'absorption  $\lambda_{\text{max}}$  égale à 655nm. La droite d'étalonnage de Tb(III) est donnée dans la Figure 32.

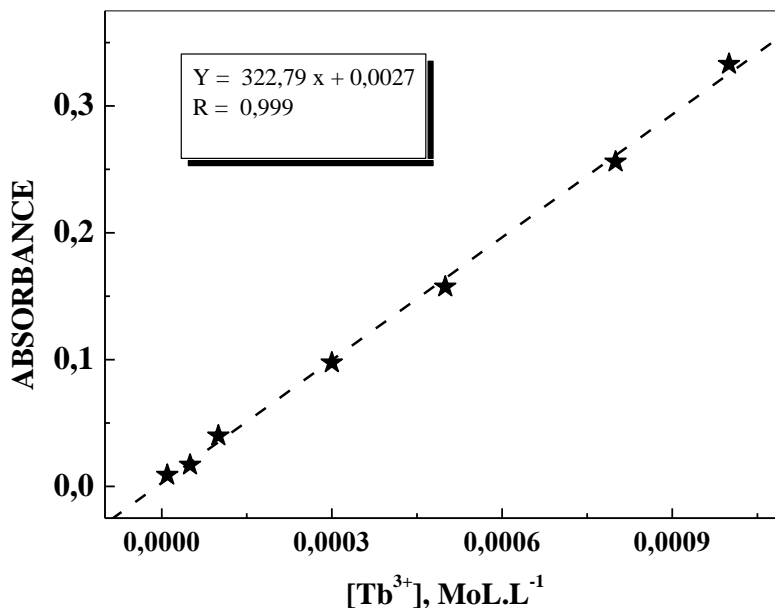


Figure 32 : Courbe d'étalonnage du Tb (III).

### III. EXTRACTION SUR MEMBRANE LIQUIDE SUPPORTEE

#### III.1. EXTRACTION DU TERBIUM (III) SUR MEMBRANE HYDROPHOBE

Dans cette partie, une membrane hydrophobe a été utilisée dans une extraction membranaire, pour l'extraction du Tb (III) à partir d'une solution de nitrate de Terbium. Une étude paramétrique par plan factoriel a été menée pour optimiser les conditions d'extraction.

##### III.1.1. Effet du pH sur l'extraction à différents temps

La variation du rendement dans la phase d'alimentation est basée sur le mécanisme du processus d'extraction de masse et de la force motrice. Par conséquent, plus la concentration en H<sup>+</sup> dans le milieu est faible plus la force motrice est forte [5]. Ceci favorise le rendement d'extraction de Tb(III). En effet, quand le pH dans la phase d'alimentation augmente le rendement d'extraction de Tb (III) commence à augmenter. L'effet du pH dans la phase d'alimentation sur l'extraction de Tb (III) a été étudié dans un intervalle de pH du 2,0 à 8,0 où l'espèce prédominante est Tb<sup>3+</sup> (voir Figure 33). La solution a été ajustée avec des solutions de HNO<sub>3</sub> ou de NaOH. La concentration initiale de Tb (III) dans la phase d'alimentation est de 10<sup>-3</sup> M, le volume de la solution à extraire dans la phase d'alimentation est de 55 mL et avec

un rapport molaire de D<sub>2</sub>EPHA / TOPO : 1 / 0,4. Les résultats obtenus sont illustrés dans la Figure 34.

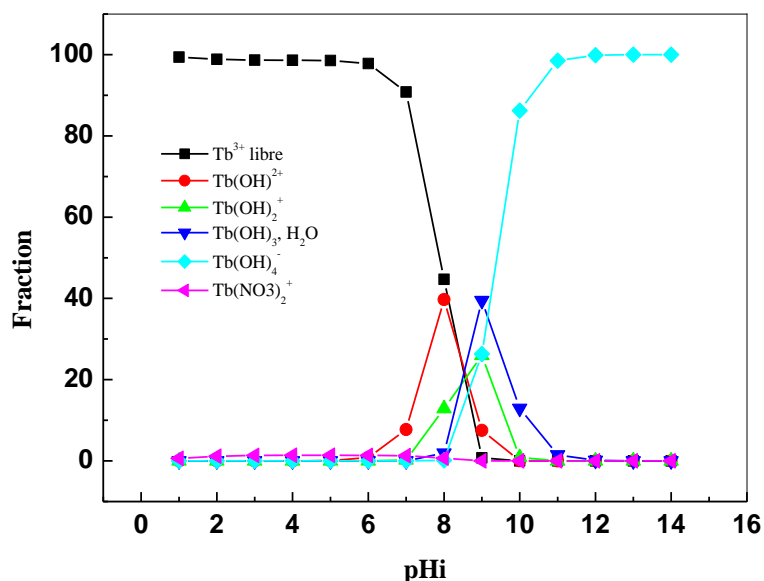


Figure 33: Diagramme de prédominance des espèces de Tb(III) en phase aqueuse en fonction du  $pH_{initial}$ ; donné par CHEAQS [6];  $[Tb(NO_3)_3]=10^{-3}M$ ;  $1 \leq pH \leq 14$ .

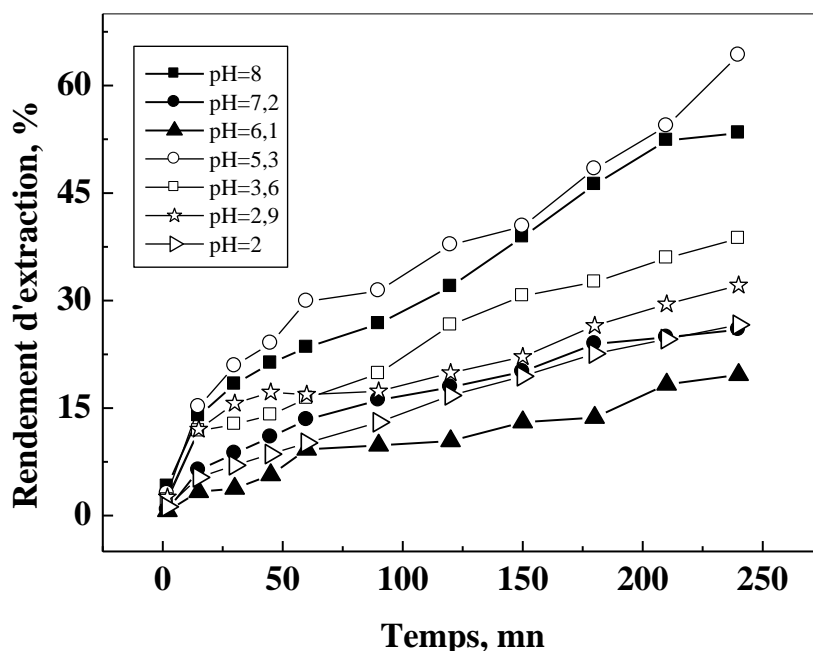


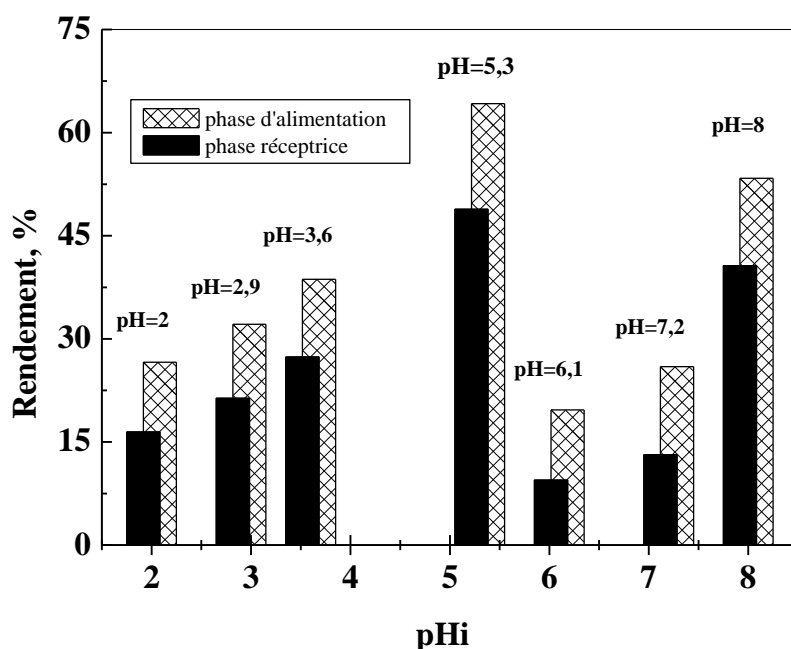
Figure 34: Cinétique d'extraction de Tb(III) sur  $MLS_{hydrophobe}$  à différents pH initiaux;  $[Tb(III)] = 10^{-3}M$ ; D<sub>2</sub>EPHA/TOPO (1/0,4);  $T_{amb}$ ;  $V_{agitation} = 900\text{ tpm}$ ; épaisseur de la membrane = 125  $\mu m$ ;  $V_{al} = 55mL$ .



Les courbes de la Figure 34 montrent que quand le pH diminue de 5,3 à 2,0 dans la phase d'alimentation, le rendement d'extraction diminue; un maximum de rendement (64,2%) a été observé à pH 5,3 durant 240 mn. Après cette valeur de pH une chute du rendement (19,7%) est à pH=6,1 qui est due à l'apparition d'autres formes de terbium, puis une augmentation du rendement (53,4%) jusqu'à un pH=8,0, met reste inférieur à celui au pH=5,3 (64,2%). Lorsque la valeur du pH est supérieure à 6,0, un complexe hydroxylé commence à se former (voir Figure 33).

### III.1.1.1. Etude de la ré-extraction

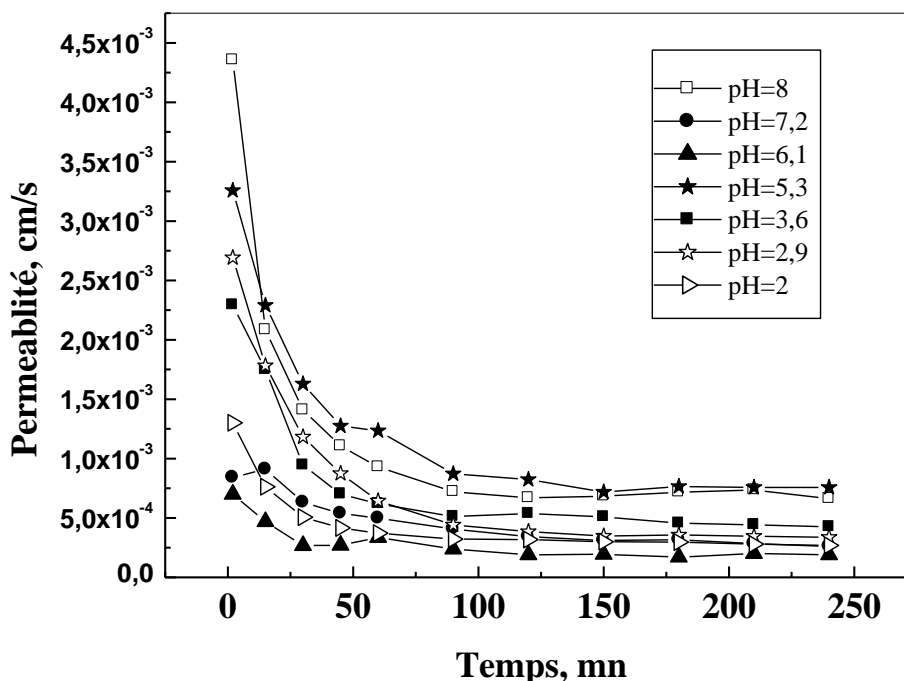
La ré-extraction des ions de Tb(III) dans la phase d'épuration retenus sur une membrane hydrophobe a été réalisée par une solution d' $\text{HNO}_3$  de concentration 1M, en utilisant une vitesse d'agitation de 900 tpm pendant 60 minutes. Les rendements obtenus de la ré-extraction sont représentés dans la Figure 35. Le diagramme de cette Figure permet d'observer que le meilleur rendement de re-extraction est obtenu quant le pH à 5,3 est celui fixé dans la phase d'alimentation. On peut conclure que plus le rendement d'extraction augmente, plus la ré-extraction augmente aussi.



**Figure 35:** Rendements d'extraction et de ré-extraction en fonction du pH initial  
 $[\text{HNO}_3] = 1\text{M}$  ;  $t_{\text{agitation ré-extraction}} = 60\text{ mn}$  ;  $t_{\text{agitation-extraction}} = 240\text{ mn}$  ;  $T_{\text{amb}}$  ;  $V_{\text{agitation}} = 900\text{ tpm}$  ;  
 $V_{\text{al}} = V_{\text{ép}} = 55\text{mL}$ .

### III.1.1.2. Etude de la perméabilité

La Figure 36 représente l'évolution de la perméabilité de l'extraction de l'ion de Terbium en fonction du temps à différents pH. La meilleure perméabilité est obtenue au pH initial égal à 5,3. Nous avons choisi ce pH comme pH optimal dans la phase d'alimentation au cours des expériences suivantes.



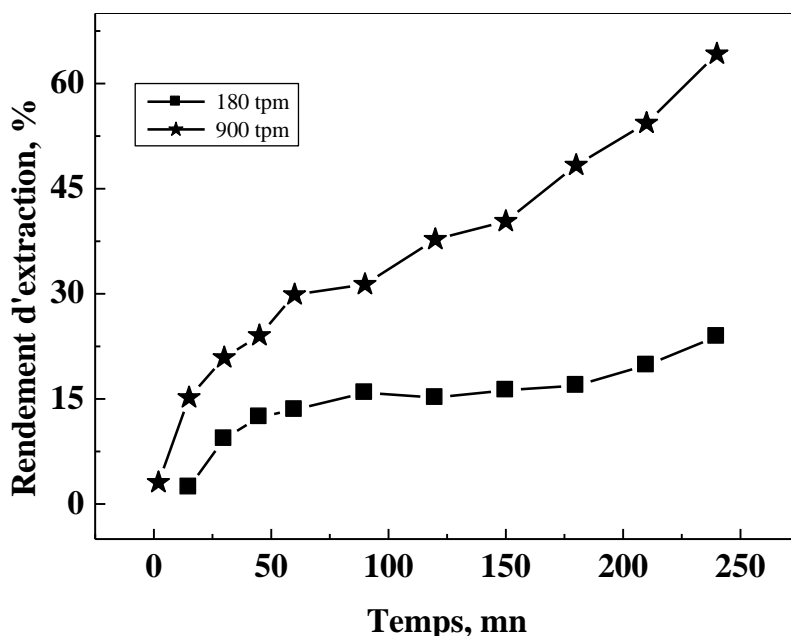
**Figure 36:** Perméabilité de Tb(III) sur  $MLS_{hydrophobe}$  à différents pH,  $[Tb(III)] = 10^{-3}M$ ;  $D_2EHPA/TOPO (1/0,4)$ ;  $T_{amb}$ ;  $V_{agitation} = 900\ tpm$ ; épaisseur de la membrane =  $125\ \mu m$ ;  $V_{al} = 55mL$ .

### III.1.2. Effet de la vitesse d'agitation en fonction du temps

L'une des principales résistances dans la technique de la membrane liquide est l'extraction des ions métalliques. Pour minimiser cette résistance, les solutions dans les deux compartiments doivent être sous agitation. La Figure 37 représente le rendement d'extraction de Tb (III) en fonction du temps par une membrane hydrophobe pour deux vitesses agitations de 180 tpm et 900 tpm.

De la Figure 37 on observe que le rendement d'extraction du Tb (III) augmente avec l'augmentation de la vitesse d'agitation. Pour une vitesse d'agitation de 180 tpm, on remarque

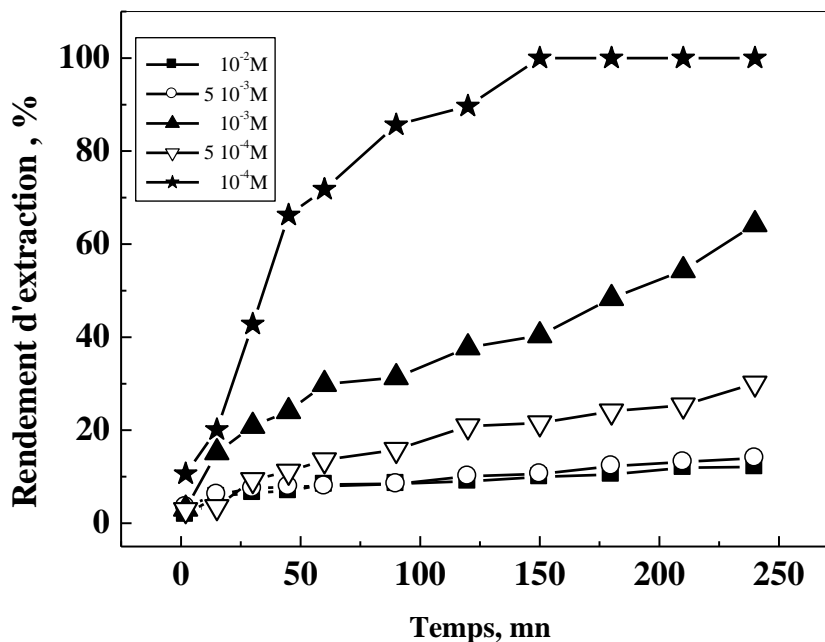
que le rendement d'extraction est de 23,9 % durant les 240 mn. Par contre avec une agitation de 900 tpm le rendement est de 64,2 %. La vitesse d'agitation influe sur le rendement d'extraction d'un ion métallique par la technique de membrane liquide supportée [7]. Ainsi, on a retenu la vitesse d'agitation de 900 tpm, pour les autres expériences à réaliser.



**Figure 37:** Cinétique d'extraction de Tb(III) sur  $MLS_{hydrophobe}$  à différentes vitesses d'agitation ;  $[Tb(III)] = 10^{-3}M$  ;  $D_2EHPA/TOPO$  (1/0,4) ;  $T_{amb}$  ;  $pH_i = 5,3$  ; épaisseur de la membrane =  $125 \mu m$  ;  $V_{al} = 55mL$ .

### III.1.3. Effet de la concentration initiale en fonction du temps

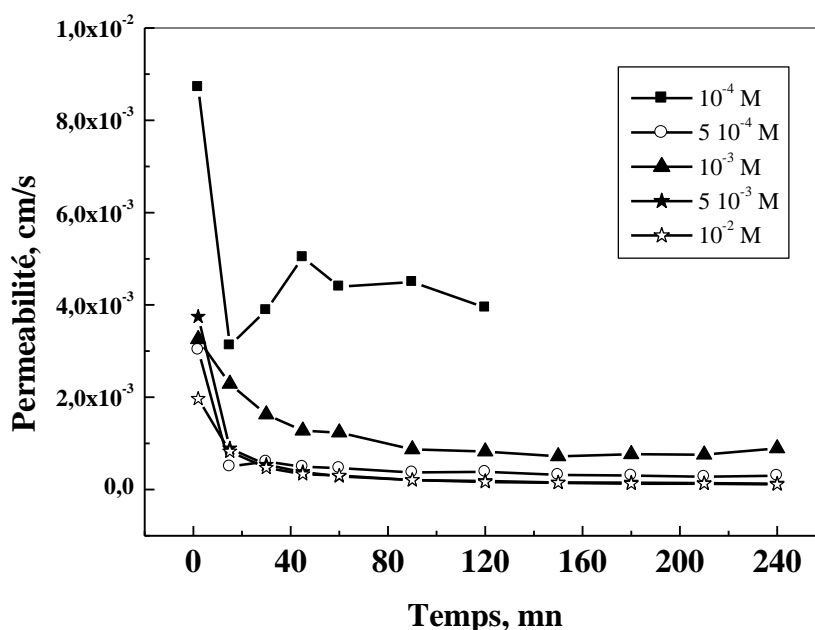
Les influences de la concentration initiale de Terbium (III) sur le rendement d'extraction et la perméabilité ont été réalisées dans un intervalle de concentration entre  $10^{-2}$  et  $10^{-4}$  M. La valeur du pH dans la phase d'alimentation a été ajustée à 5,3, le volume de la solution à extraire a été ajusté à 55 mL et le rapport molaire de  $D_2EHPA / TOPO$  était de 1 / 0,4. Les résultats obtenus sont présentés dans les Figures 38 & 39.



**Figure 38:** Cinétique d'extraction sur  $MLS_{hydrophobe}$  à différentes concentrations initiales de  $Tb(III)$  ;  $D_2EHPA/TOPO$  (1/0,4) ;  $T_{amb}$  ;  $V_{agitation} = 900$  tpm ;  $pH_i = 5,3$  ; épaisseur de la membrane =  $125 \mu m$  ;  $V_{al} = 55 mL$ .

De la Figure 38 on observe que le rendement d'extraction diminue avec l'augmentation de la concentration initiale du Terbium (III) dans la phase d'alimentation entre  $5 \cdot 10^{-4} M$  et  $10^{-4} M$ , puis entre  $10^{-2} M$  et  $10^{-3} M$ . Comme le rapport molaire  $D_2EHPA / TOPO$  est fixé tout au long des expériences, l'augmentation de la concentration initiale à travers la membrane suit une décroissance dans les rendements, dans les intervalles précités.

En outre, on obtient un maximum de rendement de 100% en 150 minutes d'agitation, lorsque la concentration initiale de Terbium (III) est de  $10^{-4} M$ . A la concentration initiale du  $Tb(III)$  égale à  $10^{-3} M$ , le rendement est de 64,2%. Elle a été retenue pour le reste des expériences afin d'améliorer ce rendement en influant sur divers autres paramètres.

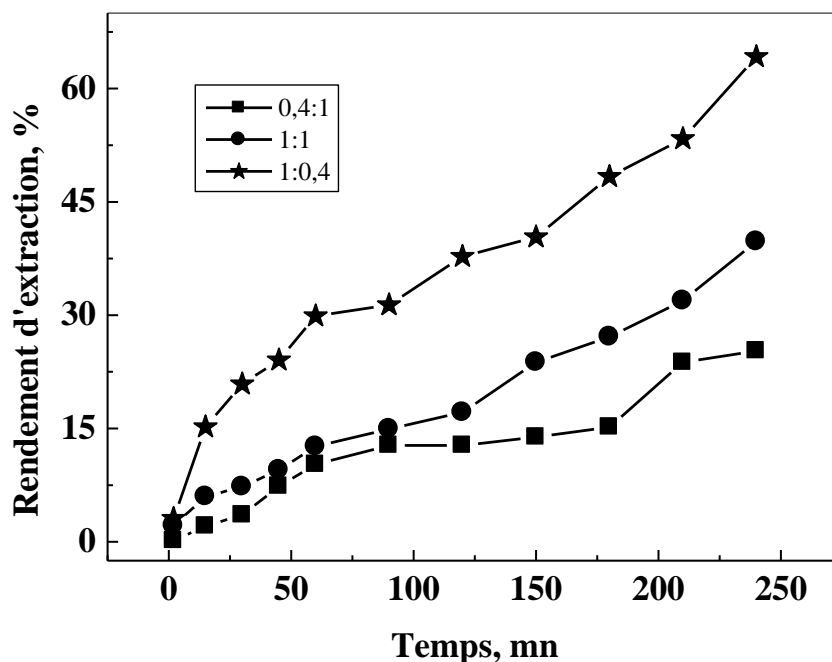


**Figure 39:** Perméabilité sur  $MLS_{hydrophobe}$  à différentes concentrations initiales de Tb(III) ;  $D_2EHPA/TOPO$  (1/0,4) ;  $T_{amb}$  ;  $V_{agitation} = 900$  tpm ;  $pH_i = 5,3$  ; épaisseur de la membrane =  $125 \mu m$  ;  $V_{al} = 55 mL$ .

La variation de la perméabilité à différentes concentrations initiales en Tb(III) dans la phase d'alimentation en fonction du temps montre une tendance décroissante (Figure 39). Ceci peut être dû à la saturation de la membrane, limitant ainsi l'extraction de Tb (III).

#### III.1.4. Etude cinétique du rapport molaire d'extractants

L'étude du rapport molaire de  $D_2EHPA/TOPO$  sur la phase membranaire, joue également un rôle important dans l'extraction de Tb (III). L'effet du rapport molaire  $D_2EHPA/TOPO$  a été étudié à partir d'une solution d'alimentation à  $10^{-3}$  M de Tb (III). Les conditions expérimentales ont été fixées, la valeur de pH dans la phase d'alimentation a été ajustée à 5,3. L'effet du rapport molaire sur l'extraction de Tb (III) en fonction du temps est représenté sur la Figure 40.



**Figure 40:** Cinétique d'extraction de Tb(III) sur  $MLS_{hydrophobe}$  à différents rapports molaires d'extractant (D2EHPA/ TOPO) ;  $[Tb(III)] = 10^{-3}M$  ;  $T_{amb}$  ;  $V_{agitation} = 900\ tpm$  ;  $pH_i = 5,3$  ; épaisseur de la membrane =  $125\ \mu m$  ;  $V_{al} = 55mL$ .

De la Figure 40, on peut voir que le rapport molaire le plus efficace est de 1 / 0,4 ; ce qui donne un rendement de Tb (III) très supérieur à 0,4/ 1, mais légèrement supérieur à 1 / 1. Pour les rapports molaires 1 / 0,4 et 1/1, les rendements d'extraction de Tb (III) sont de 64,2% et 39,7%, respectivement. L'ajout d'une quantité supplémentaire en TOPO de 0,6 mole fait donc diminuer le rendement d'extraction de 24,5% [8, 9].

#### III.1.4.1. Etude de la synergie du mélange d'extractants

Le coefficient de synergie  $C_S$  des systèmes de mélange d'extractants (D2EHPA + TOPO) a été déterminé pour l'extraction de Tb (III) sur la MLS. Pour une extraction efficace de certains métaux, le mélange de deux extractants peut produire un effet supérieur à ceux produits par l'action de chaque extractant seul, dans les mêmes conditions. Pour mesurer l'effet de synergie, le coefficient synergique  $C_S$  a été utilisé.

$$C_s = \frac{R_{[D2EHPA+TOPO]}}{R_{[D2EHPA]} + R_{[TOPO]}} \quad (17)$$

Les coefficients synergiques  $C_s$ , sont calculés à l'aide de l'équation 17. Les résultats obtenus sont regroupés dans le Tableau 9 suivant:

**Tableau 9:** Différents rendements d'extraction avec le D2EHPA, le TOPO et le mélange D2EHPA/TOPO et leurs  $C_s$ .

Extractant	R(%)	0,4/1 R(%)	1/1 R(%)	1/0,4 R(%)
D <sub>2</sub> EHPA	49,74	-	-	-
TOPO	7,47	-	-	-
D2EHPA/TOPO	-	25,27	39,78	64,25
$C_s$	-	0,441<1	0,695<1	<b>1,123&gt;1</b>

Conditions:  $V_{agitation} = 900 \text{ rpm}$  ;  $T_{amb}$  ;  $t = 240 \text{ mn}$  ;  $pH_{initial} = 5,3$  ;  $[Tb^{3+}] = 10^{-3} \text{ M}$  ;  $V_{al} = 55 \text{ mL}$ .

D'après les résultats obtenus (voir Tableau 9), seul le rapport molaire 1:0,4 (D<sub>2</sub>EHPA/TOPO) a produit un effet synergique  $C_s = 1,123 > 1$ . Ce rapport est pris tout au long de notre étude.

### III.1.5. Etude cinétique sur l'effet de la force ionique

La force ionique dans une solution permet de mesurer la tension du champ électrique. Afin de vérifier l'effet de la force ionique sur l'efficacité d'extraction, on a ajouté différentes quantités de sel (KNO<sub>3</sub> & NaCl) dans la phase d'alimentation. La formule de la force ionique de D. Huckel [10] est déterminée comme suit:

$$\mu = 1/2 \sum C_j Z_j^2 \quad (18)$$

Où :

$\mu$ : est la force ionique de la phase d'alimentation,

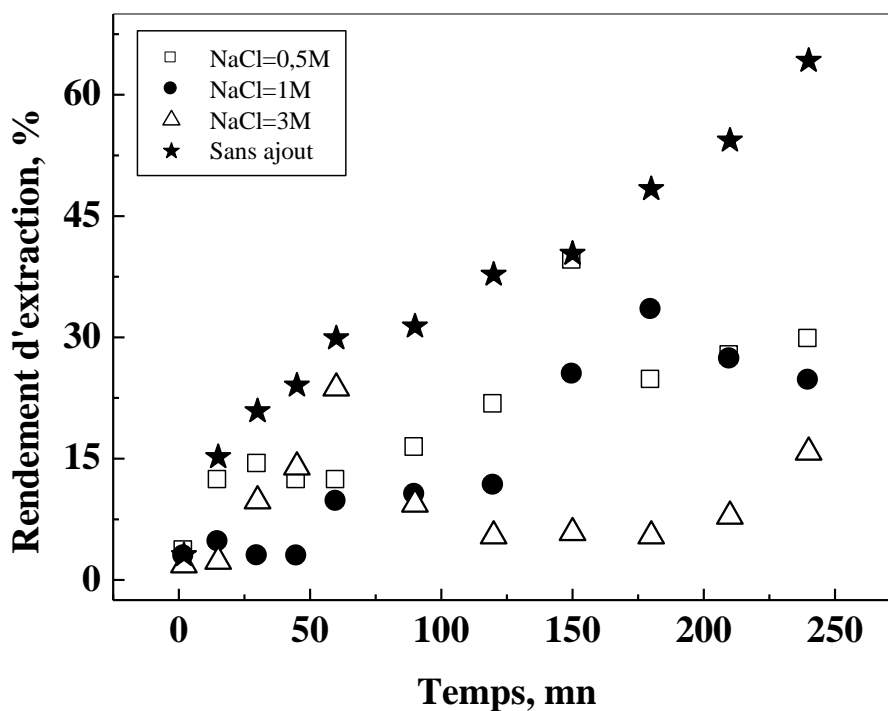
$C_i$ : est la concentration de l'ion « j »,

$Z_i$ : est la charge portée par l'ion « j ».

Dans des conditions optimales, l'effet de la force ionique dans la phase d'alimentation sur l'extraction du Tb (III) a été étudié. Les résultats sont montrés dans les Figures 41 et 42.

### III.1.5.1 Concentration en chlorure de sodium

L'effet de la force ionique sur le rendement de Tb (III) a été étudié en ajoutant à la solution de Terbium à  $10^{-3}$  M une concentration croissante de NaCl dans la phase d'alimentation, de 0,5M à 3M. Les résultats sont résumés dans la Figure 41, qui montre que l'ajout de chlorure de sodium dans la phase d'alimentation influe d'une manière négative sur le rendement d'extraction du Tb(III).



