



**HAL**  
open science

# Extraction liquide-liquide en milieu supercritique et désextraction associée

Yuemin Deng

► **To cite this version:**

Yuemin Deng. Extraction liquide-liquide en milieu supercritique et désextraction associée. Génie chimique. Université Paris-Saclay, 2023. Français. NNT : 2023UPASF067 . tel-04345440

**HAL Id: tel-04345440**

**<https://theses.hal.science/tel-04345440v1>**

Submitted on 14 Dec 2023

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# Extraction liquide-liquide en milieu supercritique et dés extraction associée

*Liquid-Liquid extraction in supercritical fluids and associated desextraction*

## Thèse de doctorat de l'université Paris-Saclay

École doctorale n° 571 : sciences chimiques : molécules, matériaux, instrumentation et biosystèmes (2MIB)  
Spécialité de doctorat : Chimie  
Graduate School : Chimie - Référent : Faculté des sciences d'Orsay

Thèse préparée dans l'unité de recherche **NIMBE (Université Paris-Saclay, CEA, CNRS)** sous la direction de **Jean-Christophe.P GABRIEL**, Directeur de recherche CEA, la co-supervision de **Bertrand REYGNER**, Directeur des relations techniques et institutionnelles, **Ecologic**

Thèse soutenue à Paris-Saclay, le 20 octobre 2023, par

**Yuemin DENG**

## Composition du Jury

Membres du jury avec voix délibérative

### Séverine CAMY

Professeure, Toulouse INP - Présidente  
ENSIACET (LGC)

### Cyril AYMONIER

Directeur de recherche CNRS, Rapporteur & Examineur  
Université de Bordeaux (ICMCB)

### Marie-Pierre KRAFFT

Directrice de recherche CNRS, Rapporteuse & Examinatrice  
Université de Strasbourg (ICS)

### Loïc ASSAUD

Maître de conférence (HDR), Examineur  
Université Paris Saclay (ICMMO)

### Agnès GRANDJEAN

Directrice de recherche, Université Examinatrice  
Montpellier (CEA/DES/ISEC)



**Titre :** Extraction liquide-liquide en milieu supercritique et dés extraction associée

**Mots clés :** recyclage, extraction, hydrométallurgie, métaux stratégiques

**Résumé :** Les terres rares sont des éléments essentiels pour les nouvelles technologies telles que les véhicules électriques, mais elles sont difficiles à extraire et peuvent être épuisées. Le recyclage des terres rares contenues dans les déchets d'équipements électriques et électroniques (DEEEs) suscite un intérêt croissant. Afin de réduire l'impact sur l'environnement et rendre le procédé de recyclage plus vert, un solvant de remplacement potentiel est le CO<sub>2</sub> supercritique (ScCO<sub>2</sub>). Dans cette thèse, nous proposons une méthode spécifique appelée extraction au CO<sub>2</sub> supercritique pour récupérer efficacement ces terres rares des déchets électroniques.

Nous proposons de développer de nouvelles molécules extractantes qui se dissolvent dans le CO<sub>2</sub> supercritique et permettent une meilleure extraction des terres rares. En mesurant leur solubilité et en étudiant leur efficacité, le processus d'extraction est optimisé. En outre, le développement d'une méthode de récupération et de réutilisation des molécules extractantes permet de réduire les déchets. Enfin, nous étudions la possibilité d'une électrodéposition dans le ScCO<sub>2</sub> afin de récupérer les métaux cibles.

**Title :** Liquid-Liquid extraction in supercritical fluids and associated desextraction

**Keywords :** recycling, extraction, hydrometallurgy, strategic metals

**Abstract :** Rare earths are essential elements for new technologies such as electric vehicles, but they are difficult to extract and can be depleted. There is growing interest in recycling the rare earths contained in waste electrical and electronic equipment (WEEE). In order to reduce the environmental impact and make the recycling process greener, a potential substitute solvent is supercritical (ScCO<sub>2</sub>). In this work, we propose a special method, called supercritical CO<sub>2</sub> extraction, to efficiently recover these rare earths from electronic waste.

We propose to develop new extractant molecules that dissolve in supercritical CO<sub>2</sub> and allow better extraction of rare earths. By measuring their solubility and studying their efficiency, the extraction process will be optimised. In addition, developing a method to recover and reuse the extractant molecules can help reduce waste. Finally, we are investigating the possibility of electrodeposition in ScCO<sub>2</sub> to recover the target metals.



# Remerciements

Je remercie tout d'abord les membres de mon jury de thèse pour avoir pris le temps d'examiner mes travaux. Merci à Séverine Camy d'avoir accepté de présider ce jury et merci à Marie-Pierre Krafft et à Cyril Aymonier d'avoir accepté d'être les rapporteurs de ce manuscrit. Un grand merci à Agnès Grandjean et Loïc Assaud d'avoir été examinateurs de ce travail.

Ce manuscrit marque l'achèvement de trois années de thèse réalisées dans le cadre d'une thèse CIFRE, en collaboration avec l'entreprise Ecologic et le Laboratoire d'Innovation en Chimie des Surfaces et Nanosciences (LICSEN) du Commissariat à l'Énergie Atomique et aux Énergies Alternatives (CEA). Je souhaite remercier ici l'ensemble des personnes de ces structures qui ont contribué à la réalisation de cette étude, ainsi que Ecologic et l'ANRT pour leur soutien financier.

J'aimerais ensuite remercier sincèrement ceux qui ont assuré l'encadrement scientifique de cette thèse : mon directeur de thèse, Jean-Christophe Gabriel, qui m'a accompagné tout au long de cette aventure. Merci pour la confiance et l'indépendance qu'il m'a témoignées en me permettant de mener le projet selon mes convictions. Ta présence et ton soutien ont été inestimables, répondant à mes besoins d'aide à tous les niveaux. Un grand merci également à Damien Bourgeois (CEA Marcoule) pour m'avoir apporté une aide indispensable lors de la synthèse des molécules extractantes. Votre patience et votre sympathie m'ont réellement fait apprécier ce temps passé avec vous malgré la distance. I switch to English to thank Xia Dong. Thank you for helping me build the extraction device and providing me with valuable suggestions on calculation of solubility. I'm looking forward to meeting you in person.

Je souhaite également exprimer ma gratitude envers mes encadrants au sein d'Ecologic, Bertrand Reygner, Victor Francois et Robin Ronceray. Merci pour vos précieux conseils d'un point de vue industriel et pour m'avoir fait découvrir le fonctionnement d'un éco-organisme. J'ai particulièrement apprécié votre curiosité, qui a considérablement enrichi nos discussions lors des réunions d'équipe et des réunions d'avancement. Un grand merci également à René-Louis Perrier, le président d'Ecologic, pour avoir accepté cette collaboration entre le monde industriel et académique.

Au sein du LICSEN, j'ai bénéficié de différents soutiens. Tout d'abord, un grand merci à Vincent Derycke, responsable du LICSEN, qui m'a accueilli et aidé dans les démarches

administratives au début de ma thèse, qui avait débuté pendant le deuxième confinement de COVID-19. Je tiens à remercier chaleureusement Stéphane Campidelli pour m'avoir formée en RMN et pour ton aide précieuse dans la synthèse et la caractérisation des molécules extractantes par MS-MALDI. Merci à vous deux pour votre gentillesse et votre bonne humeur que j'admire énormément. Merci encore à Philippe Surugue, notre technicien polyvalent, qui a toujours su m'aider lorsque j'ai rencontré des problèmes mécaniques et électriques. Ta disponibilité et ton expertise ont été d'une grande aide tout au long de ma thèse. Un grand merci à Bruno Coltrinari, notre verrier, qui m'a aidé à fabriquer toutes les pièces optiques nécessaires pour mes expériences (toutes mes condoléances et mon soutien à ta famille et à tes amis. Tu vas nous manquer). Merci à Martine Mayne, directrice du NIMBE et merci à Céline Delobel qui m'a toujours apporté une réponse à toutes mes demandes et pour son aide précieuse. Enfin, je tiens à exprimer ma profonde gratitude envers tous les membres du personnel permanent avec lesquels j'ai eu l'opportunité de travailler, en particulier Maud Fayos, Nabila Debou, Bruno Jusselme, Guy Deniau, Frédéric Oswald, Pascal Viel, Jocelyne Leroy, Arianna Filoramo, Renaud Cornut, Fanny Hauquier et Ludovic Tortech. Votre bonne humeur a été un véritable moteur et une source d'inspiration pour moi. Merci infiniment pour votre collaboration précieuse et votre soutien tout au long de cette thèse.

Merci également à tous les non-permanents dont j'ai croisé le chemin plus ou moins longtemps durant cette thèse. Du fond du cœur, un très grand merci à Lina Cherni, Ndrina Limani, Daniel Medina Lopez et Nathan Ullberg (toutes mes félicitations pour l'obtention de vos doctorats !) avec qui j'ai pu tout partager durant ces trois ans. Votre soutien sans faille, les nombreux moments de rire partagés, et même les quelques larmes versées, ont rendu cette expérience inoubliable. Merci encore à mes collègues de l'équipe, Sarah Chevrier, Fabien Olivier et Nicolas Charpentier, pour leur gentillesse et leur précieuse aide. Je tiens également à exprimer ma reconnaissance envers tous les doctorants et les CDD que j'ai rencontrés et avec qui j'ai partagé d'agréables moments. Aux anciens : Alice Boudet, Nicolas Blanchard et Raphaël Lamare ; aux futurs docteurs : Alexandre Pistol, Emma Stephane, Cynthia Banga-Kpako ; au post-doc : Hindia Nahdi, Bartłomiej Tywoniuk ; et aux nouveaux (bon courage !) : Rébecca Bazin et Thibault Rosier. C'était un plaisir de partager des repas et parfois des cafés avec vous. Et bien sûr, un grand merci à tous les stagiaires et les alternants qui ont contribué à l'équipe.

Du côté d'Ecologic, je tiens à exprimer ma gratitude envers tous mes collègues pour tous ces moments partagés, en particulier Isabelle Poulin-Broyez et Marine Mambou pour leur

aide précieuse dans toutes les démarches RH. Un grand merci à Julie German et Fabiola Fernandez (je te souhaite une bonne continuation et bon courage pour tes nouvelles aventures !) pour leur soutien dans la gestion de mes déplacements et leur présence toujours bienveillante quand j'avais besoin d'aide. Je tiens également à remercier chaleureusement tous mes collègues au sein de mon équipe DRIT : Myriam Nguyen-The, Céline Pourprix, Quentin Bellet, Florian Binet, Lily Mayeur, Elisabeth Steffann, Basilio Riniotis, Camille Fenayrou, Valérie Henriet, Rami Ben Abdelkrim, Elise Koutoua. Merci également à Jean-Jacques Campillo, Remi Bellot, Romuald Ribault, Serge Vukmirovic et Judith Guene. Votre collaboration et votre esprit d'équipe ont rendu mon expérience chez Ecologic encore plus enrichissante.

Finalement, un énorme merci à l'ensemble de ma famille, particulièrement à ma mère. Tout au long de ce parcours, tu as été une source inépuisable de soutiens, d'encouragement et de motivation. Ta présence bienveillante et ta confiance en moi ont été des piliers sur lesquels je me suis appuyée durant les moments de doute et de difficulté. Tu as toujours été là pour m'écouter, me conseiller et m'inspirer. Je souhaite également adresser mes remerciements à mes chers cousins et cousines. Vous êtes les personnes avec qui j'ai grandi, et chaque instant passé en votre compagnie est inestimable. Au cours de ces trois années, j'ai eu la chance d'assister à votre épanouissement dans vos domaines respectifs. Vos réussites et votre croissance personnelle m'inspirent et me remplissent de fierté. Enfin, je tiens à exprimer ma profonde gratitude envers Lenny Ojeimi pour m'avoir accompagné et soutenu pendant ces six dernières années. Sa présence bienveillante et son soutien constant ont été des éléments essentiels de mon parcours. Je suis reconnaissante d'avoir pu compter sur lui durant cette période, et je suis sincèrement reconnaissante pour tout ce qu'il a fait pour moi.

Je tiens à exprimer ma sincère gratitude à tous pour m'avoir permis d'achever ces nombreuses années d'études supérieures.

