

Caractérisation d'une microémulsion extractante et pauvre en eau

Tobias Lopian

Les technologies clés pour une économie respectueuse de l'environnement, telles que les énergies renouvelables issues des centrales éoliennes, la mobilité électrique et le digitalisme ont connu un grand succès ces dernières années. L'une des problématiques concerne toutefois le fait que ces nouvelles technologies reposent sur les éléments dits à terres rares, qui ne peuvent pas être recyclés à partir de déchets électroniques. Par conséquent, ces inventions respectueuses de l'environnement sont basées sur une ressource non renouvelable. En conséquence, le projet REE-Cycle a vu le jour, financé par le Conseil européen de la recherche (CER) afin de remettre en question les problèmes scientifiques liés au recyclage de ces éléments à un niveau fondamental. Afin de séparer les terres rares des sous-produits indésirables, une méthode de séparation sélective, adaptative et prédictive s'impose. Ainsi, la méthode de choix dans le cadre du projet ERC est l'extraction liquide-liquide: deux liquides non miscibles (comme l'huile et l'eau) sont rassemblés et le réglage correct des conditions permet de transférer une espèce cible de la phase aqueuse à la phase huileuse, comme le montre la figure 1. Cette méthode est déjà largement utilisée dans l'industrie pour extraire les éléments de terres rares des minerais bruts, mais l'application pour les déchets électroniques est encore hors de portée. L'objectif global du projet ERC est de comprendre les processus fondamentaux au niveau moléculaire, d'établir des lois physico-chimiques et de proposer de nouvelles approches pour rendre le recyclage des terres rares à l'échelle industrielle économiquement et écologiquement possible.

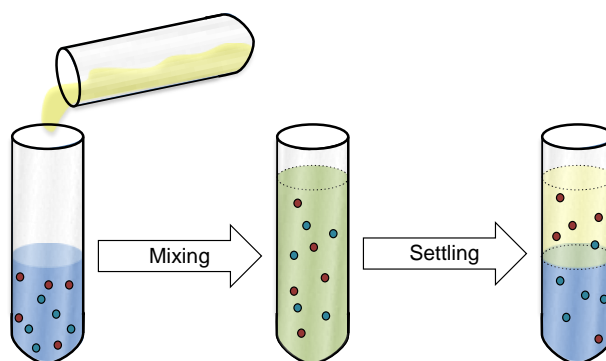


Figure 1 – Représentation schématique d'une procédure d'extraction liquide-liquide. Deux espèces métalliques (rouge et bleu) sont solubilisées dans une phase aqueuse. Après addition d'une phase organique formulée, mélange et décantation, on obtient une répartition des deux espèces entre les deux phases (le rouge préfère se solubiliser dans la phase organique, tandis que l'espèce bleue reste dans la phase aqueuse).

Cette thèse vise à résoudre des questions fondamentales dans l'extraction liquide-liquide de métaux, en utilisant l'approche dite colloïdale. L'extraction d'un métal (une entité très polaire, normalement uniquement soluble dans l'eau) dans un environnement organique est réalisée en ajoutant des molécules extractantes, qui forment un complexe autour du métal, permettant ainsi la solubilisation du métal dans la phase organique. L'approche colloïdale considère que les forces motrices pour la formation de complexes ne sont pas seulement la coordination du métal par l'extracteur, mais aussi les propriétés d'auto-assemblage (comme cela est connu des molécules de tensioactif). Ainsi, le complexe est également appelé solution micellaire inverse et le système d'extraction liquide-liquide est appelé une microémulsion. Cette approche colloïdale a eu un grand succès en décrivant et en prédisant

les propriétés d'extraction des molécules d'extraction, non limitées aux éléments des terres rares, mais à toutes les espèces métalliques du tableau périodique. Pourtant, les possibilités d'exploiter les techniques expérimentales de la science colloïdale ne sont pas du tout à la fin, ce qui est l'aspect fondamental de ce travail.

Les systèmes d'extraction liquide-liquide sont des systèmes complexes à plusieurs composants, dans lesquels la phase aqueuse est constituée d'eau, de métaux sous forme de sels, d'acide pour solubiliser les sels et potentiellement de modificateurs. La phase huileuse consiste en un solvant organique, une ou plusieurs molécules d'extraction ainsi que des modificateurs pour ajuster les propriétés physiques de la phase, c'est-à-dire la densité et la viscosité. Une procédure d'extraction liquide-liquide, comme le montre la figure 1, doit présenter une sélectivité élevée (seule la cible souhaitée doit être transférée dans la phase organique), le transfert doit être très rapide et la séparation des phases après la mise en contact doit être rapide. Cependant, l'une des plus grandes préoccupations dans l'extraction liquide-liquide est la formation d'émulsions stables ou, pire, la formation d'une troisième phase: la séparation de la phase organique. L'origine de ces phases non désirées a été postulée dans le cadre de l'approche colloïdale, mais la prédiction à laquelle la composition du système entrera dans une telle phase indésirable n'a pas encore été au centre des recherches scientifiques.

