

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université A. MIRA – BEJAIA  
Faculté de Technologie  
Département de Génie des Procédés



## **Mémoire de fin étude**

En vue de l'obtention du diplôme de

### **MASTER**

En Génie des Procédés

Options : Génie Chimique

**Présenté par :**

**RIDJALINE Imad**

**BOUALLAK Salim**

## **Thème**

***Contribution à l'étude d'extraction du Cérium  
(III) par Membrane Liquide Emulsionnée***

Soutenu le 29 / 06 /2016 devant le jury composé de:

Président : Mr BELHAMEL.K

Promotrice : Mme HATTOU.A

Examinatrice: Mme BELAID.T

Année Universitaire: 2015-2016

## *Dédicaces*

*A l'aide de Dieu tout puissant, qui trace le  
chemin de ma vie*

*J'ai pu arriver à réaliser ce modeste travail que  
je le dédie :*

*A mes parents qui ont toujours veillé sur moi*

*A mes sœurs*

*A ma belle famille*

*A tous mes amis*

*Merci désormais chacun à leur façon*

*Imad*

## Dédicaces

*A l'aide de Dieu tout puissant, qui trace le  
chemin de ma vie*

*J'ai pu arriver à réaliser ce modeste travail  
que je le dédie :*

*A mes parents qui ont toujours veillé sur moi,  
et m'ont toujours soutenu*

*A mes frères et sœurs*

*A ma famille*

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

*Salim*

## REMERCIEMENTS

Nous tiens avant toute chose, à remercier *DIEU* et à lui rendre grâce pour la force et le courage qu'il nous donnés et qu'il nous a permis de surmonter tous les obstacles rencontrés durant la réalisation de ce travail et de le mener à son terme.

Nos remerciements les plus vifs vont à *nos parents* qui nous ont enseignés les valeurs et l'honnêteté avec lesquelles nous essayons d'aborder notre travail.

Nous tiens à adresser nos remerciements les plus sincères à notre promotrice *Mme HATTO.A* pour le temps précieux qu'elle nous a consacré, pour son sérieux et pour son suivi et ses conseils judicieux.

Nos vifs remerciements s'adressent aux membres *de jury* d'avoir honorés d'examiner notre travaille.

Nous tiens remercier également tous les enseignants de département de génie des procédés, pour leur aide pendant les années de nos études.

Que nos remerciements s'adressent aussi à tous ceux qui nous avons aidé de près ou de loin à la concrétisation de ce travail.

# **Sommaire**

---

## Sommaire

Liste des tableaux

Liste des figures

Liste des abréviations

Introduction générale..... 01

### Chapitre I : Généralités sur les terres rares

I.1. Définition des terres rares..... 03

I.2. Types des terres rares ..... 04

I.3. Propriétés et utilisations ..... 04

    I.3.1. Propriétés ..... 04

        a. Propriétés optiques ..... 04

        b. Propriétés magnétiques ..... 04

        c. Propriétés chimiques ..... 05

    I.3.2. Utilisation ..... 05

I.4. Principaux minerais ..... 07

I.5. Traitement des minerais ..... 08

I.6. Séparation des terres rares ..... 08

I.7. Le cérium ..... 9

    I.7.1. Historique ..... 9

    I.7.2. Caractéristiques ..... 9

    I.7.3. Utilisation ..... 10

    I.7.4. Effet sur la santé ..... 10

    I.7.5. Impact sur l'environnement ..... 10

### Chapitre II : Procédé d'extraction par les membranes liquides

II.1. Introduction ..... 12

II.2. Définition d'une membrane liquide ..... 12

II.3. Mécanisme de transport à travers une membrane liquide ..... 13

II.4. Types de membranes liquides ..... 13

---

<b>II.4.1. Membranes liquides volumiques ou épaisse (bulk membrane)</b> .....	14
<b>II.4.2. Membranes liquides supportée (MLS) ou immobile (MLI)</b> .....	14
<b>II.4.3. Membrane liquide émulsionnée</b> .....	15
<b>II.5. Théorie et principe de l'extraction par Membrane Liquide Emulsionnée</b> ....	16
<b>II.5.1 Généralités sur les émulsions</b> .....	16
II.5.1.1. Définition d'une émulsion .....	16
<b>II.5.2. Types d'une émulsion</b> .....	16
<b>II.5.2.Composition de la membrane liquide émulsionnée</b> .....	17
<b>II.5.3. Formulation de la membrane liquide émulsionnée</b> .....	18
a) Le tensioactif ou surfactant .....	18
b) Le diluant .....	18
c) Le transporteur .....	18
d) L'agent de stripping .....	18
<b>II.5.4. Aspect opératoire de la membrane liquide émulsionnée</b> .....	19
a) Emulsification (préparation de l'émulsion primaire).....	19
b) Extraction ou pertraction (formation de l'émulsion secondaire) .....	19
c) Rupture de l'émulsion secondaire.....	19
d) Dé-mulsification de l'émulsion primaire .....	19
<b>II.5.5. Les facteurs influençant l'extraction</b> .....	20
II.5.5.1. Concentration du surfactant .....	20
II.5.5.2 Concentration du transporteur.....	20
II.5.5.3. Vitesse d'agitation.....	21
II.5.5.4.Rapport de traitement.....	21
II.5.5.5. Concentration et fraction volumique de la phase interne.....	21
II.5.5.6. Concentration du soluté dans la phase externe .....	22
II.5.5.7. pH de la phase externe .....	22
<b>II.5.6. Avantages et inconvénients de l'extraction par membrane liquide émulsionnée</b> .....	22
<b>II.5.7. Applications de la membrane liquide émulsionnée</b> .....	23
II.5.7.1. Extraction des ions métalliques .....	23
II.5.7.2. Elimination des acides et des bases faibles .....	24
II.5.7.3. Séparation des hydrocarbures .....	24
II.5.7.4. Applications biochimique et biomédical .....	24

---

## Chapitre III : Matériaux et Techniques expérimentales

III.1. Produits chimiques utilisés .....	25
III.2. Appareils et verreries utilisés .....	25
III.3. Préparation des produits .....	26
III.3. 1. Préparation d'une solution de Cérium à 250 ppm.....	26
III.3. 2. Préparation de la solution d'Arsenazo (III) à $10^{-3}$ M .....	26
III.4. Préparation de l'émulsion Primaire E/H .....	26
III.5. Procédure d'extraction par la membrane liquide émulsionnée.....	26
III.6. Analyse par UV-visible .....	27
III.7. Généralités sur l'Arsonazo III .....	27

## Chapitre IV : Résultats et discussion

IV.1. Effet du pH de la phase d'alimentation (la phase externe) .....	31
IV.2. Effet du temps de contact.....	32
IV.3. Effet de la concentration d'extractant .....	33
IV.4. Effet de la concentration du surfactant .....	34
IV.5. Effet de la concentration de la phase de stripping (phase interne).....	35
IV.6. Effet du rapport de traitement .....	36
IV.7. Effet de la vitesse d'agitation de la phase d'alimentation .....	37
Conclusion générale.....	38

## Références bibliographiques



## Liste des abréviations

**HPA**: Haute pression atmosphérique.

**ETR** : Éléments Terres Rares.

**Ce** : Le cérium.

**C<sub>i</sub>** : Concentration initial du métal « M » avant extraction.

**C<sub>f</sub>**: Concentration final du métal « M » après extraction.

**E** : Rendement d'extraction.

**MLV** : Membrane Liquide Volumique.

**MLS** : Membranes Liquides Supportée.

**MLE** : Membrane Liquide Emulsionnée.

**H/E** : Emulsion directe « huile dans l'eau ».

**E/H** : Emulsion inverse « eau dans l'huile ».

**D<sub>2</sub>EHPA** : L'acide di-(2-éthylhexyl) phosphorique.

**[Ce<sup>3+</sup>]**: Concentration de cérium dans la phase aqueuse.

**[D<sub>2</sub>EHPA]**: Concentration de L'acide di-(2-ethylhexyl) phosphorique dans la phase organique.

**λ<sub>max</sub>**: Longueur d'onde maximale (nm).

**C** : Concentration de la solution à analyser (mol/l)

**t** : Le temps.

**rpm** : Tour par minutes.

**UV** : L'ultraviolet.

**ppm** : mg de soluté par litre de solvant.

**RT** : Rapport de Traitement.

## Liste des tableaux

<b>Tableau I.1</b> : Principales utilisations des différents ETR .....	06
<b>Tableau I.2</b> : Principales caractéristiques du cérium .....	9
<b>Tableau III.1</b> : Récapitulatif des réactifs utilisés .....	25
<b>Tableau III.2</b> : Colorations de divers complexes formés avec Arsenazo III .....	28

## Liste des figures

<b>Figure I.1</b> : Les éléments terres rares (en vert) dans le tableau de Mendeleïev .....	03
<b>Figure II.1</b> : Membrane liquide.....	13
<b>Figure II.2</b> : Membrane liquide volumique .....	14
<b>Figure II.3</b> : Membrane liquide supportée .....	15
<b>Fig. II .4</b> : Schémas d'une membrane liquide à émulsion .....	16
<b>Figure II.5</b> : Types des émulsions : a) : Eau dans huile E/H; b) : Huile dans eau H/E .....	17
<b>Figure II.6</b> : Différents types d'émulsion double .....	17
<b>Figure II.7</b> : Etapes de procédé d'extraction par membrane liquide émulsionnée .....	20
<b>Figure III.1</b> : Complexe l'Arsenao III .....	28
<b>Figure IV.1</b> : Courbe d'étalonnage du Ce(III) : $\text{abs}=f([\text{Ce(III)}])$ à $\lambda= 653 \text{ nm}$ .....	30
<b>Figure IV.2</b> : Evolution du rendement d'extraction du Ce(III) en fonction du pH initial de la phase externe .....	31
<b>Figure IV.3</b> : L'effet du temps de contact sur le rendement d'extraction du Ce(III) .....	32
<b>Figure IV.4</b> : Effet de la concentration de l'extractant sur le rendement d'extraction du Ce(III) .....	33
<b>Figure IV.5</b> : Effet de la concentration du surfactant sur le rendement d'extraction du Ce(III).....	34
<b>Figure IV.6</b> : Effet de la concentration d'acide chlorhydrique sur le rendement d'extraction du Ce(III) .....	35
<b>Figure IV.7</b> : Effet du rapport de traitement sur le rendement d'extraction du Ce(III) .....	36
<b>Figure IV.8</b> : Effet de la vitesse d'agitation sur le rendement d'extraction du Ce(III) .....	37

# **Introduction générale**

## Introduction général

L'intérêt pour les terres rares croît de manière importante au niveau mondial. Elles sont un élément essentiel pour un large éventail de produits et sont utilisées par un grand nombre d'industries, comme la haute technologie, l'énergie propre, ainsi que l'aérospatiale et la défense.

Les terres rares regroupent un ensemble de 17 métaux : les 15 lanthanides, en plus du scandium et de l'yttrium. Le scandium et l'yttrium sont inclus avec les lanthanides dans les terres rares, car leurs propriétés sont similaires et ils se retrouvent souvent dans les mêmes minerais

Depuis la seconde moitié du XXe siècle ils ont acquis une importance industrielle considérable, la presse leur accorde de nombreux articles depuis 2009, date à laquelle la Chine, premier producteur mondial (97%), pratique de plus en plus des restrictions à l'exportation.

Durant ces dernières décennies, un certain nombre de techniques des membranes ont été suggérées comme alternatives aux techniques d'extractions précédentes (exemple : Extraction liquide –liquide). La technique d'extraction par la membrane liquide émulsionnée (MLE) est plus en moins récente. La technologie de (MLE) a gagné une grande importance parmi les autres méthodes de séparation conventionnelles depuis sa découverte par **Norman Li** en 1968. Cette technique est utilisée pour l'élimination des polluants vue que la séparation reste efficace même dans le cas de solutions diluées. Elle était considérée comme une technologie de séparation et elle a été largement étudiée pour des applications potentielles.

L'extraction par MLE a aussi connu une large application dans d'autres domaines tels que :

- L'hydrométallurgie, extraction des produits médicaux telle que la pénicilline.
- Traitement des effluents gazeux ou liquide.
- Récupération des métaux comme le zinc, le nickel, le palladium et l'or.
- Extraction sélective et concentration de biomolécules comme les acides aminés et les antibiotiques.
- Régénération des catalyseurs après réaction chimique, à titre d'exemple, des catalyseurs de type HPA ont été récupéré par la même procédure.

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

Après une introduction générale sur le processus, le premier chapitre est consacré à une synthèse bibliographique qui recèle principalement des généralités sur les terres rares et on distingue spécifiquement le cérium.

Dans le deuxième chapitre, nous allons décrire le procédé d'extraction par membrane liquide émulsionnée(MLE).

Dans le 3<sup>ème</sup> chapitre nous présentons l'ensemble des dispositifs expérimentaux et méthodes d'analyses.

Dans le 4<sup>ème</sup> chapitre nous avons présentés l'ensemble des résultats expérimentaux et leurs interprétations.

Enfin, on a terminé notre travail par une conclusion générale qui résume les résultats expérimentaux obtenues.