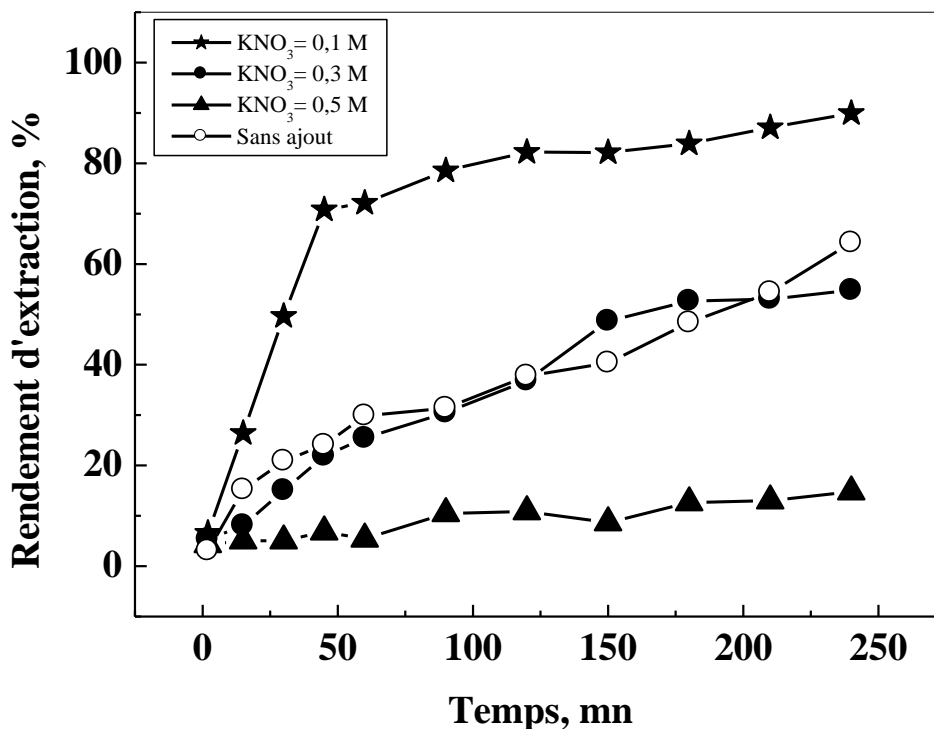
**Figure 41:** Cinétique d'extraction de Tb(III) sur  $MLS_{hydrophobe}$  à différentes concentrations initiales de NaCl ;  $[Tb(III)] = 10^{-3}M$  ;  $D_2EHPA/TOPO (1/0,4)$  ;  $T_{amb}$  ;  $V_{agitation} = 900\ tpm$  ;  $pH_i = 5,3$  ;  $V_{al} = 55mL$  ; épaisseur de la membrane =  $125\ \mu m$ .

### III.1.5.2. Concentration en nitrate de potassium

Cette étude visait à illustrer la présence de  $K^+$  sur l'influence du rendement. Au vue de ces résultats, une fois ajouté le sel à différentes concentrations dans la solution, on montre



qu'à la concentration inférieure à 0,3M en sel, le rendement augmente ; d'où l'effet positif de  $\text{KNO}_3$  sur l'extraction du Tb(III). En effet, le meilleur rendement observé est pour une concentration de 0,1 M de  $\text{KNO}_3$  (Figure 42). Au-delà de 0,3M, le rendement diminue car  $\text{K}^+$  entre en compétition avec Tb(III) lors de l'extraction [11].

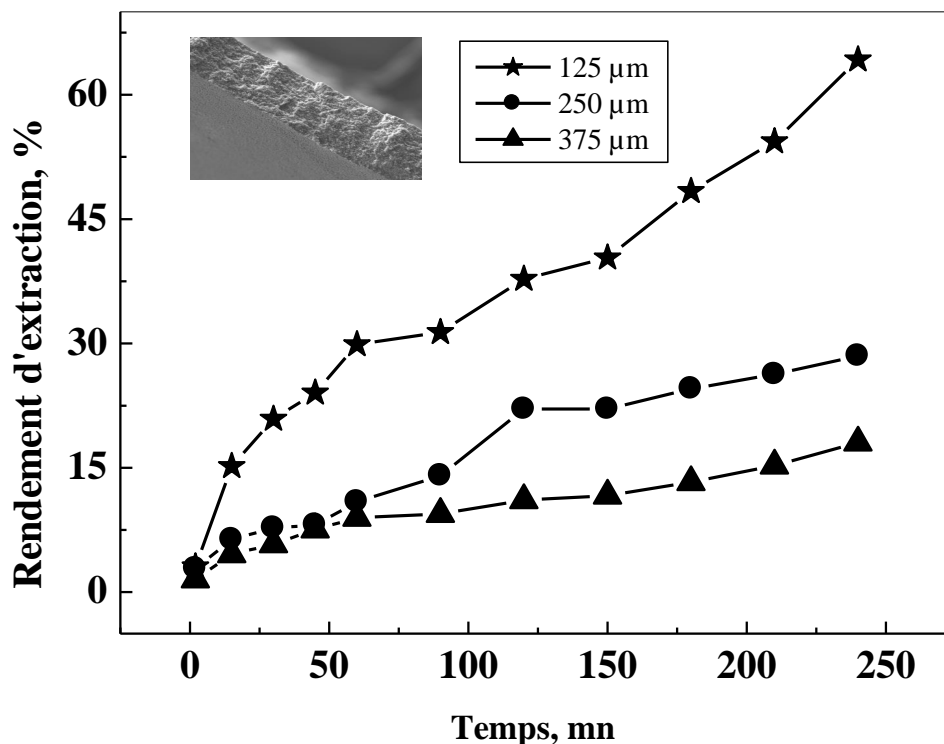


**Figure 42:** Cinétique d'extraction de Tb(III) sur  $\text{MLS}_{\text{hydrophobe}}$  à différentes concentrations initiales de  $\text{KNO}_3$ ;  $[\text{Tb}(\text{III})] = 10^{-3} \text{M}$ ;  $D_2\text{EHPA}/\text{TOPO} (1/0,4)$ ;  $T_{\text{amb}}$ ;  $V_{\text{agitation}} = 900 \text{ tpm}$ ;  $\text{pH}_i = 5,3$ ; épaisseur de la membrane =  $125 \mu\text{m}$ ;  $V_{\text{al}} = 55 \text{mL}$ .

### III.1.6. Etude cinétique sur l'épaisseur de la membrane

Dans un processus d'extraction contrôlé par diffusion, l'extraction des ions métalliques est influencée par la longueur du chemin de diffusion effectif dans la phase membranaire [12]. Dans notre étude, l'effet de l'épaisseur de la membrane ne doit pas être ignoré car le processus est dominé par la diffusion membranaire. En outre, l'effet de l'épaisseur est important pour prédire la récupération de Tb (III) du côté du perméat. Les effets de l'épaisseur de la membrane ont été examinés et les résultats sont présentés dans le Tableau 10 et la Figure 43 qui indiquent que le transport de Tb (III) à travers la membrane était inversement proportionnel à l'épaisseur de la membrane. Le rendement diminue de

64,2% à 18,04% avec la variation de l'épaisseur de la membrane de 125  $\mu\text{m}$  à 375  $\mu\text{m}$ . Les résultats montrent sur le Tableau 10 que la perméabilité diminue quant l'épaisseur de la membrane augmente.



**Figure 43:** Cinétique d'extraction de Tb(III) sur  $MLS_{hydrophobe}$  à différentes épaisseurs de la membrane ;  $[Tb(III)] = 10^{-3}M$  ;  $D_2EHPA/TOPO (1/0,4)$  ;  $T_{amb}$  ;  $V_{agitation} = 900\ tpm$  ;  $pH_i = 5,3$  ;  $V_{al} = 55mL$ .

**Tableau 10 :** Perméabilité et récupération de Tb (III) en fonction de l'épaisseur de la membrane.

Epaisseur de la membrane ( $\mu\text{m}$ )	Perméabilité (cm/s)	Rendement d'extraction (%)
125	$7,57 \cdot 10^{-4}$	64,23
250	$2,91 \cdot 10^{-4}$	28,48
375	$1,72 \cdot 10^{-4}$	18,04

Conditions:  $[Tb(III)] = 10^{-3} M$  ;  $D_2EHPA / TOPO (1 / 0,4)$  ;  $T_{amb}$  ;  $t_{agitation} = 240\ mn$  ;  $pH_i = 5,3$  ;  $V_{al} = 55mL$  ;  $V_{agitation} = 900\ tpm$ .

Dans le processus de transport contrôlé par diffusion, la perméabilité des ions métalliques est influencée par la diffusion effective tout au long du trajet dans la phase

membranaire. Le coefficient de la perméabilité (P) dépend du coefficient de distribution ( $D_{Tb}$ ) qui est représenté par la relation (19) suivant :

$$P = D_{Tb} / [D_{Tb} \left( \frac{d_a}{D_a} \right) + \left( \frac{d_m \tau}{D_m} \right)] \quad (19)$$

Ou :

$$P = D_{Tb} / (D_{Tb} R_a + R_m) \quad (20)$$

Avec :

$R_a$  : résistance à la diffusion dans la phase d'alimentation (aqueuse),

$R_m$  : résistance à la diffusion dans la phase membranaire,

$d_a$  : l'épaisseur de la couche limite de diffusion,

$D_a$  : le coefficient de diffusion en phase aqueuse,

$d_m$  : l'épaisseur de la membrane,

$D_m$  : coefficient de diffusion de la membrane,

$\tau$  : le facteur de tortuosité,

$D_{Tb}$  : coefficient de distribution pour le Terbium.

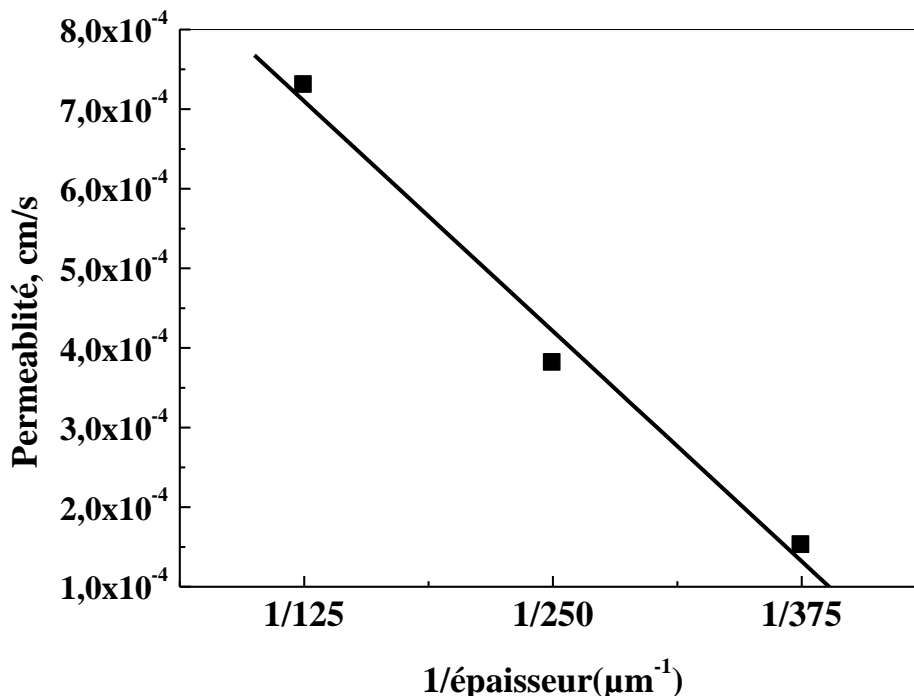
Quand le transport est contrôlé par le terme de résistance à la diffusion dans la membrane, l'équation (19) précédente se réduit à:

$$P = D_{Tb} D_m / d_m \tau \quad (21)$$

En plus, la variation du coefficient de perméabilité de Terbium (III) en fonction de l'épaisseur de la membrane, montre que le transport de Terbium (III) via la MLS est contrôlé par la diffusion ou la vitesse des réactions chimiques (complexation et décomplexation) aux interfaces membrane-solution d'alimentation [13].

La perméabilité de Terbium (III) par rapport à l'inverse de l'épaisseur de la membrane est une droite présentée dans la Figure 44, qui indique que le transport des ions de terbium (III) est contrôlé par la diffusion membranaire sous les conditions utilisés.

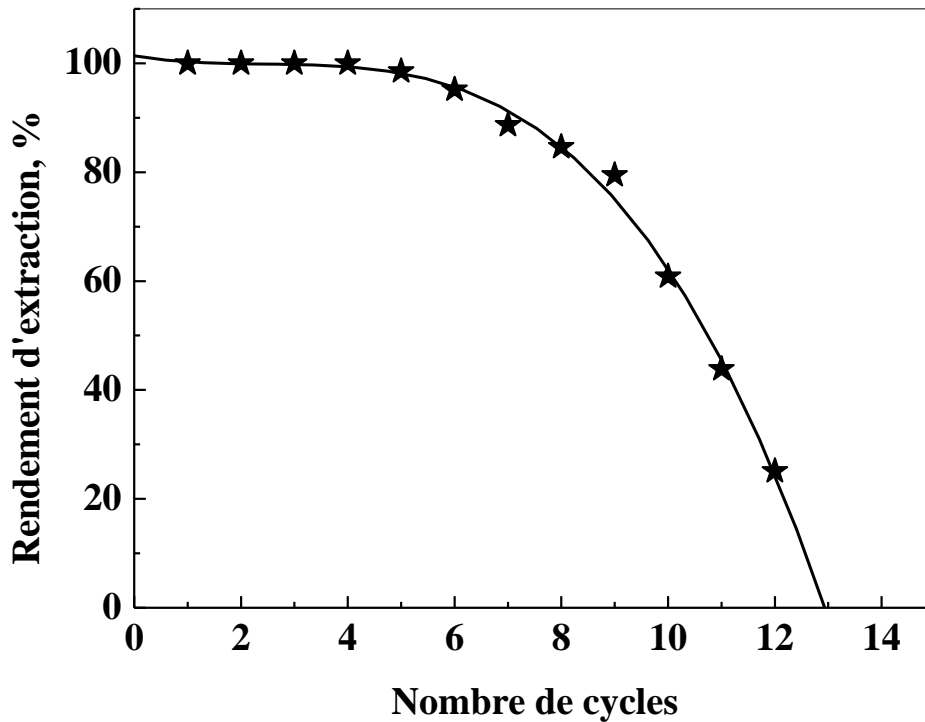
La pente ( $2,89 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ ) de la droite obtenue dans la représentation ci-dessous est  $D_{Tb} D_m / \tau$ . La valeur de la tortuosité a été prise comme 2,7, d'où  $D_{Tb} D_m = 7,803 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ .



**Figure 44:** Variation de la perméabilité de  $Tb^{3+}$  en fonction de l'inverse de l'épaisseur de la membrane MLS ;  $[Tb(III)] = 10^{-3} M$  ;  $D_2EHPA/TOPO (1/0,4)$  ;  $t_{agitation} = 240 \text{ mn}$  ;  $T_{amb}$  ;  $V_{agitation} = 900 \text{ tpm}$  ;  $pH_i = 5,3$  ;  $V_{al} = 55 \text{ mL}$ .

### III.1.7. Etude de la préconcentration de Terbium (III)

La stabilité de la membrane liquide est l'une des principales limites de cette technique de séparation (MLS) [14]. Par conséquent, il est intéressant d'étudier la stabilité de la membrane liquide, à partir d'un milieu nitré. Des études d'extraction ont été effectuées sur un certain nombre de cycles expérimentaux où chaque cycle est de 150 mn d'agitation. Au cours de nos expériences cycliques, la solution de terbium est de  $10^{-4} M$  dans le premier cycle, puis remplacée par une nouvelle solution à  $10^{-4} M$  après chaque cycle. Les différents rendements sont présentés dans la Figure 45.



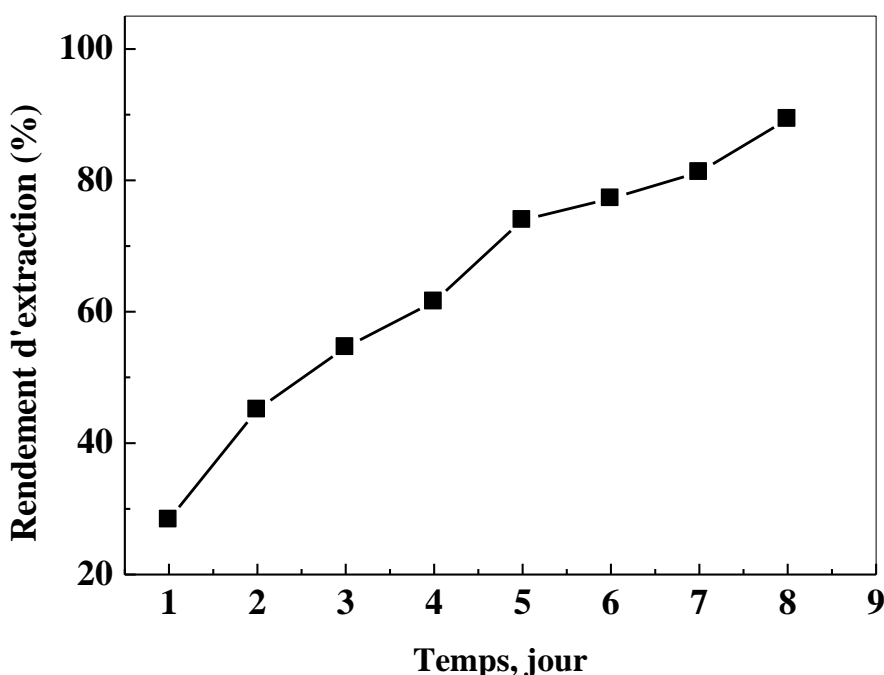
**Figure 45:** Effet du nombre de cycles sur le rendement d'extraction sur  $MLS_{hydrophobe}$  ;  $[Tb(III)] = 10^{-4}M$  ;  $D_2EHPA/TOPO (1/0,4)$  ;  $t_{agitation} = 150 mn$  ;  $T_{amb}$  ;  $V_{agitation} = 900 tpm$  ;  $pH_i = 5,3$  ; épaisseur de la membrane =  $125 \mu m$  ;  $V_{al} = 55mL$ .

D'après la Figure 45, on observe que jusqu'à 5 cycles de fonctionnement continu, l'extraction en Tb (III) est supérieure à 99%, puis commence à diminuer progressivement jusqu'au 12<sup>ème</sup> cycle de fonctionnement. Ceci suggère que la membrane liquide est stable pour des opérations continues jusqu'à 5 cycles. Cette diminution du rendement au cours du 12<sup>ème</sup> cycle peut être attribuée à la saturation progressive de la membrane. Aussi, la diminution en rendement est due à la perte dans la phase de membranaire de pores, au mouillage du support par la phase d'alimentation et le gradient de pression osmotique [15]. Pour l'ensemble des cycles on garde la même membrane. La quantité totale retenue sur la membrane après 12 cycles est de 73.62 mg/g.

### III.1.8. Etude cinétique sur l'effet du temps de contact sans agitation

L'étude du temps de contact entre le support PVDF et la phase d'alimentation est parmi les critères les plus importants dans l'extraction [16]. Le temps d'extraction est le temps

nécessaire et suffisant d'échange de  $Tb^{3+}$  entre la phase solide (membrane PVDF) et la phase d'alimentation. La valeur du pH dans la phase d'alimentation a été ajustée à 5,3, le volume de la solution pour extraire a été ajusté à 55 mL et on garde le même rapport molaire D<sub>2</sub>EHPA / TOPO (1 : 0,4). Dans notre étude, les expériences ont été effectuées pour observer l'efficacité de la membrane sans exercer une agitation mécanique. Dans cette étude, l'efficacité de la membrane a été contrôlée en utilisant la même membrane, en continu sur une période de huit jours, comme observé sur la Figure 46.



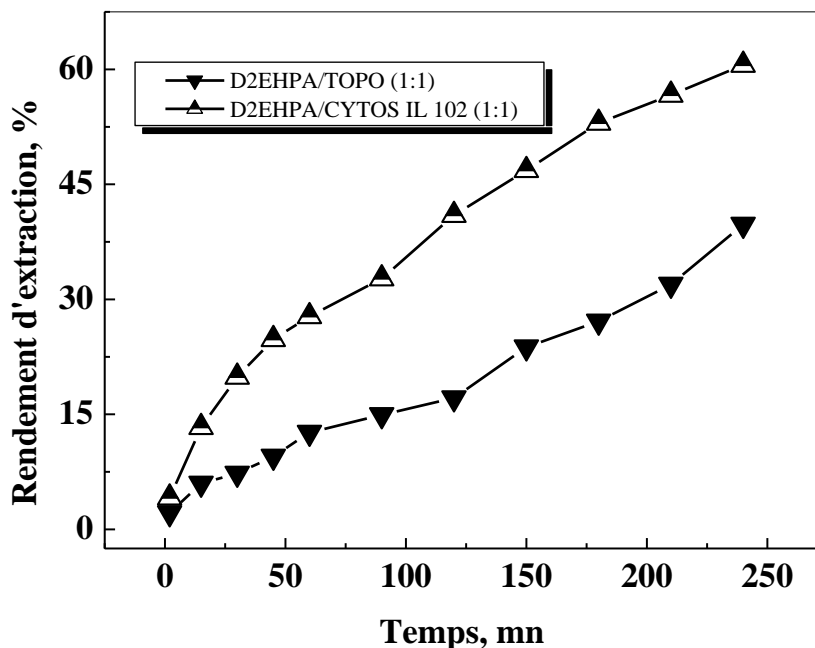
**Figure 46:** Cinétique d'extraction de Tb(III) sur  $MLS_{hydrophobe}$  ;  $[Tb(III)] = 10^{-3}M$  ;  $D_2EHPA/TOPO (1/0,4)$  ;  $T_{amb}$  ;  $pH_i = 5,3$  ; épaisseur de la membrane =  $125 \mu m$  ;  $V_{al} = 55mL$ .

D'après les résultats obtenus on observe que l'augmentation du temps de contact fait augmenter le rendement de Tb(III) durant 8 jours, où il passe de 28,36 % à 89,32 %. Ceci est dû au gradient de pH entre le D<sub>2</sub>EHPA et la solution.

### III.1.9. Effet des extractants sur l'extraction de Terbium (III)

Les extractants tels le D<sub>2</sub>EHPA, TOPO et Cytos IL 102, ont été exploités pour l'extraction de Tb (III) à travers la membrane liquide supportée hydrophobe. Afin de déterminer les meilleurs rendements d'extraction d'ions de  $Tb^{3+}$  avec différents mélanges

d'extractants imprégnés dans l'éther diéthylique, tout en maintenant un rapport molaire (1/1), les autres conditions expérimentales optimales restent fixes. Les résultats d'extraction de Terbium(III) avec le D2EHPA/TOPO, comparés à ceux trouvés en utilisant le D2EHPA/Cytos IL 102 sont donnés dans la Figure 47.



**Figure 47:** Cinétique d'extraction de Tb(III) sur  $MLS_{hydrophobe}$  par différents extractants D2EHPA/TOPO (1:1) et D2EHPA/Cytos IL102 (1:1) ;  $[Tb(III)] = 10^{-3}M$  ;  $T_{amb}$  ;  $V_{agitation} = 900\text{ rpm}$  ;  $pH_i = 5,3$  ; épaisseur de la membrane =  $125\ \mu m$  ;  $V_{al} = 55mL$ .

D'après la Figure 47, on constate que le rendement d'extraction des ions de Tb(III) augmente avec la variation des mélanges d'extractants en fonction du temps d'extraction. En utilisant le D2EHPA/Cytos IL 102 comme extractants, les rendements d'extraction sont plus élevés par comparaison avec le D2EHPA/TOPO. Le logarithme de coefficient de partage d'une substance entre deux phases permet de prévoir le caractère hydrophile ou hydrophobe (lipophile) d'une molécule [17-19]. Les interactions moléculaires spécifiques entre le Terbium (III) et le liquide ionique imprégné dans la membrane et les caractéristiques hydrophile/hydrophobe du système affectent le processus de liaison et d'extraction des ions métalliques. La valeur de  $\log P = 10,12$  pour le D2EHPA/Cytos IL 102 montre que la surface de contact sur la membrane est grande, ce qui fait augmenter le transport des ions via la membrane [20]. Le remplacement du TOPO par le liquide ionique fait augmenter le rendement d'extraction.

### III.1.10. Etude par Plan factoriel de l'extraction de Terbium (III) sur la membrane liquide supportée hydrophobe

#### III.1.10.1. Introduction

L'application statistique des expériences dans les procédés industriels chimiques, continue de donner ces preuves de par l'accroissement de son utilisation. Les modèles du plan factoriel ont permis de prédire les performances de nos extractions et de donner une vision globale du processus [21].

L'extraction par la technique de membrane liquide supportée a été menée en faisant la sélection de paramètres opératoires clés qui permettent d'optimiser le procédé d'extraction de Tb(III). L'utilisation des plans d'expérience permet d'optimiser tout en minimisant le nombre d'expériences [22]. Dans notre étude, nous avons utilisé le plan factoriel  $3^3$  pour suivre l'extraction de Tb(III) en milieu nitré sur une membrane hydrophobe. Le nombre d'expériences effectuées est de 27 plus 3 expériences au centre du cube pour juger de la validité des mesures.

#### III.1.10.2. Modélisation de l'extraction du Tb(III) par le plan d'expérience

Afin d'examiner l'interaction entre les paramètres étudiés sur l'extraction du Terbium (III) sur une membrane support hydrophobe, à la température ambiante ; le modèle factoriel  $3^3$  a été utilisé. Une sélection adéquate de paramètres est une condition essentielle pour établir un modèle polynomial précis. On fait varier trois variables clés, à savoir la vitesse d'agitation V, tpm ( $X_1$ ), la concentration en nitrate de potassium S, M ( $X_2$ ) et le temps d'extraction t, mn ( $X_3$ ). Le Tableau 11 représente les niveaux pour chaque variable minimum, maximum et du milieu, qui sont nommés respectivement sous formes des valeurs codées -1, 0 et +1.

**Tableau 11:** Facteurs et leurs niveaux correspondants.

Facteur	Symboles des Facteurs	Minimum	Milieu	Maximum
		-1	0	+1
Vitesse d'agitation (tpm), $X_1$	V	180	540	900
[KNO <sub>3</sub> ] (M), $X_2$	S	0,1	0,3	0,5
Temps d'agitation (mn), $X_3$	t	15	127,5	240



Cela revient à effectuer 27 expériences (Tableau 12) pour déterminer les capacités d'extraction de Terbium (III). Le modèle mathématique suit l'ordre de l'équation quadratique générale:

$$R (\%) = a_0 + a_1 X_1 + a_2 X_2 + a_3 X_3 + a_{12} X_1 X_2 + a_{13} X_1 X_3 + a_{23} X_2 X_3 + a_{11} X_1^2 + a_{22} X_2^2 + a_{33} X_3^2 + a_{123} X_1 X_2 X_3 \quad (22)$$

**Tableau 12:** Rendements en fonction des variables  $X_1$ ,  $X_2$ , et  $X_3$  pour les 27 expériences et ceux du milieu.

N°	$X_1$	$X_2$	$X_3$	Rendement, %
1	-1	-1	-1	3,58
2	-1	-1	0	11,38
3	-1	-1	+1	15,63
4	-1	0	-1	3,98
5	-1	0	0	11,3
6	-1	0	+1	15,09
7	-1	+1	-1	0,613
8	-1	+1	0	6,31
9	-1	+1	+1	11,99
10	0	-1	-1	4,91
11	0	-1	0	13,36
12	0	-1	+1	17,85
13	0	0	-1	5,11
14	0	0	0	12,54
15	0	0	+1	18,57
16	0	+1	-1	1,99
17	0	+1	0	8,72
18	0	+1	+1	12,88
19	+1	-1	-1	24,41
20	+1	-1	0	82,17
21	+1	-1	+1	89,93
22	+1	0	-1	8,05
23	+1	0	0	51,72
24	+1	0	+1	54,79
25	+1	+1	-1	5,05
26	+1	+1	0	10,56
27	+1	+1	+1	14,79
(28, 29, 30) <sup>a</sup>	0	0	0	13,99 ; 13,75 ; 13,66

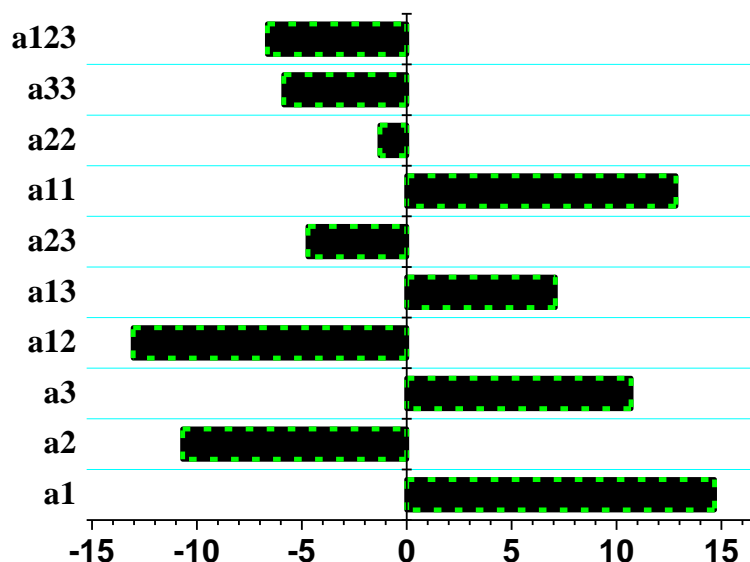
<sup>a</sup> Trois essais supplémentaires au centre (0, 0, 0) pour le calcul du Test t de Student, le domaine de confiance choisi est de 95%.

L'équation de régression du modèle de la matrice est représentée par l'équation 23 suivante:

$$Y = 15,42 + 14,67 X_1 - 10,68 X_2 + 10,69 X_3 - 13,04 X_1 X_2 + 7,08 X_1 X_3 - 4,709 X_2 X_3 + 12,83 X_1^2 - 1,28 X_2^2 - 5,86 X_3^2 - 6,64 X_1 X_2 X_3 \quad (23)$$

### III.1.10.3. Interprétation des résultats

Au vu des résultats obtenus (Tableau 12), la capacité d'extraction varie significativement selon les paramètres expérimentaux, atteignant des valeurs entre 82 et 90% dans certaines conditions de fonctionnement. La valeur de la capacité d'extraction la plus élevée (89,93%) a été obtenue à faible force ionique, un temps de contact élevé et une vitesse d'agitation élevée. Un intervalle élevé entre les niveaux bas, moyens et élevés a été considéré afin d'observer clairement l'effet de chaque facteur sur le rendement d'extraction. Les calculs du modèle ont été réalisés en utilisant des valeurs adimensionnelles ou réduites de ces variables, chacune d'elles varie sur trois niveaux. Le modèle mathématique suivant montre les valeurs de coefficients ( $a_i$ ) du modèle résumées dans la Figure 48, qui décrit les effets individuels des paramètres, ainsi que leurs interactions.



**Figure 48** : Présentation graphique des coefficients d'extraction de  $Tb^{3+}$  par la membrane hydrophobe imprégnée par le D2EHPA/TOPO (1/0,4).