## Notations

<b>Ce</b>	Cerium
<b>CV</b>	Cyclic Voltammetry
<b>Fe</b>	Ions
<b>FTIR</b>	Fourier-Transform Infrared spectroscopy
<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	Sulfuric acid
<b>HNO<sub>3</sub></b>	Nitric acid
<b>ICP-OES</b>	Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry
<b>IR</b>	Infrared spectroscopy
<b>La</b>	Lanthanum
<b>Ln</b>	Lanthanides
<b>LSV</b>	Linear Sweep Voltammetry
<b>MALDI/TOF</b>	Matrix Assisted Laser Desorption Ionization/Time Of Flight
<b>MS</b>	Mass spectroscopy
<b>Nd</b>	Neodymium
<b>NMR</b>	Nuclear magnetic resonance
<b>Pr</b>	Praseodymium
<b>SAXS</b>	Small Angle X-rays Scattering
<b>ScCO<sub>2</sub></b>	Supercritical carbon dioxide
<b>SFE</b>	Supercritical Fluids Extraction
<b>Tb</b>	Terbium
<b>TBP</b>	Tri-n-butyl Phosphate
<b>TFP</b>	Tri-n-Fluorinated alkyl Phosphate
<b>UV-Vis</b>	UV – Visible spectrometry
<b>XAS</b>	X-ray Absorption Spectroscopy
<b>Y</b>	Yttrium
<b>Yb</b>	Ytterbium

## Table des matières

Introduction.....	9
Chapitre 1	
Recyclage des terres rares des déchets d'équipements électriques et électronique (DEEEs) : Extraction par le CO <sub>2</sub> supercritique.....	11
I.1. Les terres rares :.....	12
I.1.1. Généralité, épuisement des ressources, recyclage.....	12
I.1.2. Procédé du recyclage des terres rares.....	17
I.2. Le CO <sub>2</sub> supercritique (ScCO <sub>2</sub> ) : solvant « vert » pour l'extraction liquide – liquide.....	19
I.2.1. Généralité du CO <sub>2</sub> supercritique.....	19
I.2.2. Propriété du CO <sub>2</sub> supercritique et les applications.....	20
I.3. Molécules extractantes.....	21
I.3.1. Molécules extractantes classiques.....	21
I.3.2. Molécules extractantes fluorées.....	23
I.3.3. Mesure de solubilité des molécules extractantes en milieu CO <sub>2</sub> supercritique.....	26
I.4. Extraction en milieu CO <sub>2</sub> supercritique et dés extraction associée.....	27
I.4.1. Procédé d'extraction en milieu CO <sub>2</sub> supercritique.....	27
I.4.2. Récupération des métaux.....	29
I.4.2.1 Dés extraction.....	29
I.4.2.2 Electrodeposition : Principal et mécanisme.....	30
I.4.2.3 Electrodeposition en milieu CO <sub>2</sub> supercritique.....	32
I.5. Bilan et objectifs de thèse.....	33
Chapitre 2	
Matériels et Méthodes.....	35
II.1. Produits chimiques.....	36
II.1.1. Synthèse des molécules extractantes.....	36
II.1.2. Mesure de la solubilité des molécules extractantes et extraction en CO <sub>2</sub> supercritique.....	37
II.2. Dispositif d'extraction en milieu CO <sub>2</sub> supercritique.....	39
II.2.1. Réacteur à haute pression et ses équipements.....	39
II.2.2. Spectroscopie UV-Vis <i>in situ</i> .....	40
II.2.3. Dispositif électrochimique.....	41

II.3.	Etude de la solubilité des molécules extractantes dans le ScCO <sub>2</sub> .....	42
II.3.1.	Dispositif et méthode.....	42
II.3.2.	Protocole de la mesure de solubilité des molécules extractantes dans ScCO <sub>2</sub> ...	44
II.4.	Extraction des terres rares en milieu CO <sub>2</sub> supercritique.....	44
II.4.1.	Extraction solide – ScCO <sub>2</sub> .....	44
II.4.1.1	Dépôts des sels de terres rares du tissu en coton.....	44
II.4.1.2	Procédure d'extraction solide – ScCO <sub>2</sub> .....	45
II.4.2.	Extraction liquide- ScCO <sub>2</sub> .....	46
II.4.2.1	Préparation des solutions à partir des sels de la terre rare.....	46
II.4.2.2	Procédure d'extraction liquide –ScCO <sub>2</sub> .....	46
II.5.	Desextraction du lanthane en milieu supercritique: Recyclage des molécules extractantes.....	46
II.6.	Caractérisations.....	47
II.6.1.	Résonance Magnétique Nucléaire (RMN).....	47
II.6.2.	Spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier (IRFT).....	47
II.6.3.	Analyse élémentaire.....	49
II.6.4.	Spectroscopie de masse (MS MALDI).....	49
II.6.5.	Digestion acide.....	50
II.6.5.1	Digestion acide des extraits.....	51
II.6.5.2	Digestion acide de la matrice après extraction.....	51
II.6.6.	Spectroscopie ICP-OES.....	52
Chapitre 3		
Synthèse des molécules extractantes fluorées et étude de leurs solubilités en CO <sub>2</sub> supercritique		
.....		53
III.1.	Synthèse des molécules extractantes fluorées.....	54
III.2.	Etude de la solubilité des molécules extractantes fluorées en milieu CO <sub>2</sub> supercritique	60
III.2.1.	Paramètre de solubilité de Hildebrand.....	61
III.2.2.	Paramètres de solubilité des molécules extractantes en ScCO <sub>2</sub> .....	63
III.2.3.	Mesure la solubilité des molécules extractantes en ScCO <sub>2</sub> .....	64
III.3.	Bilan et conclusion.....	71
Chapitre 4		

Etude des performances en extractions molécules fluorées TFPs : Extraction solide – CO <sub>2</sub> supercritique.....	73
IV.1. Optimisation des conditions d'extraction en CO <sub>2</sub> supercritique.....	74
IV.1.1. Effet de l'ajout de l'eau dans le système d'extraction.....	74
IV.1.2. Influence de la masse déposée et de la quantité de molécule extractante.....	75
IV.1.3. Effet de la température d'extraction.....	77
IV.1.4. Effet de rapport molécule extractante et lanthane.....	80
IV.2. Efficacité des molécules extractantes fluorées TFPs en CO <sub>2</sub> supercritique.....	83
IV.2.1. Conditions expérimentales.....	83
IV.2.2. Rendement d'extraction du lanthane en milieu ScCO <sub>2</sub> .....	84
IV.3. Etude de la sélectivité des molécule extractantes TFPs.....	89
IV.3.1. Conditions expérimentales.....	89
IV.3.2. Sélectivité de TFP2HC8F17 en extraction par le ScCO <sub>2</sub> .....	90
IV.3.2.1 Sélectivité entre les terres rares légers et lourdes.....	90
IV.3.2.2 Sélectivité entre les terres rares et le fer.....	91
IV.4. Bilan et conclusion.....	91
Chapitre 5	
Extraction Liquide – ScCO <sub>2</sub> et dés extraction associée.....	93
V.1. Extraction liquide – ScCO <sub>2</sub> en utilisant le TFP2HC8F17.....	94
V.2. Régénération des molécules extractantes en milieu ScCO <sub>2</sub> .....	96
V.2.1. Conditions expérimentales.....	97
V.2.2. Résultats et discussions.....	98
V.3. Récupération des métaux en milieu ScCO <sub>2</sub> par la voie électrochimique in situ.....	100
V.3.1. La conductivité du ScCO <sub>2</sub> .....	100
V.3.1.1 Méthode expérimentale et détermination de la constante de cellule.....	100
V.3.1.2 La conductivité du ScCO <sub>2</sub> pur et en présence de liquides ioniques.....	103
V.4. Electrodeposition de l'argent en milieu aqueuse et en milieu ScCO <sub>2</sub> .....	105
V.4.1.1 Voltampérométrie cyclique d'Ag/Ag <sup>3+</sup> .....	106
V.4.1.2 Electrodeposition d'argent en milieu aqueux.....	108
V.5. Bilan et conclusion.....	109
Conclusion générale et perspectives.....	110
Annexe.....	115

Bibliographie ..... 132

## Introduction

Les déchets d'équipements électroniques et électriques (DEEEs ou D3E) sont des produits électriques et électroniques en fin de vie [1]. Il s'agit d'appareils électroménagers tels que les gros appareils frigorifiques, les lave-linge, les aspirateurs, d'équipements informatiques et de télécommunications comme les ordinateurs, les écrans, les tablettes, ainsi que d'outils électriques et électroniques tels que les foreuses, les scies et les tronçonneuses. Il y a également les équipements de sport et de loisirs comme les consoles de jeux vidéo portables et les jouets d'éveil, ainsi que les équipements de sécurité tels que les systèmes de sécurité incendie et les appareils de surveillance [2]. Ces DEEEs des ménages font l'objet d'une collecte spécifique. La collecte des déchets d'équipements électriques et électroniques, confiée à des organismes agréés, doit donner lieu à un traitement et à une valorisation des déchets [3], [4].

Ecologic est un éco-organisme agréé par l'État pour prendre en charge la prévention, la collecte et le recyclage des DEEEs des articles de sport et de loisirs (ASL) ainsi que des appareils de bricolage et de jardinage (ABJTh) [5]. Investi d'une mission d'intérêt général par l'État, Ecologic contribue depuis 2006 au développement d'une économie circulaire basée sur des activités de réparation, de collecte, de réemploi, de dépollution et de valorisation des produits et déchets, en s'appuyant sur la mobilisation et la sensibilisation des parties prenantes et des citoyens [6].

Dans ce contexte, cette thèse est réalisée en collaboration entre Ecologic et le CEA Paris-Saclay dans le cadre d'un contrat Cifre (Convention industrielle de formation par la recherche). L'objectif de la thèse est d'étudier et si possible de développer une approche viable et verte permettant de recycler les métaux, notamment les terres rares présentes dans les DEEEs. Cette recherche se concentre sur l'utilisation de méthodes de séparation chimique (extraction) et de récupération chimique et électrochimique dans le CO<sub>2</sub> supercritique (ScCO<sub>2</sub>) pour les matériaux critiques présents dans les DEEEs, de manière efficiente, sans compromettre la qualité du recyclage et en garantissant un impact environnemental durable.

Le premier chapitre présente tout d'abord la définition des terres rares, leur approvisionnement, leur application ainsi que la situation actuelle de leur recyclage à partir des DEEEs. Ensuite, les méthodes de recyclage actuelles sont exposées et nous introduisons le CO<sub>2</sub> supercritique comme une alternative verte dans le procédé d'extraction des métaux. Un état

de l'art de ses applications ainsi que des molécules extractantes développées à ce jour pour ce milieu est présenté.

Le deuxième chapitre décrit le matériel et les méthodes développées pour mener bien la synthèse des molécules extractante et les différents essais d'extraction et de désextraction en milieu  $\text{ScCO}_2$ . Les dispositifs conçus par le laboratoire pour permettre la caractérisation sont également présentés dans ce chapitre.

Le troisième chapitre est consacré à la synthèse des molécules extractantes fluorées et leurs caractérisations. La solubilité de ces molécules extractantes est examinée par spectroscopie UV-Vis.

Le quatrième chapitre est dédié à l'extraction solide -  $\text{ScCO}_2$  du lanthane. Les conditions optimales sont tout d'abord déterminées. Ensuite, les essais d'extraction sont réalisés en utilisant les trois molécules extractantes synthétisées précédemment, afin de comparer leur efficacité d'extraction et d'étudier l'influence de leur structure chimique. La spécificité des molécules extractantes est également analysée.

Le cinquième chapitre vise d'abord à étudier l'efficacité d'extraction liquide –  $\text{ScCO}_2$ . Différents paramètres sont examinés afin d'optimiser le procédé. Après l'extraction, la désextraction en  $\text{ScCO}_2$  a été réalisée permettant de régénérer et récupérer des molécules extractantes en  $\text{ScCO}_2$  pour leur réutilisation. Nous introduisons également une étude préliminaire quant à la potentialité d'une récupération de métaux par voie électrochimique en  $\text{ScCO}_2$ .

En conclusion, nous dressons un bilan exhaustif des études réalisées, tout en proposant un éventail de perspectives prometteuses pour optimiser les résultats et accroître l'efficacité d'extraction en  $\text{ScCO}_2$ . D'autre part, perfectionner la récupération des molécules extractantes ainsi que des métaux en  $\text{ScCO}_2$  est aussi notre objectif, ces pistes ouvrent de nouvelles voies passionnantes pour améliorer les processus d'extraction en milieu supercritique.

## Chapitre 1

# Recyclage des terres rares des déchets d'équipements électriques et électronique (DEEEs) : Extraction par le CO<sub>2</sub> supercritique

Ce chapitre présente un état de l'art du recyclage des terres rares des DEEEs. Après une brève discussion sur la définition de ce que sont les terres rares et les challenges entourant leur demande et leur approvisionnement limité, les méthodes de recyclage de ces terres rares seront présentées. Les principales questions liées à leur recyclage par hydrométallurgie seront passées en revue. Par la suite, une nouvelle approche d'extraction en milieu CO<sub>2</sub> supercritique et l'étude de sa viabilité, sujet central de cette thèse, seront présentées.