# Chapitre I

## Chapitre I : Généralités sur les terres rares

### I.1. Définition des terres rares :

Les terres rares sont un groupe de 17 éléments chimiques métalliques repris dans le tableau périodique de Mendeleïev (**Figure I.1**). Elles rassemblent 15 lanthanides (le lanthane, le cérium, le praséodyme, le néodyme, le prométhéum, le samarium, l'euprotium, le gadolinium, le terbium, le dysprosium, l'holmium, l'erbium, le thulium, l'ytterbium et le lutétium) auxquels s'ajoutent deux autres éléments, le scandium et l'yttrium, en raison de leurs propriétés chimiques voisines car ils se situent dans la même colonne de classification périodique [1].

1												2																													
1	H											2	He																												
1,007 - 1,009												4,003																													
3												13		14		15		16		17		18																			
3	Li	4	Be	Symbol										5	B	6	C	7	N	8	O	9	F	10	Ne																
6,938 - 6,997		9,012		standard atomic weight										10,80 - 10,83		12,00 - 12,02		14,00 - 14,01		15,99 - 16,00		19,00		20,18																	
11	Na	12	Mg											13	Al	14	Si	15	P	16	S	17	Cl	18	Ar																
22,99		24,31												26,98		28,08 - 28,09		30,97		32,05 - 32,09		35,44 - 35,46		39,95																	
19	K	20	Ca	21	Sc	22	Ti	23	V	24	Cr	25	Mn	26	Fe	27	Co	28	Ni	29	Cu	30	Zn	31	Ga	32	Ge	33	As	34	Se	35	Br	36	Kr						
39,10		40,08		44,96		47,87		50,94		52,00		54,94		55,85		58,93		58,69		63,55		65,38(2)		69,72		72,63		74,92		78,96(2)		79,90		83,80							
37	Rb	38	Sr	39	Y	40	Zr	41	Nb	42	Mo	43	Tc	44	Ru	45	Rh	46	Pd	47	Ag	48	Cd	49	In	50	Sn	51	Sb	52	Te	53	I	54	Xe						
85,47		87,62		88,91		91,22		92,91		95,96(2)		101,1		102,9		106,4		107,9		112,4		114,8		118,7		121,8		127,6		126,9		131,3									
55	Cs	56	Ba	57 - 71		72	Hf	73	Ta	74	W	75	Re	76	Os	77	Ir	78	Pt	79	Au	80	Hg	81	Tl	82	Pb	83	Bi	84	Po	85	At	86	Rn						
132,9		137,3		lanthanoids		178,5		180,9		183,8		186,2		190,2		195,1		197,0		200,6		204,4		204,3 - 204,4		207,2		209,0													
87	Fr	88	Ra	89 - 103		104	Rf	105	Db	106	Sg	107	Bh	108	Hs	109	Mt	110	Ds	111	Rg	112	Cn																		
				actinoids																																					
Lanthanoids		57	La	58	Ce	59	Pr	60	Nd	61	Pm	62	Sm	63	Eu	64	Gd	65	Tb	66	Dy	67	Ho	68	Er	69	Tm	70	Yb	71	Lu										
		138,9		140,1		140,9		144,2		150,4		152,0		157,3		162,5		164,9		167,3		168,9		173,1		175,1		175,0													
Actinoids		89	Ac	90	Th	91	Pa	92	U	93	Np	94	Pu	95	Am	96	Cm	97	Bk	98	Cf	99	Es	100	Fm	101	Md	102	No	103	Lr										
		232,0		231,0		238,0																																			

**Figure I.1** : Les éléments des terres rares (en vert) dans le tableau de Mendeleïev [1]

L'appellation « terres rares » provient de l'époque de leur découverte en 1787 : « terres » car c'était le terme utilisé pour désigner les oxydes réfractaires au feu, et « rares » parce qu'elles étaient présentes en petites quantités, laissant supposer – à tort – qu'il devait donc y en avoir peu dans le reste du monde. Ainsi, bien que leur nom suggère le contraire, les terres rares sont pourtant assez abondantes dans l'écorce terrestre. Le cérium est ainsi l'élément le plus répandu du groupe. Il est présent en quantité équivalente au cuivre et est même 4 fois plus abondant que le plomb. D'autres, par contre, sont moins répandues. C'est le cas du thulium et du lutétium, les deux terres rares les moins nombreuses, qui ont toutefois des concentrations 200 fois supérieures à l'or.



## I.2. Types des terres rares :

Les éléments terres rares (ETR) sont souvent subdivisés en deux sous-groupes selon leur masse atomique :

- d'un côté les terres rares légères, aussi appelées terres critiques, qui comprennent les éléments allant du lanthane à l'euporium.
- et de l'autre côté les terres rares lourdes, dites aussi terres yttriques, qui comprennent les autres lanthanides, du gadolinium, du lutétium, ainsi que l'yttrium.

Dans les deux cas, ce sont des lanthanides. Le scandium n'est, quant à lui, généralement inclus dans aucune de ces deux catégories.

Cette distinction est importante notamment car chaque catégorie possède des niveaux d'utilisation et de demande différents. En effet, les terres rares légères sont ainsi plus abondantes que les terres rares lourdes.

La plupart des minerais de terres rares sont liés à des éléments radioactifs, comme l'uranium ou le thorium. On ne les trouve donc jamais à l'état pur, ils ne sont pas facilement séparables et les processus d'extraction, de séparation et de raffinement sont extrêmement longs et polluants [1].

## I.3. Propriétés et utilisations :

### I.3.1. Propriétés :

Les terres rares ont pour originalité de posséder des structures électroniques remarquables du fait que les sous-couches 5d et 6s sont insaturées [2,3].

#### a. Propriétés optiques :

Les transitions électroniques pour les terres rares se situent entre niveaux discrets et cela se traduit par des absorptions et des émissions de lumière à caractère fortement monochromatiques. Ainsi, de nombreux niveaux d'énergies, se succèdent à intervalles rapprochés entre le proche infrarouge et l'ultraviolet. Dans le domaine de l'absorption, certaines terres rares trivalentes permettent l'obtention de colorations très particulières [4].

**b. Propriétés magnétiques :**

Ces propriétés sont dues aux configurations électroniques. A basse température, les terres rares ont une aimantation à saturation très supérieure à celle du fer. A température ambiante, elles sont para ou diamagnétiques [2,3].

**c. Propriétés chimiques :**

Les terres rares ont une très bonne affinité pour l'oxygène, elles s'oxydent facilement et c'est la raison pour laquelle on les trouve généralement sous forme d'oxydes [5].

**I.3.2.Utilisation :**

En raison de leurs propriétés uniques, l'avenir des terres rares est prometteur, particulièrement dans le domaine de la haute technologie et de la technologie verte. Elles ont été utilisées pour la première fois, à grande échelle, au cours des années 50, à la suite de la découverte de méthodes efficaces de séparation.

Elles sont utilisées dans une multitude d'applications, notamment dans le raffinage de pétrole, la fabrication des verres, de céramiques, de batteries rechargeables, d'éoliennes, de baladeurs numériques, d'ampoules basse consommation, d'écrans plats (téléviseurs et ordinateurs) ou encore de billets de banque. Elles sont également utilisées dans la fabrication des systèmes de radars, de convertisseurs catalytiques, de super conducteurs et d'aimants permanents (notamment utilisées dans les moteurs électriques) [6,7]. On peut résumer quelques principales utilisations des terres rares dans le tableau suivant :

**Tableau I.1** : Principales utilisations des différents ETR [1]

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

#### **I.4. Principaux minerais :**

Les terres rares se retrouvent dans une grande variété de minerais. On en dénombre ainsi environ 200 qui en contiendraient, en association avec d'autres minéraux. Cependant, seul un très petit nombre d'entre eux sont ou pourraient devenir exploitables commercialement.

Les trois principaux minerais à partir desquels sont actuellement extraites les terres rares sont la bastnaésite, la monazite et le xénotime.

La bastnaésite est un fluor carbonate d'une teneur d'environ 70% d'oxyde de terres rares. Elle contient principalement des terres rares légères, notamment du Ce, du La, du Pr et du Nd. Il s'agit de la première source d'ETR à travers le monde. La bastnaésite est exploitée aux Etats-Unis, dans le gisement de Mountain Pass, ainsi qu'en Chine dans le gisement de Bayan Obo comme sous-produit d'une mine de fer.

La monazite est un orthophosphate de terres rares et de thorium. Tout comme la bastnaésite, elle comprend surtout des terres rares légères, à la différence près qu'on y trouve moins de La et que les concentrations en Nd et en terres rares lourdes sont plus élevées. La monazite contient également de grandes proportions de thorium et des quantités variables d'uranium. La présence de ces éléments radioactifs engendre un risque de contamination non négligeable. La monazite est exploitée en Australie, en Afrique du Sud, en Chine, au Brésil, en Malaisie, en Inde et représente la seconde source principale de terres rares.

Le xénotime est un ortho phosphate d'yttrium avec des teneurs en oxyde de terres rares estimées à 67% approximativement. On y trouve moins de Ce, de La, de Pr et de Nd que dans les deux précédents minerais. Cette source, bien que moins abondante que la bastnaésite et la monazite, est importante car elle renferme de nombreuses terres rares lourdes [1].

### **I.5. Traitement des minerais :**

Partant de matières premières de composition généralement très complexe, les opérations qui permettent d'obtenir les différents lanthanides sous forme de produits purs sont longues et délicates. On peut y distinguer trois étapes successives :

1. Le traitement des minerais,
2. L'isolement du groupe des terres rares,
3. La séparation des éléments du groupe.

C'est la maîtrise de ces procédés de transformation qui a permis le développement des différentes applications.

Le traitement des minerais consiste en une attaque chimique qui peut se faire soit par un acide fort (sulfurique, chlorhydrique ou nitrique), soit par une solution alcaline (soude ou carbonate). Ces deux modes d'attaque conviennent bien pour les fluorures carbonates, les phosphates et les silicates. Après la décomposition des minerais, les lanthanides, mis en solution, sont séparés des éléments étrangers qui les accompagnent par diverses réactions de précipitation, exploitant l'insolubilité des hydroxydes, fluorures, oxalates, phosphates ou sulfates doubles alcalins. Cette dernière opération permet de réaliser un premier fractionnement grossier entre lanthanides légers et lanthanides lourds.

### **I.6. Séparation des terres rares :**

La séparation des lanthanides les uns des autres reste encore à l'heure actuelle un problème difficile du point de vue économique malgré l'efficacité des techniques d'échanges d'ions et d'extraction par solvants; cela tient à la répartition très inégale des différents éléments du groupe dans leurs mélanges naturels, et au fait que quelques-uns d'entre eux seulement trouvent des applications. Certains lanthanides peuvent toutefois être séparés dans de bonnes conditions par des opérations chimiques dites "classiques". Il s'agit, d'une part, des éléments pouvant prendre des valences différentes de 3 et, d'autre part, de ceux qui sont particulièrement abondants dans les mélanges naturels. Les premiers peuvent être isolés par des méthodes d'oxydation ou de réduction sélective tandis que les seconds peuvent être extraits, du moins partiellement, par les méthodes de fractionnement (précipitation ou cristallisation).

## I.7. Le cérium :

### I.7.1. Historique :

Le Cérium est l'un des éléments de terres rares (ÉTR), qui est un terme collectif pour les éléments de lanthane au lutécium dans le tableau périodique [8]. Le cérium a été découvert par Jöns Jakob Berzelius et Wilhelm Hisinger (Suède) en 1803 et indépendamment par Martin Heinrich Klaproth (Allemagne). Le nom « Cérés » a été donné à l'astéroïde qui a été découvert en 1801 (soit deux ans avant l'identification du cérium) [9].

### I.7.2. Caractéristiques :

Les principales propriétés physiques du Cérium sont résumées dans le tableau suivant :

**Tableau I.2:** Principales caractéristiques du cérium [9]

Cérium	Ce
Numéro atomique	58
Masse molaire	140.12 g/mol
Electronégativité de Pauling	1.1
Masse volumique	6.76 g/cm <sup>3</sup> à 20°C
Température de fusion	799°C
Température d'ébullition	3426°C
Rayon atomique (Van der Waals )	0.181 nm
Rayon ionique	0.102 nm (+3) ; 0.087 nm (+4)
Isotopes	4
Configuration électronique	[Xe] 4f <sup>2</sup> 6s <sup>2</sup>
Energie de première ionisation	526.8 kJ/mol
Potentiel standard	-2.48 V (Ce <sup>3+</sup> /Ce) ; 1.74 (Ce <sup>4+</sup> /Ce <sup>3+</sup> )
Conductivité électrique (S/m)	1.15*10 <sup>6</sup>
Structure cristalline	Cubique à face centrée

### **I.7.3. Utilisation**

Le cérium est un important catalyseur dans le raffinage du pétrole et est utilisé dans des applications métallurgiques, des alliages pour les composants de moteurs à réaction et à électrodes à arc de carbone.

Ce sont d'ailleurs les oxydes de cérium qui trouvent une importante application industrielle notamment dans le domaine, entre autres, des catalyseurs, des piles à divers métaux et alliages métalliques.