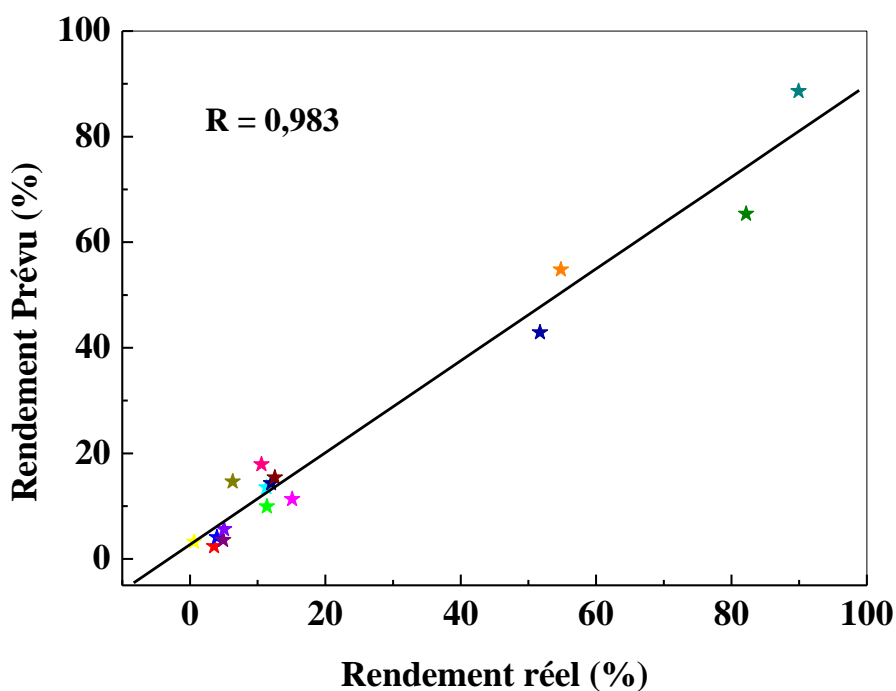
Le Tableau 13 résume les effets individuels et la combinaison entre les différents paramètres, ainsi que leurs interactions possibles. Ces effets ont été interprétés sur la base du signe pour chaque coefficient. Les différents résultats des coefficients définissent la capacité des effets correspondant et la façon dont ils vont agir sur le rendement d'extraction de  $Tb(III)$  par la membrane hydrophobe.

- Les effets de la vitesse d'agitation et le temps d'extraction sont positifs, et leurs augmentations font augmenter le rendement d'extraction de Tb(III), la concentration en nitrate de potassium a montré un effet négatif important. L'action de l'effet de la vitesse d'agitation est importante par rapport aux deux autres facteurs.
- La combinaison entre la vitesse d'agitation et la concentration en nitrate de potassium sont négatif très importante, c'est pourquoi la vitesse d'agitation devra être bien sélectionnée.
- Les facteurs quadratiques diminuent le rendement d'extraction, surtout pour les effets de la concentration en nitrate de potassium et le temps d'agitation.
- L'interaction tertiaire entre les trois effets montre une influence non négligeable sur le rendement d'extraction par la membrane hydrophobe.

**Tableau 13** : Valeurs des coefficients et leurs effets correspondants.

Variable	coefficient	Valeur	Effet sur la réponse (rendement d'extraction)
Constant	$a_0$	15,42	Rendement au centre
V (vitesse d'agitation)	$a_1$	14,67	(+++) Effet favorable de $X_1$
S ( $[KNO_3]$ )	$a_2$	-10,68	(--) Effet important de $X_2$
t (temps d'agitation)	$a_3$	10,69	(++) Effet favorable de $X_3$
V*S	$a_{12}$	- 13,04	(- -) Interaction défavorable entre $X_1X_2$
V*t	$a_{13}$	7,08	(++) Interaction favorable entre $X_1X_2$
S*t	$a_{23}$	- 4,71	(-) Interaction défavorable entre $X_2X_3$
V*V	$a_{11}$	12,83	(+++) Interaction quadratique favorable de $X_1$
S*S	$a_{22}$	- 1,28	(-) Interaction quadratique faible à l'effet de $X_2$
t*t	$a_{33}$	-5,86	(- -) Interaction quadratique défavorable de $X_3$
V*S*t	$a_{123}$	- 6,64	(- -) Interaction défavorable tertiaire entre $X_1, X_2$ et $X_3$

La Figure 49 montre la relation entre les valeurs réelles et les valeurs prévues d'extraction de Tb (III) en solution utilisant la membrane liquide hydrophobe. Les données réelles sont les mesures réelles de concentration en terbium dans la solution qui ont été trouvés expérimentalement. En outre, les valeurs prévues ont été produites en remplaçant les valeurs codées (-1, 0, +1) dans l'équation (23).



**Figure 49** : Les rendements réels et calculés d'extraction de Terbium (III) par la membrane hydrophobe.

La valeur du coefficient de corrélation  $R = 0,983$  a été obtenue dans la Figure 49 entre la réponse réel et prévue. Ceci peut être dû à la contribution des termes insignifiants du Tableau 13 et ou la couverture des grands intervalles de variables de processus dans le nombre limité d'expériences. Dans ces conditions, les valeurs d'efficacité évaluées d'extraction de terbium par la membrane liquide hydrophobe sont 900 tpm pour la vitesse d'agitation, 0,1 M pour la concentration en nitrate de potassium et 240 mn pour le temps d'extraction.

#### III.1.10.4. Surface de réponse

La forme de la surface de réponse a été tracée en fixant successivement les trois paramètres des valeurs au centre. Le voisinage autour de ces valeurs centrales est censé inclure l'optimum et les représentations 3D résultantes de la fonction de réponse, comme illustré dans les Figures 50, 51 & 52.

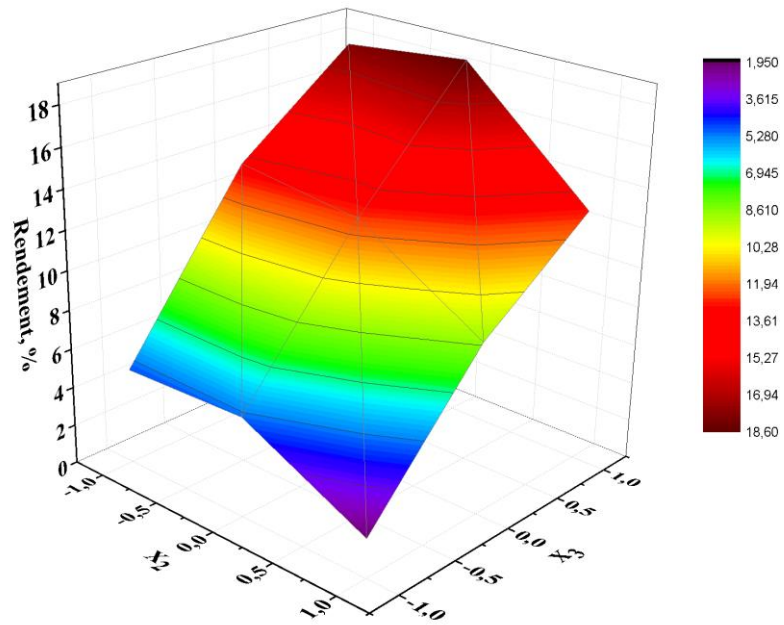


Figure 50 : Représentation 3D de l'extraction de  $Tb^{3+}$ ,  $X_1=0$ ;  $X_2$  (-1 à +1);  $X_3$  (-1 à +1).

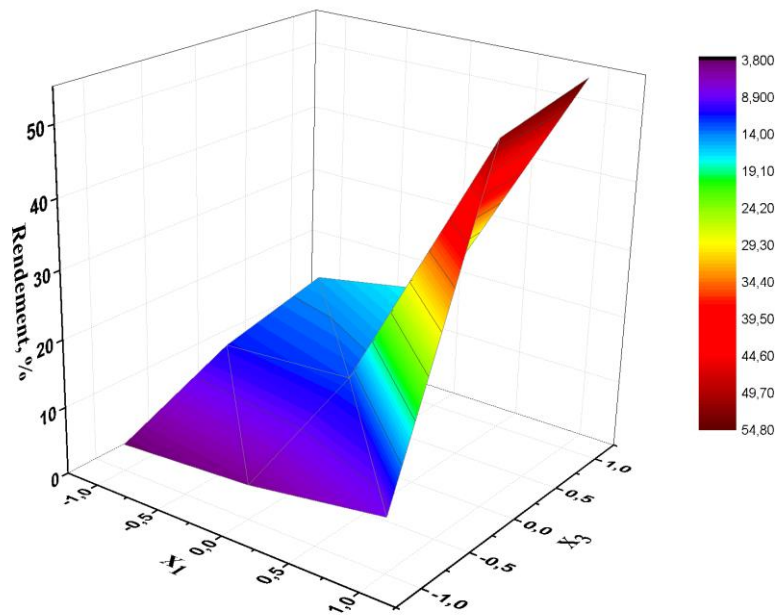


Figure 51 : Représentation 3D de l'extraction de  $Tb^{3+}$ ,  $X_2=0$ ;  $X_1$  (-1 à +1);  $X_3$  (-1 à +1).

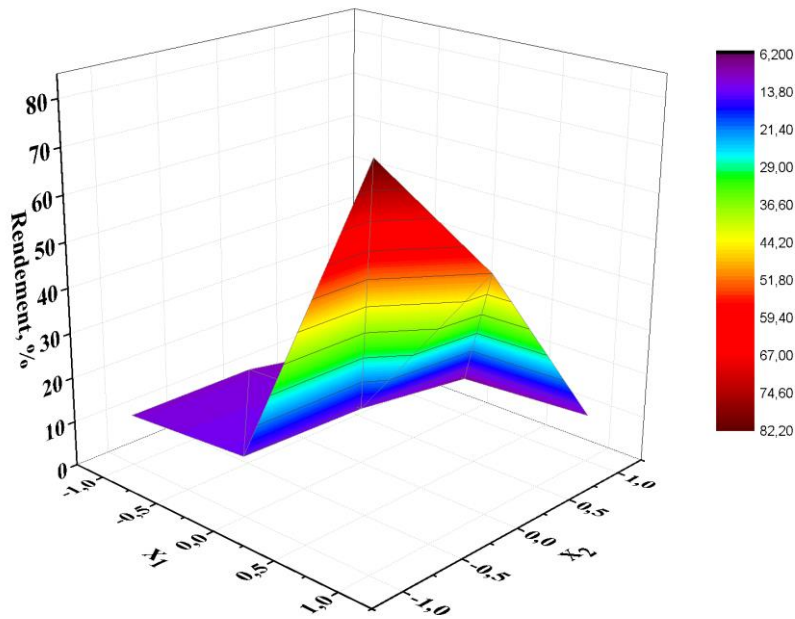


Figure 52 : Représentation 3D de l'extraction de  $Tb^{3+}$ ,  $X_3 = 0$ ;  $X_1 (-1 \text{ à } +1)$ ;  $X_2 (-1 \text{ à } +1)$ .

➤ La Figure 50 montre l'interaction entre la concentration en nitrate de potassium ( $X_2$ ) et le temps d'extraction ( $X_3$ ). La nature parabolique montre qu'en le rendement d'extraction augmente avec l'augmentation du temps d'agitation et augmente aussi sur l'axe de la concentration en nitrate de potassium pour des concentrations faibles.

➤ De la Figure 51 illustre l'interaction entre la vitesse d'agitation ( $X_1$ ) et le temps d'extraction ( $X_3$ ). On constate d'après cette figure que le rendement d'extraction augmente simultanément sur l'axe du temps d'agitation, et celui de la vitesse d'agitation élevée. En outre, l'influence du temps d'agitation de la phase d'alimentation est plus remarquable par rapport à la vitesse d'agitation.

➤ La Figure 52 présente l'interaction entre la vitesse d'agitation ( $X_1$ ) et la concentration en nitrate de potassium ( $X_2$ ). On constate d'après cette figure que l'augmentation de la réponse est fortement proportionnelle à l'augmentation du temps d'agitation, tandis qu'elle est légèrement proportionnelle à l'augmentation de la concentration en nitrate de potassium.

### III.1.10.5. Test t'Student et analyse de la variance

Pour des raisons de reproductibilité du modèle mathématique, nous devons vérifier si ce modèle décrit le processus étudié en identifiant les coefficients qui peuvent être négligés et

les effets individuels ou combinés les plus influents sur le processus d'extraction du Tb(III) par une membrane hydrophobe en déterminant quelques coefficients qui pourraient être négligés, à travers le test t'Student [23].

Les propriétés du modèle dépendent fortement de l'exactitude des expériences. Dans notre cas trois expériences supplémentaires au point central (0, 0, 0) ont été indispensables pour évaluer l'erreur moyenne dans chaque valeur du coefficient en utilisant la variance aléatoire. Le Tableau 14 récapitule les calculs effectués.

**Tableau 14** : Calculs du test de t'Student d'adéquation du modèle et analyse de la variance.

Paramètres	Symbole	Valeur
<b>Rendement moyen au point (0, 0, 0)</b>	$y_0$	13,8
<b>Variance au carré</b>	$S^2$	0,03
<b>Racine carré de la variance.</b>	$S$	0,17
<b>Facteur de risque (choix arbitraire).</b>	$\alpha$	0,05 (95%)
<b>Facteur de Student critique</b>	$T_c$	4,3
<b>Facteur de Student calculé</b>	$\Delta a_i$	$\pm 0,1412$ à 95%
<b>Modèle de réponse à (0, 0,0)</b>	$b_0 (y_{000})$	15,42
<b>Ecart sur le rendement moyen</b>	$d$	1,62
<b>Erreur sur l'écart sur le rendement moyen</b>	$\Delta d$	$\pm 0,45$

Le choix d'un  $\alpha = 5\%$  d'une façon arbitraire. Dans notre cas, la confiance de 95 % est satisfaisante.

Avec une variance égale à 2.0 pour les trois expériences au point central, et un niveau de confiance de 95% ( $\alpha = 0,05$ ), l'intervalle de confiance pour tous les coefficients est  $\Delta a_i = \pm 0,1412$  à 95% de confiance. Ainsi d'après le test t'Student, on exclu tous les coefficients en moins que cette valeur ( $|a_i| < |\Delta a_i|$ ) du modèle mathématique. Dans notre cas, il n'y a pas de coefficient négligeable ; tous les coefficients ont un effet significatif sur la capacité d'extraction. Le modèle résultant reste le même.

$$Y = 15,42 + 14,67 X_1 - 10,68 X_2 + 10,69 X_3 - 13,04 X_1 X_2 + 7,08 X_1 X_3 - 4,709 X_2 X_3 + 12,83 X_1^2 - 1,28 X_2^2 - 5,86 X_3^2 - 6,64 X_1 X_2 X_3 \quad (24)$$

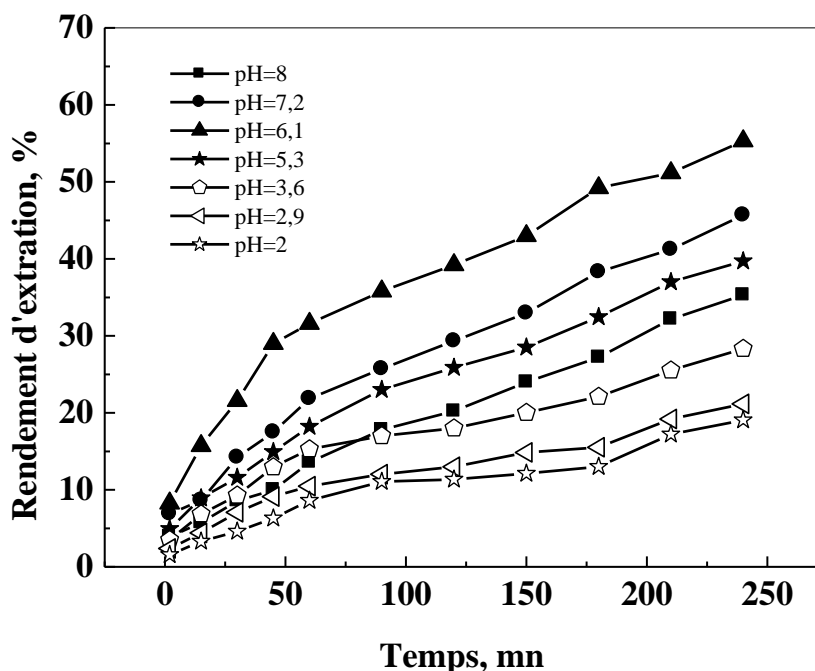
Ce modèle décrira d'une manière reproductible notre système d'extraction de Terbium (III) par la membrane liquide hydrophobe. Ceci assure notre sélection initiale des trois paramètres: la vitesse d'agitation, la concentration initiale de nitrate de potassium et le temps d'agitation.

### III.2. EXTRACTION DU TERBIUM (III) SUR LA MEMBRANE HYDROPHILE

Dans cette partie, une membrane hydrophile a été utilisée, pour l'extraction du Tb (III) à partir d'une solution de nitrate de Terbium. Une étude paramétrique par plan factoriel  $3^3$  a été menée pour optimiser les conditions d'extraction.

#### III.2.1. Effet du pH sur l'extraction à différents temps

Le pH joue un rôle important dans l'extraction des ions métalliques par MLS en utilisant un mélange D2EHPA et TOPO comme extractants [24]. Le mélange des deux extractants (D2EHPA+TOPO) est très important dans l'extraction des ions métalliques contenus dans la solution aqueuse, ainsi que les groupements fonctionnels du mélange d'extractants. Le D2EHPA est un acide phosphorique, il libère les  $H^+$  pour transporter le métal, en formant le complexe métallique [25]. Le TOPO fragilise la liaison PO-H du D2EHPA. L'étude cinétique de l'influence du pH initial de la solution de terbium (III) sur l'extraction par MLS, est réalisée sur une membrane hydrophile. L'effet du pH sur l'extraction des ions Tb(III) a été étudié en préparant des solutions de Tb(III) à différents pH, qui varient entre 2,0 et 8,0.



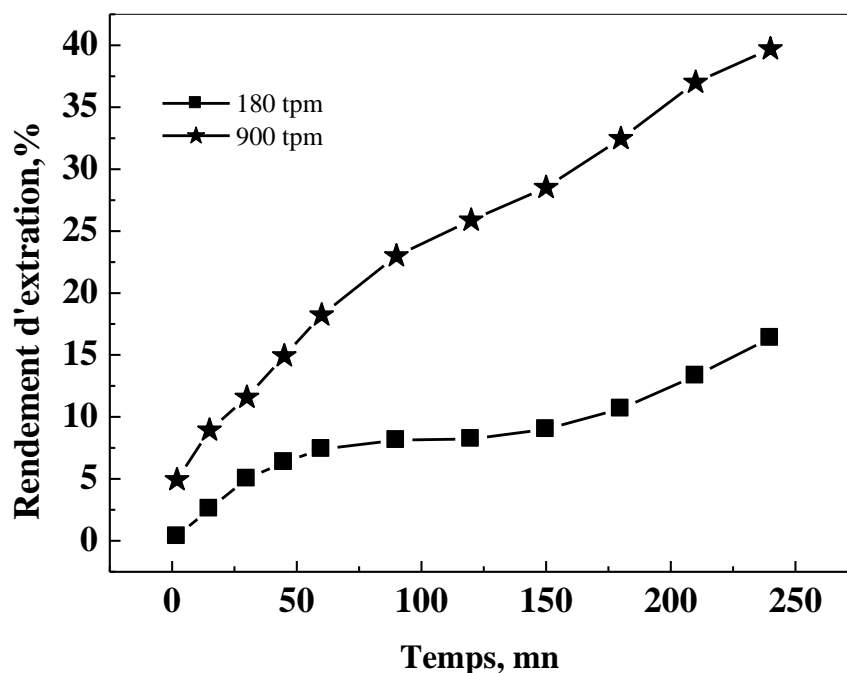
**Figure 53:** Cinétique d'extraction de Tb(III) sur  $MLS_{hydrophile}$  à différents pH initiaux ;  $[Tb(III)] = 10^{-3}M$  ;  $D_2EHPA/TOPO (1/0,4)$  ;  $T_{amb}$  ;  $V_{agitation} = 900\text{ tpm}$  ; épaisseur de la membrane =  $125\ \mu m$  ;  $V_{al} = 55mL$ .



La Figure 53 illustre le rendement d'extraction en fonction de pH initial. Cette courbe montre que le rendement d'extraction augmente avec la diminution de l'acidité de milieu d'un pH = 2,0 à un pH = 6,1 ; ces résultats sont attribués à une compétition entre les ions de terbium et les protons présents en milieu acide. Le meilleur rendement est observé à pH = 6,1 ; au delà de cette valeur le rendement d'extraction diminue. Cette diminution est due à la présence de plusieurs espèces. La disparition des ions  $Tb^{3+}$  libre provoque l'apparition des  $Tb(OH)^{2+}$  et  $Tb(OH)_2^+$  (Figure 33).

### III.2.2. Effet de la vitesse d'agitation en fonction du temps

La Figure 54 montre le rendement d'extraction de terbium en fonction du temps sur une membrane hydrophile, à la concentration de terbium  $10^{-3}$  M et pour deux vitesses d'agitations (180 et 900 tpm).



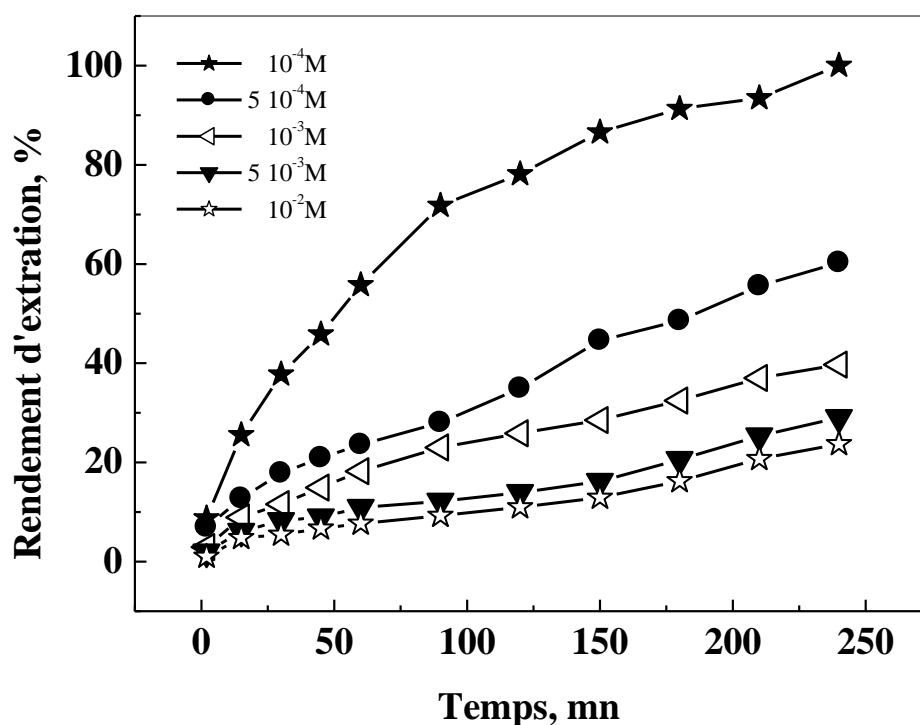
**Figure 54:** Cinétique d'extraction de  $Tb(III)$  sur  $MLS_{hydrophile}$  à différentes vitesses d'agitation ;  $[Tb(III)] = 10^{-3}M$  ;  $D_2EHPA/TOPO (1/0,4)$  ;  $T_{amb}$  ;  $pH_i = 5,3$  ; épaisseur de la membrane =  $125 \mu m$  ;  $V_{al} = 55mL$ .

Pour une agitation de 900 tpm et à un temps fixé à 240 minutes comme dans l'étude précédente, on voit que le rendement d'extraction est de 39,7 %. Par contre avec une agitation

de 180 tpm le rendement d'extraction est de 16,37 %. Ainsi, la vitesse d'agitation de 900 tpm, est retenue pour les expériences qui suivent.

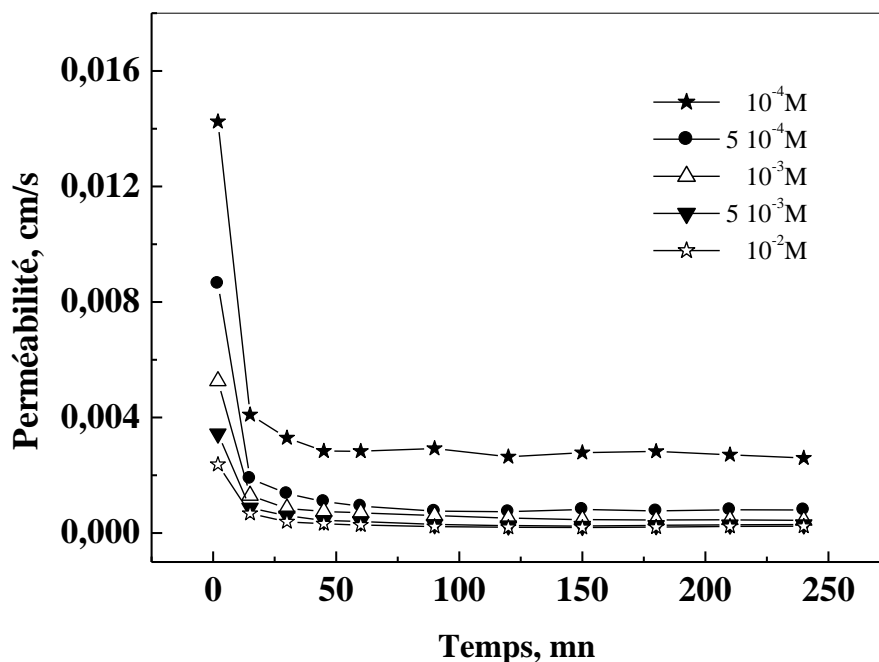
### III.2.3. Effet de la concentration initiale en fonction du temps

Différentes solutions de Tb (III) ont été préparées en variant la concentration initiale de Tb (III) dans un intervalle entre  $10^{-2}$  et  $10^{-4}$  M, dans la phase d'alimentation. Les résultats du rendement d'extraction et de la perméabilité sont présentés dans les Figures 55 et 56 respectivement.



**Figure 55:** Cinétique d'extraction sur  $MLS_{hydrophile}$  à différentes concentrations initiales de Terbium (III) ;  $D_2EHPA/TOPO$  (1/0,4);  $T_{amb}$  ;  $V_{agitation} = 900$  tpm ;  $pH_i = 5,3$  ; épaisseur de la membrane =  $125 \mu m$  ;  $V_{al} = 55 mL$ .

De la Figure 55 on observe que le rendement d'extraction atteint son maximum à une concentration en Terbium de  $10^{-4}$  M, au-delà de cette concentration le rendement diminue. Cette chute est due à la saturation du mélange d'extractants ( $D_2EHPA/TOPO$ ) sur la phase membranaire.

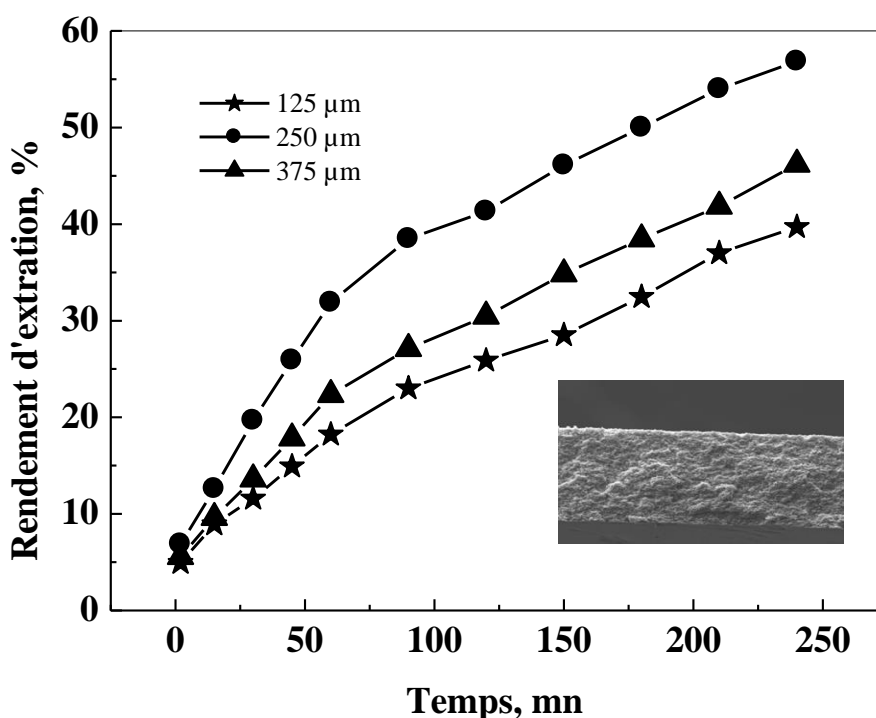


**Figure 56:** Perméabilité sur  $MLS_{hydrophile}$  à différentes concentrations initiales de terbium (III) ;  $D_2EHPA/TOPO$  (1/0,4) ;  $T_{amb}$  ;  $V_{agitation} = 900$  tpm ;  $pH_i = 5,3$  ; épaisseur de la membrane = 125  $\mu m$  ;  $V_{al} = 55$  mL.

La Figure 56 montre une tendance décroissante graduelle de la perméabilité en fonction de l'augmentation de la concentration initiale en Terbium (III), la meilleure perméabilité est obtenue avec une concentration initiale égale à  $10^{-4}$  M. Nous avons choisi la concentration initiale  $10^{-3}$  M comme condition de concentration dans la phase d'alimentation au cours des expériences suivantes, afin d'améliorer le procédé par l'optimisation des autres paramètres.

### III.2.4. Etude cinétique sur l'épaisseur de la membrane

L'effet de l'épaisseur de la membrane a été réalisé à partir d'une solution d'alimentation contenant la solution de Terbium (III) de concentration  $10^{-3}$  M. Le rapport molaire du  $D_2EHPA/TOPO$  a été fixé à 1/0,4 en phase membranaire. Les résultats sont présentés dans la Figure 57.

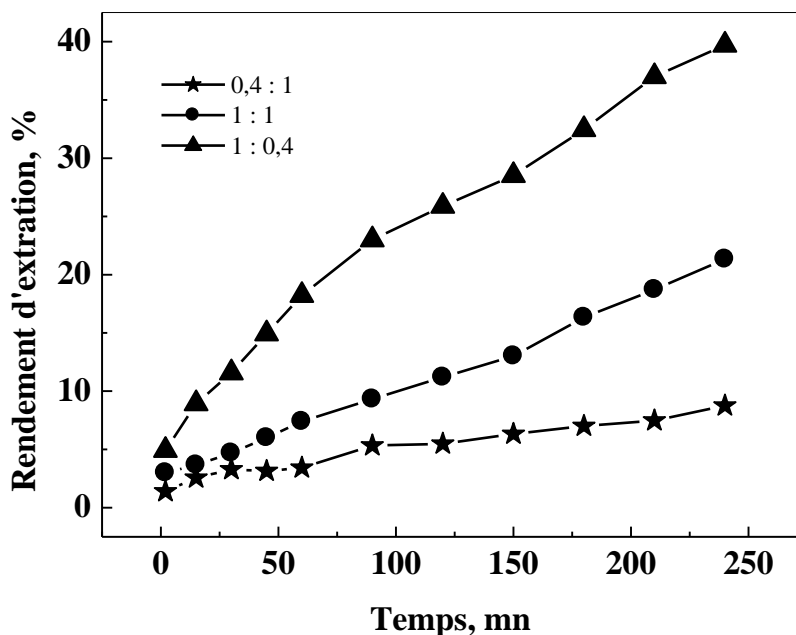


**Figure 57:** Cinétique d'extraction de Tb(III) sur  $MLS_{hydrophile}$  à différentes épaisseurs de la membrane ;  $[Tb(III)] = 10^{-3} M$  ;  $D_2EHPA/TOPO (1/0,4)$  ;  $T_{amb}$  ;  $V_{agitation} = 900 tpm$  ;  $pH_i = 5,3$  ;  $V_{al} = 55 mL$ .

