RESUME

Dans cette étude, nous avons développé deux membranes d'inclusion à base du polymère de triacétate de cellulose (CTA) fonctionnalisées avec les deux liquides ioniques bifonctionnels Cyphos IL104 et THTDPS (noté $R_3R'PA$) pour l'extraction et la séparation de métaux critiques : les terres rares Y, La, Sm, Nd et le métal rare Bi à partir d'un milieu chlorure. Dans la première partie du travail, une PIM composée de 50% de CTA-50% de CyphosIL104 a été préparée et utilisée pour extraire et séparer les terres rares (REEs). Les résultats ont montré que la PIM extrait efficacement les terres rares et que le processus d'extraction dépend du temps de contact et du pH de la solution aqueuse. L'extraction des quatre terres rares s'est avérée efficace à un pH de 5 en une heure de temps d'extraction à partir de solutions deBismuth individuelle et Bismuth mixtes. A pH égal à 2, seul l'yttrium a été totalement extrait. Le Lanthane (La) a été facilement ré-extrait de la PIM par une solution de H_2SO_4 comme éluant après 1h. Pour Y, Nd et Sm, 70 % ont été réextraits après 4h. L'extraction compétitive des terres rares à partir de mélanges binaires contenant des métaux divalents, le Cyphos IL104 s'est avéré être plus sélectif et plus efficace pour Y que pour les autres terres rares. L'efficacité croît au fur et à mesure que le rayon ionique des terres rares diminue. Dans les mélanges de métaux divalents, Nd a été extrait quantitativement à pH 5, tandis que Sm a été partiellement extrait. Les terres rares ont été extraites sous forme d'une espèce neutre ($REEA_3$) selon un mécanisme d'échange anionique entre l'anion A^- du liquide ionique et l'anion chlorure Cl^- des terres rares. L'adsorption des anions de Bi(III) est décrite par le modèle de Freundlich avec une capacité d'adsorption en monocouches q_m= 2,91 (10^{-5} moles/g_{PIM}). Dans la deuxième partie, l'efficacité d'extraction du liquide ionique THTDPS incorporé dans le PIM composé de polymères CTA THTDPS en absence et en présence de plastifiant NPOE a été étudiée. Les résultats de l'extraction solide-liquide des ions de Bi(III) à partir d'une solution chlorure ont montré qu'une extraction maximale de 92,70% a été obtenue avec un PIM composé de 50%CTA+50%THTDPS et lorsque l'EDTA est utilisé comme agent de réextraction. L'adsorption est conforme au modèle de Freundlich avec une capacité d'adsorption maximale de 7,4 10^{-4} mole/g_{PIM}. Des expériences de transport avec le même PIM ont montré que la quantité de bismuth (III) transportée est de 70,60%, elle est inférieure à celle obtenue précédemment dans l'extraction solide-liquide. En présence de plastifiant, avec une PIM composée de 50%CTA-25%TDTHPS–25%NPOE, le pourcentage de bismuth transporté a augmenté de manière significative, atteignant une valeur de 92,70%. Les expériences de transport compétitif de Bi(III) ont montré que la présence des métaux divalents n'affecte pas l'efficacité du transport des ions Bi(III). En conclusion, les liquides ioniques incorporés dans les PIM sont très intéressants pour l'extraction des éléments de terres rares et du bismuth.

Mots clés: Terres rares, Bismuth, Liquides ioniques, Membranes polymères à inclusion, Extraction, Séparation.

Abstract

In this study, we have developed two inclusion membranes based on polymer cellulose triacetate (CTA) functionalized with the bifunctional ionic liquid extractants Cyphos IL 104 and THTDPS (noted $R_3R'PA$) for the extraction and separation of critical metals: rare earths Y, La, Sm, Nd and the Bi rare metal from chloride medium. In the first part of the work, a PIM made of 50% CTA-50% CyphosIL104 was prepared and used to extract and separate rare earth (REEs). The results demonstrate that the PIM effectively extracts the rare earth elements and the extraction process is dependent on contact time and pH of the aqueous solution. Extraction of all four rare earths was found to be effective at a pH of 5 and time of 1h in both single and mixed metal solutions, whereas, at a pH of 2, only yttrium was fully extracted. La was easily back-extracted from the PIM using H_2SO_4 as eluent after 1h, whereas only 70 % of Y, Sm, and Nd were stripped after 4h. Extraction of REEs from their mixture and competing divalent metals, Cyphos IL 104, exhibited higher selectivity for Y compared to others, increasing as the REE ionic radius decreased. In the divalent metal mixtures, Nd was quantitatively extracted at pH 5, however Sm was partially extracted. REEs were extracted as ($REEA_3$) specy by anion exchange mechanism between anion A^- of IL and Cl^- of REE. Results of the adsorption data were well fitted with Freundlich model and exhibited monolayer adsorption capacity q_m= 2.91 (10^{-5} moles/g_{PIM}). In the second part, extraction abilities of THTDPS ionic liquid incorporated in PIM made of CTA polymers THTDPS with and without plasticizer NPOE has been explored for the recovery of bismuth (Bi(III)) from hydrochloric solutions. Solid-liquid extraction results have shown that Better recovery of Bi(III) (92.70%) was achieved with a PIM made of 50%CTA+50%THTDPS and when EDTA is used as stripping reagent. The adsorption conforms to the Freundlich model with a maximal adsorption capacity of 7.4 10^{-4} mole/g_{PIM}. Transport experiments with the same PIM has shown an Bi(III) extraction percentage of 70.60% lower than those obtained in solid-liquid extraction. In presence of plasticizer, with PIM made of 50%CTA-25%TDTHPS 25%NPOE, the transport of Bi(III) has significantly increased, reaching a value of 92.70%. Competitive Bi(III) transport experiments have shown that competing metals do not affect the transport efficiency of Bi(III) ions. Finally, the membranes tested can be used for the efficient extraction of rare earth elements and bismuth from an aqueous solution.

Keywords: Rare earths, Bismuth, Ionic liquids, Polymer inclusion membranes, Extraction, Separation.