### **I.7.4. Effet sur la santé**

Cérium est considéré comme étant biologiquement non essentiels. Les données toxicologiques pour le Ce, et les ÉTR en général, sont relativement rares, mais la toxicité de C'est généralement considéré comme faible. Le Cérium peut cependant remplacer le calcium dans la structure osseuse du corps humain, ce qui peut poser des problèmes squelettiques [8].

### **I.7.5. Impact sur l'environnement**

En général, les terres rares sont rejetées dans l'environnement notamment par les industries productrices d'essence (catalyseur pour craquage, additifs). On rejette aussi des terres rares dans l'environnement lorsqu'on jette certains équipements ménagers (télévision par exemple).

# **Chapitre II**



## Chapitre II : Procédé d'extraction par les membranes liquides

### II.1. Introduction :

La technologie des membranes continue à offrir de plusieurs solutions à des contraintes techniques, rencontrées dans les procédés d'hydrométallurgie, appliqués à la récupération et à la séparation des métaux. Actuellement, les procédés membranaires sont utilisés pour séparer et surtout concentrer des molécules ou des espèces ioniques en solution, et/ou séparer des particules ou des micro-organismes en suspension dans un fluide. Ces procédés sont la mise en œuvre des membranes perméables. Parmi les plus importantes figures ; l'hyper filtration, l'ultrafiltration, la dialyse, l'électrodialyse, et la membrane liquide. D'une manière générale, une membrane est une structure ayant des dimensions latérales plus grandes que son épaisseur, à travers laquelle un transfert de masse ait lieu sous l'effet de plusieurs forces motrices [10].

La séparation par membrane liquide est une technique récente fondée sur le principe de l'extraction par solvant mais présentant l'originalité de mettre en œuvre simultanément les opérations d'extraction et de dés-extraction [11]. Les membranes liquides en générale, présentent des avantages comparés à l'extraction liquide-liquide tels que :

- ❖ Faible capitale et coût opératoire ;
- ❖ Faible consommation d'énergie et d'eau ;
- ❖ Possibilité d'utiliser des extractants à faible coût ;
- ❖ Possibilité d'atteindre des valeurs élevées des facteurs de séparation ;
- ❖ Possibilité de concentrer les espèces cachées pendant la séparation ;
- ❖ La mise au point des systèmes de récupération et de recyclage ; Conservation des propriétés physiques et chimiques des produits.

### II.2. Définition d'une membrane liquide :

Une membrane liquide se définit comme une phase organique non miscible à l'eau, séparant deux milieux aqueux et permettant le passage de certaines espèces chimiques d'une phase d'alimentation vers une phase réceptrice [10].

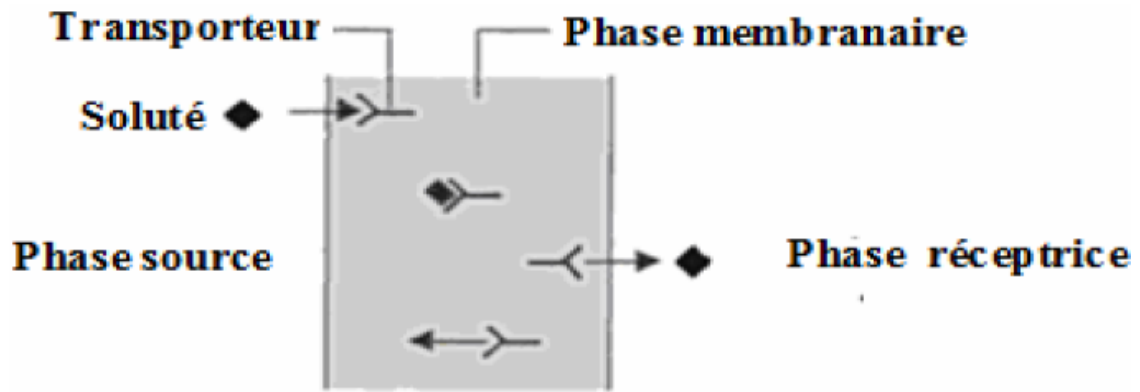


Figure II.1. Membrane liquide [12]

### II.3. Mécanisme de transport à travers une membrane liquide :

En général, le transfert d'un soluté à travers une membrane liquide est le résultat d'une diffusion simple et d'un transport facilité. La diffusion simple est considérée comme un phénomène négligeable par rapport au transport facilité. Ceci permet de proposer un mécanisme inspiré du modèle du double film comprenant les étapes suivantes [13] :

1. Diffusion du soluté dans le film stagnant de la phase d'alimentation (phase source)
2. Réaction entre le soluté et le transporteur à la première interface (formation du complexe : extraction).
3. Diffusion du complexe (soluté-transporteur) dans le film stagnant de la phase membranaire à la première interface.
4. Diffusion du complexe (soluté-transporteur) à travers le film stagnant de la membrane à la deuxième interface.
5. Décomplexation du complexe (désextraction) et régénération du transporteur à la deuxième interface.
6. Diffusion du soluté dans le film stagnant de la phase réceptrice.

### II.4. Types de membranes liquides:

Selon la configuration du module, trois types de membrane liquide sont généralement considérées [13]:

#### II.4.1. Membranes liquides volumiques ou épaisse (bulk membrane) :

La membrane liquide volumique (MLV) est un outil fondamental pour l'étude théorique du phénomène de transport. Son principe consiste à mettre en contact une solution organique avec deux solutions aqueuses. L'étude du transport se fait au moyen du tube en U ou un cylindre tournant. Dans ce type de membrane, le volume de la phase membrane est important par rapport à la phase d'alimentation et la phase réceptrice ce qui nécessite l'utilisation d'une quantité considérable du transporteur. En plus, ce type de membranes, sont des moyens inefficaces pour la séparation [13].

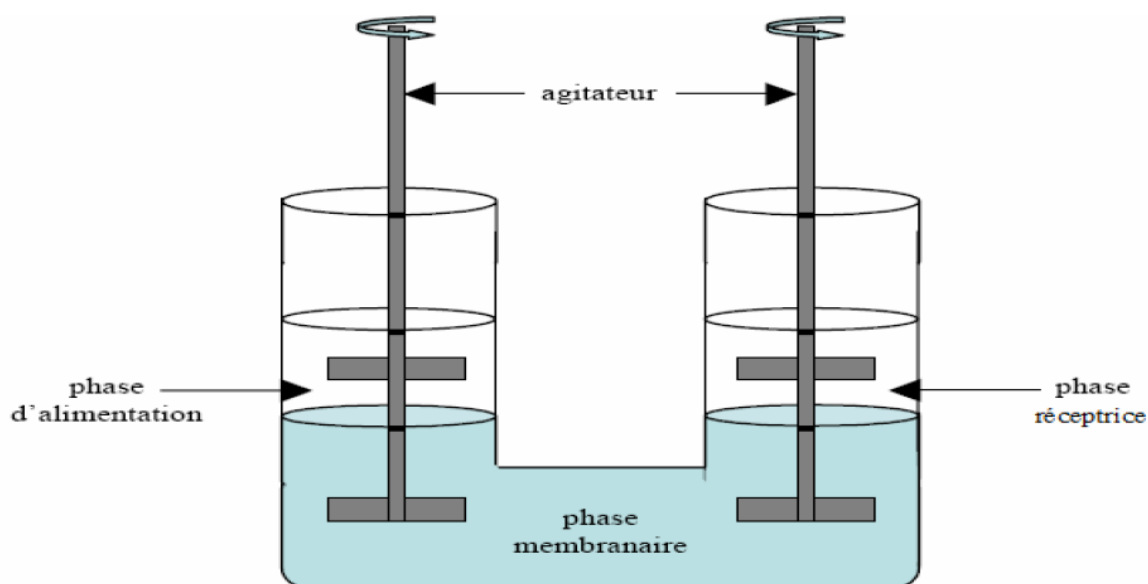
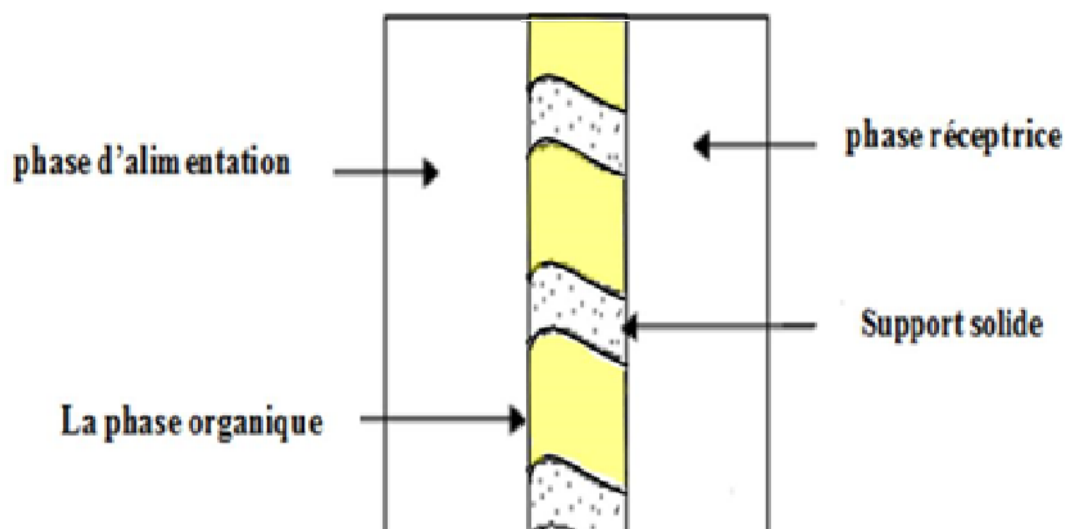


Figure II.2. Membrane liquide volumique [12]

#### II.4.2. Membranes liquides supportée (MLS) ou immobile (MLI):

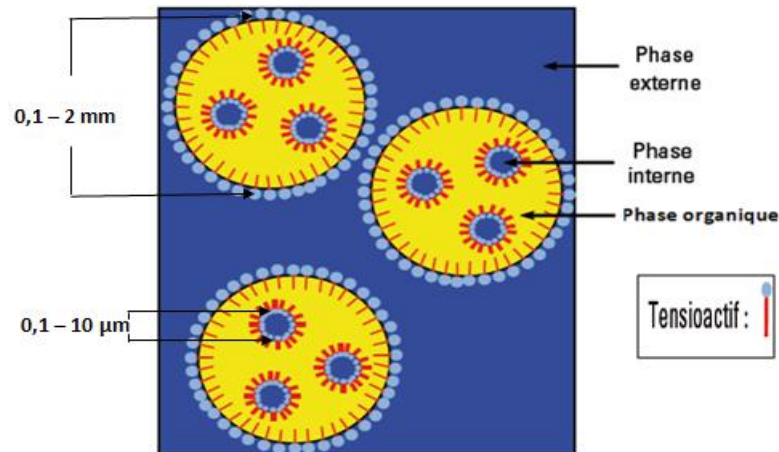
Dans ce type de membrane, la phase organique est introduite dans différentes formes de support poreux. Le terme membrane liquide supportée définit les membranes solides poreuses dont les pores contiennent une phase organique. Ce terme se réfère également aux membranes liquides soutenues des deux côtés par des supports solides poreux. Afin de résister au liquide organique, le support doit être formé d'une matière inerte chimiquement stable [13].



**Figure II.3.** Membrane liquide supportée [14]

#### II.4.3. Membrane liquide émulsionnée:

Le système de membrane liquide émulsionnée est principalement basé sur la formation d'une double émulsion. L'émulsion E/H est formée par l'émulsification de deux phases immiscibles, une phase aqueuse (la phase interne ou la phase réceptrice ou la phase de déséxtraction) et une phase huileuse (phase de membrane liquide organique) contenant des tensioactifs pour stabiliser l'émulsion. L'émulsification se fait sous une forte agitation, dans le but d'obtenir des gouttelettes très fines (0,1-10  $\mu\text{m}$  de diamètre) de la phase interne dispersées dans la phase de membrane. L'émulsion résultante E/H est dispersée sous forme de globules (0,1 à 2 mm de diamètre) dans une phase aqueuse externe (phase d'alimentation) contenant le ou les solutés à extraire [14]. Les solutés à extraire vont diffuser ou transporter de la phase externe d'alimentation vers la phase de réextraction interne en passant à travers une phase organique. Cette dernière joue un rôle de frontière ou barrière sélective appelée membrane. Ce système de double émulsion E/H/E est montré dans le schéma suivant (**Figure II.4**).