De la Figure 57 on remarque que lorsque l'épaisseur de la membrane passe de 125 et 250  $\mu m$ , le rendement d'extraction passe de 39,7% à 56,86%. Cependant, une augmentation supplémentaire de l'épaisseur de la membrane a conduit à la diminution du rendement en terbium à 46,2%. L'addition de la troisième membrane rend la deuxième membrane moins performante, la perméabilité maximale n'est plus au temps initial d'extraction [26].

### III.2.5. Etude cinétique du rapport molaire d'extractants

L'effet du rapport molaire sur le rendement d'extraction de Tb(III) a été étudié dans la gamme du rapport molaire  $D_2EHPA/TOPO$  entre 0,4/1 et 1 /0,4. La valeur utilisée du pH est de 5,3, la concentration initiale de Tb (III) est de  $10^{-3} M$  dans la phase d'alimentation. Les résultats sont présentés sur la Figure 58.



**Figure 58:** Cinétique d'extraction de Tb(III) sur  $MLS_{hydrophile}$  à différents rapports molaires d'extractants (D2EHPA/TOPO) ;  $[Tb(III)] = 10^{-3} M$  ;  $T_{amb}$  ;  $V_{agitation} = 900 \text{ tpm}$  ;  $pH_i = 5,3$  ; épaisseur de la membrane =  $125 \mu m$  ;  $V_{al} = 55 mL$ .

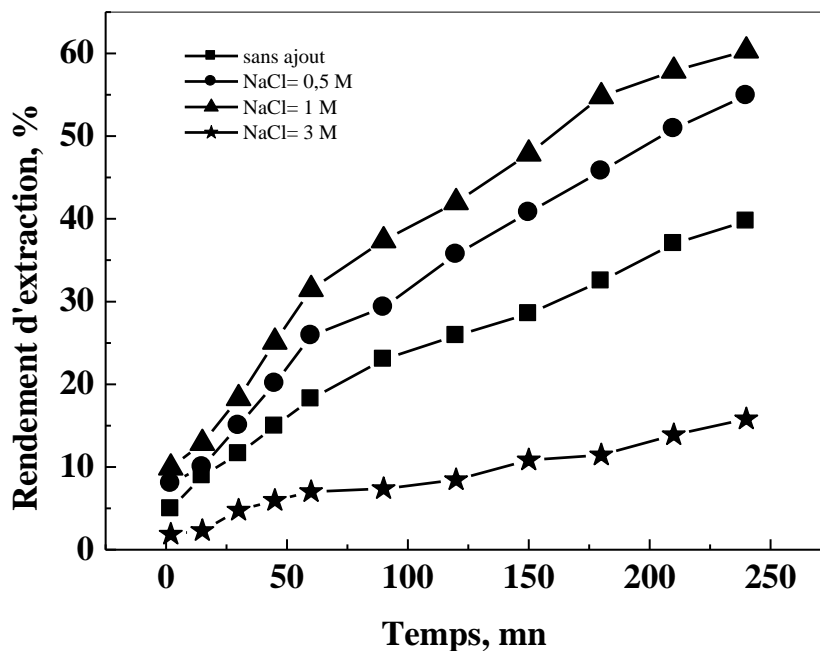
Les résultats sont présentés sur la Figure 58. La variation du rapport molaire entre 0,4/1 et 1/0,4 entraîne une augmentation du rendement d'extraction, le maximum est obtenu à la valeur du rapport molaire égale à 1/0,4. L'augmentation du rendement d'extraction de Tb(III) par la diminution du nombre de moles de TOPO conduit à un effet synergique du mélange.

### III.2.6. Etude cinétique sur l'effet de la force ionique

Les Figures 59 et 60 ci-dessous représentent le rendement de l'extraction du Tb(III) en fonction du temps pour différentes quantités de sels ajoutées à la phase d'alimentation (NaCl,  $KNO_3$ ). Nous avons étudié l'effet de l'ajout de sel sur l'extraction du Terbium.

#### III.2.6.1. Effet de l'ajout du sel NaCl

On a étudié l'effet de l'ajout de NaCl à des concentrations de 0,5 M, 1 M et 3 M. Les résultats obtenus sont regroupés dans la Figure 59.

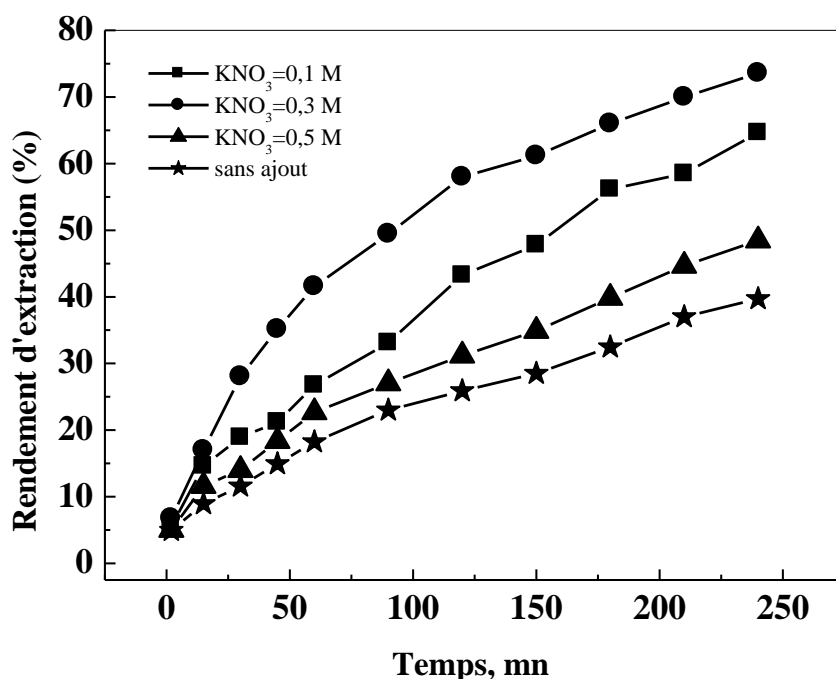


**Figure 59:** Cinétique d'extraction de Tb(III) sur  $MLS_{hydrophile}$  à différentes concentrations initiales de NaCl ;  $[Tb(III)] = 10^{-3} M$  ;  $D_2EHPA/TOPO (1/0,4)$  ;  $T_{amb}$  ;  $V_{agitation} = 900 \text{ tpm}$  ;  $pH_i = 5,3$  ; épaisseur de la membrane =  $125 \mu m$  ;  $V_{al} = 55 mL$ .

Les résultats donnés dans la Figure 59 montrent que le rendement d'extraction de Tb(III) augmente avec l'augmentation de la concentration en NaCl entre l'intervalle de concentrations entre 0,5 et 1 M, par contre à la concentration 3M le rendement diminue. Ceci est dû à la compétition entre  $Tb^{3+}$  et  $Na^+$  lors de l'extraction. Le sodium étant identifié par le photomètre à flamme, où on observe sa diminution dans la solution d'alimentation.

### III.2.6.2. Effet de l'ajout du sel $KNO_3$

Les conditions opératoires sont fixées comme précédemment, divers concentrations en nitrate de potassium sont prises égales à 0,1M, 0,3 M et 0,5M. Les résultats obtenus sont donnés dans la Figure 60.

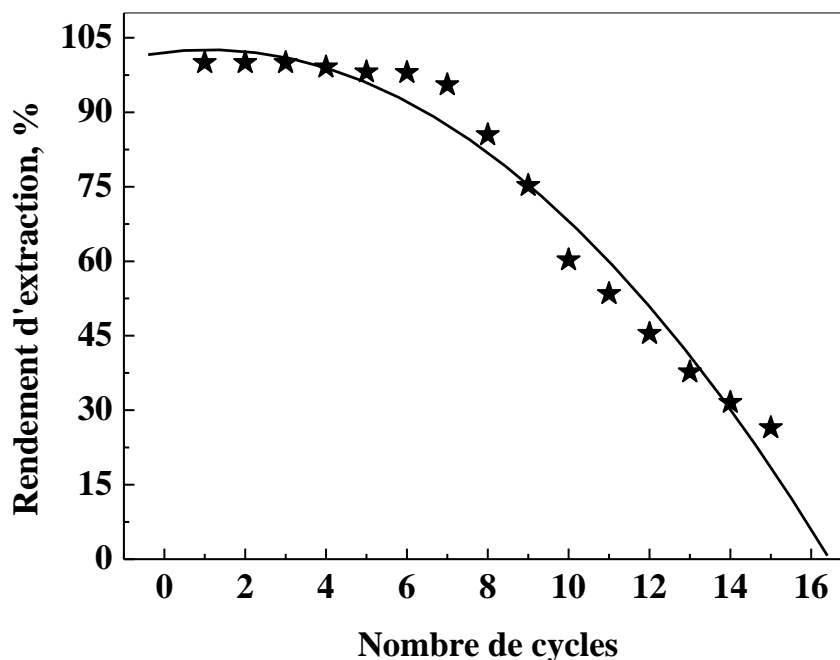


**Figure 60:** Cinétique d'extraction de Tb(III) sur  $MLS_{hydrophile}$  à différentes concentrations initiales de  $KNO_3$ ;  $[Tb(III)] = 10^{-3}M$ ;  $D_2EHPA/TOPO (1/0,4)$ ;  $T_{amb}$ ;  $V_{agitation} = 900\ tpm$ ;  $pH_i = 5,3$ ; épaisseur de la membrane =  $125\ \mu m$ ;  $V_{al} = 55mL$ .

Au vu des courbes de la Figure 60, on constate qu'avec ajout de nitrate de potassium, le rendement d'extraction est meilleur. Ainsi on remarque que le rendement d'extraction augmente dans un intervalle de concentration entre 0,1 et 0,3 après il diminue pour une concentration de 0,5 M de  $KNO_3$ . Un phénomène de compétition dans l'extraction de  $Tb^{3+}$  et  $K^+$  a lieu à cette concentration.

### III.2.7. Etude de la préconcentration de Terbium (III)

Les préconcentrations sur la membrane hydrophile ont été réalisées de la même manière que dans l'étape précédente de l'extraction, permettant de mieux percevoir l'influence des paramètres.



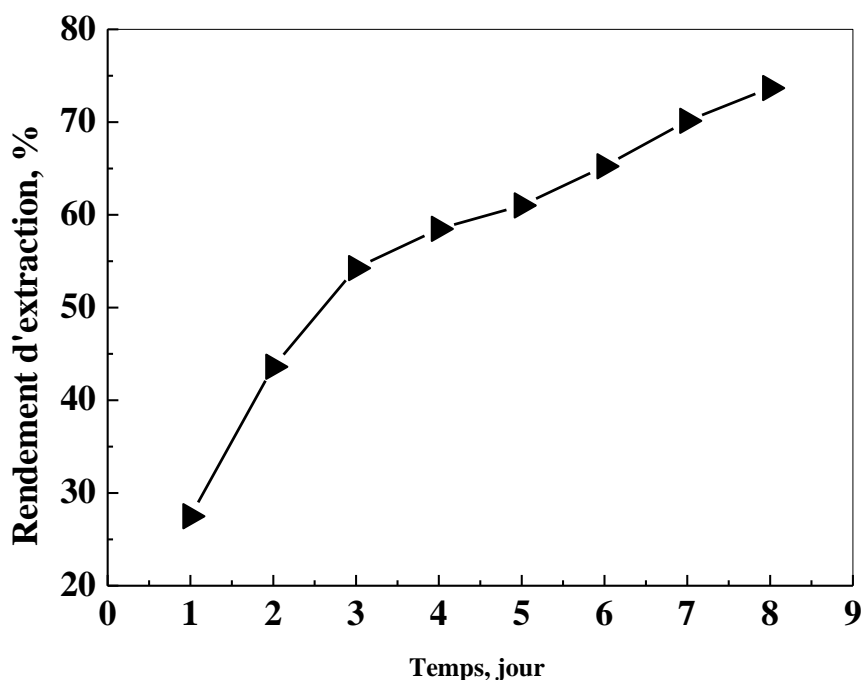
**Figure 61:** Effet du nombre de cycles sur le rendement d'extraction sur  $MLS_{hydrophile}$  ;  
 $[Tb(III)] = 10^{-4}M$  ;  $D_2EHPA/TOPO (1/0,4)$  ;  $t_{agitation} = 240 mn$  ;  $T_{amb}$  ;  $V_{agitation} = 900 tpm$  ;  
 $pH_i = 5,3$  ; épaisseur de la membrane =  $125 \mu m$  ;  $V_{al} = 55mL$ .

On a représenté sur la Figure 61, le rendement d'extraction en fonction de nombre de cycles sur une membrane hydrophile pour un temps d'extraction de 240 mn pour chaque cycle, vitesse d'agitation de 900 tpm et la concentration initiale  $10^{-4} M$ . De cette Figure, les résultats montrent que jusqu'à 3 cycles de fonctionnement continu, l'extraction de Tb (III) est de 100%, après on observe une légère diminution de rendement de 99,1% à 95,9% pendant 4 cycles, puis on observe une chute du rendement d'extraction jusqu'à un rendement de 26,4%. Cette diminution est due à la saturation graduelle de la membrane avec les ions de Terbium. Pour l'ensemble des cycles on garde la même membrane. La quantité totale retenue sur la membrane après 15 cycles est de 82,67 mg/g.

### III.2.8. Etude cinétique sur l'effet du temps de contact sans agitation

L'effet de temps de contact d'ion de terbium (III) sur le rendement a été étudié pendant huit jours sans agitation sur une membrane hydrophile. On peut le déterminer expérimentalement où des extractions sur MLS sont réalisées pendant différents temps allant de 1 jusqu'à 8 jours. Les résultats obtenus sont donnés dans la Figure 62.





**Figure 62:** Effet du temps de contact sur le rendement d'extraction du terbium (III) par  $MLS_{hydrophile}$  sans agitation ; épaisseur de la membrane  $125 \mu m$  ;  $T_{amb}$  ;  $[Tb(III)] = 10^{-3} M$  ;  $pH_i = 5,3$  ;  $D_2EHPA / TOPO (1/0,4)$  ;  $V_{al} = 55 mL$ .

Les résultats nous ont permis de remarquer que l'augmentation du temps dans la phase d'alimentation sur le rendement augmente. Le rendement maximal de rétention égal à 73,66 % est obtenu après huit jours.

### III.2.9. Plan factoriel pour l'extraction de Terbium (III) sur une membrane hydrophile

#### III.2.9.1. Introduction

Dans cette étude, les expériences ont été menées à la température ambiante. On fait appel à l'application du plan factoriel comme dans la partie précédente. Nous avons utilisé le plan factoriel  $3^3$  pour suivre l'extraction de Tb(III), à partir d'une solution nitrée sur une membrane hydrophile. Le nombre d'expériences effectuées est de 27 plus 3 expériences au centre pour juger de la validité des mesures.

### III.2.9.2. Modélisation de l'extraction du Tb(III) par le plan factoriel

Le modèle factoriel  $3^3$  a été utilisé, en faisant varier trois variables clés, à savoir la vitesse d'agitation  $V$ , rpm ( $X_1$ ), concentration de nitrate de potassium  $S$ , M ( $X_2$ ) et le temps d'extraction  $t$ , min ( $X_3$ ). Le Tableau 15 représente les niveaux pour chaque variable minimum, maximum et le milieu, sont nommés respectivement sous formes des valeurs codées -1, 0 et +1.

**Tableau 15** : Facteurs et leurs niveaux correspondants.

Facteur	Symboles des Facteurs	minimum	Moyne	maximum
		-1	0	+1
Vitesse d'agitation (rpm), $X_1$	V	180	540	900
[KNO <sub>3</sub> ] (M), $X_2$	S	0,1	0,3	0,5
Temps d'agitation (min), $X_3$	t	15	127,5	240

Ainsi, cela revient à effectuer 27 expériences (Tableau 16) pour déterminer les capacités d'extraction de Terbium (III). Le modèle mathématique a la forme:

$$R (\%) = a_0 + a_1 X_1 + a_2 X_2 + a_3 X_3 + a_{12} X_1 X_2 + a_{13} X_1 X_3 + a_{23} X_2 X_3 + a_{11} X_1^2 + a_{22} X_2^2 + a_{33} X_3^2 + a_{123} X_1 X_2 X_3 \quad (25)$$

**Tableau 16:** Rendements en fonction des variables  $X_1$ ,  $X_2$ , et  $X_3$  pour les 27 expériences.

N°	$X_1$	$X_2$	$X_3$	Rendement, %
1	-1	-1	-1	2,887
2	-1	-1	0	10,99
3	-1	-1	+1	13,55
4	-1	0	-1	5,985
5	-1	0	0	15,15
6	-1	0	+1	18,58
7	-1	+1	-1	1,23
8	-1	+1	0	8,01
9	-1	+1	+1	12,46
10	0	-1	-1	7,514
11	0	-1	0	26,99
12	0	-1	+1	39,66
13	0	0	-1	7,132
14	0	0	0	29,01
15	0	0	+1	42,37
16	0	+1	-1	6,843
17	0	+1	0	21,02
18	0	+1	+1	35,34
19	+1	-1	-1	14,59
20	+1	-1	0	44,33
21	+1	-1	+1	64,64
22	+1	0	-1	16,99
23	+1	0	0	59,03
24	+1	0	+1	73,58
25	+1	+1	-1	11,61
26	+1	+1	0	32,27
27	+1	+1	+1	48,46
(28, 29, 30) <sup>a</sup>	0	0	0	29,99 ; 30,77 ; 29,44

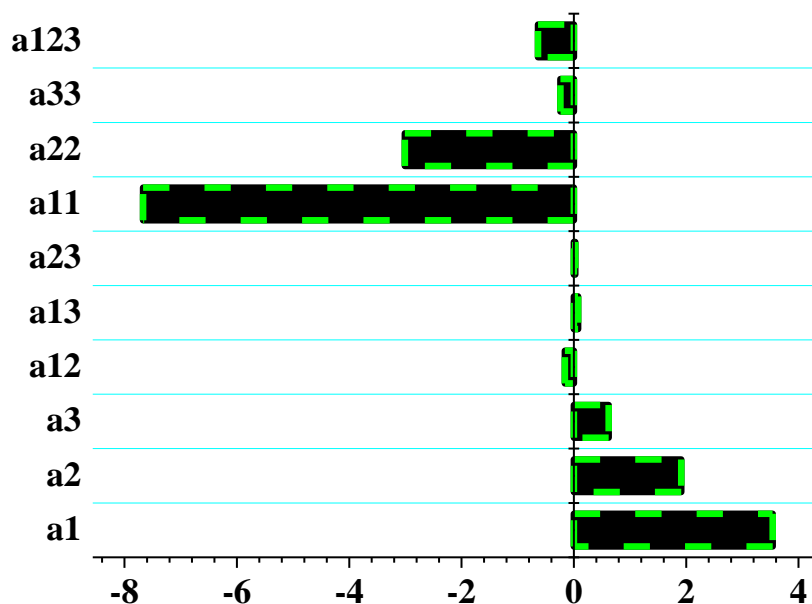
<sup>a</sup> Trois essais supplémentaires au centre (0, 0, 0) pour le calcul du Test t de Student, le domaine de confiance choisis est de 95%.

L'équation de régression du modèle de la matrice est représentée par l'expression 26 suivante:

$$R_{Tb} = 31,30 + 3,54X_1 + 1,91X_2 + 0,62X_3 - 0,16X_1X_2 + 0,075X_1X_3 + 0,025X_2X_3 - 7,67X_1^2 - 3,01X_2^2 - 0,24X_3^2 - 0,64X_1X_2X_3 \quad (26)$$

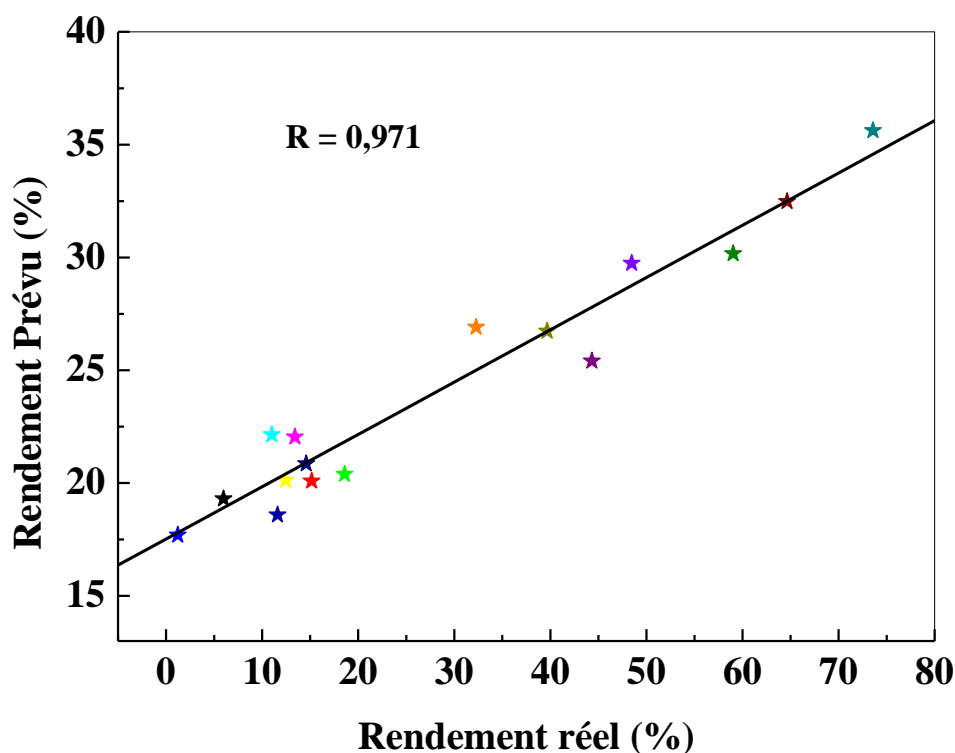
Les résultats donnés au Tableau 16 montrent que la capacité d'extraction varie significativement selon les paramètres expérimentaux, atteignant des valeurs entre 64 et 74 % dans certaines conditions de fonctionnement. La valeur de capacité d'extraction la plus élevée (73,57 %) a été obtenue à une vitesse d'agitation élevée, une force ionique moyenne et un temps de contact élevé. Une sélection adéquate de paramètres est une condition essentielle

pour établir un modèle polynomial précis (Equation (26)). Un intervalle élevé entre les niveaux bas, moyens et hauts a été considéré afin d'observer clairement l'effet de chaque facteur sur le rendement d'extraction. Les calculs du modèle ont été réalisés en utilisant des valeurs adimensionnelles ou réduites de ces variables, chacune d'elle varie sur trois niveaux. Le modèle mathématique nous donne les valeurs des coefficients ( $a_i$ ) représentées dans la Figure 63 qui décrit les effets individuels des paramètres, ainsi que leurs interactions.



**Figure 63** : Présentation graphique des coefficients d'extraction de  $Tb^{3+}$  par la membrane hydrophile imprégnée par le D2EHPA/TOPO (1/0,4).

La Figure 64 montre la relation entre les valeurs réelles et les valeurs prévues d'extraction du Tb (III) en solution utilisant la membrane liquide hydrophile. Les données réelles sont les mesures réelles de concentration en terbium dans la solution. En outre, les valeurs prévues ont été produites en remplaçant les valeurs codées (-1, 0, +1) dans l'équation 26.



*Figure 64 : Les rendements réels et calculés d'extraction de Terbium (III) par la membrane hydrophile.*

La valeur du coefficient de corrélation est  $R = 0,971$  a été obtenue dans la Figure 64 entre la réponse réel et prévue. Ceci peut être dû à la contribution des termes insignifiants du tableau 17 et ou la couverture des grands intervalles de variables de processus dans le nombre limité d'expériences. Dans ces conditions, les valeurs d'efficacité évaluées d'extraction de terbium par la membrane liquide hydrophile sont 900 tpm pour la vitesse d'agitation, 0,3 M pour la concentration en nitrate de potassium et 240 mn pour le temps d'extraction.

### III.2.9.3. Réalisation du modèle mathématique

Les valeurs des coefficients ( $a_i$ ) sont illustrées dans le Tableau 17 ci-après:

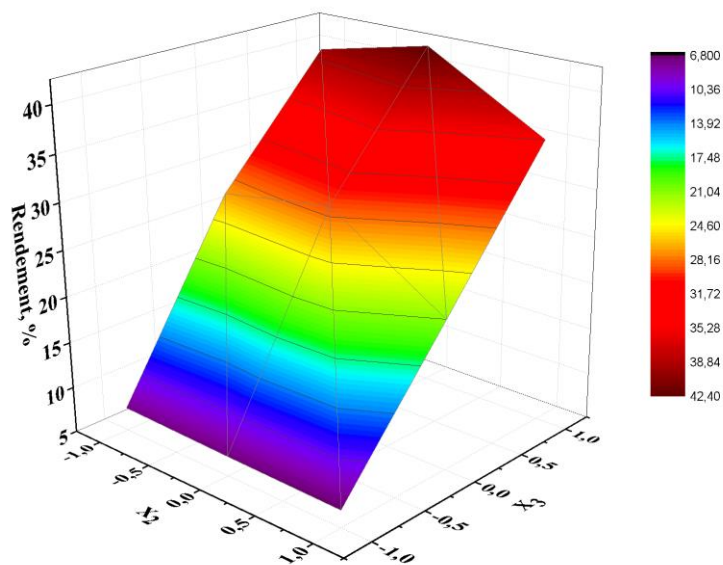
**Tableau 17** : Valeurs des coefficients.

R(%)	coefficient	Valeur
Constant	$a_0$	31,3
V (vitesse d'agitation)	$a_1$	3,54
S ( $[KNO_3]$ )	$a_2$	1,91
t (temps d'agitation)	$a_3$	0,62
V*S	$a_{12}$	0,16
V*t	$a_{13}$	0,075
S*t	$a_{23}$	0,025
V*V	$a_{11}$	-7,67
S*S	$a_{22}$	-3,01
t*t	$a_{33}$	-0,24
V*S*t	$a_{123}$	-0,64

D'après le Tableau 17, c'est la vitesse d'agitation ( $X_1$ ,  $a_1$ ) qui influence le plus positivement sur l'efficacité d'extraction par rapport aux deux autres effets pris individuellement. Les combinaisons entre les variables  $a_i a_j$  font augmenter le rendement d'extraction tandis que les  $a_{ii}$  font diminuer le rendement d'extraction. Concernant l'interaction tertiaire des trois paramètres ( $X_1$ ,  $X_2$ ,  $X_3$ ), on remarque un effet défavorable sur l'efficacité d'extraction.

### III.2.9.4. Surface de réponse

Les surfaces de réponse ont été tracées en fixant successivement les valeurs des trois paramètres pris au centre. Le voisinage autour de ces valeurs centrales est censé inclure l'optimum et les représentations 3D résultantes de la fonction de réponse, comme illustré dans les Figures 65, 66 & 67.



**Figure 65** : Représentation 3D de l'extraction de  $Tb^{3+}$ ,  $X_1=0$ ;  $X_2$  (-1 à +1);  $X_3$  (-1 à +1).

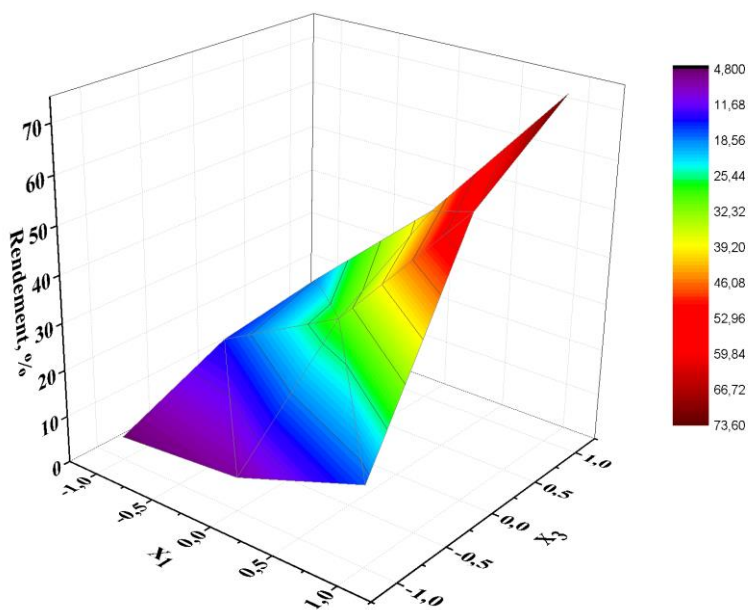


Figure 66 : Représentation 3D de l'extraction de  $Tb^{3+}$ ,  $X_2 = 0$ ;  $X_1 (-1 \text{ à } +1)$ ;  $X_3 (-1 \text{ à } +1)$ .

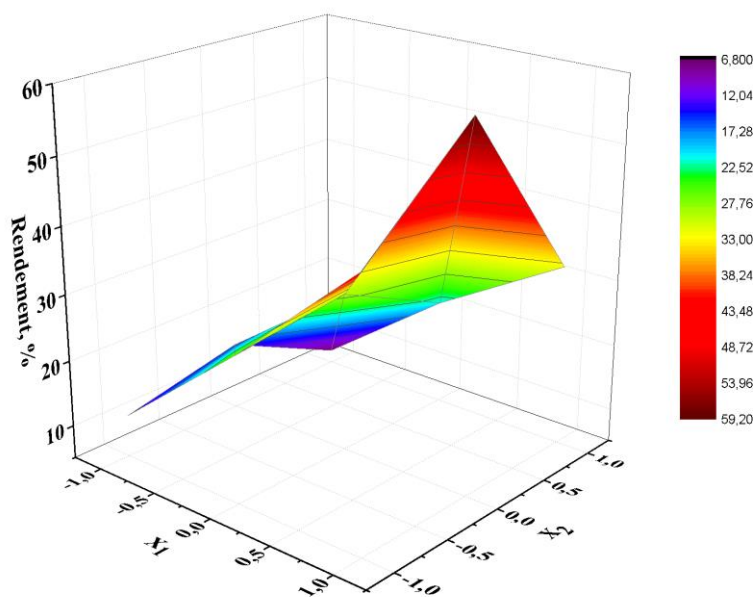


Figure 67 : Représentation 3D de l'extraction de  $Tb^{3+}$ ,  $X_3 = 0$ ;  $X_1 (-1 \text{ à } +1)$ ;  $X_2 (-1 \text{ à } +1)$ .