## I.1. Les terres rares :

### I.1.1. Généralité, épuisement des ressources, recyclage

Les terres rares, *Rares Earth Elements* (REEs) en anglais, sont un groupe de dix-sept éléments chimiques présents dans la classification périodique [7]. Ces éléments comprennent le scandium (Sc) et les 15 lanthanides, à savoir le lanthane (La), le cérium (Ce), le praséodyme (Pr), le néodyme (Nd), le prométhium (Pm), le samarium (Sm), l'euprotium (Eu), le gadolinium (Gd), le terbium (Tb), le dysprosium (Dy), l'holmium (Ho), l'erbium (Er), le thulium (Tm), l'ytterbium (Yb) et le lutécium (Lu). En plus de ces 16 éléments, l'yttrium (Y) est également généralement inclus dans le groupe des terres rares en raison de sa similitude chimique avec eux (Figure 1).

Les terres rares partagent des propriétés chimiques similaires en raison de leur configuration électronique, les orbitales 5s et 4f les plus externes sont impliquées dans la liaison. Elles présentent plusieurs états d'oxydation, le plus courant étant +3. Certains éléments, comme le cérium, peuvent également exister dans des états d'oxydation plus élevés [8]. En outre, les terres rares ont la capacité de former des complexes stables avec des ligands organiques et inorganiques, ce qui facilite leurs processus d'extraction et de purification [9], [10].



En raison de l'évolution de la technologie et de l'industrie, la demande de terres rares a considérablement augmenté au cours des dernières décennies [18]. En effet, les terres rares jouent désormais un rôle important dans de nombreuses applications modernes, telles que les technologies de l'information, les énergies renouvelables, l'automobile [19] et l'industrie pétrolière [20], ce qui a entraîné une demande croissante [21].

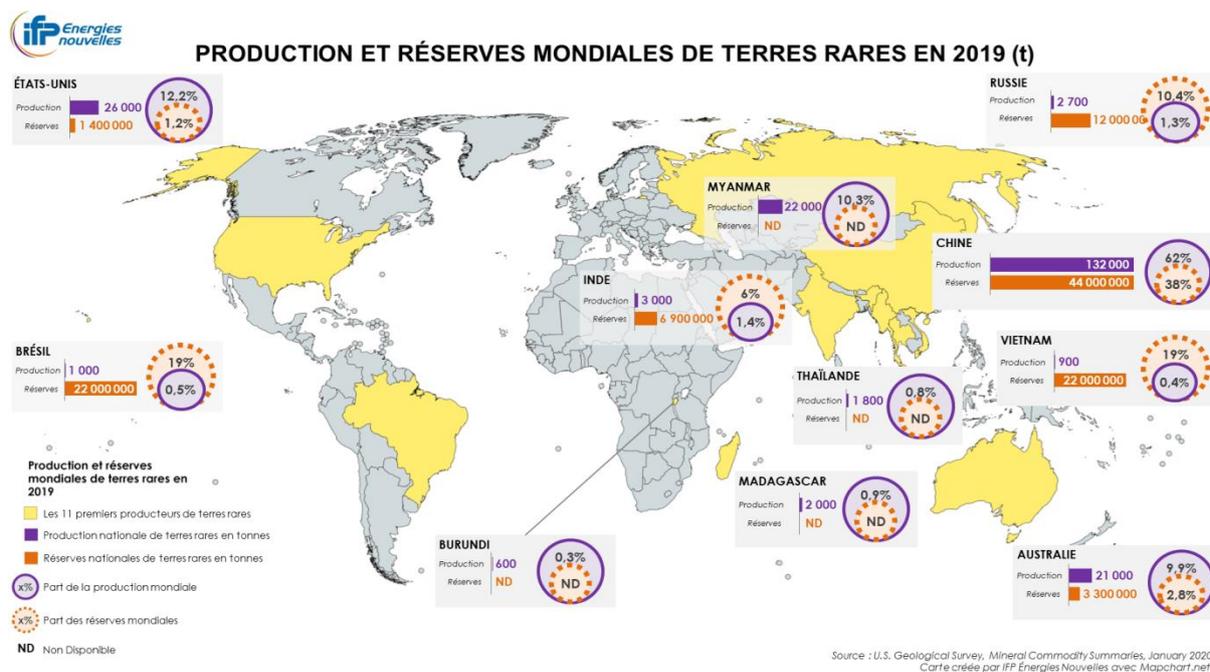


Figure 2 Répartition des terres rares mondiale, crédit IFP Energies Nouvelles

La demande croissante de terres rares a suscité des préoccupations quant à l'approvisionnement et à la sécurisation de ces ressources. En effet, bien que les terres rares ne soient pas si *rare*, leur répartition à travers le globe est inégale [22], certaines régions étant connues pour leurs concentrations plus élevées (même si faibles dans l'absolu) ou leurs réserves importantes [23]. Les terres rares légères (Light Rare Earth Elements, LREEs), comprenant les éléments de La à Eu, sont plus abondantes que les terres rares lourdes (Heavy Rare Earth Elements, HREEs), composées des éléments de Gd à Lu [8], [24]. Ces dernières sont généralement plus demandées sur le marché en raison de leurs applications variées dans diverses industries [18]. L'intérêt du recyclage est de pouvoir récupérer les terres rares les plus demandées, notamment les HREEs.

Le Figure 2 montre que la Chine est le principal producteur des terres rares, représentant une part importante de la production (80 à 95 %) des terres rares mondiales, qui sont principalement composées de La, Ce, Nd et d'autres LREEs [25]. Elle possède également

les réserves de terres rares importantes et un avantage compétitif en matière de coûts de production et capacités de traitement de ces éléments [23], [26]. De plus, la Chine a mis en place des quotas sur les exportations de terres rares à partir du milieu des années 2000 [27]. Ces mesures consistent en des réductions progressives des exportations et une augmentation des taxes. Ces restrictions ont ainsi considérablement réduit l'offre mondiale de terres rares, tandis que la demande (hors Chine) augmente.

En raison de l'importance stratégique et d'approvisionnements limités, le recyclage des terres rares à partir de produits tels que les déchets électroniques et les appareils en fin de vie suscite un intérêt croissant [28]. Le recyclage permet non seulement de récupérer des ressources précieuses, mais aussi de réduire l'impact sur l'environnement associé aux processus d'extraction et d'exploitation minière [29].

Les terres rares peuvent notamment être trouvées dans divers produits électroniques (type DEEEs) mis au rebut [30]. Toutefois, la quantité de terres rares dans ces déchets peut varier en fonction du type d'appareil, de son âge et de sa conception [31]. Il est important de noter que les terres rares y sont généralement présentes en faibles concentrations [31] par rapport à leur abondance dans la croûte terrestre. Elles sont souvent considérées au niveau de "traces" dans la composition des déchets électroniques, ce qui contribue à compliquer les processus de récupération et de recyclage. Selon Kaim *et al.* [32], seulement ~1 % des terres rares sont recyclés dans les déchets électroniques récupérés, et le reste est gaspillé et retiré du cycle des matériaux.

Dans ce contexte, de nombreuses études mondiales sont actuellement élaborées pour développer des approches viables pour récupérer les terres rares à partir des DEEEs. La plupart de ces études utilisent soit l'hydrométallurgie [32], [33], [34], y compris la lixiviation, l'échange d'ions, l'extraction par solvant, la précipitation chimique et les processus électrochimiques, soit la pyrométallurgie [35], [36], [37], qui utilise un traitement thermique (Tableau 1). Ange *et al.* [38] ont étudié des stratégies de recyclage avancées pour la récupération des éléments chimiques contenus dans les déchets de circuits imprimés (Waste Printed Circuit Board WPCB). L'étude souligne l'importance du démontage et du tri des composants électroniques (CE) pour augmenter la concentration des éléments ce qui permet une récupération économiquement viable d'éléments précieux tels que les terres rares ou les métaux nobles, en utilisant des méthodes respectueuses de l'environnement.

Tableau 1 Sources potentielles des terres rares et méthodes (principales) de recyclage

<b>REEs à recycler</b>	<b>Ressource</b>	<b>Méthode</b>	<b>Référence</b>
<b>Nd et Dy</b>	Aimants	Hydrométallurgie (lixiviation, extraction par solvant, précipitation sélective)	[39]
<b>La, Ce, Pr et Nd</b>	Batterie Nickel Metal Hydride	Hydrométallurgie	[40]
<b>Ce</b>	Automobile et chimie procédés catalyseurs	Hydrométallurgie (lixiviation, extraction par solvant)	[41]
<b>La, Ce, Tb et Y</b>	Lampe phosphore	Pyrométallurgie	[42]
<b>Nd</b>	Condensateurs	Hydrométallurgie	[43]

### 1.1.2. Procédé du recyclage des terres rares

Dans le contexte du recyclage des terres rares des DEEEs, les étapes des procédés d'hydrométallurgie servent à séparer et purifier les éléments à recycler [44]. Postérieurement aux étapes de prétraitement, ayant permis d'augmenter la concentration et la surface d'exposition, afin de faciliter la réaction avec les solutions d'attaque chimique, les matériaux sont soumis à une ou plusieurs étapes de lixiviation. Des solutions acides, basiques ou complexes sont utilisées pour dissoudre les métaux cibles lors de la lixiviation. Les métaux dissous peuvent ensuite être séparés des autres éléments par des techniques d'extraction sélective, précipitation, d'électrolyse ou d'autres méthodes spécifiques à chaque métal (Figure 3).

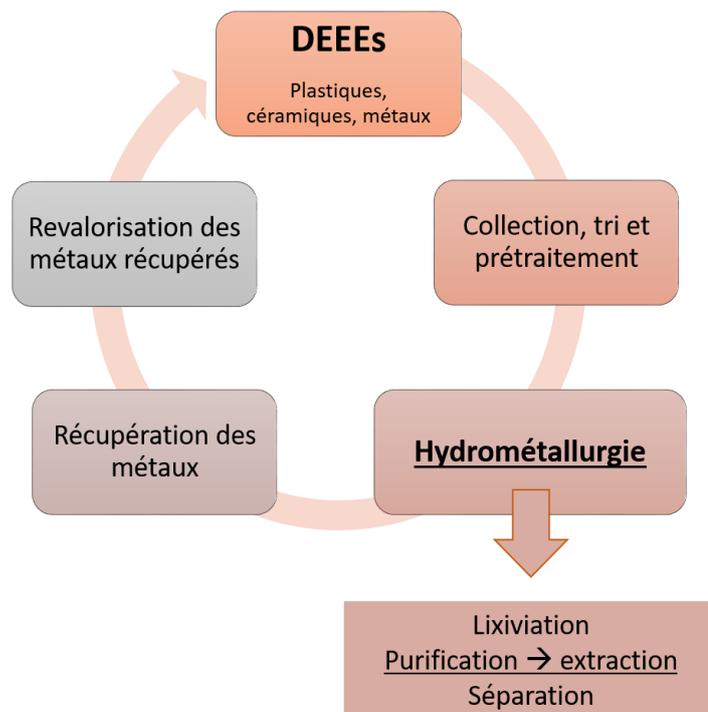


Figure 3 Procédé de recyclage des métaux des déchets électroniques

Comparée à la pyrométallurgie, l'hydrométallurgie fait usage de procédés chimiques plus doux, car elle génère généralement moins d'émissions atmosphériques et de déchets solides [45]. De plus, la pyrométallurgie demande une haute température de calcination, qui entraîne une forte intensité énergétique, même si dans le cas des circuits imprimés, une grande partie de cette énergie provient de la combustion des résines qui les composent [28]. Aussi, l'hydrométallurgie est particulièrement adaptée au traitement de matériaux complexes, tels

que les déchets électroniques et les minerais à faible teneur en métaux [46]. En 2022, K. Binnemans *et al.* ont proposé les 12 principes de l'hydrométallurgie circulaire, une approche plus durable de l'hydrométallurgie vise à minimiser la consommation de ressources et la production de déchets. Ces principes mettent l'accent sur la régénération et la réutilisation des réactifs, la prévention des déchets, l'optimisation de l'efficacité, ainsi que l'intégration des flux de matériaux et d'énergie. La mise en œuvre de ces principes conduira à des processus hydrométallurgiques plus durables et plus efficaces [47].

Dans l'industrie du recyclage des métaux, l'extraction par solvant est une des méthodes souvent utilisées pour séparer et concentrer les métaux cibles, Par exemple, pour le recyclage du cobalt des batteries lithium, l'extraction liquide-liquide est réalisée pour séparer le cobalt des autres éléments tels que le nickel et le lithium [48].