**Figure II.4** : Système de membrane liquide émulsionnée [15]

## II.5. Théorie et principe de l'extraction par Membrane Liquide Emulsionnée :

### II.5.1 Généralités sur les émulsions :

#### II.5.1.1. Définition d'une émulsion :

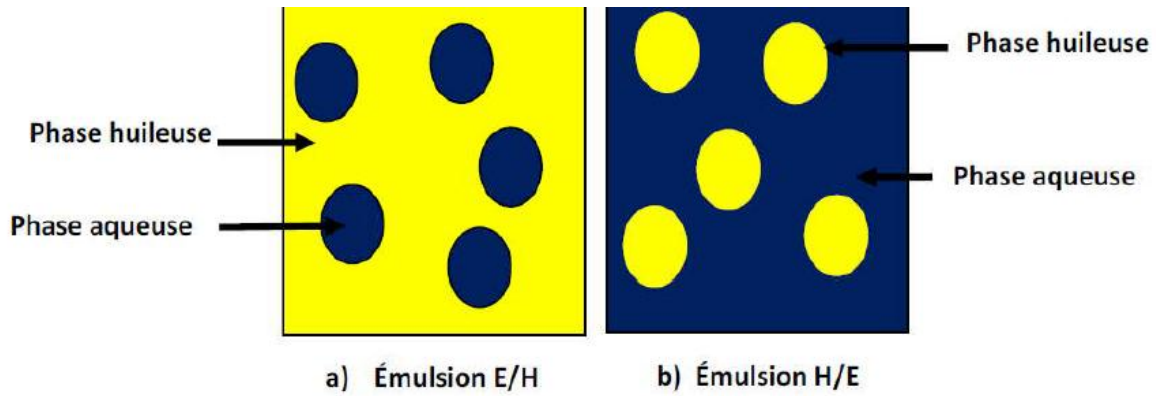
Le terme d'émulsion désigne un système hétérogène comprenant au moins un liquide immiscible dispersé dans un autre sous la forme de gouttelettes dont les diamètres sont en général supérieur à 0.1 µm. Un tel système se caractérise par une stabilité minimale qui peut être accrue par l'ajout d'additifs tels que des agents de surface ou tensioactifs[16 ,17].

Le liquide dispersé sous forme de gouttelettes est appelé phase dispersée ou phase interne tandis que la phase qui constitue le milieu dans lequel les gouttelettes se trouvent en suspension est dite phase continue ou externe. Dans la plupart des cas, l'une des phases est aqueuse et l'autre organique [17].

#### II.5.1.2. Types d'une émulsion :

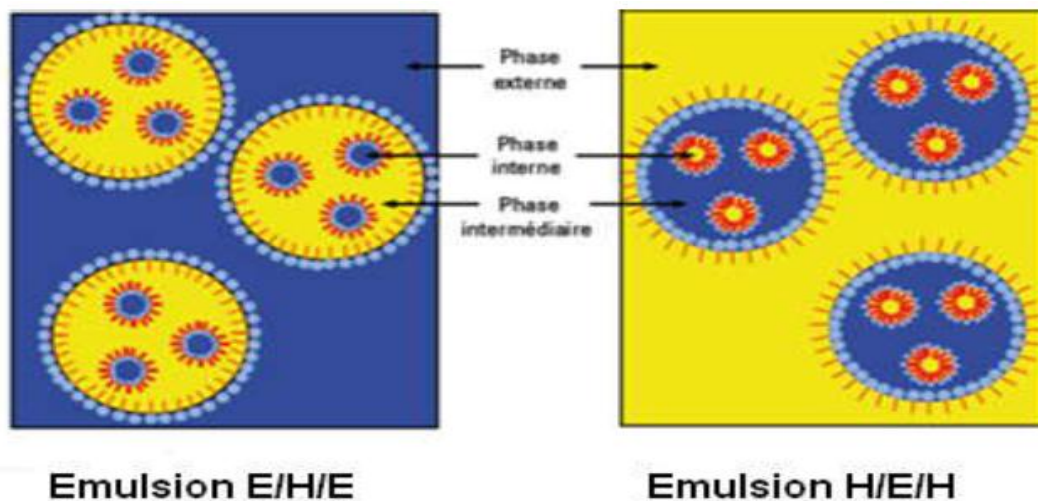
En fonction des phases externes et internes, on peut avoir deux formats différents :

- Emulsion directe « huile dans l'eau » notée H/E. Dans ce cas le milieu dispersant est l'eau et l'huile est la phase dispersée.
- Emulsion inverse « eau dans l'huile » noté E/H. Pour la quelle la phase dispersée est l'eau [18].



**Figure II.5.**Types des émulsions : a) : Eau dans huile E/H; b) : Huile dans eau H/E[18]

Les émulsions dites multiples où au moins deux des trois types d'émulsions coexistent peuvent être produites. Par exemple, une double émulsion E/H/E est une émulsion E/H dispersée dans une phase aqueuse externe [18].



**Figure II.6.**Différents types d'émulsion double[18]

### II.5.2.Composition de la membrane liquide émulsionnée :

Le procédé de la membrane liquide émulsionnée(MLE) est composée de trois phase importante, il s'agit de :

- i) La phase interne : Une phase aqueuse, composée de gouttelettes encapsulées, qui recevront le soluté.
- ii) La phase externe (phase de source ou d'alimentation): Une solution aqueuse continue de phase d'alimentation qui est la source des ions métalliques.

- iii) Une phase organique qui sépare les gouttelettes internes dans l'émulsion de la phase externe.

La membrane liquide émulsionnée est composée de quatre constituants :

- a) Le transporteur ou l'extractant,
- b) Le tensioactif ou surfactant,
- c) Le diluant ou solvant organique,
- d) la phase interne [19].

### **II.5.3. Formulation de la membrane liquide émulsionnée:**

La formulation de l'émulsion primaire de la membrane liquide émulsionnée est une étape importante qui conditionne la réussite de ce processus. Elle comprend la sélection de tous les composants de l'émulsion primaire : le surfactant, le diluant, le transporteur et l'agent de stripping [13].

#### **a) Le tensioactif ou surfactant :**

Un tensioactif ou agent de surface est un composé qui modifie la tension superficielle entre deux surfaces. Ce sont des molécules amphiphiles, c'est-à-dire qu'elles présentent deux parties de polarité différente, l'une lipophile (qui retient les matières grasses) est polaire, l'autre hydrophile (miscible dans l'eau) est polaire [15].

#### **b) Le diluant :**

Le diluant, composé principale de la phase membrane, est un solvant organique, dans lequel l'émulsifiant et le transporteur sont dissous pour former la phase membrane [20].

#### **c) Le transporteur :**

Le transporteur ou l'extractant est un agent de complexation non volatile, ajouté à la phase membrane (cas de transport facilité) afin de promouvoir le transfert du soluté à travers la membrane et d'améliorer la perméabilité du soluté et la sélectivité [13].

#### **d) L'agent de stripping :**

L'agent de stripping choisi doit réagir rapidement avec le complexe soluté-transporteur formé à l'interface interne de la membrane et de former une espèce insoluble dans la phase membrane. Par conséquent, la concentration du soluté dans la membrane est toujours proche de zéro et la force motrice d'extraction est maintenue constante.

En général, des acides et des bases comme : HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaOH, NH<sub>4</sub>OH sont utilisés comme phase interne ou phase de stripping dans le processus d'extraction par MLE [13].

#### **II.5.4. Aspect opératoire de la membrane liquide émulsionnée:**

Le processus d'extraction par MLE est mené suivant les étapes suivantes [13] :

##### **a) Emulsification (préparation de l'émulsion primaire) :**

Cette opération implique la formation d'une fine dispersion de la phase stripping (phase interne) dans la phase membrane sous agitation mécanique en utilisant des agitateurs, des mélangeurs et homogénéiseurs [21,22].

##### **b) Extraction ou pertraction (formation de l'émulsion secondaire) :**

Durant le processus d'extraction, l'émulsion primaire en faible quantité (le rapport de la phase externe à la phase émulsion est de l'ordre 10:1 à 5 :1) se disperse dans la phase externe contenant le soluté à extraire pour former une émulsion secondaire de type E/H/E. Le soluté, sous une agitation modéré, est transféré de la phase externe vers la phase interne à travers la phase membrane [13].

##### **c) Rupture de l'émulsion secondaire :**

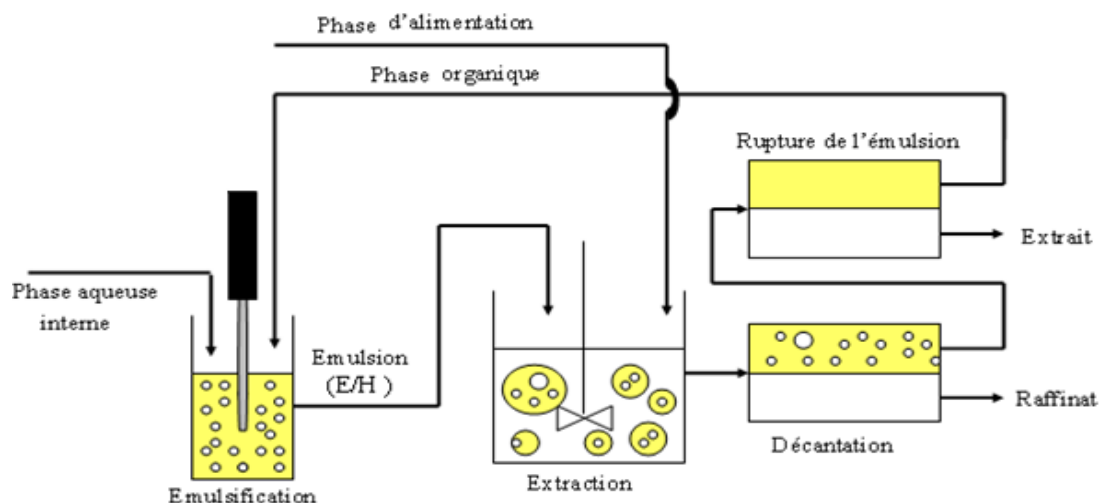
A la fin de processus d'extraction (dès que l'agitation s'arrête) les globules d'émulsion secondaire subissent une coalescence et une fusion et se séparent en deux phases par simple décantation : la phase aqueuse externe (raffinat), de faible concentration en soluté, et la phase émulsion primaire, chargée en soluté [13].

##### **d) Dé-mulsification de l'émulsion primaire :**

La dé-mulsification est l'étape de rupture de l'émulsion primaire afin de récupérer le soluté encapsulé dans la phase interne et de recycler la phase membrane. Les méthodes courantes utilisées pour la dé-mulsification peuvent être classées en méthodes physiques ou chimiques [13].

L'organigramme du processus est schématisé dans la Figure suivante.





**Figure II.7 :** Etapes de procédé d'extraction par membrane liquide émulsionnée [13]

### II.5.5. Les facteurs influençant l'extraction :

L'extraction par MLE est un procédé qui dépend de plusieurs facteurs à savoir la composition de la membrane, les conditions opératoires, la concentration, le pH de la phase externe. Ces facteurs doivent être choisis de telle façon que la membrane soit stable et au même temps d'avoir une capacité d'extraction du soluté [13].

#### II.5.5.1. Concentration du surfactant :

Plusieurs études ont montrés que la vitesse d'extraction augmente avec l'augmentation de la concentration du surfactant. Cela est dû au fait que, l'addition de surfactant réduit la tension superficielle, conduisant ainsi à une surface de transfert de masse importante [23, 24, 25]. Cependant, une concentration élevée en surfactant augmente la viscosité de la membrane, réduisant ainsi la vitesse d'extraction car le film de surfactant impose une résistance au transfert de masse. Il existe, donc une concentration optimale en surfactant au-delà de laquelle, la vitesse d'extraction peut diminuer [26,27].

#### II.5.5.2 Concentration du transporteur :

L'augmentation de la concentration du transporteur dans la phase membrane conduit à l'augmentation de la concentration inter faciale du soluté, par conséquent la concentration d'équilibre du soluté dans la phase interne augmente et l'efficacité d'extraction augmente aussi. Cependant, si la concentration de transporteur dans la phase membrane augmente au-

delà d'une certaine limite, l'efficacité d'extraction diminue due à l'augmentation de la viscosité de la membrane [28, 29].

#### **II.5.5.3. Vitesse d'agitation :**

Plusieurs études ont montré que l'efficacité d'extraction par MLE augmente avec l'augmentation de la vitesse d'agitation. Puisque cela réduit les dimensions des gouttelettes d'émulsion ce qui engendre ainsi une surface de transfert très important. Cependant, si la vitesse d'agitation dépasse une certaine limite, les gouttelettes internes deviennent instables, conduisant ainsi à la rupture de la membrane et la fuite de la phase interne, par conséquent, la vitesse d'extraction diminue [30].

#### **II.5.5.4. Rapport de traitement :**

L'augmentation du rapport volumique de traitement (volume de l'émulsion sur le volume de la phase externe) tend à améliorer la vitesse d'extraction, due à l'amélioration de la capacité de perméation et de stripping de la membrane et la phase interne respectivement. En plus, une augmentation de ce rapport conduit à une bonne dispersité du système. En parallèle, une augmentation du volume d'émulsion favorise le phénomène de fuite de la solution interne vers la phase externe [31].

#### **II.5.5.5. Concentration et fraction volumique de la phase interne :**

La quantité du réactif dans la phase interne peut être variée par la variation de sa concentration et de sa fraction volumique. En effet, la vitesse d'extraction augmente avec l'augmentation de la quantité de la phase interne présente dans l'émulsion.