➤ De la Figure 65, on constate que la réponse n'augmente que légèrement lorsque la concentration en  $KNO_3$  augmente (axe de la concentration en nitrate de potassium), et fortement lorsque le temps augmente (axe du temps d'extraction). En outre, la réponse atteint la valeur maximale lorsque le temps d'extraction est proche de son niveau le plus haut.

➤ Sur la Figure 66, l'analyse horizontale et verticale de la surface de réponse et iso-réponse, avec une valeur de  $\text{KNO}_3$  médiane ( $S=0,1 \text{ M}$ ), indique que le rendement augmente lorsque les deux facteurs ( $X_1$  et  $X_3$ ) augmentent.

➤ D'après la Figure 67, on remarque que plus la vitesse d'agitation de la phase d'alimentation augmente plus le rendement d'extraction augmente, pour des concentrations en  $\text{KNO}_3$  moyennement faibles. Cependant l'augmentation de la concentration en sel fait diminuer le rendement d'extraction.

### III.2.9.5. Test t'Student et analyse de la variance

Pour des raisons de reproductibilité du modèle mathématique, nous devons vérifier si ce modèle décrit le processus étudié en identifiant les coefficients qui peuvent être négligés et les effets individuels ou combinés les plus influents sur le processus d'extraction du Tb(III) par une membrane hydrophile et en déterminant quels sont les coefficients qui pourraient être négligés, à travers le test t'Student [23].

Les propriétés du modèle dépendent fortement de l'exactitude des expériences. Trois expériences au point central (0, 0, 0) sont indispensables pour évaluer l'erreur moyenne pour chaque valeur du coefficient, en utilisant la variance aléatoire. Le Tableau 18 récapitule les calculs effectués.

**Tableau 18** : Test t'Student d'adéquation du modèle et analyse de la variance.

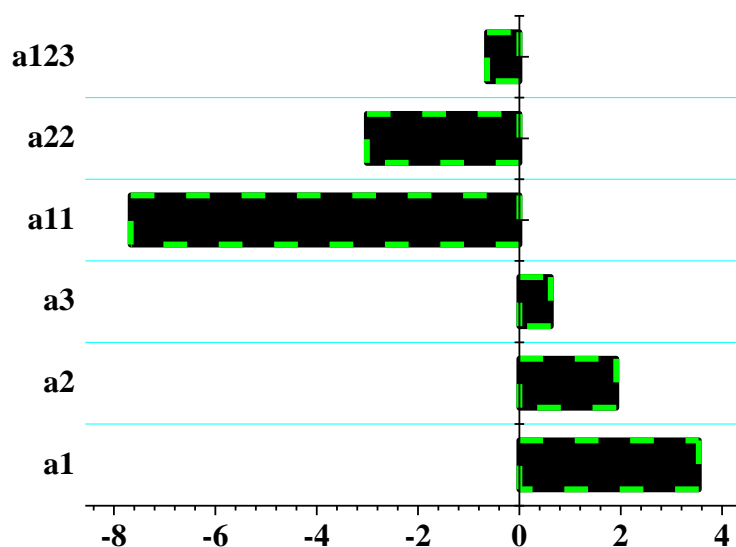
Paramètres	Symbole	Valeur
<b>Rendement moyen au point (0,0,0)</b>	$y_0$	30,07
<b>Variance au carré</b>	$S^2$	0,45
<b>Racine carrée de la variance.</b>	$S$	0,67
<b>Facteur de risque (choix arbitraire).</b>	$\alpha$	0,05 (95%)
<b>Facteur de t'Student critique</b>	$T_c$	4,3
<b>Facteur de t'Student calculé</b>	$\Delta a_i$	$\pm 0,553$ à 95%
<b>Modèle de réponse a (0, 0,0)</b>	$b_0 (y_{000})$	31,29
<b>Ecart sur le rendement moyen</b>	$d$	1,23
<b>Erreur sur l'écart sur le rendement moyen</b>	$\Delta d$	$\pm 1,75$

Dans notre cas, la confiance de 95 % est satisfaisante.

Avec une variance de 2 pour les trois expériences au centre et un niveau de confiance de 95% ( $\alpha = 0,05$ ), l'intervalle de confiance pour tous les coefficients est  $\Delta a_i = \pm 0,553$  à 95%. Ainsi d'après le test t'Student, on exclue tous les coefficients en moins que cette valeur ( $|a_i| < |\Delta a_i|$ ) du modèle. Le nouveau modèle résultant est comme suit:



$$R_{Tb} = 31,30 + 3,54X_1 + 1,91X_2 + 0,62X_3 - 7,67X_1^2 - 3,01X_2^2 - 0,64X_1X_2X_3 \quad (27)$$



**Figure 68** : Présentation graphique des coefficients d'extraction de  $Tb^{3+}$  par la membrane hydrophile imprégnée avec le D2EHPA/TOPO après l'équation retenue.

### III.3. EXTRACTION DU MELANGE TERBIUM (III) ET FER (III) SUR UNE MEMBRANE HYDROPHOBE

Cette partie porte sur l'extraction du mélange [Tb(III)-Fe(III)], à partir d'une solution de nitrate de Terbium (III) et nitrate de Fer (III), qui est réalisée sous une agitation de 900 tpm, par un mélange d'extractants organophosphorés (D2EHPA/TOPO) imprégnés sur une membrane hydrophobe.

#### III.3.1. Effet du pH initial

L'étude de l'effet de pH initial sur l'extraction de mélange [Tb(III)-Fe(III)] a été réalisée en variant le pH initial de la phase d'alimentation entre 2,0 et 6,0 par l'ajout soit d'un acide  $HNO_3$  ou d'une base  $NaOH$  et en gardant tous les autres paramètres constants. La concentration du mélange est ajustée à  $10^{-4}$  M. Les courbes comparatives sont résumées dans la Figure 70.

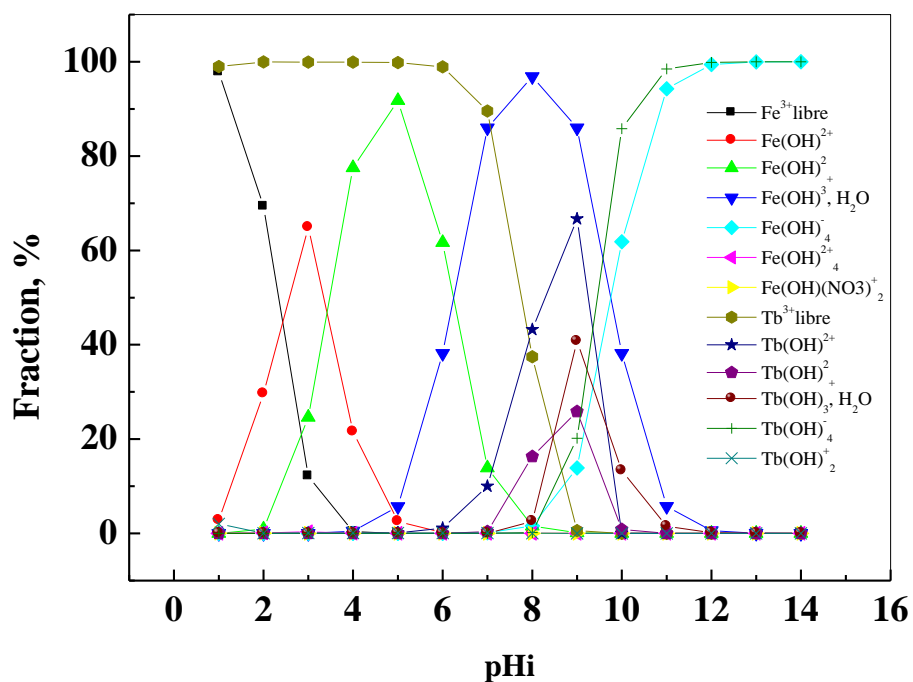


Figure 69: Diagramme de prédominance des espèces de Tb en phase aqueuse en fonction du pH ; donné par CHEAQS ;  $[Tb(NO_3)_3] / [Fe(NO_3)_3]$  ;  $1 \leq pH \leq 14$  [6].

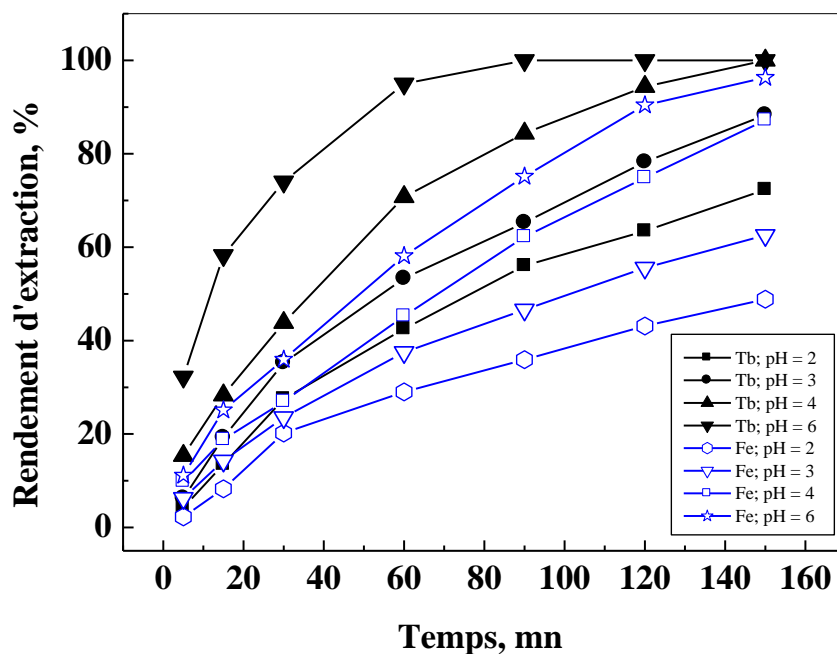
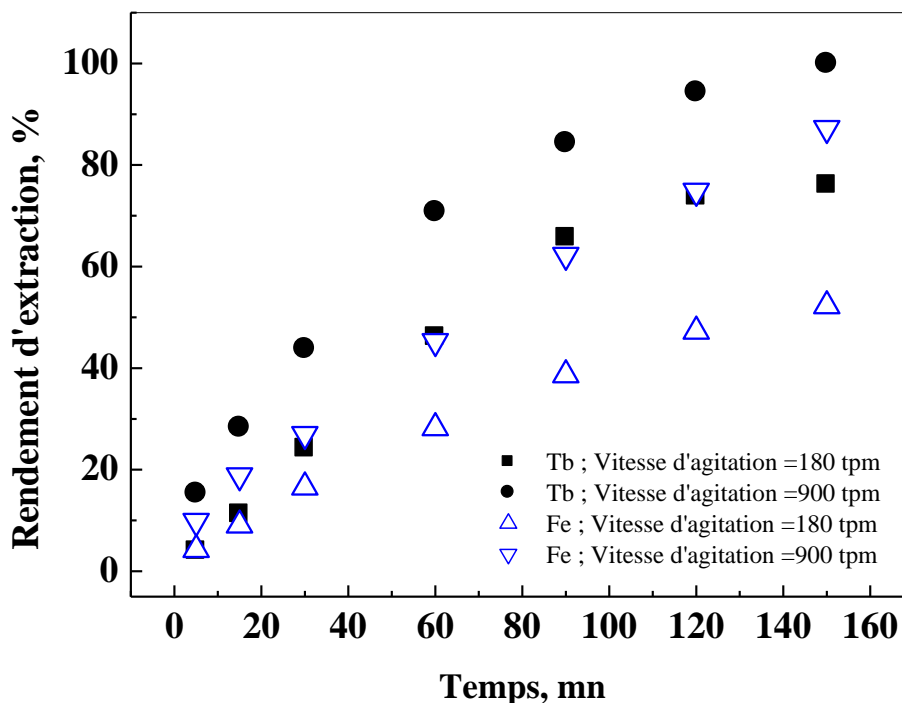


Figure 70: Cinétique d'extraction de Tb(III) et Fe(III) sur  $MLS_{hydrophobe}$  à différents pH initial ;  $[Tb(III)-Fe(III)] = 10^{-4} M$  ;  $D_2EHPA/TOPO (1/0,4)$  ;  $T_{amb}$  ;  $V_{agitation} = 900 \text{ rpm}$  ; épaisseur de la membrane =  $125 \mu m$  ;  $V_{al} = 55 mL$ .

De la Figure 70 on remarque que le rendement d'extraction augmente avec la diminution de l'acidité de milieu ; ces résultats sont attribués à une compétition entre les ions métalliques et les protons du milieu acide. Les meilleurs rendements par rapport au pH sont obtenus à  $\text{pH} = 6,0$  pour le mélange Terbium et Fer. Le pH agit simultanément sur la prédominance des espèces de Terbium et de Fer présents en solution aqueuse. Le diagramme de prédominance (Figure 69) représente la fraction des métaux étudiés en fonction de la variation du pH, qui montre qu'à des  $\text{pH} \geq 9$  le terbium commence à apparaître sous la forme d'hydroxyde et pour le fer à partir du  $\text{pH} \geq 4$ . Nous nous sommes donc limités à un pH initial égal à 4,0 dans l'étude de tous les paramètres suivants.

### III.3.2. Effet de la vitesse d'agitation

L'effet de la vitesse d'agitation sur l'extraction du mélange Terbium et Fer a été étudié à deux vitesses différentes: 180 et 900 tpm. La Figure 71 représente le rendement d'extraction du mélange [Tb(III)/Fe(III)] en fonction du temps.



**Figure 71:** Cinétique d'extraction de Tb(III) et Fe(III) sur  $\text{MLS}_{\text{hydrophobe}}$  à différentes vitesses d'agitation ;  $[\text{Tb(III)}-\text{Fe(III)}] = 10^{-4}\text{M}$  ;  $\text{D}_2\text{EHPA}/\text{TOPO} (1/0,4)$  ;  $T_{\text{amb}}$  ; épaisseur de la membrane =  $125 \mu\text{m}$  ;  $\text{pH}_i = 4,0$  ;  $V_{\text{al}} = 55\text{mL}$ .

On observe d'après la Figure 71 que pour une agitation de 900 tpm le maximum d'extraction (100%) est atteint à 150 minutes pour le Terbium (III) et 76,15 % pour le Fer (III). Par contre avec une vitesse d'agitation de 180 tpm les rendements sont faibles. Pour cela il est nécessaire d'aller à une vitesse plus grande.

### **III.3.3. Effet de la concentration initiale**

L'effet de la concentration initiale des ions métalliques terbium (III) et fer (III) a été étudié en variant les concentrations initiales entre  $10^{-3}$  et  $10^{-4}$  M et en utilisant 0,1054 g d'extractants (D<sub>2</sub>EHPA/TOPO) imprégnés sur la membrane. La vitesse d'agitation a été maintenue constante à 900 tpm ainsi que quatre heures pour l'agitation. Le volume du mélange est de 55mL. La Figure 72 présente la variation du rendement d'extraction du mélange [Tb(III)-Fe(III)] en fonction du temps. On remarque que la rétention des ions métalliques de mélange Terbium et Fer diminue avec l'augmentation de la concentration initiale dans l'intervalle de concentrations entre  $10^{-4}$  et  $10^{-3}$  M. Un rendement de 100% est atteint à des temps de 150 et 210 minutes, respectivement pour le Terbium (III) et le Fer(III), pour une concentration de  $10^{-4}$  M. En effet quant le nombre de moles « D<sub>2</sub>EHPA / TOPO » est défini sur la membrane, l'interface entre la phase d'alimentation et la phase de la membrane est définie. La présence d'un excès d'extractants sur la phase de la membrane par rapport à la concentration d'ions métalliques à la phase d'alimentation fait diminuer le rendement d'extraction [27], c'est pourquoi pour la suite de notre étude nous avons fixé la concentration  $10^{-4}$  M pour les deux métaux.

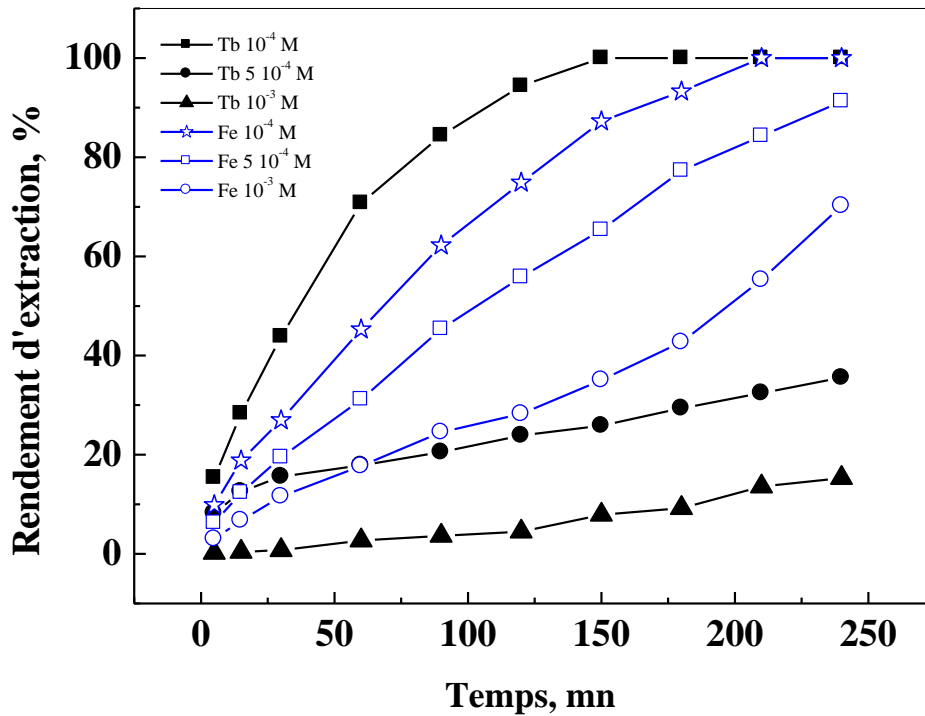


Figure 72: Cinétique d'extraction de Tb(III) et Fe(III) sur  $MLS_{hydrophobe}$  à différentes concentrations initiales du mélange ;  $D_2EHPA/TOPO$  (1/0,4) ;  $T_{amb}$  ;  $V_{agitation} = 900$  tpm ;  $pH_i = 4,0$  ; épaisseur de la membrane = 125  $\mu m$  ;  $V_{al} = 55mL$ .

### III.3.3.1. Etude cinétique de l'extraction des ions Tb(III) et Fe(III) mélangés

#### A. Modèle du pseudo premier ordre

Ce type de modèle est le plus approprié à des concentrations faibles de soluté [28]. Les résultats du modèle cinétiques de premier ordre sont illustrés dans la Figure 73. La relation linéaire de ce modèle [29] est représentée comme suit :

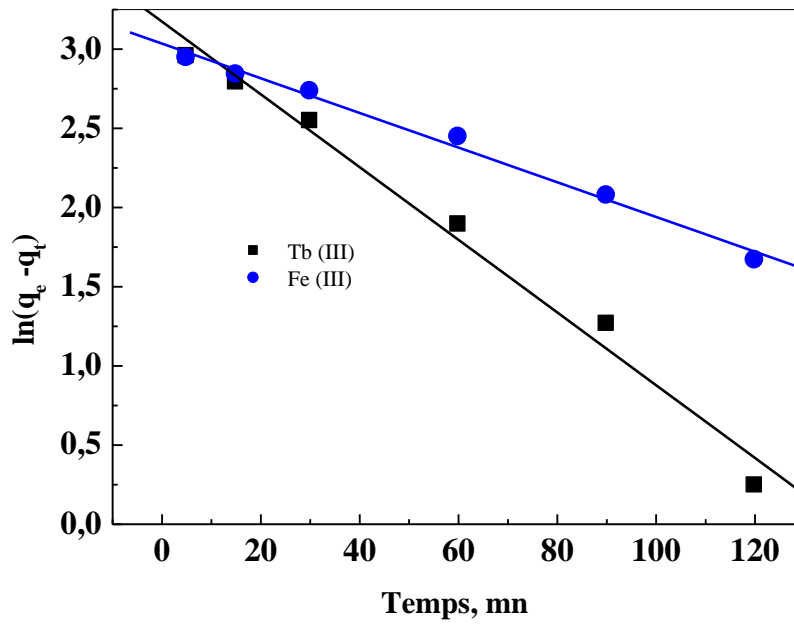
$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t \quad (28)$$

Où,

$q_e$  la quantité de Tb(III) et Fe(III) adsorbée,

$q_t$  : la quantité de Tb(III) et Fe(II) adsorbée à l'instant t,

$k_1$  la constante de vitesse d'extraction du modèle.



**Figure 73:** Modèle cinétique pseudo-premier ordre à l'extraction des ions Tb(III) et Fe(III) par une membrane hydrophobe.

### B. Modèle du pseudo second ordre

Dans ce modèle la vitesse de réaction de pseudo-second-ordre dans un temps  $t$  est proportionnée à la différence entre la capacité de rétention sur la surface de l'adsorbant à l'équilibre ( $q_e$ ) et la capacité de rétention ( $q_t$ ) à ce temps [30]. L'utilisation du modèle du pseudo second ordre sur nos résultats est illustrée dans la Figure 74. Le modèle du pseudo second ordre est exprimé sous la forme suivante:

$$\frac{t}{q_t} = \left( \frac{1}{q_e^2 k_2} \right) + \frac{t}{q_e} \quad (29)$$

Où,

$q_e$  la quantité de Tb(III) et Fe(III) adsorbée,

$q_t$  : la quantité de Tb(III) et Fe(III) adsorbée à l'instant  $t$ ,

$k_2$  : la constante de vitesse d'extraction du modèle.

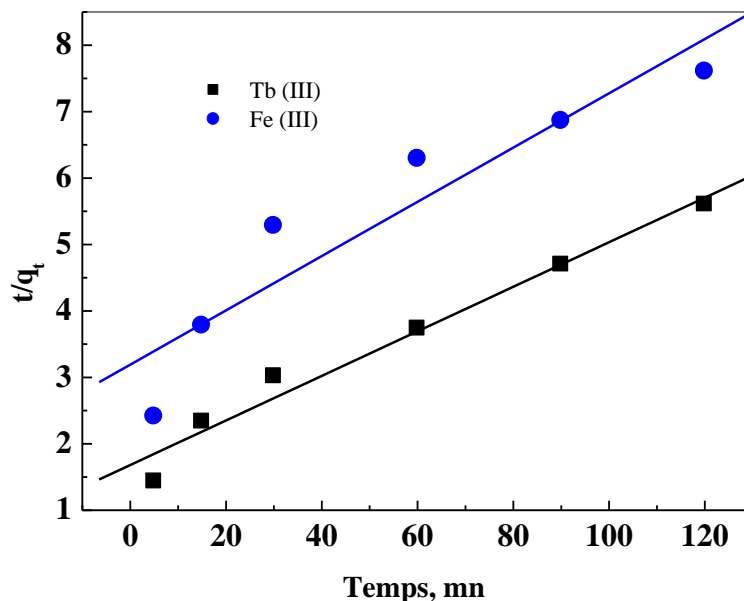


Figure 74 : Modèle cinétique pseudo-second-ordre à l'extraction des ions Tb(III) et Fe(III) par une membrane hydrophobe.

L'application de ces modèles pseudo premier ordre et pseudo-second ordre sur nos résultats expérimentaux de l'étude cinétique sur l'extraction du mélange Terbium (III) et Fer (III) est représentée dans le Tableau 19 suivant:

Tableau 19: Paramètres cinétiques de l'extraction de Tb(III) et Fe(III) par une membrane hydrophobe.

Modèle	Pseudo-premier ordre			Pseudo-second order		
	$k_1 \times 10^2, \text{mn}^{-1}$	$R^2$	$q_e, \text{mg.g}^{-1}$	$k_2 \times 10^4, \text{g/mg.min}$	$R^2$	$q_e, \text{mg.g}^{-1}$
Tb(III)	2,296	0,9852	23,89	6,6855	0,9733	29,82
Fe(III)	1,095	0,9909	20,79	5,2215	0,8774	24,492

Les coefficients de corrélation des deux modèles présentés dans le Tableau 19 montrent que la cinétique suit un modèle du pseudo-premier ordre. Les valeurs calculées théoriquement de la capacité d'extraction du mélange Terbium (III) et Fer (III) à l'équilibre ( $q_e = 23,89 \text{ mg.g}^{-1}$ ,  $q_e = 20,79 \text{ mg.g}^{-1}$  respectivement) sont proches des valeurs expérimentales ( $q_e = 22,7 \text{ mg.g}^{-1}$  pour le Terbium et  $q_e = 21,08 \text{ mg.g}^{-1}$  pour le Fer (III)). D'après nos résultats

on peut assumer que la cinétique d'adsorption des ions Tb(III) et Fe(II) sur une membrane liquide supportée est conforme à une cinétique du pseudo-premier ordre.

### C. Application du modèle de Boyd

Le modèle de diffusion intra-particulaire a été représenté par la relation de Boyd comme suit [31] :

$$\frac{q_t}{q_e} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\exp(-\frac{Dn^2\pi^2}{r^2}t)}{n^2} \quad (30)$$

Où, D est le coefficient de diffusion intra-particules et r est le rayon de la particule.

Pour des courtes durées (quand  $q_t/q_e$  est inférieur à 0,3), l'équation (30) peut être réduite à l'équation (31):

$$q_t = k_{ID}\sqrt{t} \quad (31)$$

Avec,  $k_{ID}$ : la constante de diffusion intra-particules.

De plus, la diffusion intra-particules n'est pas une étape limitante quand la courbe ne passe pas par l'origine [32], donc l'équation (31) devient comme suit:

$$q_t = k_{ID}\sqrt{t} + S \quad (32)$$

Où, S est une constante qui explique l'effet de la couche limite.

L'application du modèle de Boyd sur nos résultats expérimentaux, a été effectuée à partir de l'équation (32) pour une concentration initiale de  $10^{-4}$  M (voir Figure 75). Au vue des deux courbes, la relation de Boyd ne passe pas par l'origine. De cette Figure, on remarque que la diffusion intra-particulaire se traduit par trois paliers pour l'extraction de Tb(III) et par



deux paliers pour l'extraction de Fe(III). Le premier palier représente le transfert des ions de Tb (III) à travers le film liquide, le deuxième palier représente la diffusion intra particulaire des ions dans les micropores; et le troisième palier indique la saturation du processus d'adsorption. Pour le fer, le premier palier représente le transfert des ions de Fe (III) à travers le film liquide, alors que le deuxième palier représente la diffusion intra particulaire des ions dans les micropores. La non existence d'un troisième palier indique la non saturation du processus d'adsorption [33]. Par conséquent la diffusion intra-particule n'est pas l'étape limitant le processus d'extraction de Tb(III) et Fe(III) [34].

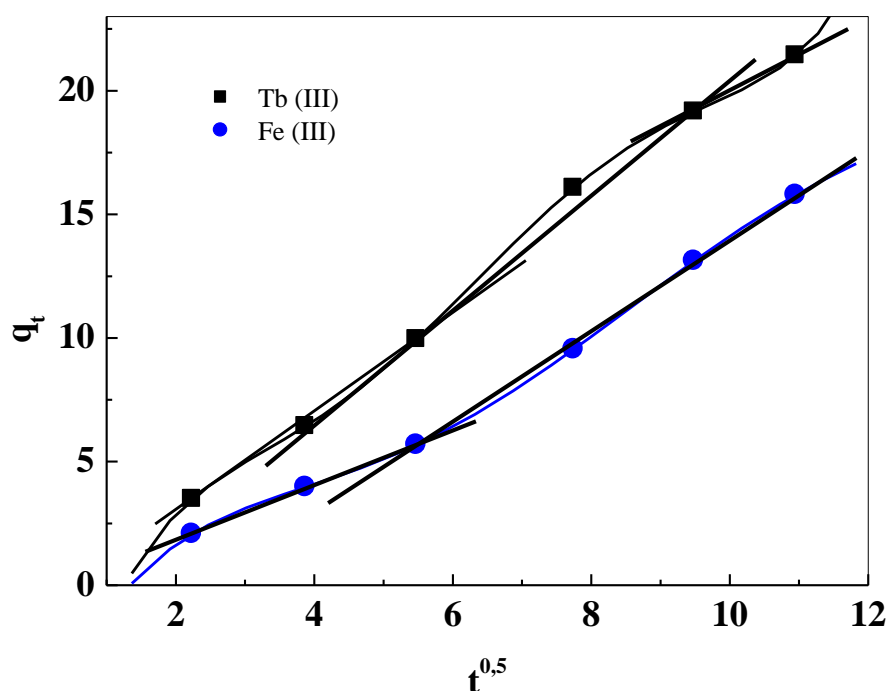


Figure 75: Application de modèle de Boyd à l'adsorption des ions Tb(III) et Fe(III) par MLS hydrophobe.