Le principe de l'extraction liquide-liquide (Figure 4) repose sur la différence de solubilité des composés ou complexes métalliques dans deux liquides non-miscibles, généralement l'eau (un solvant polaire) et un solvant organique apolaire [49]. Après la lixiviation, les métaux à recycler se trouvent sous forme de cations métalliques dans une phase aqueuse, à laquelle sont ajoutées les molécules extractantes dissoutes dans le solvant organique. Sous agitation mécanique ou magnétique, les métaux cibles se complexent avec les molécules extractantes et se répartissent dans les deux phases en fonction de leur affinité pour chaque solvant. Les complexes métalliques se concentrent alors dans la phase organique (phase d'extraction). Après l'extraction, les deux phases liquides sont distinctes.

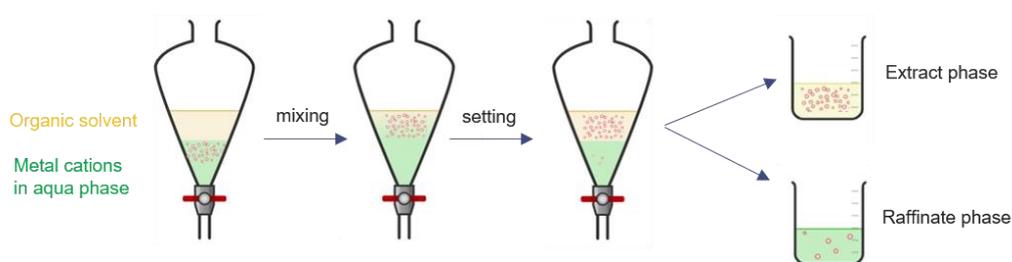


Figure 4 Schéma extraction liquide-liquide, échelle laboratoire en utilisant une ampoule de séparation

Bien que le processus d'hydrométallurgie ait des avantages dans le cadre de recyclage des métaux des déchets électroniques, l'extraction liquide – liquide classique nécessite une grande quantité de solvant organique, qui peut représenter jusqu'à deux fois le volume de la phase aqueuse [50]. Il est donc important de développer les méthodes permettant de minimiser l'usage du solvant organique, par exemple, une plateforme d'extraction liquide -

liquide en microfluidique a été développée pour minimiser l'utilisation de solvants, intégrer la fluorescence X pour contrôler en temps réel l'efficacité de l'extraction [42], [43]. Une autre alternative consiste à utiliser du CO<sub>2</sub> supercritique pour remplacer le solvant organique [53].

## I.2. Le CO<sub>2</sub> supercritique (ScCO<sub>2</sub>) : solvant « vert » pour l'extraction liquide – liquide

### I.2.1. Généralité du CO<sub>2</sub> supercritique

Le dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) supercritique désigne le CO<sub>2</sub> qui est au-dessus de son point critique, qui se produit à une combinaison spécifique de température et de pression. Dans ces conditions, le CO<sub>2</sub> supercritique (ScCO<sub>2</sub>) possède des propriétés uniques, présentant à la fois les caractéristiques d'un gaz et d'un liquide en variant la densité du ScCO<sub>2</sub>. Il s'agit en fait d'un continuum qui permet de passer continument de l'état liquide à l'état gazeux, ou vice versa, sans l'apparition d'une interface ou d'un régime diphasique.

Le point critique du CO<sub>2</sub> est atteint à une température de 30,99 °C et à une pression de 7,38 MPa [54]. Au-dessus de ce couple de points, le CO<sub>2</sub> est arbitrairement défini comme un fluide supercritique dont la densité et la viscosité se situent entre celles d'un gaz et d'un liquide [54]. La Figure 5 montre le diagramme de phase du CO<sub>2</sub> [55].

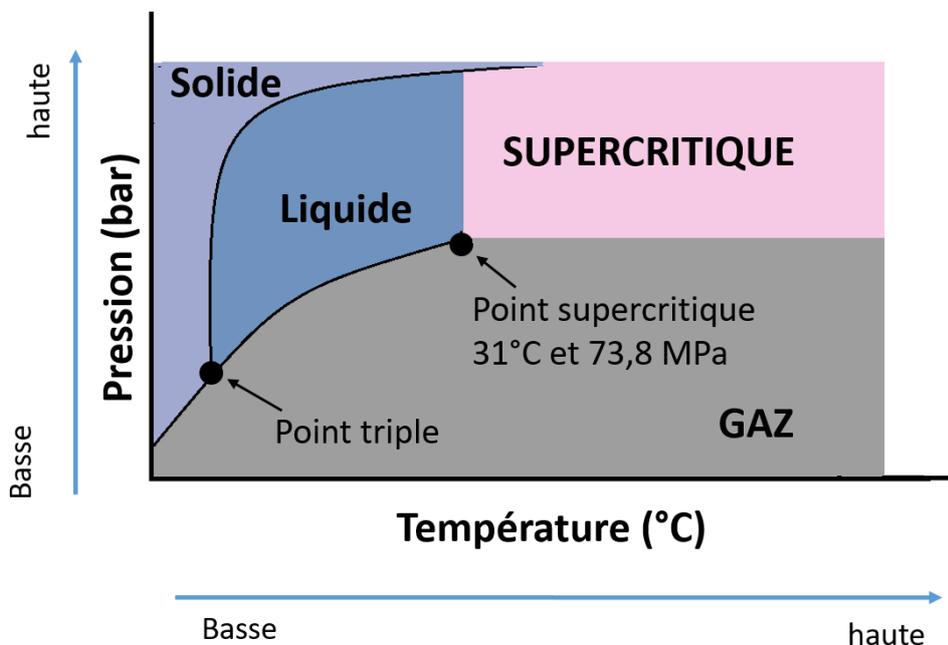


Figure 5 Diagramme de phase du CO<sub>2</sub>

### I.2.2. Propriété du CO<sub>2</sub> supercritique et les applications

Le CO<sub>2</sub> supercritique possède plusieurs propriétés intéressantes qui le rendent utile dans diverses applications industrielles [56], il est ainsi impliqué dans les processus d'extraction des industries alimentaires [57], pharmaceutiques [58] et des produits naturels [59]. Par exemple, sa capacité à pénétrer dans les solides et à y dissoudre spécifiquement certaines substances a été mise à profit par le CEA dans le cadre de la fabrication de bouchons de liège [60]. Dans ce procédé industriel, breveté par le CEA et commercialisé sous licence par la société DIAM, le ScCO<sub>2</sub> est utilisé pour extraire une molécule (le trichloroanisole TCA) du bouchon de liège mise en cause dans une altération du goût du vin. Le nombre de bouchons produit chaque année par cette méthode se compte en milliards, ce qui démontre la viabilité économique de ce type de procédé à l'échelle industrielle. Le ScCO<sub>2</sub> est également utilisé depuis longtemps dans la production de café décaféiné [61] pour remplacer l'utilisation de solvants organiques, tels que des dérivés benzéniques. Il y permet de dissoudre et d'éliminer la caféine du café tout en minimisant les risques pour la santé et l'environnement. S. Camy *et al.* ont rapporté aussi les études sur l'extraction de lipides et de pigments de microalgues en milieu ScCO<sub>2</sub> [62], [63].

De plus, les propriétés du ScCO<sub>2</sub> peuvent être ajustées en modifiant la température et la pression. Cela permet d'optimiser les procédés tels que la préparation de membranes séparatives en ScCO<sub>2</sub> [64] et les procédés de nanofiltration et d'extraction en ScCO<sub>2</sub>, où les conditions peuvent être adaptées pour obtenir une sélectivité spécifique et des performances optimales [65], [66]. De surcroît, Le ScCO<sub>2</sub> est également employé comme un solvant dans le cadre de synthèse. Le groupe de C. Aymonier a étudié la synthèse de nanocristaux à l'aide du ScCO<sub>2</sub> [67], [68].

Par rapport à d'autres fluides supercritiques, le ScCO<sub>2</sub> possède un point critique modéré. Par comparaison, l'eau supercritique, bien qu'elle soit également respectueuse de l'environnement, présente un point critique beaucoup plus élevé, nécessitant des températures et des pressions plus élevées pour atteindre l'eau supercritique. Le point critique de l'eau est de 374 °C et 221 bar [69], ce qui nécessite une source d'énergie intense pour atteindre ces conditions. De plus, cette température élevée empêche son utilisation pour une extraction.

En résumé, l'utilisation du CO<sub>2</sub> supercritique présente des avantages significatifs en termes de respect de l'environnement, de sécurité, de polyvalence, de contrôle des propriétés

et d'empreintes énergétiques réduites. Ces avantages en font un choix attrayant pour de nombreuses applications dans divers domaines industriels et scientifiques.

### 1.3. Molécules extractantes

Cependant, le CO<sub>2</sub> supercritique, qui est un composé apolaire et neutre, ne permet pas d'extraire les cations métalliques directement après la lixiviation [70], [71] car ils y sont très peu solubles. Cependant, cette limitation peut être surmontée en utilisant des molécules extractantes spécifiques [72]. Les molécules extractantes sont souvent des composés organiques ayant un groupe fonctionnel attrayant pour le CO<sub>2</sub> (CO<sub>2</sub>-phile) [73], permettant également une extraction sélective.

Lorsque les molécules extractantes sont en contact avec la phase aqueuse contenant les cations métalliques, elles interagissent avec ces cations pour former des complexes métalliques neutres [73]. Ces complexes ont une solubilité préférentielle pour la phase ScCO<sub>2</sub> plutôt que pour la phase aqueuse. Les complexes métalliques se concentrent alors dans la phase ScCO<sub>2</sub>, permettant leur séparation de la phase aqueuse [72].

Les molécules extractantes utilisées peuvent varier en fonction du type de cations métalliques à extraire, telles que les terres rares [74] ou les métaux précieux [53]. Les conditions sont aussi spécifiques à chaque processus [75]. Le choix des molécules extractantes est crucial pour optimiser l'efficacité de l'extraction des métaux et ainsi assurer la sélectivité et la rentabilité du processus.

#### 1.3.1. Molécules extractantes classiques

Les  $\beta$ -dicétones, telles que l'acétylacétone, sont des composés chimiques qui possèdent deux groupes caractéristiques de la cétone, par exemple, l'acétylacétone (Figure 6). Ces composés organiques sont largement utilisés dans le domaine de l'extraction en milieu ScCO<sub>2</sub> grâce à la facilité de formation de complexes pour presque tous les métaux et leur solubilité significative en ScCO<sub>2</sub> [76]. Une étude réalisée par W. C. Andersen et T. J. Bruno [77] a exploré l'utilisation du 2,2,7-triméthyl-3,5-octanedione (H(tod)) en tant que molécule extractante pour extraire le cuivre d'une solution aqueuse en ScCO<sub>2</sub> à 60 °C et 20,8 MPa, avec un rendement d'extraction de 79 %.

Les composés organophosphorés, qui sont des composés organiques contenant au moins un atome de phosphore, sont largement utilisés comme molécules extractantes avec un succès commercial [78]. Un exemple notable de composé organophosphoré est le tri-*n*-butyl phosphate (TBP, Figure 6), qui présente une solubilité élevée (solubilité maximale = 1,5 mol/L en CO<sub>2</sub>, T = 50 °C et P = 25 MPa [79]) dans le ScCO<sub>2</sub> en formant des complexes avec HNO<sub>3</sub> et H<sub>2</sub>O [74].

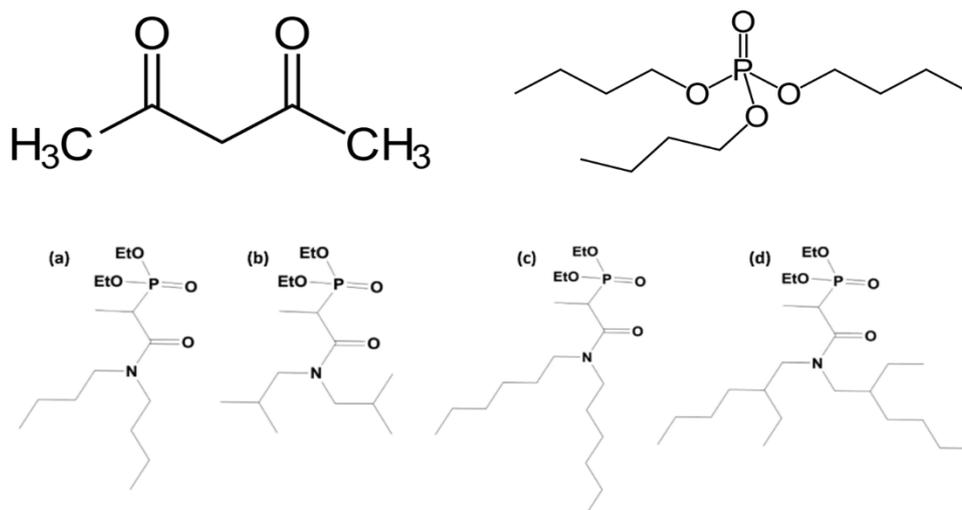


Figure 6 Formules structurales des molécules extractantes : en haut à gauche : acétylacétone ; en haute à droite : tris-*n*-butyle phosphate ; en bas : les amidophosphates

Le complexe TBP-HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O est employé dans le cadre de recyclages de terres rares à partir de matières luminescentes contenues dans les lampes fluorescentes usagées. En utilisant ce complexe, l'efficacité d'extraction des terres rares, notamment Y et Eu, peut atteindre jusqu'à 99 % après l'extraction statique pendant 2h à 15 MPa et 60 °C [80].