Cependant, l'augmentation de la concentration de la phase interne au-delà d'une valeur limite, favorise la perméabilité de l'eau dans la membrane (phénomène de gonflement) due à une pression osmotique élevée entre les phases interne et externe. Par contre, l'augmentation de la fraction volumique de la phase interne au-delà d'une valeur limite peut donner lieu à une inversion de phase [32, 33,34].

### II.5.5.6. Concentration du soluté dans la phase externe :

L'augmentation de la concentration du soluté dans la phase externe réduit la vitesse d'extraction, due à la réduction de la capacité de stripping de la phase interne. En effet, pour les concentrations élevées, les gouttelettes internes de la région périphérique du globule d'émulsion sont plus disponibles et rapidement saturée avec le soluté. Ensuite, pour le stripping du reste du complexe extractant-soluté, ce dernier doit diffuser profondément dans le globule, par conséquent, la résistance interne au transfert de masse est significative. Le processus d'extraction par MLE, est donc plus convenable pour le traitement de solutions diluées [31, 33].

### II.5.5.7. pH de la phase externe :

Le pH de la phase externe est un paramètre dans le processus d'extraction du soluté particulièrement, dans le cas de transport facilité. Cela est dû au fait que dans plusieurs cas, la constante d'équilibre de la réaction entre le soluté et le transporteur à la surface externe du globule d'émulsion est sensible au pH de la phase externe [13].

### II.5.6. Avantages et inconvénients de l'extraction par membrane liquide émulsionnée

Le procédé d'extraction par MLE possède plusieurs avantages comparativement aux procédés de séparation classiques (distillation, extraction liquide-liquide, adsorption) et récents (les techniques membranaires). Les avantages des MLE sont [14]:

- ❖ La possibilité d'exécuter simultanément un processus d'extraction et de dés extraction en une seule étape, ce qui réduit le volume d'équipement.
- ❖ Le procédé de MLE peut être réalisé en continu.
- ❖ Faible consommation d'énergie par comparaison avec d'autres procédés de séparation tels que l'évaporation thermique, l'électrodialyse et les procédés membranaire sous pression.
- ❖ La possibilité d'employer des extractant chers dans la phase organique dû à leur régénération continue.
- ❖ La séparation beaucoup plus rapide dans le liquide qu'un film en polymère en raison de la grande diffusivité dans le liquide

- ❖ Le système a une grande aire interfaciale,  $3000 \text{ m}^2 / \text{m}^3$  pour MLE par rapport au  $100\text{-}200 \text{ m}^2 / \text{m}^3$  pour les membranes liquides supportées et  $10 \text{ m}^2 / \text{m}^3$  pour les membranes solides.
- ❖ Les membranes émulsionnées offre un film liquide présentant une faible résistance au transfert (extraction rapide du soluté) comparativement aux membranes solides (film en polymère).
- ❖ Extraction de diverses substances même à très faible concentration.
- ❖ Régénération de la phase organique par un processus de désémulsification.
- ❖ Le volume de la phase interne est beaucoup plus petit que le volume de la phase externe, ce qui permet la concentration du soluté dans la phase interne.

L'inconvénient principal de ce système de séparation est lié à la stabilité de l'émulsion :

- ❖ La déstabilisation de l'émulsion provoque une rupture de la membrane qui conduit à une diminution de l'efficacité de l'extraction.
- ❖ Phénomène de gonflement dû au transfert de l'eau de la phase externe vers la phase interne provoquant une diminution de la concentration du soluté qui travers la membrane.

### **II.5.7. Applications de la membrane liquide émulsionnée :**

Cette technique a trouvé une large application notamment dans le domaine de l'environnement, l'hydrométallurgie, l'industrie pharmaceutique, l'industrie biochimique et même dans l'industrie alimentaire. On cite ci-dessous quelques domaines d'applications commerciales possibles des MLE :

#### **II.5.7.1. Extraction des ions métalliques :**

La première application des MLE à l'échelle industrielle dans l'extraction des métaux a été dans le cas d'élimination du zinc provenant des eaux usées d'une usine en Autriche. Ensuite, de nombreuses études ont été rapportées sur l'extraction de différents métaux comme le cuivre, le zinc, le cadmium, le cobalt, le nickel, le mercure, l'uranium, le chrome, et plusieurs autres, y compris les métaux nobles comme l'or, l'argent, les lanthanides et les terres rares[34].

**II.5.7.2. Elimination des acides et des bases faibles :**

Les acides faibles comme le phénol, crésol et ion thiocyanates, et les bases faibles comme ammonium et amines ont été éliminés avec succès des eaux usées. En particulier, la concentration et la séparation des phénols a été intensivement examiné [35].

**II.5.7.3. Séparation des hydrocarbures :**

La technologie des membranes liquides émulsionnées a été appliquée également à la séparation des mélanges d'hydrocarbures saturés et aromatiques. En général, la séparation est basée sur une simple perméation qui se produit en raison de la différence de solubilité et diffusivité des espèces diffusante à travers la membrane [30, 36, 37].

**II.5.7.4. Applications biochimique et biomédical :**

Dans le domaine de la biotechnologie et la biomédecine, la technologie de MLE a trouvé des applications dans la séparation des acides organiques, l'extraction des acides gras, l'extraction des acides aminés et la purification des antibiotiques [38, 39,40].

# Chapitre III

## Chapitre III : Matériaux et Techniques expérimentales et méthodes d'analyses

Le présent chapitre est consacré à la description de l'ensemble des expériences effectuées ainsi que les méthodes d'analyses utilisées.

### III.1. Produits chimiques utilisés :

**Tableau III.1 : Récapitulatif des réactifs utilisés**

Produits	Formule chimique	Masse moléculaire (g/mol)	Fournisseur
Arsenaso (III)	$C_{22}H_{16}As_2N_4Na_2O_{14}S_2$	820,34	FLUKA
Solution tampon pH 3	–	–	PROLABO
Chlorure de Cérium	$CeCl_3 \cdot 6H_2O$	354,56	FLUKA
Acide chlorhydrique (38%)	HCl	36,01	PROLABO
Heptane	$C_7H_{16}$	100,2	PROLABO
Monooléate sorbitane (Span 80)	$C_{24}H_{44}O_6$	482g/mol	FLUKA
Acide di (2-ethyl-hexyl) phosphorique (D2EHPA)	$C_{16}H_{35}O_4P$	322,4	PROLABO

### III.2. Appareils et verreries utilisés :

- ❖ Un spectrophotomètre UV-VISIBLE (Specord 210 plus),
- ❖ Un pH mètre (Adwa) muni d'une électrode en verre combinée,
- ❖ Un Homogénéiseur à haute vitesse de type Wisestrir<sup>R</sup> HS30D,
- ❖ une balance analytique (OHAUS),
- ❖ Une plaque agitatrice,
- ❖ La verrerie ordinaire (bêchers, fioles jaugées, pipettes,...).

### **III.3. Préparation des produits :**

#### **III.3. 1. Préparation d'une solution de Cérium à 250 ppm :**

Dans une fiole jaugée de 1000mL, on introduit 0,25g du Cérium (III) chlorure hexahydrate  $CeCl_3 \cdot 6H_2O$  ( $354,56 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ), puis on ajoute un minimum d'eau distillée pour dissoudre et compléter jusqu'au trait de jauge. Les solutions de concentrations inférieures sont obtenues par dilution de cette solution mère.

#### **III.3. 2. Préparation de la solution d'Arsenazo (III) à $10^{-3} \text{ M}$ :**

Dans une fiole jaugée de 50 ml, on introduit une masse d'Arsenazo (III) = 0,082g. La dissoudre dans un minimum d'eau distillée puis compléter jusqu'au trait de jauge. Les solutions de concentrations inférieures sont obtenues par dilution de cette solution mère.

### **III.4. Préparation de l'émulsion Primaire E/H :**

L'émulsion primaire est préparée par émulsification de la phase de stripping (phase interne) avec la phase organique membranaire (contenant le transporteur et le surfactant dissous dans le diluant à des concentrations appropriées) sous un rapport volumique donné à l'aide de l'homogénéiseur à haute vitesse, sous une vitesse d'agitation de 2000 rpm durant 20 minutes. L'émulsion blanche ainsi obtenue est refroidie à la température ambiante avant son application dans le processus d'extraction.

### **III.5. Procédure d'extraction par la membrane liquide émulsionnée :**

L'émulsion primaire préparée précédemment est dispersée dans un bécher contenant la phase externe (phase d'alimentation) sous un rapport volumique de l'émulsion sur la phase externe déterminé et sous une agitation magnétique modérée. La concentration du Cérium par spectrophotométrie visible après filtration.

Du point de vue pratique, le rendement est une grandeur utile car elle définit l'efficacité de l'extraction. Il s'exprime alors sous la forme suivante :



$$\% E = \frac{C_i - C_f}{C_i} * 100$$

Avec :

$C_i$ : Concentration du métal avant l'extraction (ppm).

$C_f$ : Concentration du métal après l'extraction (ppm).

### III.6. Analyse par UV-visible :

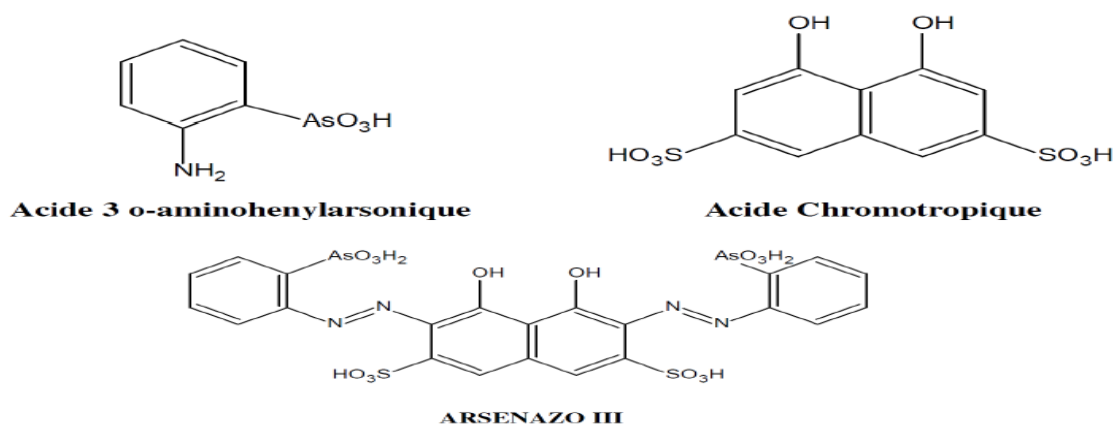
La réaction de l'Arzenazo (III) avec Ce (III) est très rapide pour former un complexe de couleur verte, qui absorbe dans le domaine du visible ( $\lambda_{\max} = 653 \text{ nm}$ ). Des concentrations du Ce(III) variantes de 0 ppm à 10 ppm ont été préparées pour tracer la courbe d'étalonnage. La mesure de l'absorbance de ces solutions est faite dans les conditions opératoires suivantes:

- 3 mL de solution tampon à pH=3.0
- 7mL d'Az(III)  $10^{-4} \text{ M}$ .
- 1 mL de Ce(III) à différentes concentrations.

### III.7. Généralités sur l'Arsonazo III :

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

L'Arsonazo a été synthétisé pour la première fois en 1941. Plusieurs analogues de l'Arsonazo ont été synthétisés; tels l'Arsonazo II qui est une double molécule d'Arsonazo et l'Arsonazo III qui est un complexe bis-diazo basé sur l'acide chromotrope et l'acide 3 o-aminophénylarsonique (**Figure III.1**). Ce dernier est particulièrement approprié à la détermination de l'uranium, thorium, zirconium, et de quelques autres éléments par UV-Visible [41].



**Figure III.1** Complexe l'Arsenazo III (41)

L'avantage de l'utilisation de l'Arsenazo III réside dans la grande stabilité de ses complexes et sa possibilité de détecter plusieurs éléments [41].

L'Arsenazo III est généralement obtenu sous la forme d'un sel cristallin disodique. Il a une coloration rouge foncée, soluble dans l'eau et les acides faibles; et insoluble dans les acides concentrés, les solutions saturées de chlorure de sodium, l'acétone et l'éther diéthylique. Le réactif est stable à sec, aussi bien que sous sa forme dissoute. Ses propriétés ne s'altèrent pas même lorsqu'il est stocké durant de longues années. Les agents d'oxydation ( $H_2O_2$ ,  $Cl_2$ ,  $Br_2$ ) et de réduction forts (Na, S, O, Ti (III)) attaquent le réactif ; c'est pourquoi les solutions dans lesquelles des éléments doivent être dosés doivent être exempt d'agents d'oxydation et de réduction [41].

La couleur d'une solution aqueuse d'Arsenazo III dépend du pH. Elle est rosâtre ou rouge cramoisie selon la concentration, en milieu acide chlorhydrique « 4 à 10N » et qui est la condition habituelle pour la détermination de la plupart des éléments. A pH = 5 et plus, la couleur devient bleue ou violette, la couleur est verte en milieu acide sulfurique concentré [41].