#### D. Modèle de diffusion

Dans l'étude cinétique, l'extraction dépend de la vitesse de diffusion de l'analyte sur l'adsorbant. La vitesse du processus de diffusion de la phase d'alimentation (solution à extraire) vers la phase membranaire imprégnée par l'extractant se fait en trois étapes [35]:

➤ Sur la phase membranaire, la diffusion des ions métalliques (phase d'alimentation) vers la surface de la membrane (diffusion à travers le film liquide qui contrôle la vitesse d'adsorption), est représenté par la relation (33) suivante:

$$-\ln(1 - F) = kt \quad (33)$$

Où F est le nombre unidimensionnel, déterminé par la relation (34) suivante :

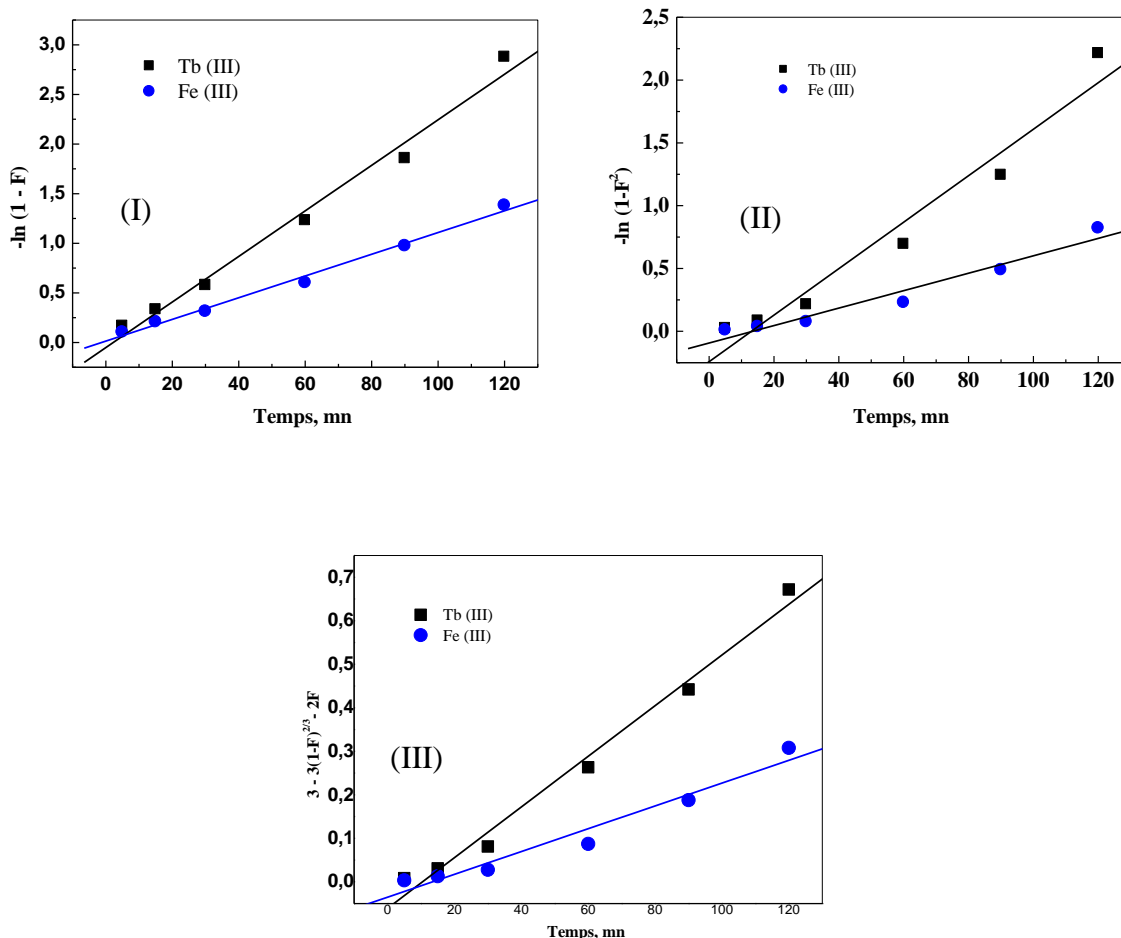
$$F = \frac{q_t}{q_e} \quad (34)$$

➤ Sur la phase membranaire la diffusion des ions métalliques de la surface des particules de l'extractant (imprégné sur le support de la membrane) vers ces pores (diffusion intraparticulaire des ions dont la surface contrôle la vitesse d'adsorption), est représentée par la relation (35) suivante:

$$-\ln(1 - F^2) = kt \quad (35)$$

➤ Sur la phase membranaire, la diffusion des ions sur les sites actifs de l'extractant imprégné sur le support de la membrane (une réaction chimique entre le soluté et les groupements fonctionnels des particules d'extractant contrôle le processus d'adsorption) suit la relation (36) suivante:

$$3 - 3(1 - F)^{2/3} - 2F = kt \quad (36)$$



**Figure 76** : Tracé linéaire de l'étude diffusionnelle d'adsorption de Tb(III) et Fe(III) par la membrane liquide supportée ;  $[Tb(III)]_0=[Fe(III)]_0=10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  ;  $V_{al} = 55 \text{ mL}$  ;  $V_{agitation} = 900 \text{ tpm}$  ; (I) diffusion à travers le film liquide ; (II) la diffusion intra-particulaire ; (III) réaction chimique.

De la Figure 76 différents paramètres ont été calculés et la détermination des coefficients de corrélation pour chaque courbe sont représentées dans le Tableau 20 suivant:

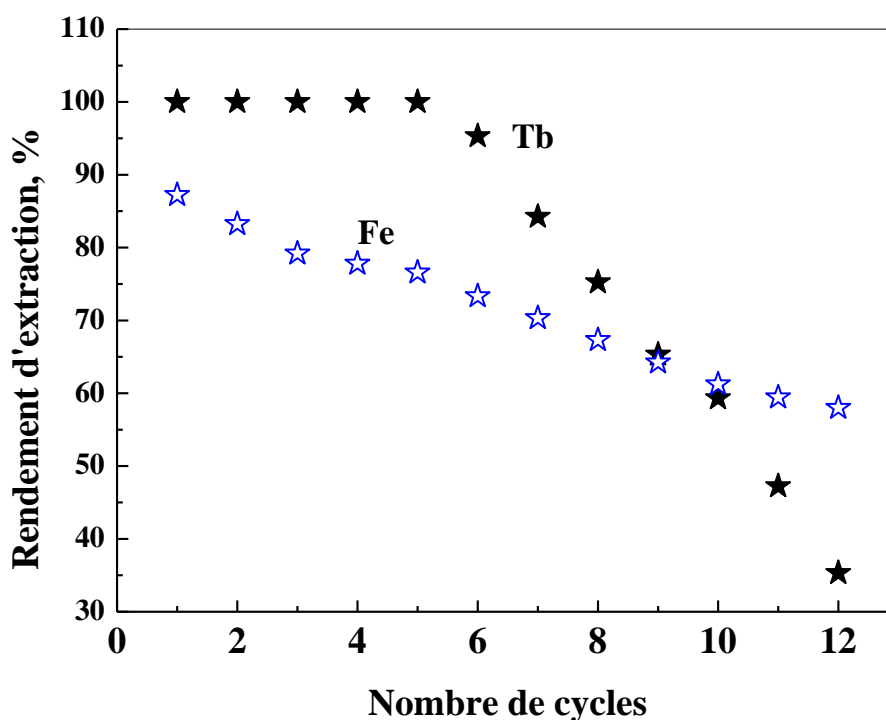
**Tableau 20** : Paramètres cinétiques de la diffusion pour l'adsorption de Tb(III) et Fe(III).

Paramètres	$-\ln(1-F)=kt$		$-\ln(1-F^2)= kt$		$3-3(1-F)^{2/3}-2F= kt$	
	k (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	k (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	k (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
<b>Tb(III)</b>	0,0229	0,9926	0,0185	0,9779	0,0058	0,9929
<b>Fe(III)</b>	0,0109	0,9955	0,0069	0,9761	0,0026	0,9781

D'après les résultats obtenus, on peut conclure que le troisième modèle de diffusion s'applique convenablement à l'extraction du Tb(III) ( $R^2=0,9929$ ), et l'extraction du Fe(III) est mieux décrite par le première modèle ( $R^2=0,9955$ ).

### III.3.4. Etude de la préconcentration

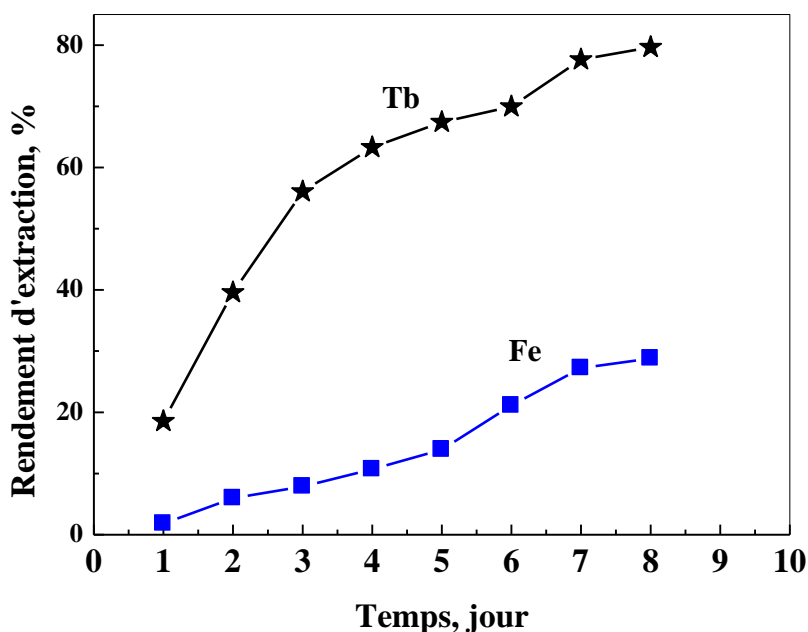
Les études d'extraction ont été effectuées de la même manière que dans l'étape précédente, les préconcentrations du mélange [Tb(III)-Fe(III)] ont été réalisées en 12 cycles expérimentaux continus où chaque cycle est de 150 minutes. La concentration du mélange dans la phase d'alimentation est de  $10^{-4}$  M. Les résultats sont résumés dans la Figure 77 qui montre que jusqu'à cinq cycles de fonctionnement continu, l'extraction totale de Tb (III) est de 100 % pour chaque cycle, puis elle diminue à environ 35 % au cours des sept cycles de fonctionnement qui restent. Par contre le rendement de Fe (III) diminue dès le 1<sup>ère</sup> cycle jusqu'au 12<sup>ème</sup> cycle, où il passe de 87 % à 57 %.



**Figure 77 :** Effet du nombre de cycles sur le rendement d'extraction sur  $MLS_{hydrophobe}$  ; épaisseur de membrane  $125 \mu m$  ;  $V_{agitation} = 900 \text{ tpm}$  ; Temps de chaque cycle  $150 \text{ mn}$  ;  $[Tb(III) - Fe(III)] = 10^{-4} M$  ;  $pH_i = 4,0$  ;  $D2EHPA / TOPO (1 / 0,4)$  ;  $V_{al} = 55 \text{ mL}$ .

### III.3.5. Effet de temps de contact sans agitation

L'effet du temps de contact sur la réaction d'extraction de mélange Tb(III) et Fe(III), a été étudié. Le temps de contact varie de 1 à 8 jours. Les résultats du rendement d'extraction des ions métalliques en fonction de temps sont présentés dans la Figure 78.



**Figure 78:** Effets du temps de contact sur le rendement d'extraction du Terbium (III) et du Fer (III) par  $MLS_{hydrophobe}$  sans agitation ; épaisseur de la membrane  $125 \mu\text{m}$  ;  $[Tb^{3+}] = [Fe^{3+}] = 10^{-3} M$  ;  $pH_i = 4,0$  ; D2EHPA / TOPO (1 / 0,4) ;  $V_{al} = 55\text{mL}$ .

Les résultats montrent que les rendements d'extraction obtenus sans agitation après huit jours sont de 79,65% et 28,79 % pour le mélange Terbium (III) et Fer (III) respectivement. Dans cette étude, ces expériences ont été réalisées pour observer la capacité de la membrane dans l'extraction sans apport d'énergie.

### III.3.6. Effet de l'épaisseur de la membrane

L'effet de la variation de l'épaisseur de la membrane sur l'extraction du mélange Terbium (III) et Fer (III) a été étudié. On place plusieurs membranes hydrophobes où chaque membrane a une épaisseur de  $125 \mu\text{m}$ , sous agitation pendant 150 mn, et on fixe les autres paramètres. Les résultats d'extraction sont résumés dans le Tableau 21. D'après ces résultats, on remarque que quant l'épaisseur de la membrane augmente de  $125$  à  $375 \mu\text{m}$ , le rendement

d'extraction de Fe (III) augmente où il passe de 87,2 % à 100 %. Par contre la capacité de rétention de Terbium (III) diminue lorsque l'épaisseur est de 250  $\mu\text{m}$ , puis il augmente; par conséquent l'ajout de plusieurs membranes n'a pas d'effet positif sur le rendement d'extraction. La variation de ces résultats est contrôlée par la diffusion ou par réactions chimiques (complexation et décomplexation) aux interfaces membranaires-solution aqueuse [36].

**Tableau 21:** Extraction du mélange de Terbium et Fer en fonction de l'épaisseur de la membrane.

Épaisseur de la membrane ( $\mu\text{m}$ )	Tb(III) Rendement d'extraction (%)	Fe(III) Rendement d'extraction (%)
125	100	87,22
250	94,1	91,25
375	100	100

Conditions:  $V_{agitation} = 900 \text{ tpm}$  ;  $T = T_{amb}$  ;  $t_{agitation} = 150 \text{ mn}$  ;  $pH_i = 4,0$  ;  $[Tb^{3+}] = [Fe^{3+}] = 10^{-4} \text{ M}$  ;  $V_{al} = 55 \text{ mL}$ .

L'addition de trois membranes conduit à une augmentation du rendement d'extraction pour le Fer(III). Par contre pour le terbium (III), on constate une faible diminution de l'extraction lorsqu'on ajoute la deuxième membrane.

### III.3.7. Effet de la force ionique

L'effet de la force ionique sur l'extraction a été étudié. On place dans notre cellule la solution du mélange Terbium (III) et Fer (III) qui est mise en contact avec la membrane hydrophobe imprégnée avec le D2EHPA / TOPO (1 / 0,4) pendant 150 minutes, avec différents ajouts de quantités de NaCl puis  $\text{KNO}_3$  à notre solution. Les résultats exprimés en termes de rendement, sont illustrés dans le Tableau 22. Comme on l'a observé d'après ces résultats, le rendement diminue, lorsqu'on ajoute plus de sel; par contre pour les faibles additions de sel le rendement d'extraction augmente à 100% pour une concentration en NaCl de 0,5 M et une concentration en  $\text{KNO}_3$  de 0,1 M. Il ressort clairement qu'il y a un impact nul sur l'augmentation du rendement d'extraction du Terbium (III), tandis que pour le Fer (III) le rendement augmente. La présence de  $\text{Na}^+$  ou  $\text{K}^+$  en solution a un effet négatif sur le rendement d'extraction de  $\text{Tb}^{3+}$ , mais positif sur le rendement d'extraction de  $\text{Fe}^{3+}$ . Ce qui implique que lorsqu'une grande quantité de sel (NaCl et  $\text{KNO}_3$ ) est ajoutée, les pores de la membrane se saturent. On peut conclure que l'influence de la force ionique sur l'extraction de nos métaux n'est pas importante [37].

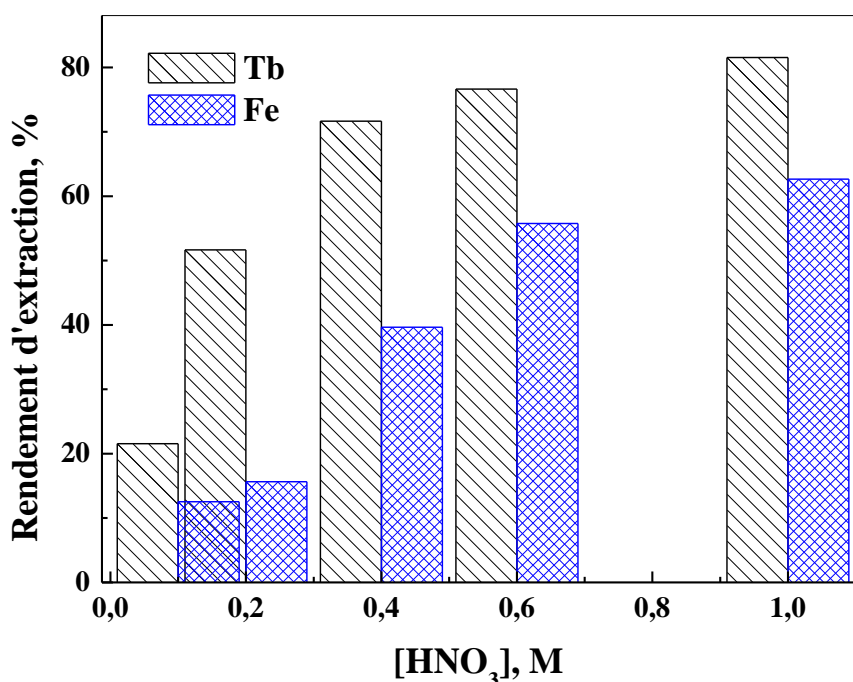
**Tableau 22:** Rendement d'extraction du mélange à différentes concentrations en sel.

	NaCl 0,5 M	NaCl 1 M	KNO <sub>3</sub> 0,1 M	KNO <sub>3</sub> 0,5 M	Sans ajout
<b>Terbium (%)</b>	100	80,29	100	82,33	100
<b>Fe (%)</b>	91,21	31,25	87,62	59,25	87,22

Conditions:  $V_{agitation} = 900 \text{ tpm}$  ;  $T_{amb}$  ;  $t_{agitation} = 150 \text{ mn}$  ;  $pH_i = 4,0$  ;  $[Tb^{3+}] = [Fe^{3+}] = 10^{-4} \text{ M}$  ; épaisseur de la membrane =  $125\mu\text{m}$  ;  $V_{ai} = 55\text{mL}$ .

### III.3.8. Etude de la phase d'épuration

Une fois la membrane saturée en ions de Terbium (III) et Fer (III), la membrane liquide peut être réutilisée après la ré-extraction. Pour la ré-extraction de Tb (III) et Fe (III) de notre membrane, on injecte différentes solutions de concentration en HNO<sub>3</sub> entre 0,1 et 1 M, puis on agite pendant 60 minutes. Les différents rendements d'épuration sont présentés dans la Figure 79.



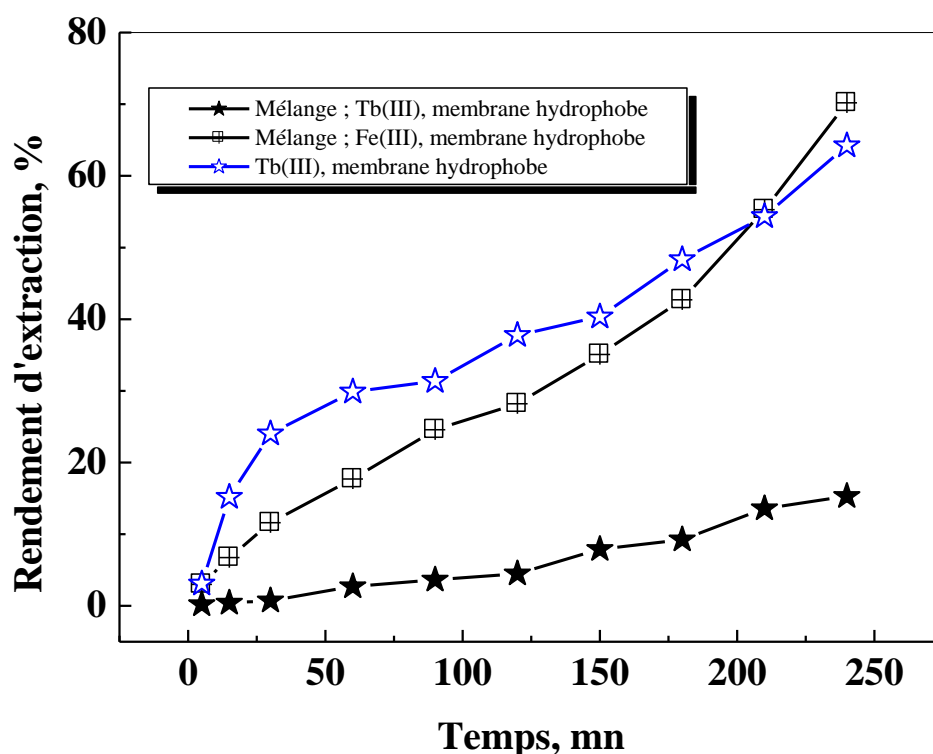
**Figure 79 :** Ré-extraction du Terbium (III) et du fer (III) de la phase d'épuration;  
 $V_{agitation} = 900 \text{ tpm}$  ;  $t_{ré-extraction} = 60 \text{ mn}$  ;  $V_{ép} = 55\text{mL}$ .

La Figure 79 montre que l'augmentation de l'acidité dans la phase d'épuration entraîne une augmentation du rendement d'extraction pour les deux métaux. Néanmoins, la ré-extraction par la solution de HNO<sub>3</sub> à 1 M est meilleure, le pourcentage d'épuration est estimé

à 81,54 % et 62,65 % pour  $Tb^{3+}$  et  $Fe^{3+}$  respectivement. Par contre pour  $HNO_3$  0,4M, la séparation est meilleure entre  $Tb^{3+}$  (72%) et  $Fe^{3+}$  (39%).

### III.3.9. Etude de la sélectivité dans la séparation de Tb(III) et Fe(III)

La sélectivité d'un métal est un facteur clé dans tous les procédés, notamment dans les systèmes par MLS [38]. La séparation des ions de Tb(III) et Fe(III) a été réalisée à partir de leur mélange. Les résultats sont donnés dans la Figure 80.



**Figure 80:** Cinétique d'extraction de Tb (III) sur  $MLS_{hydrophobe}$  et son mélange avec le Fe (III);  $[Tb(III)-Fe(III)] = 10^{-3} M$ ;  $D_2EHPA/TOPO (1/0,4)$ ;  $T_{amb}$ ;  $V_{agitation} = 900 \text{ rpm}$ ; épaisseur de la membrane =  $125 \mu m$ ;  $V_{al} = 55 \text{ mL}$ .

Les résultats montrent que dans les conditions d'extraction du Terbium (III) seul ( $D_2EHPA/TOPO = 1/0,4$  et  $[Tb^{3+}] = 10^{-3} M$ ) l'extraction est meilleure que lorsque le terbium (III) est présent dans le mélange. Par rapport au Terbium (III), le Fer (III) est mieux extrait. En partant d'un mélange 50 %/50 %, le rendement d'extraction est de 15% de Tb (III) et de 70% en Fer (III) à 240 mn. Une nette sélectivité est obtenue.



### III.3.10. Etude par Plan factoriel pour l'extraction de Terbium (III) et Fer (III) sur la membrane liquide supportée hydrophobe

#### III.3.10.1. Introduction

L'application statistique des expériences dans les procédés industriels chimiques, ne cesse de donner ces preuves de par l'accroissement de son utilisation. Les modèles du plan factoriel ont permis de prédire les performances de l'extraction et donne une vision globale d'un processus [39]. Dans notre étude, nous allons utiliser un plan factoriel quadratique à trois niveaux, pour étudier la performance de l'extraction du Terbium Tb(III) et Fer Fe(III) par la membrane liquide supportée. L'utilisation du plan factoriel quadratique nous permet d'étudier différents effets : effets combinés, effet quadratique et les effets individuels.

On a réalisé vingt sept expériences à trois variables qui sont la vitesse d'agitation, le pH<sub>initial</sub> et le temps d'agitation ; plus une expérience au centre répétée trois fois. Cependant, la réponse du plan factoriel est le rendement d'extraction du Tb(III) et Fe(III) : R(%)= f (v, pH, t). La réponse pour être adimensionnelle, les variables utilisés v, pH et t sont remplacés par les variables adimensionnelles (X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub> et X<sub>3</sub>) respectivement, en utilisant les relations de conversions suivantes:

$$X_1 = \frac{v - (v_{Max} + v_{Min})/2}{(v_{Max} - v_{Min})/2}, \quad X_2 = \frac{pH - (pH_{Max} + pH_{Min})/2}{(pH_{Max} - pH_{Min})/2}, \quad X_3 = \frac{t - (t_{Max} + t_{Min})/2}{(t_{Max} - t_{Min})/2} \quad (37)$$

Avec :

v<sub>max</sub>, v<sub>min</sub> sont les valeurs extrêmes de la vitesse d'agitation,

pH<sub>max</sub>, pH<sub>min</sub> sont les valeurs extrêmes du pH initial,

t<sub>max</sub>, t<sub>min</sub> sont les valeurs extrêmes du temps d'agitation.

**Tableau 23** : Domaine expérimental de chaque facteur.

Facteur	Symboles des facteurs	Niveau Bas	Milieu	Niveau Haut
		-1	0	+1
Vitesse d'agitation (tpm)	v	180	540	900
pH	pH	2,0	4,0	6,0
Temps d'agitation (mn)	t	15	82,5	150

### III.3.10.2. Matrice des expériences et leurs réponses

Dans notre étude on a créé une matrice de vingt sept expériences qui nous permet de suivre les rendements d'extraction des ions  $Tb^{3+}$  et  $Fe^{3+}$  par la membrane liquide supportée imprégnée par le mélange D2EHPA/TOPO. Les résultats obtenus permettent de déterminer l'efficacité d'extraction et de prédire des rendements sans faire d'expérience dans le domaine étudié. Les résultats sont illustrés dans le Tableau 24.

**Tableau 24** : Rendements en fonction des variables  $X_1$ ,  $X_2$  et  $X_3$  pour les 27 expériences.

N°	Valeurs réels			Valeurs codées			Rendement	
	Va	pH	t	$X_1$	$X_2$	$X_3$	$R_{Tb(III)}\%$	$R_{Fe(III)}\%$
1	180	2	15	-1	-1	-1	6,12	19,23
2	180	2	82,5	-1	-1	0	34,08	45,12
3	180	2	150	-1	-1	+1	52,47	67,23
4	180	4	15	-1	0	-1	11,25	9,07
5	180	4	82,5	-1	0	0	60,24	35,44
6	180	4	150	-1	0	+1	76,15	52,25
7	180	6	15	-1	+1	-1	35,92	15,79
8	180	6	82,5	-1	+1	0	64,78	46,56
9	180	6	150	-1	+1	+1	81,67	61,35
10	540	2	15	0	-1	-1	8,81	13,74
11	540	2	82,5	0	-1	0	41,25	37,18
12	540	2	150	0	-1	+1	58,48	56,05
13	540	4	15	0	0	-1	16,28	12,95
14	540	4	82,5	0	0	0	66,04	45,32
15	540	4	150	0	0	+1	86,07	67,74
16	540	6	15	0	+1	-1	45,09	19,46
17	540	6	82,5	0	+1	0	74,55	55,88
18	540	6	150	0	+1	+1	90,86	78,4
19	900	2	15	+1	-1	-1	13,49	12,25
20	900	2	82,5	+1	-1	0	51,37	32,92
21	900	2	150	+1	-1	+1	63,44	48,88
22	900	4	15	+1	0	-1	25,31	18,83
23	900	4	82,5	+1	0	0	77,33	57,03
24	900	4	150	+1	0	+1	100	87,22
25	900	6	15	+1	+1	-1	58,25	25,12
26	900	6	82,5	+1	+1	0	91,66	68,86
27	900	6	150	+1	+1	+1	100	96,32

### III.3.10.3. Modélisation des résultats par plan factoriel quadratique

Le modèle mathématique qui décrit le système quadratique a pour équation :

$$R (\%) = a_0 + a_1 X_1 + a_2 X_2 + a_3 X_3 + a_{12} X_1 X_2 + a_{13} X_1 X_3 + a_{23} X_2 X_3 + a_{11} X_1^2 + a_{22} X_2^2 + a_{33} X_3^2 + a_{123} X_1 X_2 X_3 \quad (38)$$

Les coefficients des facteurs influents et leurs interactions sont déterminés par la résolution du système matriciel, par conséquent l'équation (38) devient comme suit :

$$R_{Tb}(\%) = 63,71 + 8,79X_1 + 17,40X_2 + 27,15X_3 + 2,65X_1X_2 + 0,782X_1X_3 - 1,06X_2X_3 + 1,59X_1^2 - 3,61X_2^2 - 10,72X_3^2 - 0,95X_1X_2X_3 \quad (39)$$

$$R_{Fe}(\%) = 45,12 + 5,30X_1 + 7,50X_2 + 26,06X_3 + 8,68X_1X_2 + 3,29X_1X_3 + 4,06X_2X_3 + 1,44X_1^2 + 1,59X_2^2 - 4,82X_3^2 + 4,63X_1X_2X_3 \quad (40)$$

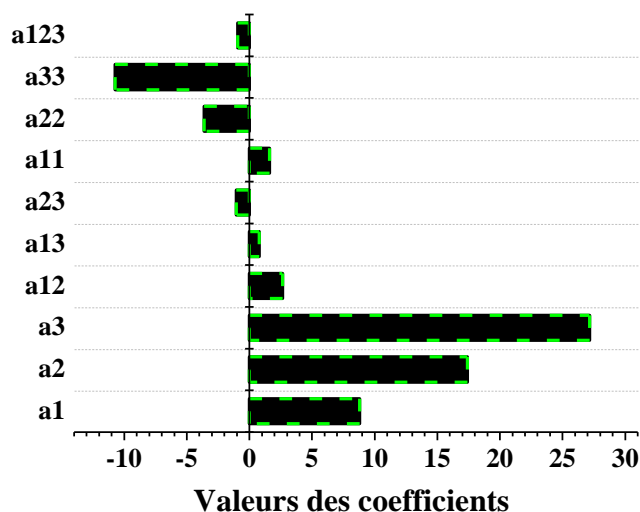


Figure 81: Présentation graphique des coefficients d'extraction de  $Tb^{3+}$  par la membrane liquide supportée.

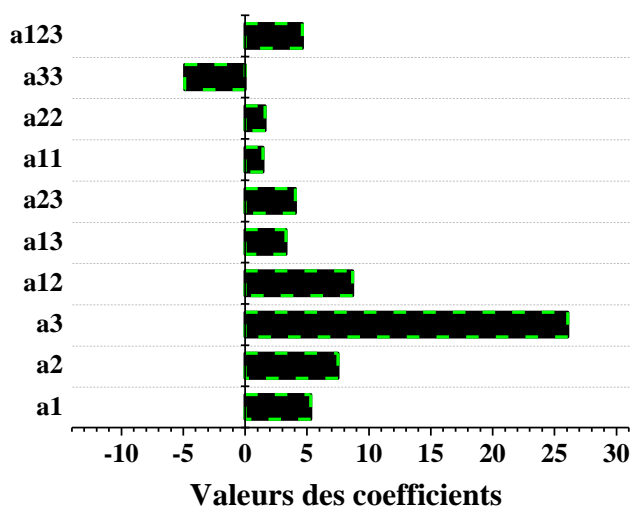


Figure 82 : Présentation graphique des coefficients d'extraction de  $Fe^{3+}$  par la membrane liquide supportée.

### III.3.10.4. Interprétation des résultats

Les interactions et les estimations des effets principaux sont déterminées à partir de la résolution mathématique du système matriciel. Les différentes valeurs des coefficients représentées dans les Figures 81, 82 et le Tableau 25, permettent de remarquer que l'effet du pH et l'effet du temps d'extraction sont significatifs par rapport à l'effet de la vitesse d'agitation. On constate que l'extraction du Terbium (III) et du Fer (III) par une membrane hydrophobe augmente avec la vitesse d'agitation ( $X_1$ ), augmente d'une manière significative avec le pH ( $X_2$ ), et aussi avec le temps d'extraction ( $X_3$ ). Les interactions du premier ordre: vitesse d'agitation - pH ( $X_1X_2$ ), pH – temps d'extraction ( $X_2X_3$ ), vitesse d'agitation – temps d'extraction ( $X_1X_3$ ), et de l'interaction du second ordre vitesse d'agitation – pH – temps d'extraction ( $X_1X_2X_3$ ), sont également significatives. Les interactions quadratiques de la vitesse d'agitation-vitesse d'agitation ( $X_1^2$ ), pH-pH ( $X_2^2$ ) et temps d'extraction–temps d'extraction ( $X_3^2$ ) se sont avérées moins significatives.

Tableau 25 : Valeurs des coefficients calculés (unités codées).