Une autre famille de molécules extractantes utilisée dans l'extraction en ScCO<sub>2</sub> est celle des amidophosphates (Figure 6). S. Bouali *et al.* ont synthétisé quatre différents amidophosphates possédant des chaînes alkyles variées et étudié leur solubilité ainsi que leur capacité d'extraction du cérium [81], [82] en présence ou non d'eau ou d'autres co-solvants.

Cependant, ces molécules extractantes ont une faible solubilité intrinsèque dans le ScCO<sub>2</sub> ce qui limite leur capacité d'extraction. Afin d'obtenir un rendement élevé d'extraction, il est ainsi nécessaire d'introduire de l'eau et/ou des co-solvants tels que l'acétone ou le méthanol, qui permettent d'augmenter la polarité de la phase supercritique, et alors

d'améliorer la solubilité des molécules extractantes et le rendement d'extraction des métaux ciblés.

### I.3.2. Molécules extractantes fluorées

Les applications des molécules extractantes classiques en extraction par le ScCO<sub>2</sub> sont limitées par leur solubilité dans la phase supercritique. Une alternative est de modifier les molécules extractantes classiques en remplaçant une partie des atomes d'hydrogène par des atomes de fluor [83]. Dans l'étude menée par Laintz *et al.* [84], l'objectif était d'évaluer la solubilité des complexes métalliques dans le ScCO<sub>2</sub> en utilisant une molécule extractante fluorée, le bis (trifluoroethyl) dithiocarbamate. La solubilité de ces complexes a été déterminée à l'aide de techniques spectroscopiques telles que la spectroscopie UV-Vis et FT-IR. Les résultats obtenus ont montré que l'incorporation d'atomes de fluor dans la molécule extractante avait un impact significatif sur sa solubilité dans le ScCO<sub>2</sub>. En effet, la présence des atomes de fluor a entraîné une augmentation de la solubilité des complexes métalliques dans le ScCO<sub>2</sub>, avec une augmentation de l'ordre de 2 à 3 fois [70].

Cette amélioration de la solubilité peut être attribuée aux propriétés particulières des atomes de fluor, telles que leur polarisabilité et leur interaction spécifique avec le ScCO<sub>2</sub>. En effet, la forte électronégativité des atomes de fluor permet de réduire la polarité globale de la molécule extractante [85]. Cela rend la molécule moins polaire et donc plus compatible avec le ScCO<sub>2</sub>, qui est un solvant apolaire. La solubilité de molécule extractante est donc augmentée.

L'augmentation de la solubilité des molécules extractantes fluorées dans le ScCO<sub>2</sub> peut également être expliquée par la différence des interactions moléculaires entre les molécules extractantes fluorées et le CO<sub>2</sub>, en comparaison aux analogues non fluorés [86]. En effet, une étude menée par M. Temtem *et al.* [87] montre, via des analyses RMN haute pression <sup>13</sup>C et <sup>19</sup>F qu'un modèle d'interaction acide de Lewis-base de Lewis se crée spécifiquement entre les sites fluorés de la molécule et le CO<sub>2</sub>. D'après ce modèle, l'atome de carbone du CO<sub>2</sub> agit comme un acide de Lewis tandis que les atomes de fluor comme des bases de Lewis. Dans les molécules non fluorées, les atomes d'oxygène du CO<sub>2</sub> agissent comme une base de Lewis et les atomes d'hydrogène de la chaîne hydrocarbonée comme un acide. L'interaction moléculaire entre l'atome de fluor et le CO<sub>2</sub>, par rapport à celle entre l'atome d'hydrogène et le CO<sub>2</sub>, permet de réduire les restrictions de rotation de la liaison C-C dans les complexes CO<sub>2</sub>-soluté formés

avec les molécules fluorées. Cette diminution a pour conséquence d'améliorer leur solubilité par rapport à leurs analogues non fluorés.

L'incorporation des atomes de fluor dans la molécule extractante permet donc également d'obtenir des complexes métalliques plus solubles dans le ScCO<sub>2</sub>, ce qui est bénéfique pour le processus d'extraction. Y. Lin *et al.* ont [88] décrit une méthode d'extraction des ions lanthanides et uranyles d'un matériau solide en ScCO<sub>2</sub> contenant une molécule extractante de type  $\beta$ -dicétone fluorée, la 2,2-diméthyl-6,6,7,7,8,8,8-heptafluoro-3,5-octanedione. Le rendement d'extraction du lanthanide est passé de seulement 4 % à environ 92-98 % en présence de 5 mol% méthanol comme un co-solvant.

D'ailleurs, dans le cadre de l'extraction liquide – ScCO<sub>2</sub>, les molécules extractantes fluorées ont généralement une faible solubilité dans la phase aqueuse. Cela est dû à leur nature hydrophobe relative [89], c'est-à-dire leur capacité à être repoussées par l'eau et à préférer le ScCO<sub>2</sub>. Les complexes métalliques formés pendant l'extraction ont également une faible solubilité dans la phase aqueuse en raison de leur nature hydrophobe. En conséquence, lors de la mise en contact de la phase aqueuse avec le ScCO<sub>2</sub>, les complexes métalliques ont tendance à transférer de la phase aqueuse vers la phase supercritique. Cela facilite le procédé d'extraction en ScCO<sub>2</sub> et donc le rendement d'extraction est amélioré. De plus, les résultats des mesures de tension de surface dynamique ont confirmé une affinité supérieure des tensioactifs fluorés pour les interfaces [90] et la liaison C-F présente une stabilité chimique remarquable [89], [91], ce qui confère aux dérivés organiques fluorés une grande stabilité. Cela entraîne une amélioration sur la cinétique d'extraction [83].

Mis à part les dérivés fluorés moléculaires de petite taille, des tensioactifs macromoléculaires contenant une chaîne perfluoroalkyle ont également été développés dans le cadre de l'extraction du Cobalt (Co) [92] et du Palladium (Pd) [93], [94] en ScCO<sub>2</sub>. Les copolymères CO<sub>2</sub>-phile tels que poly(FDA-co-VBPDA), poly(FDA-co-DPPS) et poly(FDA-co-DPPS)-SH (Figure 7) ont ainsi été synthétisés et étudiés, dans le groupe de Patrick Lacroix-Desmazes, pour leur solubilité et leur capacité d'extraction en ScCO<sub>2</sub>. En utilisant ces copolymères fluorés, le Cobalt contaminant des textiles a été extrait avec un rendement d'extraction allant jusqu'à 66 ± 11 % (en présence des traces d'eau) et jusqu'à 40 % pour le Pd issu de catalyseur à base d'alumine.

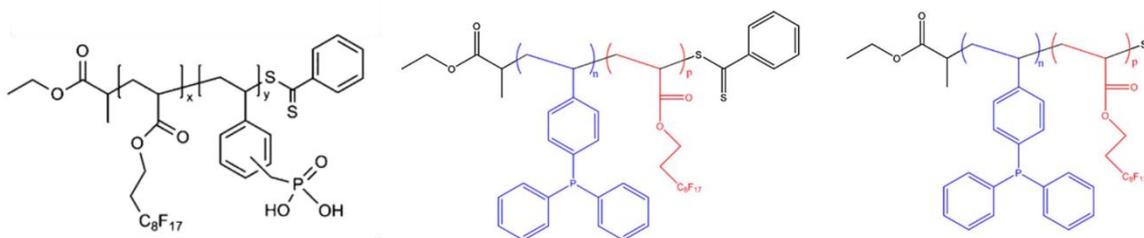


Figure 7 Structure chimique de copolymères fluorées synthétisés par le groupe de P. Lacroix-Desmazes [90]

Dans cette thèse, notre attention s'est portée sur les dérivés fluorés du TBP, dans lesquels les chaînes butyle sont remplacées par des chaînes partiellement perfluoroalkyles. Actuellement, ces dérivés fluorés sont peu couramment utilisés dans le domaine de l'extraction. D. Bourgeois *et al.* ont réussi à les synthétiser et ont rapporté leur performance d'extraction de lanthanides, Pd, Cu, Zn et Fe en présence de HNO<sub>3</sub> et HCl [95], [96]. De même, Y. Ueda *et al.* ont synthétisé le tri(4,4,5,5,6,6,7,7,7-nonafluoroheptyl) phosphate (TFP3HC4F9) et ont comparé son efficacité d'extraction du zirconium (Zr) et des lanthanides en présence d'HNO<sub>3</sub> par rapport au TBP [97], [98]. Ces deux études ont démontré que le TFP présente une meilleure capacité d'extraction de ces métaux. Cependant, les études publiées sur le TFP se sont principalement concentrées sur l'extraction utilisant des solvants organiques. À ce jour, aucune étude n'a été publiée concernant l'utilisation du TFP dans l'extraction en milieu ScCO<sub>2</sub>. Par conséquent, l'objectif de cette thèse était d'explorer l'utilisation des TFPs dans l'extraction des lanthanides en milieu ScCO<sub>2</sub> et de comparer l'efficacité d'extraction des différents TFPs ayant un nombre variable d'atomes de fluor.

En effet, les molécules TFPs font partie des substances perfluoroalkylées et polyfluoroalkylées (PFAS), qui sont des composés très persistants et se décomposent donc très lentement. De nos jours, les impacts de ces substances sur la santé et l'écosystème suscitent des préoccupations croissantes. Le ministère de la Transition écologique et de la Cohésion des territoires a ainsi initié le plan d'action PFAS 2023-2027, visant à renforcer la protection des Français et de l'environnement contre les risques associés à ces substances [99]. Dans notre étude, nous avons développé une méthode permettant de récupérer ces molécules TFPs (cf. Chapitre V.2) et ainsi de contrôler leur usage pendant l'extraction. Un dispositif permettant de recueillir les TFPs est employé afin d'éviter l'évacuation dans l'environnement.