La réaction de l'Arsenazo III avec certains éléments donne diverses colorations (**Tableau III.2**). Du fait de la stabilité des complexes formés, on peut doser divers éléments dans des milieux fortement acides et en présence de sulfates, fluorures, phosphates, oxalates et autres complexes formés par les anions [41].

La sensibilité des colorations est d'un degré suffisamment élevé (0,01 - 0,1  $\mu\text{g/ml}$  de l'élément à doser) en utilisant un spectrophotomètre. Des quantités de 0,5  $\mu\text{g/ml}$  ou plus de l'élément peuvent être observées visuellement. La sensibilité est grande pour la détermination

du thorium, zirconium, uranium et les éléments de terre rare; mais moins sensible pour le plomb, le bismuth, le fer, le cuivre, le calcium et le baryum [40].

**Tableau III.2.** Colorations de divers complexes formés avec Arsenazo III (41)

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

# **Chapitre IV**

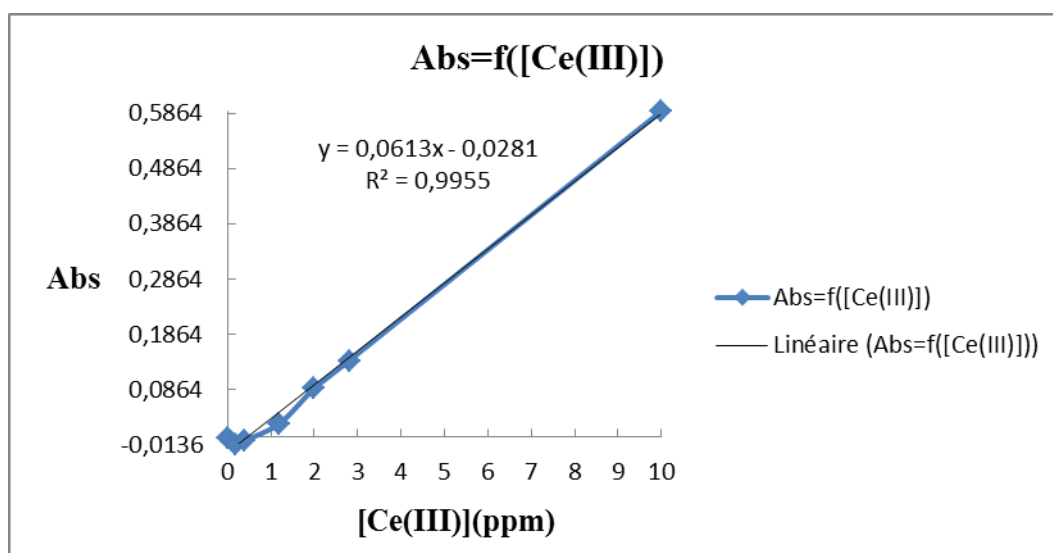
## Chapitre IV : Résultats et discussion

Notre travail porte sur l'étude de l'effet des majeurs paramètres qui influent sur l'efficacité d'extraction (%E) du cérium(III) par la membrane liquide émulsionnée (MLE) contenant l'acide di (2-ethyl-hexyl) phosphorique (D2EHPA) comme transporteur. Pour doser le Ce(III) on a choisi la technique spectrophotométrie UV/visible en utilisant l'Arsénazo III comme complexant pour le cérium.

Nous avons donc étudié l'effet des paramètres suivants sur le rendement d'extraction du cérium :

- ❖ Le pH de la phase externe,
- ❖ Le temps de contact,
- ❖ La concentration du transporteur (D2EHPA),
- ❖ La concentration du surfactant (span 80),
- ❖ La concentration de la phase interne ([HCl]),
- ❖ La vitesse d'agitation,
- ❖ Le rapport de traitement (RT).

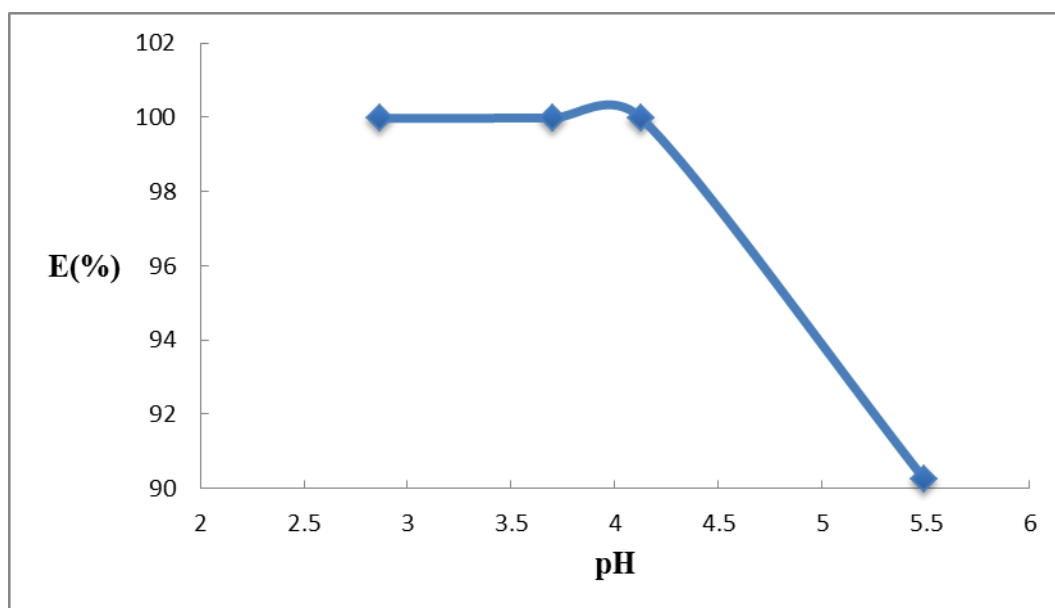
La courbe d'étalonnage pour le Cérium par UV-visible est représentée dans la figure suivante :



**Figure IV.1.** Courbe d'étalonnage du Ce(III) :  $abs=f([Ce(III)])$  à  $\lambda = 653 \text{ nm}$ .

### IV.1. Effet du pH de la phase d'alimentation (la phase externe) :

Le pH de la phase externe est un paramètre important dans le transport des ions métalliques par la membrane liquide émulsionnée [42]. Nous avons fait varier le pH de la phase externe entre les valeurs 2,87 à 5,49, en utilisant de petites quantités de solution HCl diluée. D'après la figure IV.2, on constate que plus de 99% du cérium est extrait par le D2EHPA à pH en entre 2 et 4. [43]



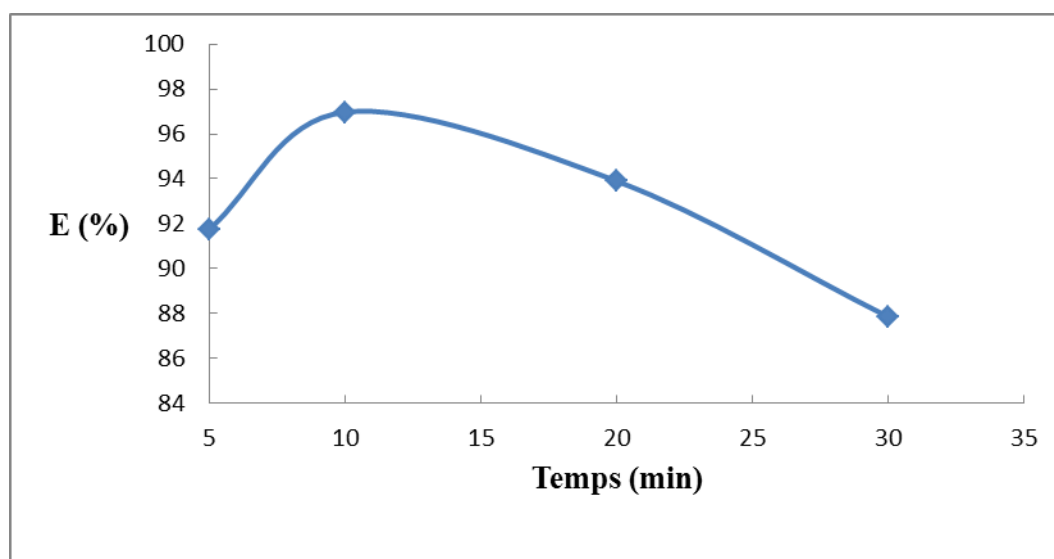
*Figure IV.2. Evolution du rendement d'extraction du Ce(III) en fonction du pH initial de la phase externe :*

[Spain 80]=2%(m/v), [D2EHPA]=4%(v/v), vitesse agitation= 700rpm, concentration initiale en cérium=250 ppm, rapport de traitement=1/5, rapport phase interne/ phase membrane= 1, [HCl]= 0,5M.  
temps de contact=10minute.

### IV.2. Effet du temps de contact :

Dans le processus d'extraction par la membrane liquide émulsionnée l'efficacité d'extraction et la stabilité de l'émulsion est liée au temps de contact ou temps de transfert entre la phase émulsion et la phase externe [44]. L'influence du temps de contact sur le rendement d'extraction du Ce(III) est représenté la Figure IV3. Les résultats obtenus montrent que le rendement d'extraction évolue avec le temps de contact. Mais, au-delà de 10 minutes, le rendement d'extraction du cérium diminue. Cette diminution peut être expliquée par le problème du gonflement de l'émulsion (entraînement de l'eau de la phase externe vers la

phase interne) qui entraîne par la suite la rupture de la membrane. Donc la valeur optimale du temps de contact est de 10 minutes avec un rendement de 96,971 %.

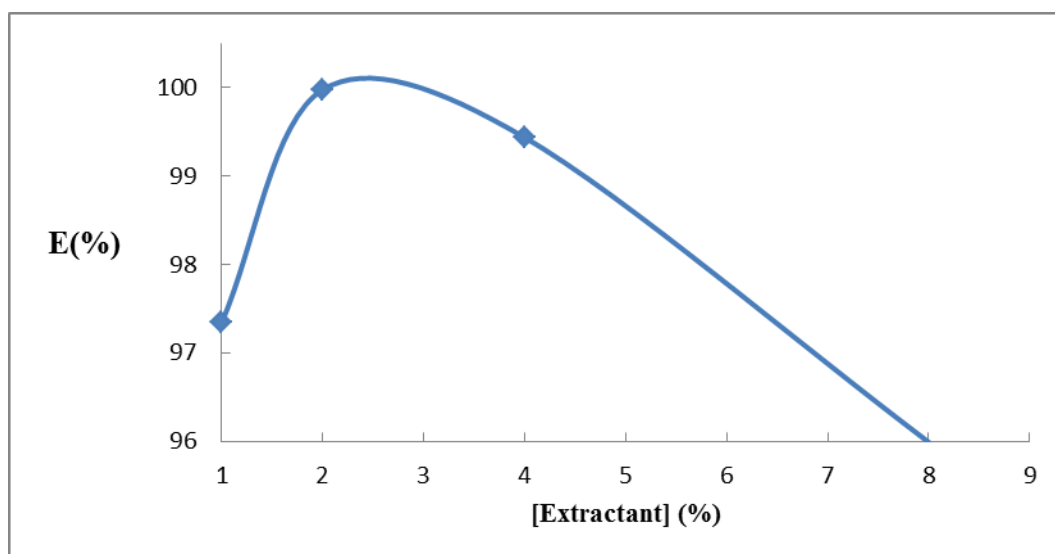


*Figure IV.3. L'effet du temps de contact sur le rendement d'extraction du Ce(III) :*

[D2EHPA]=2% (v/v), [Span80]=2% (m/v), pH=3.71, vitesse agitation= 700rpm, concentration initiale en cérium=250 ppm, [HCl]=0,5M, rapport phase interne/ phase membrane= 1, Rapport de traitement=1/5.

### IV.3. Effet de la concentration d'extractant :

Le choix du transporteur est un critère déterminant dans l'extraction par membrane liquide émulsionnée (MLE). Le transporteur ou l'extractant doit former un complexe avec le métal, soluble dans la phase membranaire organique et insoluble dans les phases aqueuses interne et externe (alimentation) [45,46]. Pour étudier l'effet de la concentration du transporteur, on a fait varier la concentration de D2EHPA dans l'intervalle de 1% à 8 % (v/v). Les résultats obtenus sont illustrés sur la figure suivante.



**Figure IV.4.** Effet de la concentration de l'extractant sur le rendement d'extraction du Ce(III) :  
[Spain 80]=2%(m/v), pH=3,71, vitesse agitation= 700rpm, concentration initiale en cérium=250 ppm, rapport de traitement=1/5, rapport phase interne/ phase membrane= 1, [HCl]= 0,5M, temps de contact=10minute.