Variable	Coefficient	Valeur du coefficient		Rapport entre coefficients ( $Tb^{3+}/ Fe^{3+}$ )
		$Tb^{3+}$	$Fe^{3+}$	
$X_1$	$a_1$	8,79	5,30	1,66
$X_2$	$a_2$	17,40	7,50	2,32
$X_3$	$a_3$	27,15	26,06	1,04
$X_1X_2$	$a_{12}$	2,65	8,86	0,305
$X_1X_3$	$a_{13}$	0,782	3,29	0,238
$X_2X_3$	$a_{23}$	-1,06	4,06	-0,261
$X_1^2$	$a_{11}$	1,59	1,44	1,104
$X_2^2$	$a_{22}$	-3,61	1,59	-2,27
$X_3^2$	$a_{33}$	-10,72	-4,82	2,22
$X_1X_2X_3$	$a_{123}$	-0,95	4,63	-0,205

### III.3.10.5. Test t'Student et analyse de la variance

Dans notre étude, les résultats obtenus à partir de la résolution du système matriciel ont été utilisés. Le modèle exploité dans notre cas est exprimé en fonction de ces facteurs. Pour sa validation, nous devons évaluer l'erreur expérimentale sur nos résultats, donc nous

avons répété les expériences au centre trois fois (Tableau 26). Dans nos calculs, on a utilisé le test de t'Student au seuil  $(1-\alpha)$  avec  $\alpha=0,05$  (Tableau 27).

**Tableau 26:** Rendement d'extraction dans les mêmes conditions opératoires pour l'expérience du milieu.

N°	V	t	pH	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	R <sub>Tb(III)</sub> %	R <sub>Fe(III)</sub> %
1	540	82,5	4,0	0	0	0	67,61	43,48
2	540	82,5	4,0	0	0	0	66,55	45,86
3	540	82,5	4,0	0	0	0	65,01	47,45

**Tableau 27 :** Analyse de la variance.

Caractéristiques	Modèle adéquat pour le Terbium		Modèle adéquat pour le Fer
	Symbole	Valeur	Valeur
Modèle de variance	$\nu$	2	2
Le rendement moyen à (0,0,0)	$Y_0$	66,37	45,6
Variance aléatoire	$S^2$	1,39	3,99
La racine carrée de la variance	S	1,18	1,99
Facteur de risque (choisi arbitrairement)	$\alpha$	0,05 (95%)	0,05 (95%)
Facteur t-test de Student	$T_{\nu,(1-\alpha)/2}$	4,3	4,3
Erreur moyenne sur la valeur du coefficient	$\Delta a_i$	$\pm 1,081$ à 95%	$\pm 1,653$ à 95%
Nombre de coefficients restants	R	7	8
Réponse du modèle au (0,0,0)	$a_0 (Y_{000})$	63,71	45,12
Écart sur rendement moyen	d	2,68	0,48
Erreur sur écart de rendement moyen	$\Delta d$	3,42	$\pm 5,23$
Le rendement moyen pour les tentatives de seize	$Y_m$	55,22	43,93
variance résiduelle	$S_r^2$	2659,7	3569
Degré de liberté	$\nu_1$	7	8
Degré de liberté résiduelle	$\nu_2$	19	18
Test observé de Fisher	$F_{obs} = S_r^2 / S^2$	1556,10	893,99
Loi de Fisher-Snedecor	$F_{obs}, \nu_1, \nu_2$	2,54	2,51

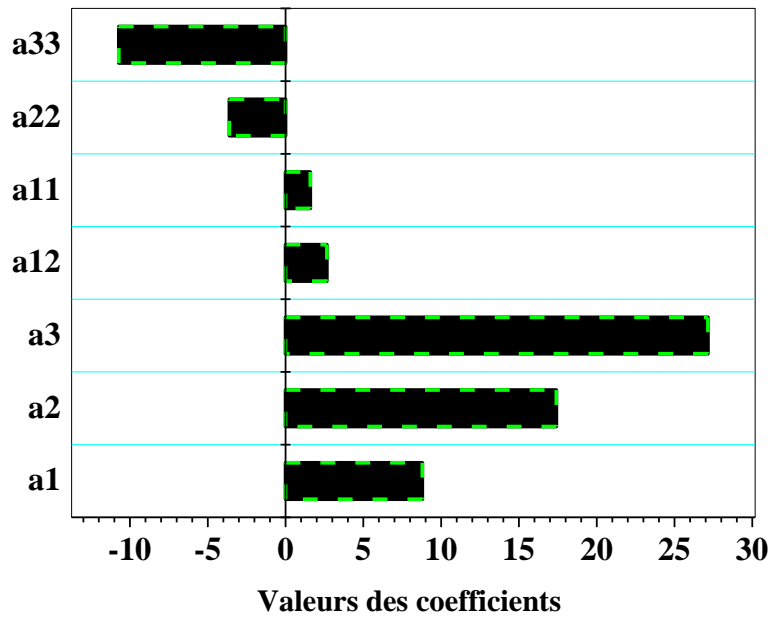
- a.  $\alpha = 5\%$  a été arbitrairement choisi et le domaine de confiance choisi est de 95%,  
b. Tables de Student avec deux degrés de liberté, à une fiabilité de 95%,  $t_{crit}(2; 0,05)$ ,  
c. Facteur de Fisher critique (risque 5%).

D'après le Tableau 27, l'erreur moyenne sur la valeur du coefficient pour le terbium et le fer sont égales à 1,081 et 1,653 respectivement; ainsi tous les coefficients dont la valeur

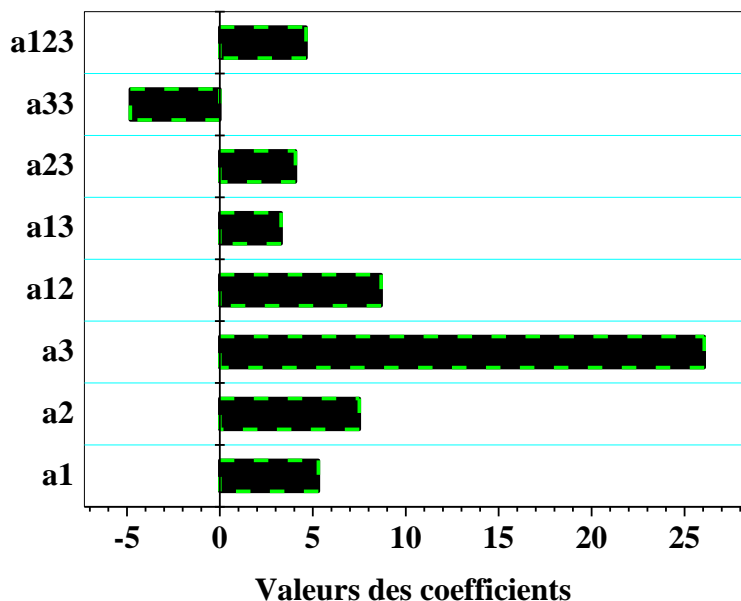
absolue est inférieure à 1,081 et 1,653 sont à éliminer. Les deux équations (39) & (40) deviennent:

$$R_{Tb}(\%) = 63,71 + 8,79X_1 + 17,40X_2 + 27,15X_3 + 2,65X_1X_2 + 1,59X_1^2 - 3,61X_2^2 - 10,72X_3^2 \quad (41)$$

$$R_{Fe}(\%) = 45,12 + 5,30X_1 + 7,50X_2 + 26,06X_3 + 8,68X_1X_2 + 3,29X_1X_3 + 4,06X_2X_3 - 4,82X_3^2 + 4,63X_1X_2X_3 \quad (42)$$



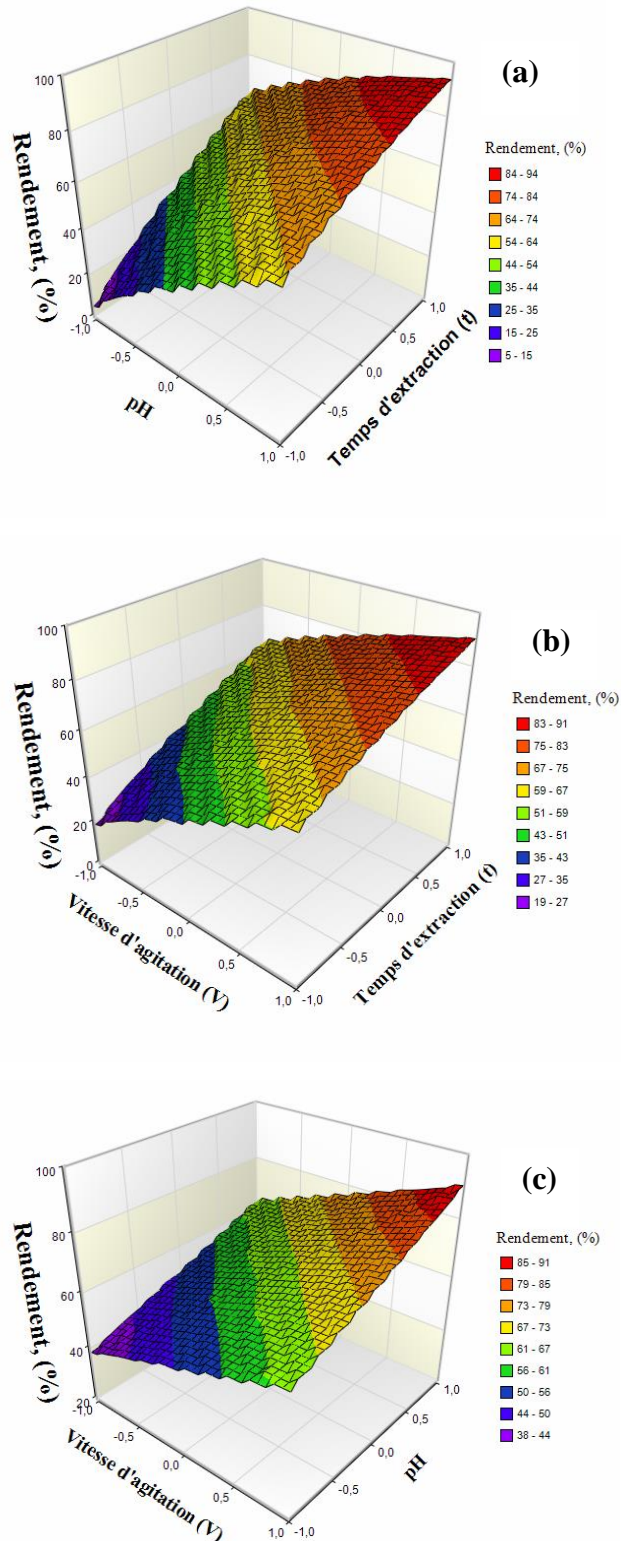
**Figure 83:** Présentation graphique des coefficients d'extraction de  $Tb^{3+}$  sur la membrane liquide supportée après l'équation retenue.



**Figure 84:** Présentation graphique des coefficients d'extraction de  $Fe^{3+}$  par la membrane liquide supportée après l'équation retenue.

Les Figures 83 et 84 représentent les coefficients retenus selon le test de t'Student. D'après l'élimination des coefficients non retenus pour le Terbium et le Fer, on obtient un nouveau modèle. On peut conclure que pour le Terbium, l'effet individuel du temps d'extraction, l'effet individuel du pH et l'effet individuel de la vitesse d'extraction sont favorables à l'augmentation du rendement. Pour le Fer, il apparaît que l'effet individuel du temps d'extraction, l'effet individuel du pH et l'effet individuel de la vitesse d'extraction, et l'effet combiné vitesse d'agitation-pH contrôlent l'évolution des rendements. De plus, le test de Fisher a été appliqué pour vérifier si le modèle était valide dans l'intervalle des variables examinés. Le calcul a montré que le test du Fisher observé pour le terbium et le fer respectivement (1556,1) et (893,99) est plus haut que le test du Fisher critique (2,54) et (2,51); dans le domaine étudié le modèle est adéquat.

Les courbes de surface Figures 85 & 86 donnent des réponses en fonction des interactions ainsi que le niveau optimal des variables pour une réponse optimale. Les surfaces de réponse pour les interactions significatives entre deux variables en fonction du rendement d'extraction du Terbium (III), puis du Fer (III).



**Figure 85 :** (a) Surface de réponse de l'extraction des ions Terbium (III) par la  $MLS_{hydrophobe}$  en fonction de pH et le temps d'extraction ( $X_1 = 0$ ) ; (b) en fonction de la vitesse d'agitation et le temps d'extraction ( $X_2 = 0$ ) ; (c) en fonction de la vitesse d'agitation et le pH ( $X_3 = 0$ ).



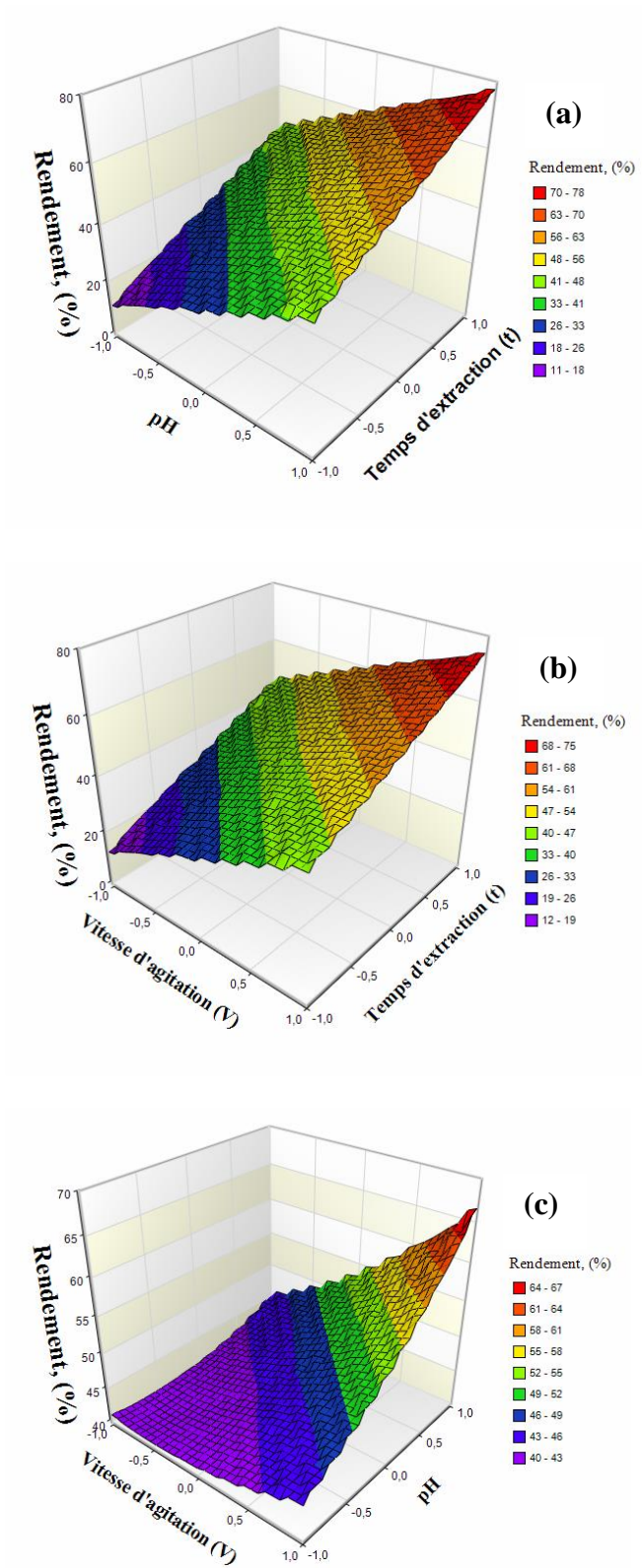


Figure 86 : (a) Surface de réponse de l'extraction des ions Fer (III) par la  $MLS_{hydrophobe}$  en fonction de pH et le temps d'extraction ( $X_1 = 0$ ) ; (b) en fonction de la vitesse d'agitation et temps d'extraction ( $X_2 = 0$ ) ; (c) en fonction de la vitesse d'agitation et le pH ( $X_3 = 0$ ).

### III.3.10.6. Conclusion

Les valeurs optimales des paramètres étudiés dans l'extraction du mélange de Tb(III) et Fe (III) sur une membrane hydrophobe par le mélange molaire D2EHPA/TOPO, dont un rendement pour le Terbium (III) est de 96,3 % et pour le Fer (III) 100%, sont: vitesse d'agitation = 900 tpm ; pH = 6,0; temps d'extraction = 150 mn, dans les conditions de l'épaisseur de la membrane = 125µm ;  $[Tb^{3+}] = [Fe^{3+}] = 10^{-4} M$  ;  $T = T_{amb}$ .

L'étude paramétrique basée sur les plans factoriels, nous permet de prévoir l'effet des principaux paramètres  $X_1(V)$ ,  $X_2(pH)$ ,  $X_3(t)$ , sur le rendement d'extraction du mélange de Terbium (III) et Fer (III) par la membrane liquide hydrophobe. Avec la méthode du plan factoriel on a optimisé le procédé par les modèles mathématiques codés et réels suivants :

$$R_{Tb}(\%) = 63,71 + 8,79X_1 + 17,40X_2 + 27,15X_3 + 2,65X_1X_2 + 1,59X_1^2 - 3,61X_2^2 - 10,72X_3^2$$

$$R_{Tb}(\%) = 63,71 + 8,79v + 17,40pH + 27,15t + 2,65vpH + 1,59vv - 3,61pHpH - 10,72tt$$

$$R_{Fe}(\%) = 45,12 + 5,30X_1 + 7,50X_2 + 26,06X_3 + 8,68X_1X_2 + 3,29X_1X_3 + 4,06X_2X_3 - 4,82X_3^2 + 4,63X_1X_2X_3$$

$$R_{Fe}(\%) = 45,12 + 5,30v + 7,50pH + 26,06t + 8,68vpH + 3,29vt + 4,06pHt - 4,82tt + 4,63vpHt$$

## III.4. ETUDE COMPARATIVE D'EXTRACTION DU TERBUIM (III) PAR DEUX DIFFERENTS TYPES DE MEMBRANE

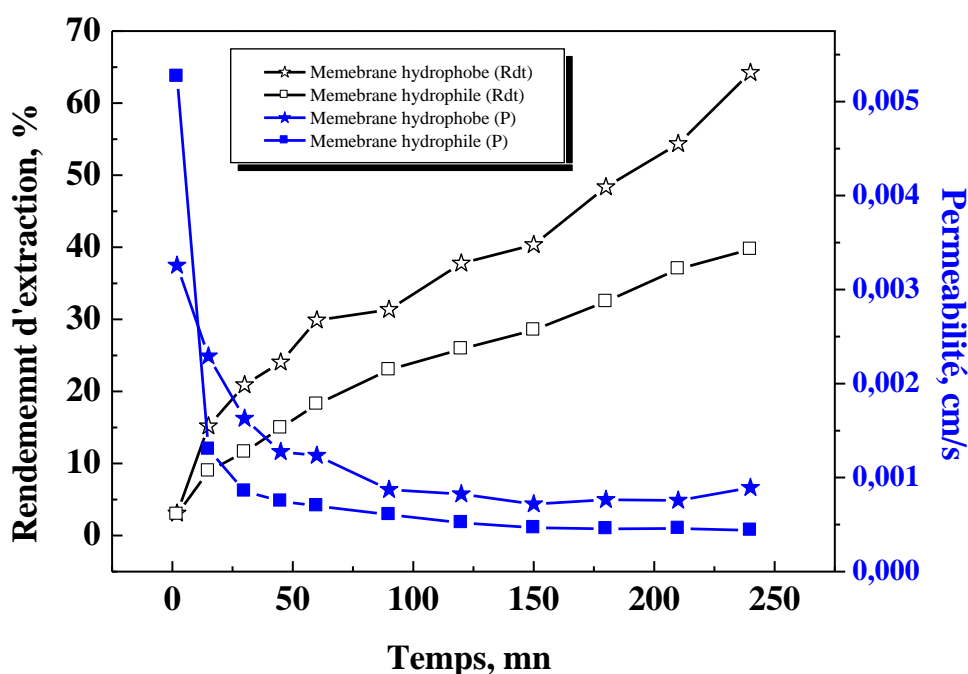
### III.4.1. Introduction

L'étude cinétique de l'extraction du Tb(III) dans un milieu nitré par un mélange d'extractants D2EHPA/TOPO a été réalisée par MLS. Nous avons comparé l'efficacité d'extraction par deux membranes l'une hydrophobe et l'autre hydrophile. Une étude cinétique

et diffusionnelle complémentaire a été menée sur chaque membrane dans cette dernière partie de la thèse.

### III.4.2. Etude de l'efficacité des membranes utilisées

Les résultats montrés dans la Figure 87 représentent les cinétiques d'extraction du Terbium (III) sur la MLS avec différents rendements et perméabilités pour les deux types de membrane hydrophobe et hydrophile, dont les caractéristiques sont récapitulées dans le Tableau 08 (Partie expérimentale).



**Figure 87:** Evolution du rendement et perméabilité en fonction du temps par deux différentes membranes ;  $[Tb^{3+}] = 10^{-3} M$  ; D2EHPA/ TOPO (1/0,4) ;  $t_{agitation} = 240 mn$  ;  $T_{amb}$  ;  $V_{agitation} = 900 tpm$  ;  $pH_i = 5,3$  ; épaisseur de la membrane =  $125 \mu m$  ;  $V_{al} = 55 mL$ .

Dans cette étude, l'extraction de Terbium (III) est effectuée par un mélange d'extractants (D2EHPA/TOPO : 1/0,4). On constate que la membrane hydrophobe est plus efficace que la membrane hydrophile dans l'extraction de Terbium (III). La membrane hydrophobe peut être le meilleur support dans l'extraction de  $Tb^{3+}$ , c'est celle qui correspond à la plus grande valeur du flux d'air (Tableau 8) et la plus grande quantité de masse retenue d'extractant par rapport à la membrane hydrophile.

### III.4.3. Etude comparative des modèles cinétiques pour les deux membranes

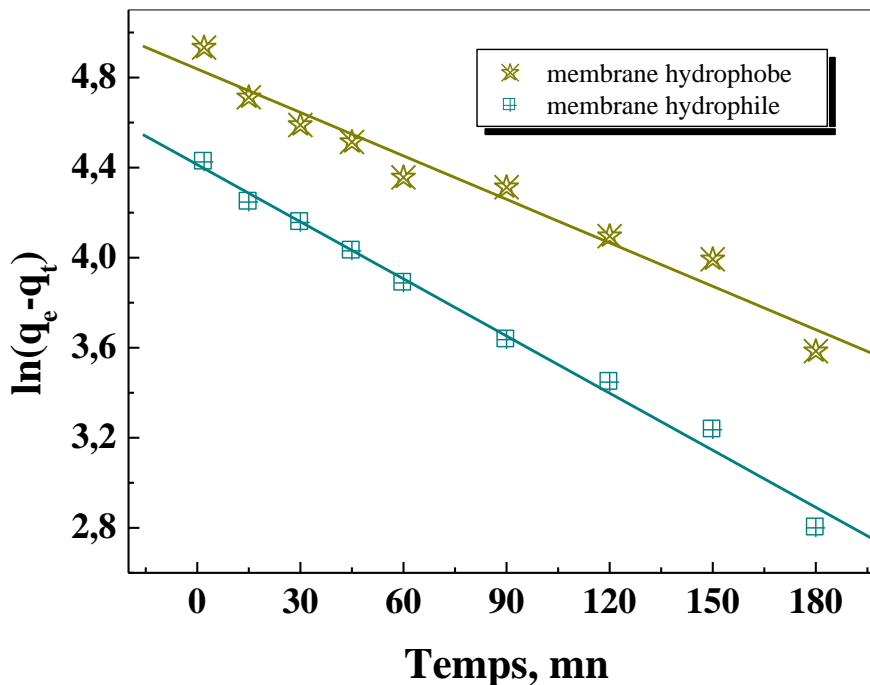
Les résultats cinétiques obtenus dans notre étude pour le processus d'extraction ont été analysés par différents modèles cinétiques. Les cinétiques d'extractions du terbium (III) ont été étudiées par deux différentes membranes (hydrophobe et hydrophile) pour une concentration de  $10^{-3}$  M.

#### A. Modèle de pseudo premier ordre

La relation linéaire du modèle pseudo premier ordre est donnée par l'équation (43), avec  $k_1$  ( $\text{mn}^{-1}$ ) qui représente la constante de vitesse:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 \cdot t \quad (43)$$

Les deux droites  $\ln(q_e - q_t)$  en fonction du temps d'extraction, à des concentrations initiales ( $10^{-3}$  M) en Tb(III) sont représentées dans la Figure 88.



**Figure 88:** Modèle de pseudo-premier-ordre à la cinétique de l'extraction des ions de Tb(III) par deux membranes hydrophobes et hydrophiles ;  $[Tb(III)] = 10^{-3}$  M ;  $T_{amb}$  ;  $V_{al} = 55\text{mL}$  ;  $pH_i = 5,3$ .

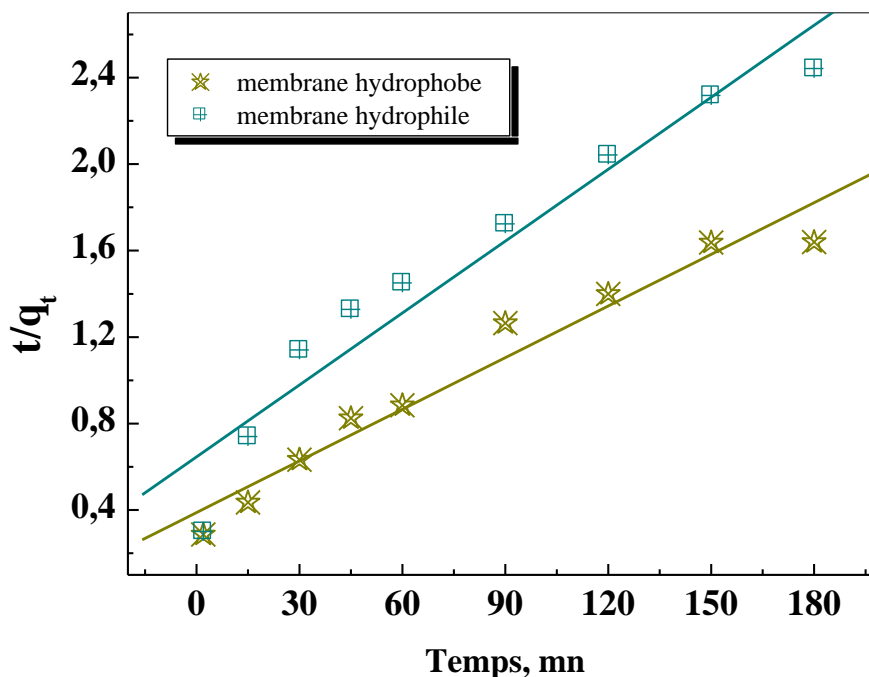
De la Figure 88, on remarque que les droites ne sont pas parallèles. Pour les deux types de membranes, les résultats sont donnés dans le Tableau 28.

### B. Modèle de pseudo second ordre

Le modèle cinétique de pseudo second ordre est exprimé par l'équation (44) :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \left( \frac{t}{q_e} \right) \quad (44)$$

La Figure 89 ci-dessous montre que la variation est linéaire pour les deux membranes. Les résultats sont donnés dans le Tableau 28.



**Figure 89:** Modèle de pseudo second ordre à la cinétique d'extraction des ions de Tb(III) par deux membranes hydrophobe et hydrophile;  $T_{amb}$ ;  $[Tb(III)] = 10^{-3} M$ ;  $V_{al} = 55 m$ ;  $pH_i = 5,3$ .

### D. Modèle d'Elovitch

L'équation (45) fondée sur le principe cinétique qui indique que le nombre de sites retenus sur la membrane augmente significativement avec l'adsorption et que l'adsorption est en multicouche. Le modèle d'Elovitch est représenté par l'équation suivante [40]:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha \beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (45)$$

Avec :  $\alpha$  (mg/g.mn) est le taux d'adsorption initiale à  $t_0 = 1/(\alpha + \beta)$ , où  $\beta$  (g/mg) est liée à la surface externe et à l'énergie d'activation.

Les résultats de régression ci-dessous montrent que le modèle d'Elovich peut être adéquat en cas de rétention de Terbium (III) sur les deux différentes membranes. Les résultats obtenus sont illustrés dans La Figure 90.

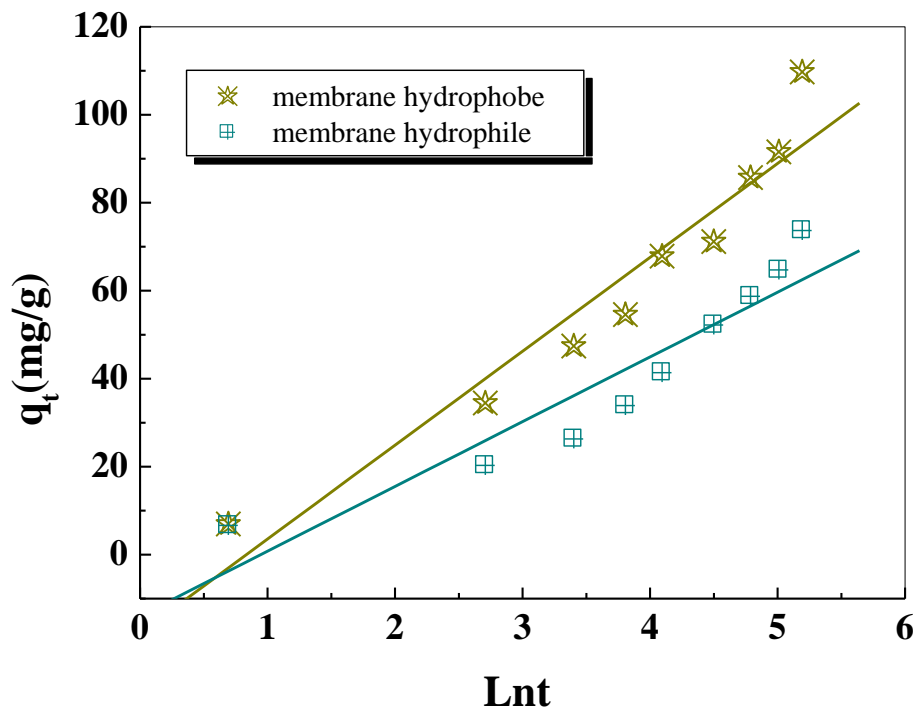


Figure 90: Application du modèle d'Elovitch à la cinétique de l'extraction des ions Tb(III) par deux membranes ;  $T_{amb}$  ;  $[Tb(III)] = 10^{-3} M$  ;  $V_{al} = 55 mL$  ;  $pH_i = 5,3$ .

**Tableau 28** : Paramètres cinétiques de l'extraction de Tb(III) sur deux membranes hydrophobe et hydrophile.

Modèles	Paramètres	Membrane hydrophobe	Membrane hydrophile
<b>Pseudo-premier-ordre</b>	$k_1$ (mn <sup>-1</sup> )	0,0064	0,00846
	$q_e^*$ (mg/g)	126,21	82,51
	$q_e^{**}$ (mg/g)	145,79	90,15
	$R^2$	0,9609	0,9881
<b>Pseudo-second-ordre</b>	$k_2$ (g/mg. mn)*10 <sup>4</sup>	1,6325	1,9047
	$q_e^*$ (mg/g)	125,62	90,17
	$q_e^{**}$ (mg/g)	145,79	90,16
	$R^2$	0,9521	0,9676
<b>Elovitch</b>	<b>A</b>	9,268	5,882
	<b>B</b>	0,0468	0,0679
	$R^2$	0,9233	0,8775
	<b>k<sub>3</sub></b>	7,81	5,56

$q_e^*$  calculé,  $q_e^{**}$  expérimentale

D'après le Tableau 28, les valeurs obtenues de  $R^2$  (Tableau 28), montrent que le modèle cinétique de pseudo premier ordre est à retenir pour les deux membranes hydrophobe et hydrophile.