### I.3.3. Mesure de solubilité des molécules extractantes en milieu CO<sub>2</sub> supercritique

La solubilité de la molécule extractante, et ainsi du complexe métallique formé en milieu ScCO<sub>2</sub>, est le facteur dominant sur l'efficacité du processus d'extraction. Cette solubilité peut être définie comme la concentration maximale d'une substance en phase supercritique à l'équilibre avec le fluide pur, exprimée en mol/mol de CO<sub>2</sub> ou g/L [100]. La première mesure de la solubilité en ScCO<sub>2</sub> a été réalisée par A. W. Francis en 1954 [101]. Ensuite, plusieurs études

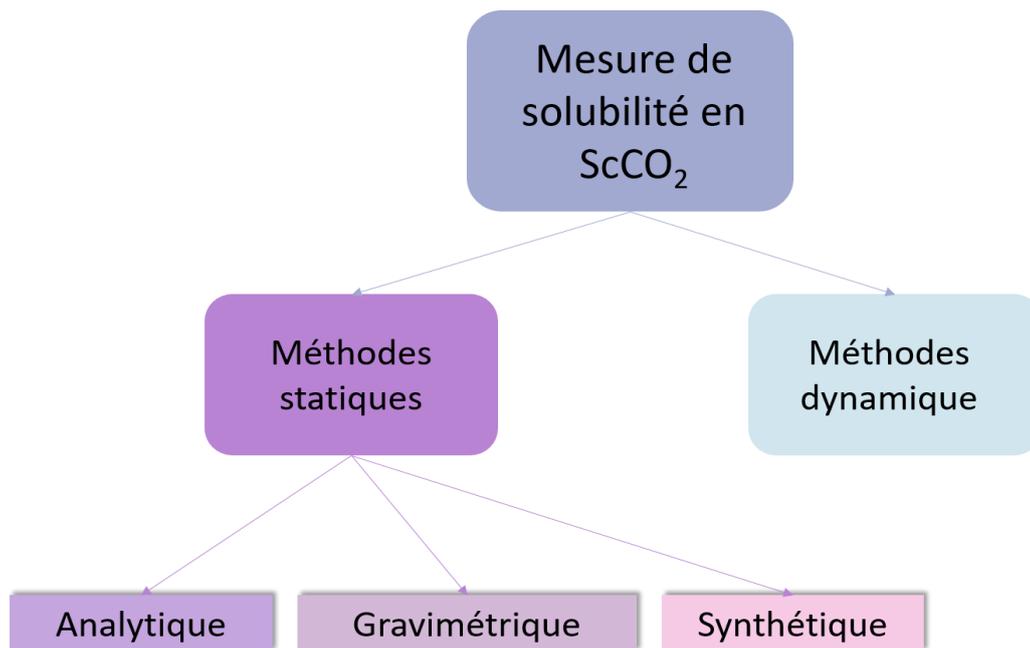


Figure 8 Méthodes principales pour la mesure de solubilité en ScCO<sub>2</sub>

de mesures de solubilité des molécules extractantes ont été publiées au cours des vingt dernières années, selon des méthodes qui peuvent être regroupées en deux grandes catégories [102] : les méthodes statiques et les méthodes dynamiques (Figure 8). Les méthodes statiques consistent à introduire à la fois la molécule extractante et le ScCO<sub>2</sub> dans la même cellule, puis à mesurer la solubilité à l'équilibre. Selon le type de réacteur et la méthode d'échantillonnage, les méthodes statiques peuvent être distinguées en trois techniques : analytique [84], [103], synthétique [104] et gravimétrique [105]. Les méthodes dynamiques, quant à elles, impliquent le transport continu de la molécule extractante avec le ScCO<sub>2</sub> [106], [107]. Le ScCO<sub>2</sub> chargé de molécules extractantes est transporté vers un séparateur, où il subit une dépressurisation et une séparation de phase par gravité. La quantité de molécule extractante récupérée est quantifiée par le pesage, la chromatographie en phase gazeuse ou la spectrophotométrie UV.

D'après les descriptions des méthodes de mesure de solubilité, les méthodes dynamiques présentent plusieurs avantages : les méthodes dynamiques sont plus simples en termes de procédure d'échantillonnage. Elles offrent également une grande reproductibilité, permettant d'obtenir des résultats cohérents et fiables. De plus, ces méthodes nécessitent moins de temps pour atteindre l'équilibre, ce qui permet d'obtenir rapidement des données sur la solubilité [108]. Cependant, pour les solutés sous forme d'un solide, il est possible que le soluté colmate le circuit, obstruant ainsi le flux de ScCO<sub>2</sub>. Cela peut affecter la mesure de la solubilité. Les méthodes statiques peuvent résoudre ce problème mais le prélèvement d'échantillons peut entraîner les micro-fuites, donc une perte de pression et perturber l'état à l'équilibre des phases [109]. Pour surmonter ces difficultés, Xia *et al.* ont développé une méthode d'analyse de couplage avec les spectromètres FTIR et UV-Vis dans le cadre de l'extraction de retardateurs de flamme bromé en ScCO<sub>2</sub> [110]. Un réacteur équipé de fenêtres d'observation en silice fondue permet de réaliser les analyses FTIR et IR « in-situ » pendant l'extraction en temps réel (Figure 9). Cette méthode sera donc employée dans cette thèse pour mesurer la solubilité des molécules extractantes en ScCO<sub>2</sub>.

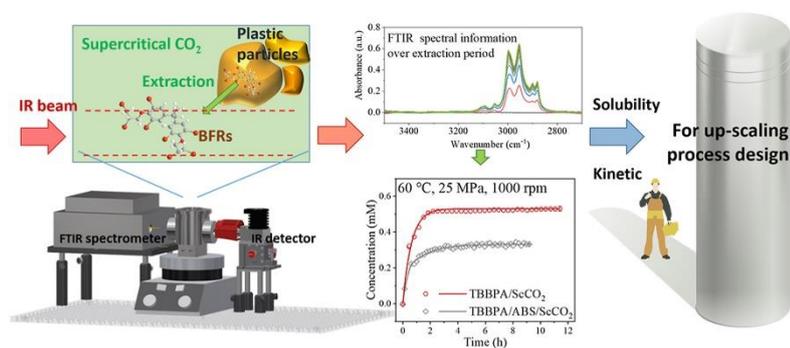


Figure 9 Dispositif pour l'étude spectroscopique in situ de l'extraction des retardateurs de flamme bromés dans le ScCO<sub>2</sub>, crédit Xia *et al.* [92]

## I.4. Extraction en milieu CO<sub>2</sub> supercritique et dés extraction associée

### I.4.1. Procédé d'extraction en milieu CO<sub>2</sub> supercritique

Le procédé d'extraction en milieu ScCO<sub>2</sub> est une méthode couramment utilisée pour extraire des composés d'intérêt, tels que les métaux (notamment les terres rares dans cette thèse), à partir d'une phase solide ou liquide. Le procédé d'extraction en ScCO<sub>2</sub> implique généralement les étapes suivantes [111], [112] : Tout d'abord, la phase contenant les métaux cibles est préparée en fonction du type de procédé, qu'il s'agisse d'une phase solide ou d'une phase aqueuse. Dans le cas d'une phase aqueuse, elle se trouve généralement dans un

environnement acide. Ensuite, la phase à extraire est chargée dans un système d'extraction, souvent un réacteur à haute pression, conçu pour fonctionner avec le ScCO<sub>2</sub>. En parallèle, la molécule extractante est également chargée dans une autre partie du réacteur appelé chambre de solubilisation, où elle est dissoute dans le ScCO<sub>2</sub>. Cela permet de préparer une phase supercritique contenant la molécule extractante. Le CO<sub>2</sub>, initialement sous forme liquide est introduit dans la chambre de solubilisation puis le CO<sub>2</sub> liquide est pressurisé et chauffé à une pression et température supérieures à son point critique. Dans ces conditions, le CO<sub>2</sub> devient supercritique et acquiert des propriétés de solvant efficaces pour dissoudre la molécule extractante.

La phase supercritique contenant la molécule extractante est ensuite transportée dans le réacteur d'extraction, où la phase à extraire est chargée préalablement. Pendant cette étape, le ScCO<sub>2</sub> interagit avec la phase à extraire sous agitation magnétique ou mécanique, favorisant la dissolution des composés d'intérêt, tels que les métaux, dans la phase supercritique contenant la molécule extractante. Cela permet la formation de complexes métalliques solubles dans le ScCO<sub>2</sub>.

Après extraction, la séparation entre les complexes métalliques (formés avec les molécules extractantes) et le ScCO<sub>2</sub> se fait via une dépressurisation et une diminution de la

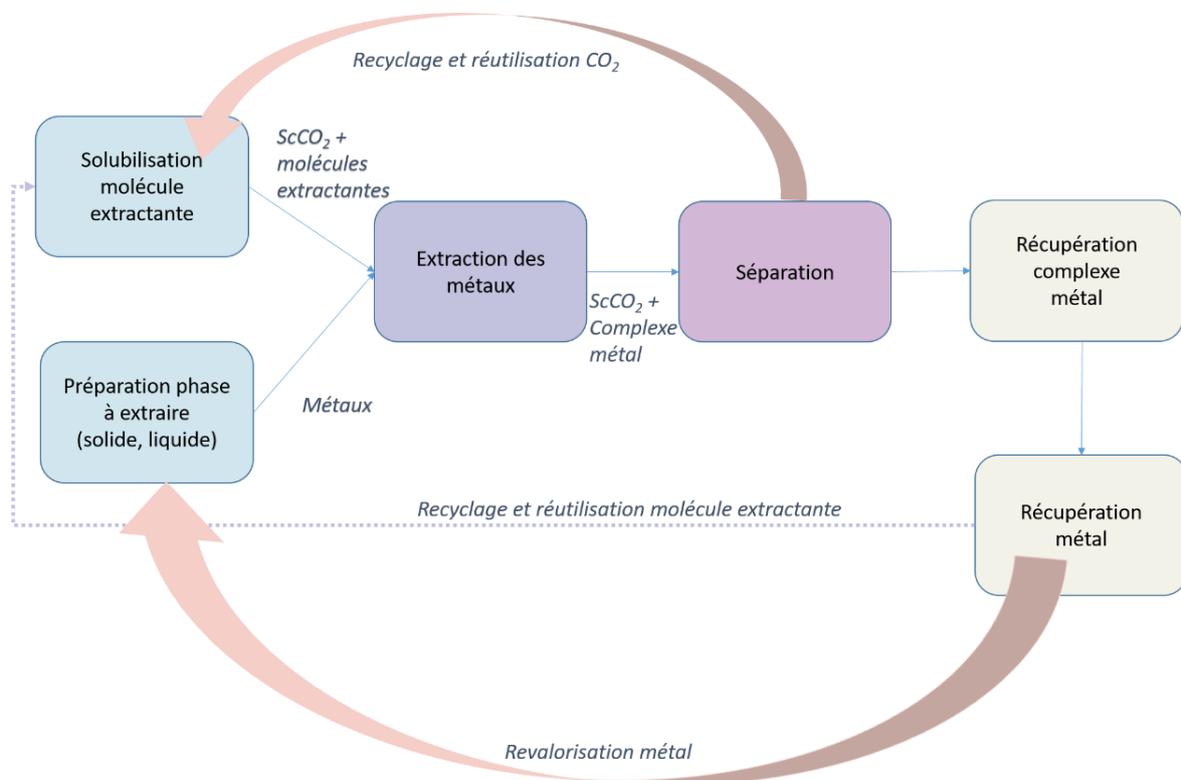


Figure 10 Schéma de principe idéal du procédé d'extraction de métaux en milieu ScCO<sub>2</sub>

température. Ces conditions entraînent la transition du CO<sub>2</sub> supercritique à l'état gazeux, ce qui lui fait perdre son pouvoir solvant. Par conséquent, les complexes métalliques précipitent et peuvent être récupérés. Le CO<sub>2</sub> peut être retraité et recyclé pour une utilisation ultérieure en passant de l'état gazeux à l'état liquide par compression et refroidissement. Le complexe formé est traité par les méthodes physico-chimiques afin de séparer la molécule extractante et le métal puis les réutiliser (Figure 10).

## I.4.2. Récupération des métaux

Une fois le procédé d'extraction en ScCO<sub>2</sub> terminé, les métaux cibles se trouvent sous forme de complexes métalliques, qui comprennent le cation métallique associé aux molécules extractantes. L'objectif final du recyclage de métaux est d'obtenir les métaux soit sous forme pure (métallique) soit sous forme de leur oxyde pour les réutiliser directement. Plusieurs méthodes de récupération des métaux faisant appel à des procédés d'hydrométallurgie ont été rapportées, telles que la précipitation [113], [114], la cémentation [115] et l'adsorption [116]. Dans le cadre de cette thèse, nous avons étudié une méthode de dés extraction en milieu ScCO<sub>2</sub> ainsi que les potentialités d'une approche par électrodéposition.

### I.4.2.1 Dés extraction

La dés extraction (back-extraction) est un processus utilisé dans l'extraction par solvant et l'hydrométallurgie pour récupérer un composé spécifique d'une phase organique dans une phase aqueuse. Dans le cadre de cette thèse, il s'agit de dés extraire les terres rares de complexes formés et de régénérer les molécules extractantes.



Le domaine de la dés extraction en milieu ScCO<sub>2</sub> n'est pas encore bien développé, avec une seule publication traitant de la régénération des β-dicétones et des composés organophosphorés extractants par C. Kersch *et al.* [78]. Ils ont utilisé une colonne à contre-courant à garnissage pour récupérer ces molécules extractantes en conditions supercritiques. La récupération des métaux Cu, Zn, Ni et Co dans l'acide nitrique a été démontrée par décomplexation à partir d'une β-cétone (acétylacétone) et d'un composé organophosphoré (Cyanex 272), avec un taux de récupération maximal de 87 % pour Cu et Co, et seulement 30 % pour Ni et Zn en raison des différentes solubilités de molécule extractante et de ses complexes dans le ScCO<sub>2</sub>. Cependant, le taux de régénération des molécules extractantes n'a pas été rapporté dans cette étude.

Dans notre approche, nous proposons une méthode moins complexe pour régénérer les composés extractants (TFPs) en ScCO<sub>2</sub>, sans utiliser de colonne à contre-courant à garnissage. Les complexes obtenus après l'extraction sont dissous en ScCO<sub>2</sub>, puis désextraits par l'acide nitrique à une concentration de 2 wt% sous agitation (cf. Chapitre V.2).