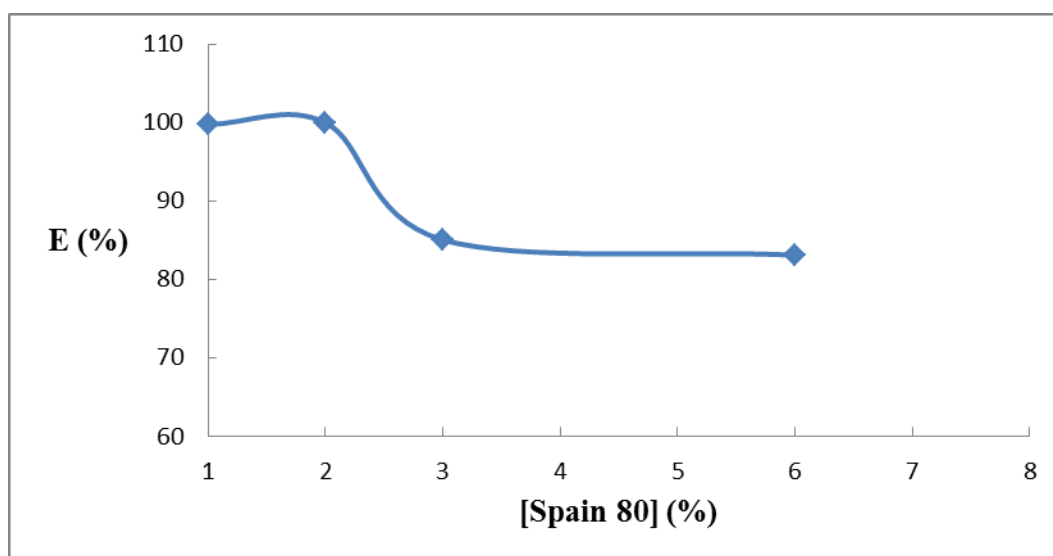
D'après cette figure on observe que le taux de transport des ions Ce(III) augmente avec l'augmentation de la quantité de D2EHPA dans la phase membranaire. Il atteint une valeur maximale de 99,97% à une concentration de D2EHPA égale à 2% (v/m), ensuite On constate une diminution du rendement d'extraction avec une augmentation de la concentration du D2EHPA au-delà de 2%, cela peut être expliqué comme suit :

Une augmentation de la concentration en D2EHPA, dans la phase membranaire, augmente la capacité d'extraction de la membrane liquide émulsionnée. D'autre part, l'augmentation de la concentration en extractant au-delà d'une certaine limite (> 2%) augmente la viscosité de la membrane et par conséquent le rendement d'extraction diminue. En plus, cela peut due à une compétition entre les molécules de D2EHPA et celles du surfactant Span80, vue que le cet extractant possède des propriétés tensioactives. Donc avec un excès de concentration en extractant, la stabilité de l'émulsion diminue, ainsi le rendement d'extraction diminue. Donc l'optimum d'extraction est obtenu à 2% en extractant.



#### IV.4. Effet de la concentration du surfactant :

Le tensioactif joue un rôle très important dans la conception et dans le processus d'extraction. Dans un système de membrane liquide émulsionnée, le tensioactif ajouté devait avoir le comportement d'émulsionnant. Sa concentration est un facteur clé dans l'étude de l'extraction des ions métalliques par MLE [47]. Dans notre travail, les expériences ont été réalisées en variant la concentration du tensioactif de 1% à 6% (m/v) et en fixant tous les autres paramètres, les résultats obtenus sont représentés sur la figure IV.5 D'après cette figure, on constate qu'en variant la concentration du surfactant de 1% à 2%, le rendement augmente car la stabilité de l'émulsion augmente. Mais, au-delà de 2% on constate que le rendement diminue, cela peut être probablement due à l'augmentation de la viscosité de la membrane.



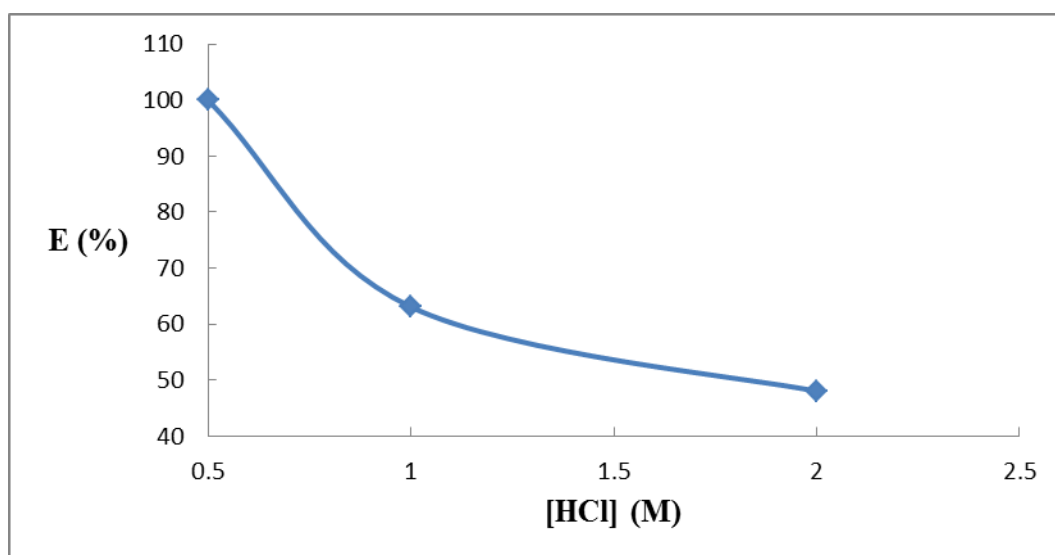
**Figure IV.5.** Effet de la concentration du surfactant sur le rendement d'extraction du Ce(III) :

[D2EHPA]=2%(v/v), pH=3,71, vitesse agitation= 700rpm, concentration initiale en cérium=250 ppm, rapport de traitement=1/5, rapport phase interne/ phase membrane= 1, [HCl]= 0,5M, temps de contact=10minute.

#### IV.5. Effet de la concentration de la phase de stripping (phase interne) :

Comme l'étape d'extraction se produit à l'interface entre la solution d'alimentation et la phase membrane liquide, l'extraction du métal exige nécessairement une étape de dé-extraction simultanée à l'interface entre la membrane et la phase interne. Dans cette étape de dé-extraction, l'extractant est régénéré et le métal est épuré [48,49]. La capacité de la membrane liquide à extraire le métal est limitée par la concentration de la phase interne. L'influence de la concentration de la phase interne (l'acide chlorhydrique) sur le rendement d'extraction du Ce(III) est représentée sur la figure IV.6

D'après cette figure, il est clair que le taux de transport des ions métalliques par MLE dépend de la concentration de  $H^+$  dans la phase interne. Lorsque la concentration en acide chlorhydrique dépasse 0,5 M, le rendement d'extraction chute. Ceci est dû à l'augmentation de la force motrice (gradient de  $H^+$ ) qui va causer la décomposition du complexe métallique D2EHPA-métal et par conséquent la libération des ions métalliques d'où le rendement d'extraction diminue [49]. Donc la concentration optimale est fixée à 0,5M.

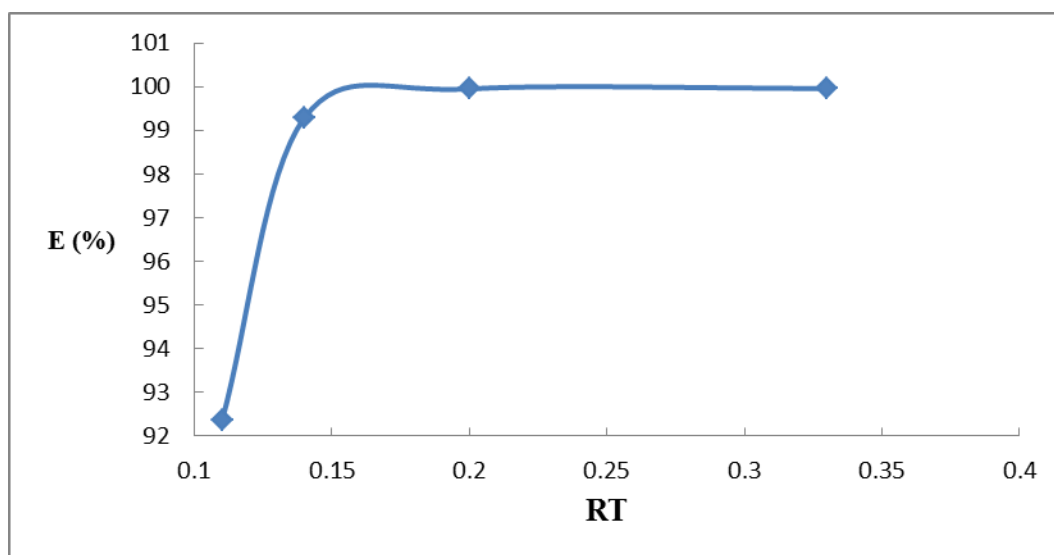


**Figure IV.6.** Effet de la concentration d'acide chlorhydrique sur le rendement d'extraction du Ce(III) :

[D2EHPA]=2%(v/v), [Span80]=2%(m/v), pH=3,71, vitesse agitation= 700rpm, concentration initiale en cérium=250 ppm, rapport de traitement=1/5, rapport phase interne/ phase membrane= 1, temps de contact=10minute.

#### IV.6. Effet du rapport de traitement :

Dans le procédé d'extraction des ions métalliques par la technique de membrane liquide émulsionnée, le rapport de traitement RT (volume émulsion sur volume phase externe), joue un rôle très important [50]. L'influence du rapport de traitement sur le rendement d'extraction de Ce(III) est représenté sur figure IV.7 Les résultats obtenus montrent que les rendements d'extractions évoluent avec le rapport de traitement. Cela peut être expliqué par l'augmentation de la quantité de l'extractant et la surface moyenne de transfert de masse (due à l'augmentation de la quantité de l'émulsion dans le système). Donc, pour une raison économique, on maintient le rapport 1/5 comme valeur optimale.

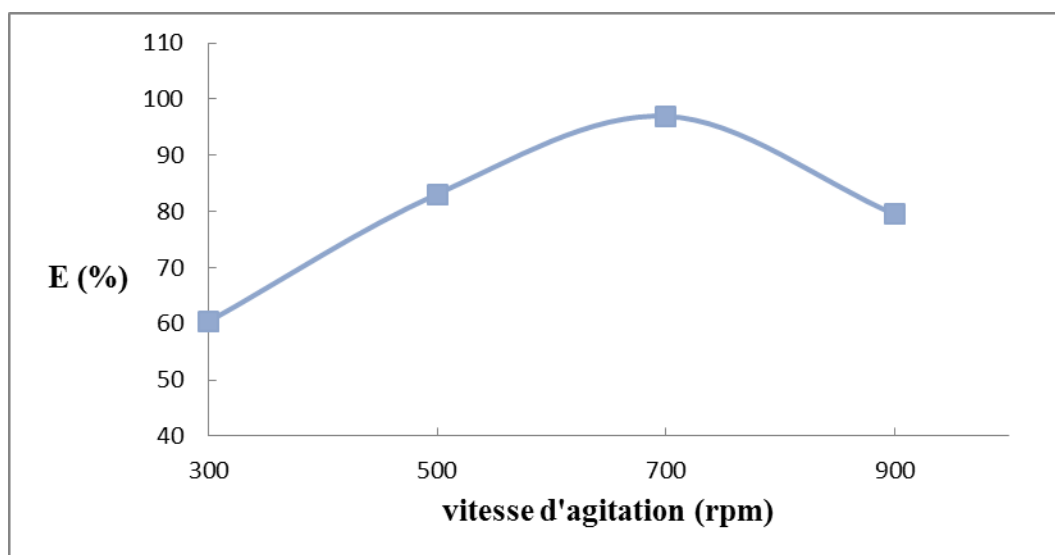


**Figure IV.7.** Effet du rapport de traitement sur le rendement d'extraction du Ce(III) :

[D2EHPA]=2% (v/v), [Span80]=2% (m/v), pH=3,71, vitesse agitation= 700rpm, concentration initiale en cérium=250 ppm, [HCl]=0,5M, rapport phase interne/ phase membrane= 1, temps de contact=10minute.

### IV.7. Effet de la vitesse d'agitation de la phase d'alimentation :

La vitesse d'agitation de la phase aqueuse d'alimentation et la phase émulsion primaire influe sur le transfert de masse au cours de la réaction d'extraction et la stabilité de l'émulsion [51]. L'effet de la vitesse d'agitation sur le rendement d'extraction du Ce(III) est étudié dans l'intervalle de 200-800 rpm. Les résultats obtenus sont illustrés sur la figure IV.8 On constate qu'une augmentation de la vitesse d'agitation améliore le rendement d'extraction du cérium puisque la surface de transfert de masse devient importante. Cependant, une augmentation de la vitesse d'agitation au-delà de 700 rpm diminue le rendement d'extraction due à la rupture de l'émulsion. Donc la valeur optimale de la vitesse d'agitation est de 700 rpm avec un rendement de 96,971%.



**Figure IV.8 :** Effet de la vitesse d'agitation sur le rendement d'extraction du Ce(III) :

[D2EHPA]=2%(v/v), [Span80]=2%(m/v), pH=3,71, temps de contact=10 minute, concentration initiale en cérium=250 ppm, [HCl]=0,5M, rapport phase interne/ phase membrane= 1, Rapport de traitement=1/5.