#### III.4.4. Étude de la diffusion d'ions Tb(III) sur les deux membranes

Le processus de diffusion d'ions Tb(III) dans les membranes hydrophobe et hydrophile peut se faire en trois étapes distinctes:

- transfert du soluté à partir de la phase d'alimentation vers la surface externe (phase membranaire) par l'intermédiaire d'une diffusion à travers le film liquide,
- transfert de soluté de la surface externe (phase membranaire) vers les micropores ou les régions intérieures d'extractants, par l'intermédiaire d'une diffusion à travers la particule,
- interactions du soluté sur les sites actifs de l'intérieur de l'adsorbant (réactions chimiques).

1<sup>ère</sup> situation

- Si le cas de diffusion à travers le film liquide contrôle la vitesse d'adsorption, la relation (46) est utilisée :

$$-\ln(1 - F) = k t \quad (46)$$

Où :

F: nombre unidimensionnel, calculé par la relation (47):

$$F = \frac{C_0 - C_t}{C_0 - C_e} \quad (47)$$

L'utilisation de cette relation, pour deux différentes membranes hydrophobe et hydrophile, donne les résultats illustrés dans la Figure 91:

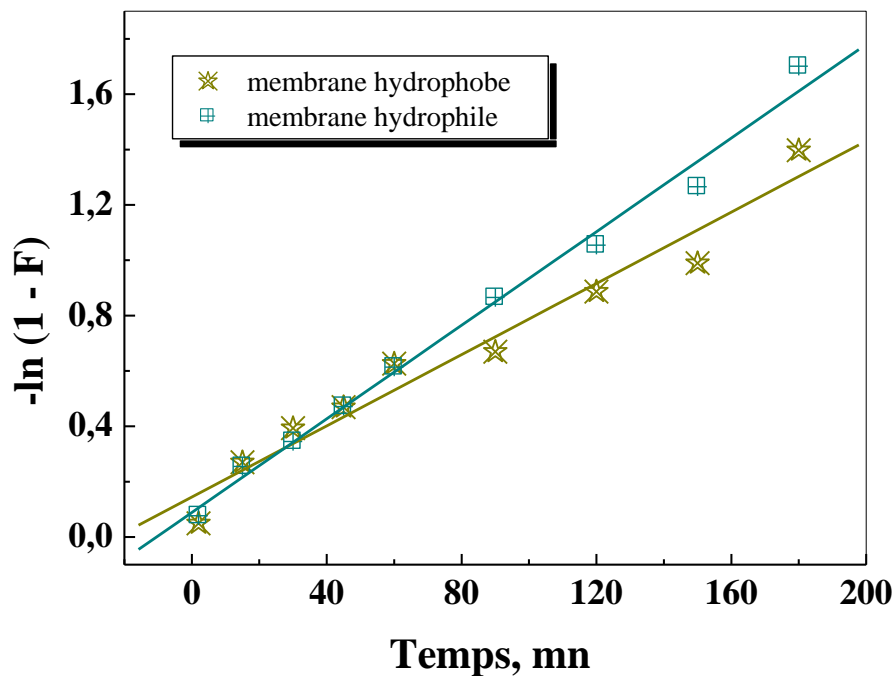


Figure 91: Évolution de  $\{-\ln(1 - F)\}$  en fonction du temps ;  $pH_i = 5,3$  ;  $T_{amb}$  ;  $[Tb(III)] = 10^{-3} M$  ;  $V_{al} = 55 mL$ .



2<sup>ème</sup> situation

➤ Si la diffusion d'ions Tb(III) dans la membrane imprégnée (à travers les pores de la membrane) contrôle la vitesse d'adsorption, la relation (48) est utilisée.

$$-\ln(1 - F^2) = k t \quad (48)$$

L'utilisation de cette relation, pour les ions de Tb(III) dans la phase d'alimentation, donne les résultats illustrés dans la Figure 92.

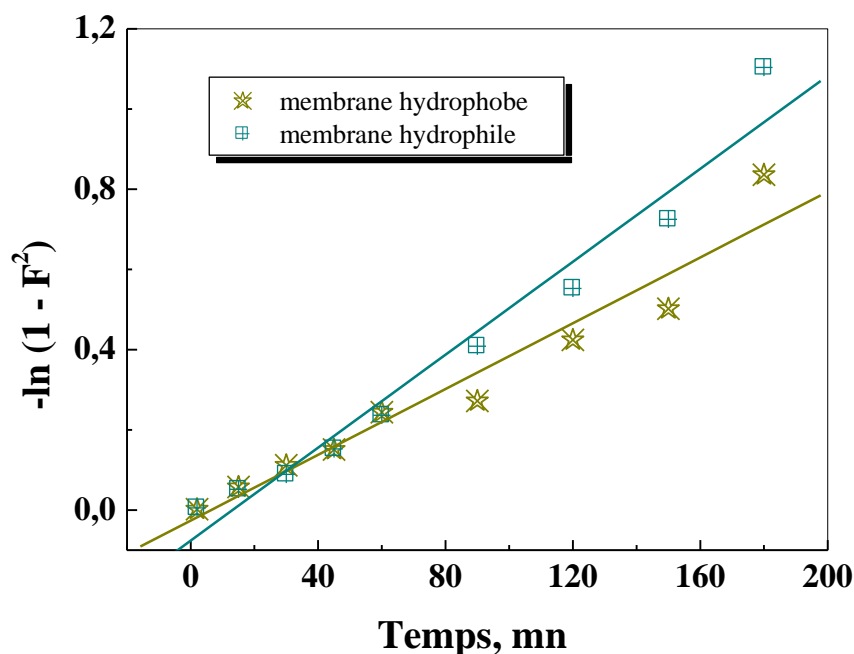


Figure 92 : Évolution de  $\{-\ln(1 - F^2)\}$  en fonction du temps ;  $pH_i = 5,3$  ;  $T_{amb}$  ;  $[Tb(III)] = 10^{-3} M$  ;  $V_{al} = 55 mL$ .

3<sup>ème</sup> situation

➤ Si la réaction chimique entre le soluté et les groupements fonctionnels de la membrane contrôle le processus d'adsorption, la relation (49) est utilisée.

$$3 - 3(1 - F)^{2/3} - 2F = k t \quad (49)$$

L'utilisation de cette relation, pour l'ion Tb(III) dans la phase d'alimentation, donne les résultats illustrés dans la Figure 93.

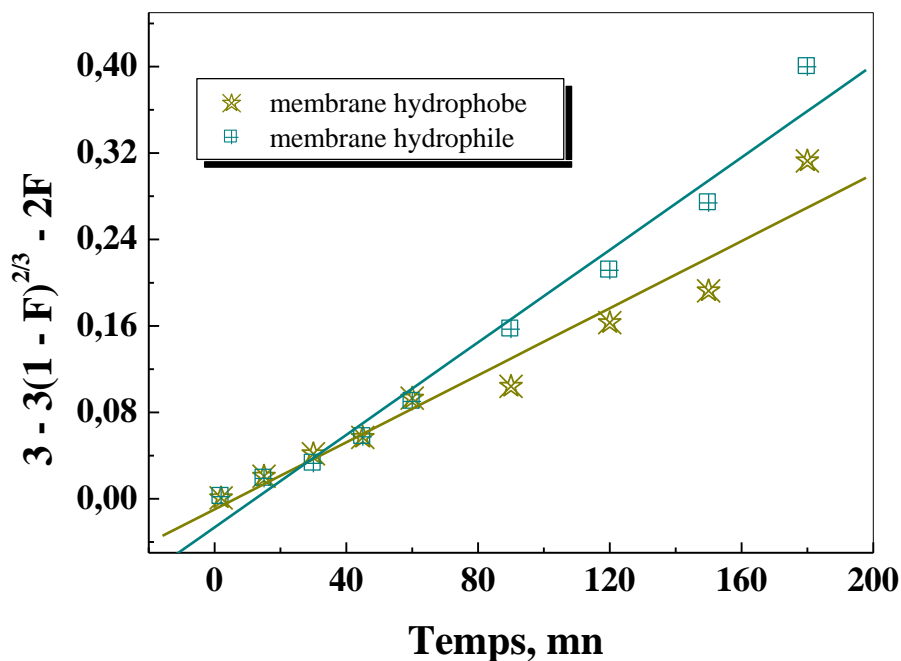


Figure 93 : Évolution de  $\{3 - 3(1 - F)^{2/3} - 2F\}$  en fonction du temps;  $pH_i = 5,3$  ;  $T_{amb}$  ;  $[Tb(III)] = 10^{-3} M$  ;  $V_{al} = 55 mL$ .

Les paramètres cinétiques de l'étude diffusionnelle pour l'adsorption de terbium (III) sur les deux membranes sont résumés dans le Tableau 29.

Tableau 29: Équations diffusionnelles et de réaction chimique (Extraction du Tb(III) sur deux membranes hydrophobe et hydrophile).

Membrane	$-\ln(1-F(t))=Kt$	$-\ln(1-F(t)^2)=Kt$	$3 - 3*(1 - F(t))^{2/3} - 2F=Kt$
Membrane hydrophobe	$K= 0,0064 \text{ mn}^{-1}$	$K=0,0041 \text{ mn}^{-1}$	$K= 0,0015 \text{ mn}^{-1}$
	$R^2 = 0,9601$	$R^2 = 0,9428$	$R^2 = 0,9504$
Membrane hydrophile	$K=0,00846 \text{ mn}^{-1}$	$K=0,0058\text{mn}^{-1}$	$K= 0,0021 \text{ mn}^{-1}$
	$R^2 = 0,9902$	$R^2 = 0,9647$	$R^2 = 0,9751$

Après avoir testé ces trois modèles de diffusion et d'après les coefficients de corrélations des droites obtenues dans les Figures 91 ; 92 et 93 et le Tableau 29, on peut conclure que le processus d'adsorption du Tb(III) est contrôlé par le premier modèle de diffusion dans nos conditions de travail pour les deux membranes. Ceci indique que le transfert de masse à travers le film liquide constitue un facteur limitant.

## Références

- [1] Medjahed B., Didi M. A., Villemin D., Factorial design in optimization of extraction procedure for copper (II) using Aliquat 336 and Tri-n-butylphosphate based supported liquid membrane. *Desalination and Water Treatment*, 52, **2014**, 3237-3245.
- [2] Zidi C., Tayeb R., Dhahbi M., Comparison between facilitated transport through a Supported Liquid Membrane (SLM) of phenol and vanillin extracted from aqueous solutions. *Journal of Materials and Environmental Science*, 5, **2014**, 779-782.
- [3] Almeda S., Nozal L., Arce L., Valcárcel M., Direct determination of chlorophenols present in liquid samples by using a supported liquid membrane coupled in-line with capillary electrophoresis equipment. *Analytica chimica acta*, 587, **2007**, 97-103.
- [4] Babcock W. C., Baker R. W., Lachapelle E. D., Smith K. L., Coupled transport membranes II: The mechanism of uranium transport with a tertiary amine. *Journal of Membrane science*, 7, **1980**, 71-87
- [5] Gjelstad A., Andersen T. M., Rasmussen K. E., Pedersen-Bjergaard S., Microextraction across supported liquid membranes forced by pH gradients and electrical fields. *Journal of Chromatography A*, 1157, **2007**, 38-45.
- [6] Cheaqs ; Program for calculating chemical equilibria in aquatic systems, RIVM, Bilthoven, The Netherlands, **2004**.
- [7] Kemperman A. J. B., Bargeman D., Van Den Boomgaard Th., Strathmann H. Stability of Supported Liquid Membranes: State of the Art. *Separation Science and Technology*, 31, **1996**, 2733-2762
- [8] Kadous A., Didi M. A., Villemin D., Extraction of Uranium (VI) using D2EHPA/TOPO based supported liquid membrane. *Journal of radioanalytical and nuclear chemistry*, 280, **2009**, 157-165.
- [9] Girgin S., Acarkan N., Sirkeci A. A. The uranium (VI) extraction mechanism of D2EHPA-TOPO from a wet process phosphoric acid. *Journal of radioanalytical and nuclear chemistry*, 251, **2002**, 263-271.
- [10] Grooth D. E., Oborný J., Potreck R., The role of ionic strength and odd–even effects on the properties of polyelectrolyte multilayer nanofiltration membranes. *Journal of membrane science*, 475, **2015**, 311-319.
- [11] Lytkin A. I., Litvinenko V. E., Chernov A. S., Chernikov V. V., Chernyavskaya N. V., Thermodynamic characteristics of Nd<sup>3+</sup> complexation processes with ethylenediamine-N, N'-disuccinic acid in aqueous solutions at 298.15 K. *Russian*

- Journal of Physical Chemistry* 89, **2015**, 1402-1406.
- [12] Danesi P., Reichley-Yinger R., Mason G., Kaplan L., Horwiltz E. P., Diamond H., Selectivity- structure trends in the extraction of Co(II) and Ni(II) by dialkyl phosphoric, alkyl alkylphosphonic, and dialkylphosphinic acids. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 3, **1985**, 435-452.
- [13] Shailesh S., Pathak P.N., Mohapatra P.K., Manchanda V.K., Transport studies of uranium across a supported liquid membrane using di(2-ethylhexyl) isobutyramide as the carrier. *Desalination*, 232, **2008**, 281–290.
- [14] Danesi P.R., Reichley-yinger L., Ricket P., Life time of supported liquid membranes: the influence of interfacial properties, chemical composition and water transport on the long term stability of the membrane. *Journal of Membrane Science*, 31, **1987**, 117-145.
- [15] Huang C., Seip K. F., Gjelstad A., Pedersen-Bjergaard S., Electromembrane extraction of polar basic drugs from plasma with pure bis (2-ethylhexyl) phosphite as supported liquid membrane. *Analytica chimica acta*, 934, **2016**, 80-87.
- [16] Sado G., Sado M. C., Les plans d'expériences: de l'expérimentation à l'assurance qualité. *Afnor*, **2000**.
- [17] Guezzen B., Didi M. A., Highly efficient extraction of cadmium (II) in nitrate medium by quarternary ammoniums. *American Journal of Analytical Chemistry*, 6, **2015**, 898-910.
- [18] Almi Z., Belaidi S., Segueni L., Structural Exploration and Quantitative Structure-Activity Relationships Properties for 1.2. 5-Oxadiazole Derivatives. *Reviews in Theoretical Science*, 3, **2015**, 264-272.
- [19] Gacek M. M., Berg J. C., Effect of surfactant hydrophile-lipophile balance (HLB) value on mineral oxide charging in apolar media. *Journal of colloid and interface science*, 449, **2015**, 192-197.
- [20] Vander-Hoogerstraete, T., Binnemans K., Highly efficient separation of rare earths from nickel and cobalt by solvent extraction with the ionic liquid trihexyl (tetradecyl) phosphonium nitrate: a process relevant to the recycling of rare earths from permanent magnets and nickel metal hydride batteries. *Green Chemistry*, 16, **2014**, 1594-1606.
- [21] Box G. E., Hunter W. G., Hunter J. S., Statistics for experiments. *Deuxième édition John Wiley and Sons. New –York*, 633, **2005**.
- [22] A. Azzouz, Concepte de modelare si elemente de strategie in design industrial.

- Editions Tehnica-Info. Chisinau, Moldova. ISBN, 2001.*
- [23] Wua Y., Jin b Y., Cao J., Yilihan P., Wenb Y., Zhou J., Optimizing adsorption of arsenic(III) by NH<sub>2</sub>-MCM-41 using response surface methodology. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20, **2014**, 2792-2800.
- [24] Liang P., Binghua Y., Xinglong F., Study on transport of Dy(III) by dispersion supported liquid membrane. *Journal of Rare Earth*, 27, **2009**, 447-456.
- [25] Belkhouche N. E., Didi M. A., Villemin D., Separation of nickel and copper by solvent extraction using Di-2 ethylhexylphosphoric acid-based synergistic mixture. *Solvent Extraction & Ion Exchange*, 23, **2005**, 677-693.
- [26] Biswas S., Rupawate V. H., Hareendran K. N., Roy S. B., Transport of U (VI) from sulphuric acid medium across supported liquid membrane (SLM) containing di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid (D2EHPA)/n-dodecane as a carrier. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 299, **2014**, 1199-1207.
- [27] Gyves J., Rodriguez E., Metal Ion Separations by Supported Liquid Membranes. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 38, **1999**, 2182-2202.
- [28] Naiki H., Nakakuki K., First-order kinetic model of Alzheimer's beta-amyloid fibril extension in vitro. *Laboratory investigation; a journal of technical methods and pathology*, 74, **1996**, 374-383.
- [29] Miraoui A., Didi M. A., Villemin D., Neodymium (III) removal by functionalized magnetic nanoparticles. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 307, **2016**, 963-971.
- [30] Ho Y. S., McKay G., Pseudo-second order model for sorption processes. *Process biochemistry*, 34, **1999**, 451-465.
- [31] Boyd G. E., Adamson A. W., Jr Myers L. S., The Exchange Adsorption of Ions from Aqueous Solutions by Organic Zeolites. II. Kinetics. *Journal of the American Chemical Society*, 69, **1947**, 2836-2848.
- [32] Haerifar M., Azizian S., Mixed Surface Reaction and Diffusion-Controlled Kinetic Model for Adsorption at the Solid/Solution Interface. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117, **2013**, 8310-8317.
- [33] Makhoukhi B., Djab. M., Didi M. A., Adsorption of Telon dyes onto bis-imidazolium modified bentonite in aqueous solutions. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3, **2015**, 1384-1392.
- [34] Barkakati P., Begum A., Das M L., Adsorptive separation of Ginsenoside from

- aqueous solution by polymeric resins: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Chemical Engineering Journal*, 161, **2010**, 34- 45.
- [35] Ferrah N., Abderrahim O., Didi M. A., Villemin D., Removal of copper ions from aqueous solutions by a new sorbent: polyethyleneiminemethylene phosphonic acid. *Desalination*, 269, **2011**, 17-24.
- [36] Lozano L. J., Godínez C., De Los Rios A. P., Hernández-Fernández F. J., Sánchez-Segado, S., Alguacil F. J., Recent advances in supported ionic liquid membrane technology. *Journal of Membrane Science*, 376, **2011**, 1-14.
- [37] Ghaedi M., Shokrollahi A., Mehrnoosh R., Hossaini O., Soylak M., Combination of cloud point extraction and flame atomic absorption spectrometry for preconcentration and determination of trace iron in environmental and biological samples. *Open Chemistry*, 6, **2008**, 488-496.
- [38] Kim D., Powell L., Delmau L. H., Peterson E. S., Herchenroeder J., Bhave R. R. A., supported liquid membrane system for the selective recovery of rare earth elements from neodymium-based permanent magnets. *Separation Science and Technology*, 51, **2016**, 1716-1726.
- [39] Didi M. A., Makhoukhi B., Azzouz A., Villemin D., Colza oil bleaching through optimized acid activation of bentonite. A comparative study. *Applied Clay Science*, 42, **2009**, 336-344.
- [40] Ho Y. S., Mckay G., Sorption of copper (II) from aqueous solution by peat. *Water, Air, and Soil Pollution*, 158, **2004**, 77-97.

# CONCLUSION GENERALE





## CONCLUSION GENERALE

L'étude menée tout au long de cette thèse a porté sur l'extraction du terbium (III) seul puis l'extraction du mélange de terbium (III) et Fer (III). La technique d'extraction par membrane liquide supportée (MLS), a présenté des avantages très intéressants afin d'améliorer les performances par rapport à d'autres techniques d'extraction de métaux.

Les performances de membranes hydrophobe et hydrophile, imprégnées par deux mélanges d'extractants D2EHPA/TOPO & D2EHPA/CYTOS IL 102, ont fait l'objet d'une étude détaillée. Une étude de modélisation par plan factoriel, basé sur des données expérimentales a été menée pour optimiser les meilleures conditions expérimentales, où les trois paramètres retenues étaient: la vitesse d'agitation, la concentration en nitrate de potassium et le pH. La réponse étant le rendement d'extraction.

La première partie de cette étude a été consacrée à l'extraction du terbium (III) en milieu nitré sur une membrane liquide hydrophobe imprégnée par deux mélanges d'extractants (D2EHPA/TOPO, D2EHPA/CYTOS IL 102), qui a permis de retenir les résultats suivants:

- Le rendement d'extraction augmente avec l'augmentation du pH initial. Il atteint une valeur maximale de 64,2% à pH initial 5,3;  $[Tb^{3+}] = 10^{-3}M$  et le rapport molaire D2EHPA / TOPO (1/0,4). Ceci nous a montré que l'acidité de la phase aqueuse fait diminuer le rendement. Au delà de cette valeur de pH, on remarque l'instabilité du rendement due à l'apparition d'autres formes de terbium. Le transport de Tb (III) a diminué à mesure que l'épaisseur de la membrane augmente. Sur la base des résultats expérimentaux, il a été décidé de conserver le rapport molaire D2EHPA / TOPO égal à 1 / 0,4 pour l'extraction de Tb (III) de la solution aqueuse. Le rapport de mélange de D2EHPA / TOPO (1 / 0,4) a montré un effet synergique. L'étude de l'effet de la force ionique par l'ajout de NaCl puis  $KNO_3$ , a montré que l'extraction du Tb (III) avec D2EHPA/TOPO (1/0,4) est affectée par la force ionique et le rendement d'extraction diminue fortement avec l'augmentation de la concentration en NaCl. L'addition de  $KNO_3$  à une concentration 0,3 M a conduit à une diminution significative de l'efficacité d'extraction. D'autre part, l'ajout de  $KNO_3$  dans la phase d'alimentation, de concentrations faibles, fait augmenter fortement le rendement d'extraction de Tb (III).

Des extractions ont été effectuées avec le D2EHPA en présence du CYTOS IL 102 à la place du TOPO avec un rapport molaire de 1/1. Elles ont montré que l'extraction de terbium (III) est plus efficace.

La deuxième partie de cette étude a été consacrée à l'extraction du terbium (III) en milieu nitré sur une membrane liquide hydrophile imprégnée par un mélange d'extractants (D2EHPA/TOPO) et qui a permis de retenir les résultats suivants:

- L'efficacité d'extraction augmente avec la diminution de la concentration initiale en Terbium. L'ajout du NaCl jusqu'à une concentration de 1 M améliore sensiblement le rendement d'extraction, et pour le  $\text{KNO}_3$  on a obtenu un maximum de rendement à une concentration de 0,3 M. Le rendement d'extraction atteint 100 % à une concentration initiale en Terbium (III) égale à  $10^{-4}\text{M}$  dans un temps de 240 mn; par contre avec la membrane hydrophobe le rendement est de 100%, obtenu dans un temps de 150 mn. L'étude de pH a montré que le rendement d'extraction des ions de Terbium (III) augmente avec l'augmentation de pH initial (2,0 – 6,1). Il atteint un rendement maximal de 55,3% à un pH=6,1. L'effet de l'épaisseur de la membrane conduit à une augmentation du rendement, mais l'addition de la troisième membrane rend la deuxième membrane moins performante.

Durant huit jours, la rétention des ions de Terbium (III) sans agitation, nous a permis d'obtenir un rendement de **89,32 %** sur une membrane hydrophobe et **73,66 %** sur une membrane hydrophile.

La quantité de  $\text{Tb}^{3+}$  retenue par gramme d'extractant est de **73,62 mg/g** pour une membrane hydrophobe au cours de 12 cycles de fonctionnement, et **82,67 mg/g** pour une membrane hydrophile au cours de 15 cycles (chaque cycle est à une concentration de Terbium (III) égale à  $10^{-4}\text{M}$ ).

Pour mieux suivre l'influence des facteurs étudiés sur le rendement d'extraction sur deux différentes membranes hydrophobe et hydrophile ainsi que sur leurs effets combinés; une étude paramétrique basée sur la méthodologie des plans factoriel, nous a permis de prévoir l'effet des principaux paramètres  $X_1$ (vitesse d'agitation),  $X_2$ ( $[\text{KNO}_3]$ ),  $X_3$ (Temps d'extraction) sur le rendement d'extraction du Tb(III) par le mélange d'extractants D2EHPA/TOPO. En utilisant cette méthodologie, on a obtenu les modèles mathématiques suivants:

$$R_{\text{hydrophobe}} = 15,42 + 14,67 X_1 - 10,68 X_2 + 10,69 X_3 - 13,04 X_1 X_2 + 7,08 X_1 X_3 - 4,709 X_2 X_3 + 12,83 X_1^2 - 1,28 X_2^2 - 5,86 X_3^2 - 6,64 X_1 X_2 X_3$$

$$R_{\text{hydrophile}} = 31,30 + 3,54 X_1 + 1,91 X_2 + 0,62 X_3 - 7,67 X_1^2 - 3,01 X_2^2 - 0,64 X_1 X_2 X_3$$

La dernière partie a été consacrée à l'étude de l'addition du Fer sur le terbium, qui nous a montré que le mélange peut être extrait par le mélange d'extractants D2EHPA/TOPO imprégné sur une membrane liquide hydrophile. Les résultats obtenus ont été:

- Les extractions du mélange d'ions métalliques sont contrôlées par la concentration initiale de la phase d'alimentation. Un rendement d'extraction élevé de ces ions métalliques est obtenu à faible concentration. Il convient de noter qu'à  $10^{-4}$  M, un rendement d'extraction maximum a été obtenu. L'étude de l'effet du pH initial a montré que lorsque le pH augmente, le rendement d'extraction augmente pour les deux métaux, en raison des propriétés des extractants. Il atteint son maximum à un pH = 6,0. Les données expérimentales des deux ions métalliques ont montré que le modèle du pseudo-premier ordre est le plus adéquat. L'étude diffusionnelle a montré que l'étape déterminante du processus d'extraction a été celle de la réaction chimique et de la diffusion à travers le film des cations Tb(III) et Fe(III) respectivement. Avec la variation de l'épaisseur de la membrane le rendement d'extraction a augmenté pour les trois membranes additionnés, et on a obtenu des rendements maximaux pour une épaisseur de 375 $\mu$ m. On a également observé que le nombre de cycles de fonctionnement est de 12. Sur la base des résultats expérimentaux, il convient de noter la saturation de la membrane après 12 cycles. L'extraction sur membrane a été évaluée sans vitesse d'agitation et une performance relativement bonne dans les métaux (Terbium (III) et Fe (III)) extraits a été obtenue après une utilisation continue (pendant 8 jours) sur la même membrane.

L'étude sélective des ions métalliques a montré que le Fer (70,18%) est mieux extrait par rapport au Terbium (15,3%) et cela à la concentration  $[Tb^{3+}] = [Fe^{3+}] = 10^{-3}$  M. Par contre à une concentration de  $10^{-4}$  M, le Terbium est mieux extrait que le Fer.

Dans les perspectives, les résultats obtenus méritent d'être étalés sur d'autres types de membranes. Plusieurs recherches restent encore à réaliser pour trouver les meilleures conditions qui permettront de développer des procédés d'extraction par membrane liquide imprégnées avec des liquides ioniques.

## Résumé

Dans ce présent travail, on a contribué à l'étude de l'extraction de Terbium (III) et le mélange de Terbium (III) et Fer (III) sur une membrane hydrophobe puis une membrane hydrophile. Notre étude expérimentale, basée sur la technique de la membrane liquide supportée (MLS) a eu pour objectif d'étudier les performances de nos extractants (D2EHPA, TOPO et le liquide ionique Cytos L102) et de déterminer les conditions optimales d'extraction.

Des paramètres ont été étudiés tels que: le temps d'extraction, effet de la concentration initiale, effet de pH et l'effet de l'épaisseur de la membrane. La performance des extractants est recherchée en étudiant les aspects cinétiques et diffusionnels de l'adsorption du terbium (III) dans les phases membranaires. La performance de l'extraction du terbium (III) et du fer (III) a été étudiée en utilisant la méthodologie des plans d'expériences 3<sup>3</sup>. La quantité de terbium (III) retenue par gramme d'extractant (D2EHPA/TOPO) est de 73.62 mg/g sur une membrane hydrophobe (12 cycles) et 82,67 mg/g sur une membrane hydrophile (15 cycles).

**Mots clés :** Extraction, membrane liquide supportée, Terbium (III), Fer (III), Plan factoriel, optimisation.

## Abstract

In this work, we have contributed to the study of the extraction of terbium (III) and the mixture of Terbium (III) and Iron (III) on a hydrophobic and hydrophilic membranes. Our experimental study, based on the supported liquid membrane (SLM) technique, aimed to study the performance of our extractants (D2EHPA, TOPO and the ionic liquid Cytos L102) and to deduce their optimal extraction conditions.

Parameters were studied such as the extraction time, the effect of the initial concentration, the effect of pH and the effect of the thickness of the membrane. The performance of the extractants was investigated by studying the kinetic and diffusional aspects of terbium (III) adsorption in the membrane phases. The performance of terbium (III) and iron (III) extraction was studied using the experimental design methodology 3<sup>3</sup>. The amount of Terbium (III) retained per gram of extractant (D2EHPA / TOPO) is 73.62 mg / g on a hydrophobic membrane (12 cycles) and 82.67 mg / g on a hydrophilic membrane (15 cycles).

**Key words:** Extraction, supported liquid membrane, Terbium (III), Iron (III), Factorial design, optimization.

## ملخص

في هذا العمل الحالي، ساهمنا في دراسة استخلاص Tb (III) وخليط من Tb (III) و Fe (III) على الغشاء محب للماء و كاره للماء .

استناداً إلى تقنية الغشاء السائل المدعوم ، تهدف دراستنا التجريبية إلى استنتاج أداء مستخلصاتنا (D2EHPA, TOPO, CYTOS IL102) واستنتاج أيضا شروط الاستخلاص المثلى. تمت دراسة تأثير بعض العوامل مثل: وقت الاستخلاص، تأثير التركيز الأولي ، تأثير الأس الهيدروجيني وتأثير سمك الغشاء. يتم التحقيق في أداء المستخلصات من خلال دراسة الجوانب الحركية والانتقالية لامتناس Tb (III) على الغشاء. أداء استخلاص Tb (III) و Fe (III) قد تمت باستخدام منهجية التصميم التجريبي 3<sup>3</sup>.

كمية Tb (III) المستخلصة في كل غرام من مستخلصة (D2EHPA / TOPO) على الغشاء محب للماء هو 73.62 ملغ / غ في 12 دورة و 82.67 ملغ / غ على غشاء كاره للماء في 15 دورة.

**مفاتيح:** الاستخلاص، الغشاء السائل المدعوم، التيربيوم (III)، الحديد (III)، تصميم فاعلي، تحسين.