#### 1.4.2.2 Electrodeposition : Principal et mécanisme

L'électrodeposition est une technique couramment utilisée pour récupérer les métaux à partir de solutions contenant des complexes métalliques. Elle repose sur l'utilisation d'une

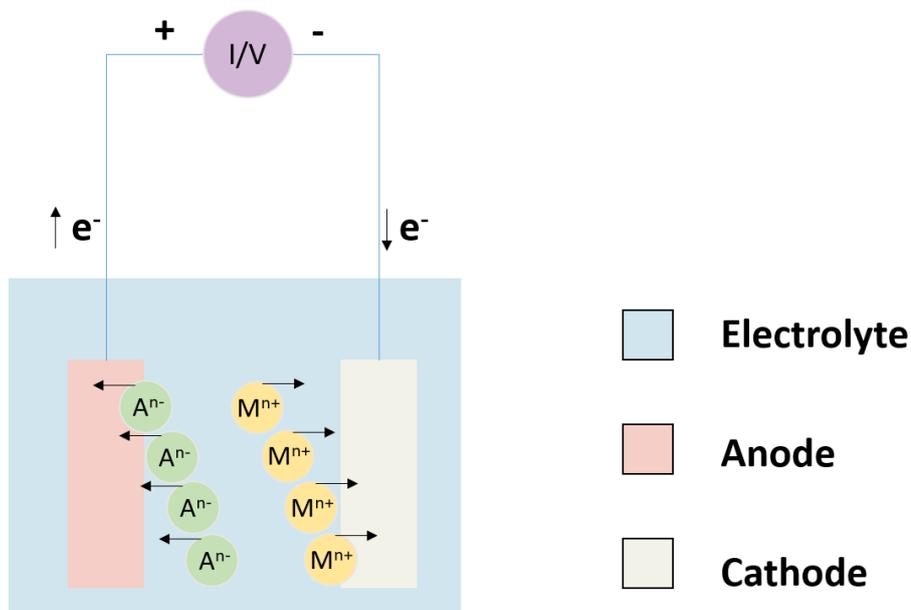
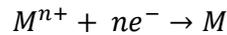


Figure 11 Représentation schématique du processus d'électrodeposition

cellule électrochimique comprenant une anode et une cathode, où les réactions électrochimiques se produisent [117]. La cellule d'électrodeposition de base se compose simplement d'une anode et d'une cathode reliées par une source d'énergie et immergées dans un électrolyte qui contient des cations métalliques à déposer et des anions (Figure 11). Lorsque le courant électrique ou le potentiel est appliqué, des réactions de réduction se produisent à la surface de la cathode, permettant ainsi la conversion des cations métalliques en métaux neutres. Les métaux se déposent sur la cathode sous forme de dépôts solides ou de couches minces, qui peuvent ensuite être récupérés et utilisés [118].

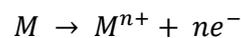
Généralement, dans le processus d'électrodeposition, la cathode sert en tant que substrat sur lequel la réduction et le dépôt des métaux se produisent. La cathode fournit une surface solide où les espèces métalliques réduites peuvent adhérer et se déposer. La réaction

générale du métal (M) se produisant à la surface de la cathode est une réaction de réduction [117], [119] :

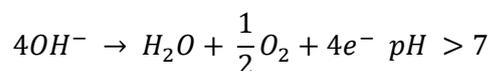
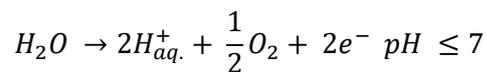


Où  $M^{n+}$  représente les ions métalliques,  $M$  est le métal à réduire ou à déposer et  $n$  est le nombre d'électrons échangés.

Quant à l'anode, elle est l'électrode sur laquelle les réactions d'oxydation se produisent. Il existe deux types d'anodes utilisées dans l'électrodéposition : l'anode dissoluble, constituée d'un matériau métallique ou d'un alliage qui se dissout pendant la réaction d'oxydation [119].



Pour l'anode, non soluble, celle-ci est généralement fabriquée avec un métal noble, comme le platine ou le carbone. En fonction de la composition de l'électrolyte et du pH, les réactions d'oxydation dans ce cas incluent les ions hydroxyles dans l'eau ou des espèces présentes dans l'électrolyte [120]. Voici quelques exemples [118] :



La réalisation de l'électrodéposition implique une source énergétique pour favoriser les réactions d'oxydation et de réduction aux électrodes. Selon la manière dont cette énergie est fournie, il existe deux types de méthodes d'électrodéposition : l'électrodéposition potentiostatique [121] où une tension contrôlée est appliquée, et l'électrodéposition galvanostatique [122] qui utilise un courant contrôlé. Dans, le cas de l'électrodéposition potentiostatique, la valeur de la tension est choisie en fonction des propriétés spécifiques du matériau à déposer et des conditions souhaitées pour la croissance du dépôt. Cette méthode permet un contrôle précis de la tension appliquée et est souvent utilisée pour obtenir des dépôts de qualité, uniformes et contrôlés. Pour l'électrodéposition galvanostatique, la valeur du courant est choisie en fonction des besoins spécifiques du dépôt et peut être ajustée pour contrôler la vitesse de dépôt. Cette méthode permet un contrôle précis de l'intensité du courant et est souvent utilisée lorsque la vitesse de dépôt est un paramètre critique, mais elle se traduit par des rendements galvanostatiques plus faibles.

#### 1.4.2.3 Electrodeposition en milieu CO<sub>2</sub> supercritique

Dans le cadre de cette thèse, nous avons exploré l'utilisation de l'électrodeposition comme méthode de récupération des métaux après le procédé d'extraction en ScCO<sub>2</sub>. Lorsque comparée à l'électrochimie en milieu classique, l'électrochimie en milieu ScCO<sub>2</sub> est encore un domaine assez confidentiel et les articles sur ce domaine ont, pour la plupart été publiés lors des dix dernières années. Des articles de revue ont cependant déjà été publiés par Toghiani et al. [123] et Bartlett et al. [124], qui mettent en évidence les aspects pratiques et scientifiques de l'électrodeposition dans des fluides supercritiques. Les métaux d'intérêt présents dans les DEEEs, tels que Cu [125], Ag [126], Ge [127], Fe (ferrocène) [128] ont été récupérés par l'électrodeposition en milieu supercritique (mélange du ScCO<sub>2</sub> avec les co-solvants).

Ce domaine, reste effectivement relativement confidentiel car il existe plusieurs défis majeurs pour la réalisation de l'électrodeposition en milieu ScCO<sub>2</sub>. Tout d'abord, il est nécessaire de concevoir un réacteur électrochimique à haute pression contenant des électrodes appropriées pour ce processus supercritique. Mais c'est la faible conductivité du CO<sub>2</sub> qui est un défi principal. En effet, ce dernier possède une constante diélectrique faible ( $1 < \epsilon < 1,7$  selon les conditions de pression et de température) [129], qui y rend le transport des ions difficile [130]. Afin de résoudre ce problème, des co-solvants polaires tels que l'eau [131] ou l'acétonitrile [132] ont été introduits dans le milieu ScCO<sub>2</sub> pour augmenter la conductivité de la phase supercritique. De plus, l'utilisation des électrolytes supplémentaires est également rapportée dans la littérature [125], [133]. Ces électrolytes sont fortement hydrophobes ce qui facilite leur dissolution dans la phase supercritique et améliore sa conductivité. L'utilisation des liquides ioniques [134], [125] a également attiré l'attention pour augmenter cette conductivité, mais ils ne sont pas actuellement utilisés à l'échelle industrielle en raison du niveau élevé de leurs prix et des coûts de procédés.

En outre, il est essentiel de contrôler attentivement les conditions d'électrodeposition en milieu ScCO<sub>2</sub>, en particulier en ce qui concerne le potentiel redox des métaux à déposer. L'utilisation d'un potentiel ou d'un courant inapproprié peut entraîner des réactions électrochimiques indésirables, telles que la réduction du CO<sub>2</sub> [135] ou l'encrassement des contre-électrodes en déposant les éléments excédant [130]. Le Tableau 2 montre les potentiels standard des terres rares ainsi que le CO<sub>2</sub>. Les valeurs sont reprises de *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 88th Edition* et les littératures [136], [137], [138].

D'après le Tableau 2, le potentiel standard pour réduire les couples redox de terres rares est relativement élevé. La réduction du CO<sub>2</sub> peut donc avoir lieu avant celle de terres rares. Néanmoins il est possible d'électrodéposer des métaux précieux tels que l'or, l'argent, le platine et le palladium, ainsi que des métaux présents en concentration élevée dans les déchets électroniques (par exemple, le fer) en milieu ScCO<sub>2</sub> [137]. Cette méthode peut être une méthode pour retirer sélectivement ces éléments, tout en maintenant les terres rares en solution et en augmentant leur concentration.

Tableau 2 Liste de potentiels standard [136], [137], [138]

Elements	Half-reaction			E°/V	Electrons
Au	$Au^+ + e^-$	$\rightleftharpoons$	Au(s)	1,68	1
Ag	$Ag^+ + e^-$	$\rightleftharpoons$	Ag(s)	0,78	1
Pd	$Pd^{2+} + 2e^-$	$\rightleftharpoons$	Pd(s)	0,99	2
H	$2H^+ + 2e^-$	$\rightleftharpoons$	H <sub>2</sub> (g)	0	2
Fe	$Fe^{3+} + 3e^-$	$\rightleftharpoons$	Fe(s)	-0,04	3
C	$CO_2(g) + 2H^+ + 2e^-$	$\rightleftharpoons$	HCOOH(aq)	-0,11	2
C	$CO_2(g) + 2H^+ + 2e^-$	$\rightleftharpoons$	CO(g) + H <sub>2</sub> O	-0,11	2
Yb	$Yb^{3+} + 3e^-$	$\rightleftharpoons$	Yb(s)	-2,19	3
Nd	$Nd^{3+} + 3e^-$	$\rightleftharpoons$	Nd(s)	-2,323	3
La	$La^{3+} + 3e^-$	$\rightleftharpoons$	La(s)	-2,379	3

## 1.5. Bilan et objectifs de thèse

Dans ce premier chapitre, une recherche bibliographique a examiné plusieurs aspects essentiels liés à la problématique des terres rares, notamment leur importance stratégique, leur rareté croissante et les défis environnementaux associés à leur exploitation. L'importance du recyclage des terres rares, à partir de déchets électroniques et électriques (DEEEs) est définie comme une solution prometteuse, afin de réduire la dépendance aux nouvelles sources minières et minimiser les impacts environnementaux.

La technique d'extraction en milieu supercritique (ScCO<sub>2</sub>) est une méthode innovante pour extraire les terres rares dans le cadre du recyclage. Le ScCO<sub>2</sub> est considéré comme un

solvant vert car il est non toxique, ininflammable et facilement disponible. Un autre avantage important du ScCO<sub>2</sub> est sa faible empreinte carbone, car il peut être recyclé et réutilisé. Cela réduit l'impact environnemental global du processus, par rapport à l'utilisation de solvants organiques qui nécessitent souvent une élimination plus complexe et pouvant être nocifs. Nous avons également décrit les étapes clés du procédé d'extraction en ScCO<sub>2</sub>, mettant en évidence le rôle des molécules extractantes, notamment les dérivés fluorés dans l'extraction en milieu ScCO<sub>2</sub>.

De surcroît, la recherche bibliographique a aussi permis d'examiner les avancées récentes dans le domaine de l'électrodéposition en milieu supercritique, et d'en définir les contours comme méthode de récupération des métaux à la suite du procédé d'extraction en ScCO<sub>2</sub>.

Dans le cadre de cette thèse, nous avons proposé une approche viable afin d'extraire et de récupérer les terres rares en milieu ScCO<sub>2</sub>. Dans un premier temps, un dispositif permettant de réaliser l'extraction à haute pression sera construit, puis son fonctionnement validé. Ensuite, la synthèse des molécules extractantes fluorées sera réalisée. Dans cette partie, trois molécules extractantes ont été choisies pour étudier l'influence de la structure chimique sur la solubilité en ScCO<sub>2</sub>. Les essais d'extraction en ScCO<sub>2</sub> ont été effectués sur une matrice solide contenant le lanthane. Cette méthode solide-ScCO<sub>2</sub> extraction a permis de comprendre le mécanisme de fonctionnement de la molécule extractante et de trouver les conditions optimales pour l'extraction en ScCO<sub>2</sub>. Le lanthane a été choisi car il est assez typique des terres rares, il est par ailleurs peu coûteux et facile à obtenir pour les essais préliminaires. Les essais d'extraction ont été également réalisés sur une phase aqueuse en ScCO<sub>2</sub>. Après l'extraction, une méthode permettant de récupérer et de régénérer les molécules extractantes est développée. Pour compléter le cycle de recyclage des terres rares, l'électrodéposition est employée pour la phase finale de récupération des terres rares sous forme solide métallique.