# **Conclusion**

## **générale**

## Conclusion général

L'objectif de notre travail est d'étudier la possibilité d'extraction et de séparation du cérium à partir d'un milieu chlorure par la membrane liquide émulsionnée.

Pour obtenir à cette objectif, nous avons appliqué le système émulsionnée : Heptane - D2EHPA-Spain 80- HCl.

L'extraction du cérium par MLE à but d'étudier l'influence de quelques conditions opératoires (pH de la phase d'alimentation, concentration de l'extractant, concentration de tensioactif, concentration de la phase aqueuse, rapport de traitement, temps de contact et la vitesse d'agitation) et les résultats montre que :

- Le bon fonctionnement du système émulsionné dépend du pH de la phase d'alimentation : une extraction efficace est enregistrée à partir du pH supérieur à 2.
- L'efficacité de l'extraction augmente avec la concentration du D2EHPA, Ce résultat est dû à la disponibilité d'une quantité supérieure d'extractant pour complexer le cation présent en phase aqueuse et sa quantité ne dépasse pas 2%.
- Une faible teneur (< à 2%) ou un excès (> à 2%) en surfactant (tensioactif) dans la membrane conduit à diminuer l'efficacité d'extraction.
- Un excès d'acidité de la phase interne (ou delà de 0.5 M) peut diminuer l'efficacité d'extraction.
- L'efficacité d'extraction est d'autant plus importante que le rapport de traitement est important, car la surface moyenne de transfert est importante. Cependant l'augmentation de ce rapport au-delà d'une certaine limite (1/5) entraîne le gonflement due au transfert de l'eau de la phase externe à la phase interne.
- L'augmentation de la vitesse d'agitation correspond à l'augmentation de la surface de transfert de masse. Cependant une augmentation excessive (au-delà de 700 rpm) réduit l'efficacité d'extraction due à la rupture de l'émulsion.

# **Références bibliographiques**

## Références bibliographiques :

- [1] N. BEN LAHOUCINE, Mémoire de master, « L'exploitation des terres rares au Groenland », Université Libre de Bruxelles(2014).
- [2] G. Quezel. R. ballestracci, G.Rossat-Mignod, journal of physics and chemistry of solid state communication, volum7, essue21, 1 November 1969 page V.
- [3] M.Chauchard, D.Jean, Pierre, B. Blantz, J.Matrials research Bulletin, volum24, issue10, October 1989, page 1303-1315.
- [4] Z.A.A. Maria, S.Abd Erahime, Z.Mohammed, M.El Ghozzi, D.Auignant, Annales de chimie science des matériaux, volume 26, issue 6, Novembre-Décembre 2001, page 35-43.
- [5] J.lucas, P.lucas, Lemercier, A.Rollet, W.Denenport, Rare earths 2015, page 281-318
- [6] T.Mcling, W.Smith, R.Smith, Energy procedia, volume 63, 2014, page 3963-39694.
- [7] C.Kittel. Physique de l'état solide, Dunod, Paris 1998.
- [8] Google, « Le cérium pfd ».
- [9] N. BOUAMARA et S.MADENE, Mémoire de master « Elaboration d'un revêtement à base d'oxyde de cérium destiné à la protection de la corrosion de l'acier en milieu marin », Université de Bejaia (2015).
- [10] S.BEY, Mémoire de magister, « Extraction de zinc (II) par membrane liquide supportées », Université de Bejaia (2004).
- [11] M.E.H. Samar, D. Pareau, A. Chesne, G. Durand ; Membranes liquides échangeuses de cations : application à l'extraction du nickel; Bulletin de la société Chimique de France 129 (1992) 259-264.
- [12] D.BACHA, mémoire de magister, « Elaboration de membranes d'affinite pour la récupération du chrome hexavalant», Université de Tizi-Ouzou (2011).
- [13] A.HATTOU, Thèse de doctorat, « Contribution à l'étude de l'extraction de quelques métaux de transition par membranes liquides émulsionnées », Université de Bejaia (2015).



- [14] S.B. Rose, F. Karimi; A study of the heavy metal extraction process using emulsion liquid membranes; Thèse de doctorat; University de Technology; Sweden; 2012.
- [15] O. Doumeix ; Opérations unitaires en génie biologique : émulsions, biologie Technique.
- [16] M.DAMES, Thèse de doctorat « Méthodologie de modélisation et d'optimisation d'opération de dispersion liquide-liquide en cuve agitée », institut national polytechnique de Toulouse, France(2005).
- [17] P.BROUCHETE, « Emulsifiassions; élaboration et étude des émulsions », Techniques de l'ingénieur J2, Paris(2000).
- [18] P. Brochette. Emulsification, Techniques de L'ingénieur, Traité Génie Des Procédés J2150.
- [19] N. BENYAHIA, Thèse de doctorat, « Séparation de Bi(III) et Pb(II) par membrane liquide émulsionnée. Optimisation et modélisation du procédé », Université de Tlemcen(2015).
- [20] M.HANAPI, Thèse de doctorat, « Sélective emulsion liquid membrane extraction of silver photographic waste industries », Université de Technologie, Malaysia(2006).
- [21] Y.S.MOK, W.K.LEE, Y.K.LEE, Chem. Eng. J66 (1997) 11-20.
- [22] A.N.GOSWAMI, T.C.S.M.GUPTA, S.K.SHARMA, R.KRISHNA, Eng. Chem.Res., 32(1993) ,634-40.
- [23] C.J.LEE, C.C.CHAN, Ind. Eng. Chem. Res., 29(1990), 96-100.
- [24] J.B.CHAUDHURI, D.L.PYLE, Chem. Eng. Sci. 47(1992) 41-8.
- [25] G.C.SAHOO, N.N.DUTTA, J. Membr. Sci., 145(1998) 15-26.
- [26] B.A.MIKUCKI, ASARE KOSSKO, Hydrometallurgy, 209(1986) 16.
- [27] W.YINHUA, Z.BIN, W.ZIANG, J.Membrane Sci., 49(2001) 184.
- [28] M.P.THIEEN, T.A.HATTON, Sep. Sci. Technol., 23(1998) 819-53.

- [29] T.HANO, T.OHTAKE, M.MATSUMOTO, D.KITAYAMA, F.HORI, F.NAKASHIO, J. Chem. Eng. Jpn., 24(199) 20-4.
- [30] N.OTHMAN, H.MAT, M.GOTO, J. Membr.Sci., 282(2006) 219-27.
- [31] M.CHAKRABORTY, C.BHATTACHARYA, S.DATTA, J.Energy Heat Mass Transf., 24(2002) 75-88.
- [32] M.TERAMOTO, H.TAKIHANA, M.SHIBUTANI, T.YUASA, N.HARA, Sep. Sci. Technol., 18(1983) 397-419.
- [33] Y.H.WAN, X.D.WANG, X.J.ZHANG, J. Membrane.Sci., 135(1997) 263-70.
- [34] M.TERAMOTO, H.TAKIHANA, M.SHIBUTANI, T.YUASA, Y.MIYAKE, H.TERANISHI, J. Chem. Eng. Japan., 14(1981) 122.
- [35] R.MARR, J.DRAXLER, Chem. Eng. Process.20(1986) 319-329.
- [36] M.CHAKRABORTY, P.I.MITSEVA, H.J.BART, Sep. Sci. Technol., 41(2006) 3539-52.
- [37] A.N.GOSWAMI, T.C.S.M.GUPTA, S.K.SHARMA, R.KRISHNA, Eng. Chem.Res., 32(1993) ,634-40.
- [38] M.ULBRICHT, R.MARRI, J.DRAXLE, J. Membr.Sci., 59(1991) 189-203.
- [39] M.L.F.GAMEIRO, J. Membr.Sci., 293(2007) 151-160.
- [39] A.SHARMA, A.N.GOSWAMI, B.S.RAWAT, R.KRISHNA J. Membr.Sci., 42(1987) 19-30.
- [40] M.P.THIEU, T.A.HATTON, Sep. Sci. Technol., 23(1998) 819-53.
- [41] F. ZAOUI, thèse doctorat « Synthèse et Caractérisation de Matériaux ; Applications environnementale et en catalyse », Université Abou-Bekr Belkaid de Tlemcen (2013).
- [42] B. Sengupta, M.S. Bhakhar, R. Sengupta, Extraction of copper from ammoniacal solutions into emulsion liquid membranes using LIX 84 I, Hydrometallurgy 89 (2007) 311-318.
- [43] N. Belkhouche, M.A. Didi, D. Villemin, Separation of nickel and copper by solvent extraction using di-2-ethylhexylphosphoric acid-based synergistic mixture. Solvent Extr. Ion

Exch. 23 (5) (2005) 677–693.

[44] R.A. Kumbasar, I .Sahin , Separation and concentration of cobalt from ammoniacal solutions containing cobalt and nickel by emulsion liquid membranes using 5,7-dibromo-8-hydroxyquinoline (DBHQ), *J. Membr. Sci* 325(2008) 712–718.

[45] Z. Gu, W.S. Ho, N.N. Li, Emulsion liquid membrane: design considerations, in: W.S. Ho, K.K. Sirkar (Eds.), *Membrane Handbook*, Chapman & Hall, New York (1992) 656–700.

[46] R.A. Kumbasar, Selective transport of cobalt (II) from ammoniacal solutions containing cobalt (II) and nickel (II) by emulsion liquid membranes using 8-hydroxyquinoline. *J. Ind. Eng. Chem* 18 (2012) 145-151.

[47] A.L. Ahmad, A. Kusumastuti, C.J.C. Derek, B.S. Ooi. Emulsion liquid membrane for heavy metal removal: An overview on emulsion stabilization and destabilization. *J. Chem. Eng.* 171(2011) 870-882.

[48] R. Ali Kumbasar, Extraction of chromium (VI) from multicomponent acidic solutions by emulsion liquid membranes using TOPO as extractant. *J. Hazard. Mater.* 167 (2009) 1141-1147.

[49] B. Mokhtari, K. Pourabdollah, Inclusion desalination of alkali metal cations by emulsion liquid membranes and nano-baskets of p-tert-calix[4]arene bearing di-[N (X) sulfonyl carboxamide] and di-(1-propoxy) in para-cone conformation. *Desalination* 292(2012) 1–8.

[50] P.S. Kulkarni, S. Mukhopadhyay, M.P. Bellary, S.K. Ghosh, Studies on membrane stability and recovery of uranium(VI) from aqueous solutions using a liquid emulsion membrane process. *Hydrometallurgy* 64 (2002) 49–58.

[51] R.A. Kumbasar, I .Sahin , Separation and concentration of cobalt from ammoniacal solutions containing cobalt and nickel by emulsion liquid membranes using 5,7-dibromo-8-hydroxyquinoline (DBHQ), *J. Membr. Sci* 325(2008) 712–718.



## Résumé :

L'objectif de notre travail est d'étudier la possibilité d'extraction et de séparation du cérium à partir d'un milieu chlorure par la membrane liquide émulsionnée, et pour aborder cet objectif notre travail se subdivise en deux parties:

La première partie consiste à une recherche bibliographique sur les terres rares et le procédé d'extraction par membrane ; les terres rares sont un groupe de 17 métaux aux propriétés uniques présentes dans de nombreuses applications industrielles ; durant ces dernières décennies, un certain nombre de techniques des membranes ont été suggérées comme alternatives aux techniques d'extractions et la technique d'extraction par la membrane liquide émulsionnée (MLE) est plus récente.

La deuxième partie a été consacrée à l'extraction du cérium par MLE et les conditions optimales de l'extraction sont comme suit :  $\text{pH} = 3,71$ ,  $t = 10 \text{ min}$ ,  $[\text{D2EHPA}] = 2\%$ ,  $[\text{Spain}] = 2\%$ ,  $[\text{HCl}] = 0,5 \text{ M}$  et la vitesse d'agitation est égale à 700 rpm.

La concentration de  $\text{Ce(III)}$  a été déterminée par spectrophotométrie UV-Visible en présence d'Arsenazo III donnant la formation du complexe Arsenazo III-Cérium(III) en solution.

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

## Summary :

The aim of our work is to study the possibility of extraction and separation of cerium from a chloride medium with the emulsified liquid membrane, and to address this objective our work is divided into two parts:

The first part consists of a bibliographic research on the rare earth extraction process by membrane; REE are a group of 17 metals with unique properties found in many industrial applications; in recent decades, a number of technical membranes have been suggested as alternatives to extraction techniques and extraction technique emulsified liquid membrane (MLE) is less recent.

The second part was devoted to the extraction of cerium by MLE and the optimum extraction conditions are as follows:  $\text{pH} = 3.71$ ,  $t = 10 \text{ min}$ ,  $[\text{D2EHPA}] = 2\%$ ,  $[\text{Spain}] = 2\%$ ,  $[\text{HCl}] = 0.5 \text{ M}$  and the stirring speed is 700 rpm.

The concentration of  $\text{Ce(III)}$  was determined by UV-Visible spectrophotometry in the presence of Arsenazo III indicating complex formation Arsenazo III-cerium (III) in solution.

**Keywords:** Extraction, cerium(III), emulsified liquid membrane, Arsenazo III.