Afin de résoudre ce problème fondamental, cette thèse a été divisée en deux parties: la première partie s'intéresse à la cartographie du comportement de la phase, c'est-à-dire déterminer si un système d'extraction liquide-liquide est monophasique, biphasique ou triphasique émulsion stable. Après classification des différentes phases en fonction de la composition du système, le second objectif est d'utiliser la conductivité, outil expérimental simple et polyvalent pour indiquer quand une transition de phase se produit et quel profil de conductivité est attendu dans une extraction bien fonctionnante. D'un point de vue expérimental, le système multicomposant est réduit à ses quatre composants essentiels: l'eau, un diluant organique, un extractant et un extractant engagé dans la complexation d'un métal. En tant qu'agent d'extraction, la molécule d'acide bis- (2-éthylhexyl) phosphorique (HDEHP) est utilisée, car elle est disponible dans le commerce et également très utilisée dans des applications industrielles. Le sel de sodium NaDEHP représente l'extractant complexant un cation-métal. Le rapport des deux formes de l'agent d'extraction peut être exprimé comme le rapport de contre-ions Z entre le proton H et le sodium Na. Le comportement de phase a été étudié intensivement sous forme de diagrammes de phase ternaire et en fonction de ce rapport de contre-ions. Le prisme résultant est représenté sur la figure 2 avec du toluène comme "solvant de référence".

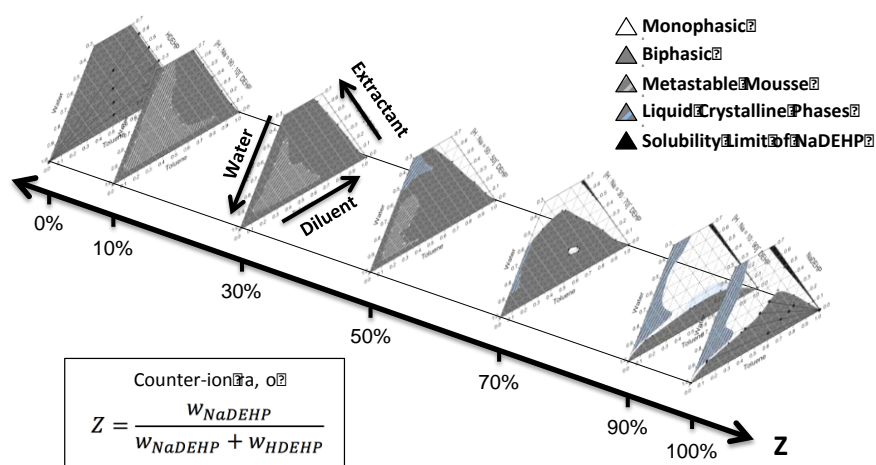


Figure 2 – Premier prisme de phases quaternaire, développé expérimentalement pour un système d'extraction liquide-liquide, montrant l'évolution du comportement de phases, en fonction du rapport de contre-ions Z. A 0% l'extractant est entièrement protoné, à 100% il est entièrement sous la forme d'un sel de sodium. La légende indique si le système est monophasique, multiphasique ou présente des états de matière cristalline liquide.

Nous avons judicieusement choisi cette «représentation prisme», car elle nous permet de comparer les tendances en fonction du rapport de contre-ions avec les prismes connus de la science des surfactants tensioactifs. Les résultats les plus importants de cette évaluation ont été mis en évidence, à un rapport de contre-ions de $Z = 90\%$, le diagramme de phase présente la plus grande solubilité mutuelle (= régime monophasique). En outre, la réduction de la représentation tridimensionnelle en deux dimensions permet de déduire deux aspects cruciaux: premièrement, la séparation des phases (passage du système monophasique dans un système biphasique, comme souhaité dans une extraction liquide-liquide, voir figure 1) est due à différentes origines soit un défaut d'émulsification, où la phase de microémulsion (toujours la phase organique) n'est pas capable de solubiliser plus d'eau, excluant ainsi l'excès d'eau dans une seconde phase. La deuxième origine de la séparation de phase est la séparation de phase, où la phase organique se divise en une phase lourde en raison des interactions attractives entre les agrégats et une phase légère, contenant essentiellement seulement le solvant. Le deuxième aspect trouvé, est que ces différents types de séparation de phase peuvent être corrélés avec les concepts de frustration, qui sont expliqués en détails dans le manuscrit. Cependant, cette corrélation est complètement nouvelle et permet de tirer une conclusion fondamentale où sur une carte, une extraction fonctionne parfaitement et où elle ne fonctionne pas. De plus, l'origine de la troisième phase peut être postulée, car elle est une combinaison des types de séparation de troisième phase et permet ainsi d'établir des procédures de fonctionnement pour éviter ces phases indésirables. Enfin, le rôle du solvant a fait l'objet de recherches et le toluène est comparé à d'autres solvants, souvent utilisés industriellement, comme le dodécane et l'isooctane.

Dans la deuxième partie de ce travail, la conductivité est sondée sur la base des cartes précédemment déterminées. Le centre d'intérêt est principalement la conductivité dans les régions monophasiques proches d'une frontière de phase, en comparant les régimes frustrés par rapport aux régimes non frustrés. En général, dans les régions frustrées (non désirées), où la séparation de phase est dominée par le déphasage, la conductivité est très élevée, indiquant une forte interaction entre les complexes ainsi qu'une forte dynamique à l'échelle moléculaire et nanoscopique. Dans le régime non-frustré, idéal pour l'extraction liquide-liquide, la conductivité est très faible, indique d'une part une faible interaction entre les micelles inverses ainsi qu'une très faible dynamique et donc une grande stabilité des complexes. Par conséquent, un profil de conductivité complet a été déterminé et montre des tendances claires entre les régions appropriées pour l'extraction liquide-liquide et les compositions qui ne sont pas adaptées. Par conséquent, la conductivité peut fournir un outil facile et polyvalent dans les installations industrielles, indiquant directement quand une phase indésirable est approchée, que la conductivité est considérablement augmentée. En outre, quelles contre-mesures doivent être entreprises in situ afin d'éviter que le système n'entre dans une phase indésirable peut être déduite de la première partie expérimentale.