# Chapitre 2

## Matériels et Méthodes

Ce chapitre a pour but de présenter les dispositifs utilisés, ainsi que leurs protocoles de mise en œuvre et d'utilisation, en plus des différentes caractérisations analytiques employées. En premier temps, les molécules extractantes CO<sub>2</sub>-phile ont été synthétisées au sein de notre laboratoire et leur solubilité mesurée à l'aide d'une méthode spectroscopique « *in situ* » décrite dans ce chapitre. Pour faciliter l'extraction au ScCO<sub>2</sub>, un dispositif spécialement conçu pour l'extraction dans ce milieu a été mise en place. Ce dispositif permet de réaliser des processus d'extraction contrôlés et efficaces en exploitant les propriétés uniques du ScCO<sub>2</sub>. Un schéma illustrant notre dispositif d'extraction au ScCO<sub>2</sub> est également présenté. Ce chapitre détaille aussi les protocoles d'extraction liquide-liquide en ScCO<sub>2</sub> utilisés. Ces protocoles permettent de réaliser des extractions sélectives et efficaces de terres rares en utilisant les molécules extractantes synthétisées. Les moyens analytiques utilisés sont décrits dans la dernière partie. Enfin, une dernière partie de ce chapitre décrit les différentes techniques analytiques employées pour la caractérisation des échantillons. Parmi ces techniques, on retrouve la spectroscopie infrarouge (IR), la résonance magnétique nucléaire (RMN) et la spectrométrie de masse. Ces outils analytiques peuvent être employés pour identifier des composés et leurs structures moléculaires, ou pour déterminer les composés présents dans les échantillons.

## II.1. Produits chimiques

### II.1.1. Synthèse des molécules extractantes

Les molécules extractantes élaborées dans cette thèse sont à base de phosphate alkyles fluorés. Les détails de la voie de synthèse ont été rapportés dans la littérature [97], [96]. Les produits chimiques utilisés pour la synthèse des molécules extractantes sont reportés dans le Tableau 3. Tous les produits chimiques ont été utilisés tels quels, sans purification additionnelle.

Tableau 3 Produits chimiques utilisés pour la synthèse des molécules extractantes

NOM	CAS N°	FOURNISSEUR	PURETE (%)
<b>1H, 1H, 2H, 2H- Perfluorohexan-1- ol</b>	2043-47-2	Allfluoro pharmaceutical co Ltd.	≥ 98
<b>1H, 1H, 2H, 2H- Perfluorofluoro-1- octanol</b>	647-42-7	Allfluoro pharmaceutical co Ltd.	≥ 98
<b>1H, 1H, 2H, 2H- Perfluoro-1- decanol</b>	678-39-7	Allfluoro pharmaceutical co Ltd.	≥ 97
<b>Phosphorus(V) oxychloride</b>	10025-87-3	Sigma-Aldrich	98
<b>Triéthylamine</b>	121-44-8	Sigma-Aldrich	≥ 99
<b>4- (Diméthylamino)py ridine</b>	1122-58-3	Sigma-Aldrich	≥ 99

<b>Toluène</b>	108-88-3	Sigma-Aldrich	≥ 99.5
<b>Ether diéthylique</b>	60-29-7	Carlo Erba Reagents	≥ 99

Les protocoles et résultats de synthèse sont détaillés dans le chapitre 3. Dans cette thèse, nous avons focalisé nos travaux sur trois molécules extractantes de type phosphate de trialkyle perfluoré (TFP).

Ces molécules extractantes sont des dérivés fluorés du tributyle phosphate (TBP). Certains atomes d'hydrogène des chaînes alkyle ont été remplacés par les atomes de fluor avec un espaceur  $H_2$  ( $O-CH_2-CH_2-RF_n$ ), deux groupes de  $CH_2$  entre la chaîne perfluorée et le phosphate. Trois longueurs de chaîne perfluoroalkyle ( $C_4F_9$ ,  $C_6F_{13}$  et  $C_8F_{17}$ ) ont été utilisées pour permettre l'étude de l'influence de la longueur de chaîne sur la capacité d'extraction (Figure 12).

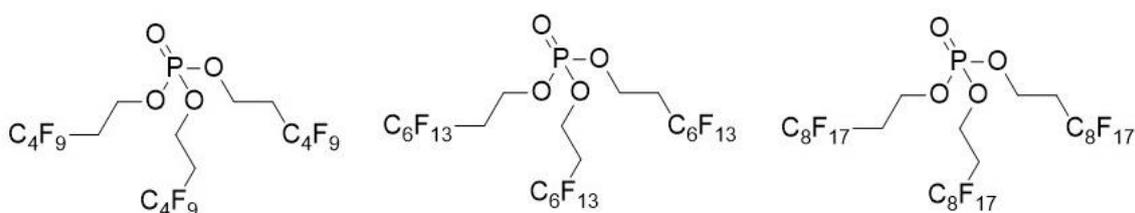


Figure 12 gauche : tris(1H,1H,2H,2H,-perfluorohexyl) phosphate ( $OP(OCH_2CH_2C_4F_9)_3$ ), TFP2HC4F9 ; centre : tris(1H,1H,2H,2H,-perfluorooctyl) phosphate ( $OP(OCH_2CH_2C_6F_{13})_3$ ), TFP2HC6F13 ; droite : tris(1H,1H,2H,2H,-perfluorodecyl) phosphate ( $OP(OCH_2CH_2C_8F_{17})_3$ ), TFP2HC8F17

### II.1.2. Mesure de la solubilité des molécules extractantes et extraction en $CO_2$ supercritique

Les essais d'extraction solide –  $CO_2$  supercritique sont réalisés sur des sels ioniques déposés sur une matrice composée de coton provenant d'une blouse de laboratoire (100 % coton, masse de coton utilisée =  $120 \pm 5$  mg). Une fois l'essai terminé, les échantillons sont

minéralisés par l'acide nitrique (68 wt %, CAS n°7697-37-2, PlasmaPure) et l'acide sulfurique (96 wt%, CAS n° 7664-93-9, Sigma-Aldrich). Pour les essais d'extraction liquide – CO<sub>2</sub> supercritique, nous avons utilisé de l'acide nitrique à faible concentration obtenu par dilution de la solution commerciale (65 wt%, CAS n°7697-37-2, Sigma Aldrich) avec de l'eau ultra pure (18,2 MΩ.cm).

Les solutions contenant des terres rares sont préparées à partir de sels de nitrate de terre rare (pureté 99,9 %, Sigma Aldrich) : nitrate de lanthane (III) hexahydraté La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (CAS n° 7664-93-9), nitrate de cérium (III) hexahydraté Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (CAS n° 7664-93-9), nitrate de néodyme (III) hexahydraté Nd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (CAS n° 7664-93-9) et nitrate d'ytterbium (III) pentahydraté Yb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O (CAS n° 7664-93-9). Les concentrations exactes en terres rares dans ces solutions sont vérifiées par ICP-OES.

## II.2. Dispositif d'extraction en milieu CO<sub>2</sub> supercritique

### II.2.1. Réacteur à haute pression et ses équipements

Le réacteur d'extraction (Parr Instrumental Company, USA, NS2430HC2) est un réacteur sous pression commercial modifié à façon selon nos spécifications [110] : Il est constitué d'un corps (Figure 13c) en acier inoxydable 316 avec des fenêtres optiques transparentes en silice fondue (diamètre : 25 mm : épaisseur : 15,7 mm) situées de chaque côté du corps de réacteur en opposition mais décalées de 5 mm en hauteur l'une par rapport à l'autre. Ceci permet de maximiser le volume du réacteur observable. Le réacteur est fermé par un couvercle (Figure 13b) (Parr Instrumental Company, USA, NS2430HC) en acier inoxydable équipé d'un manomètre (Parr Instrumental Company, USA, 56HCPH, 0-5000 psi) et un disque de rupture (Parr Instrumental Company, USA, A888HC2, 5000 psi). L'étanchéité du réacteur est assurée par les joints en PTFE.

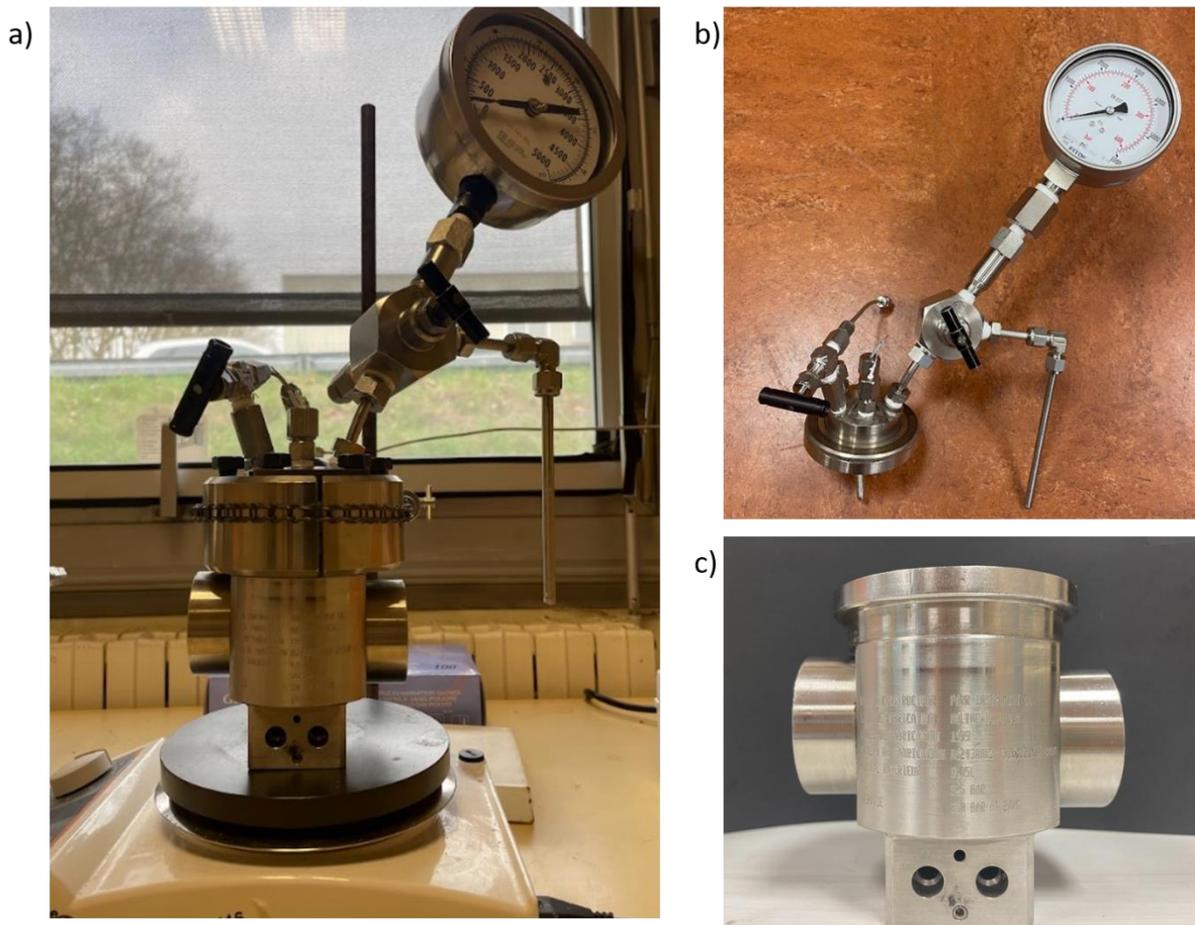


Figure 13 a) Réacteur d'extraction à haute pression b) Couvercle du réacteur c) corps du réacteur

Le réacteur a un volume total de 75,4 mL avec des volumes morts provenant d'orifices de remplissage et ventilation. La pression d'utilisation maximale est de 350 bars et la

température opérationnelle maximale est de 200°C [110]. Le débit du CO<sub>2</sub> liquide est régulé par une pompe à double piston (Teledyne ISCO, USA, LD- Class). Un thermocouple de type K est inséré dans un plongeur en acier inoxydable pour mesurer la température du réacteur. La température du réacteur est ajustée à l'aide de deux cartouches chauffantes électriques contrôlées par PID (E5CC, Omron, Japon) qui sont introduites dans les cavités au fond du réacteur.

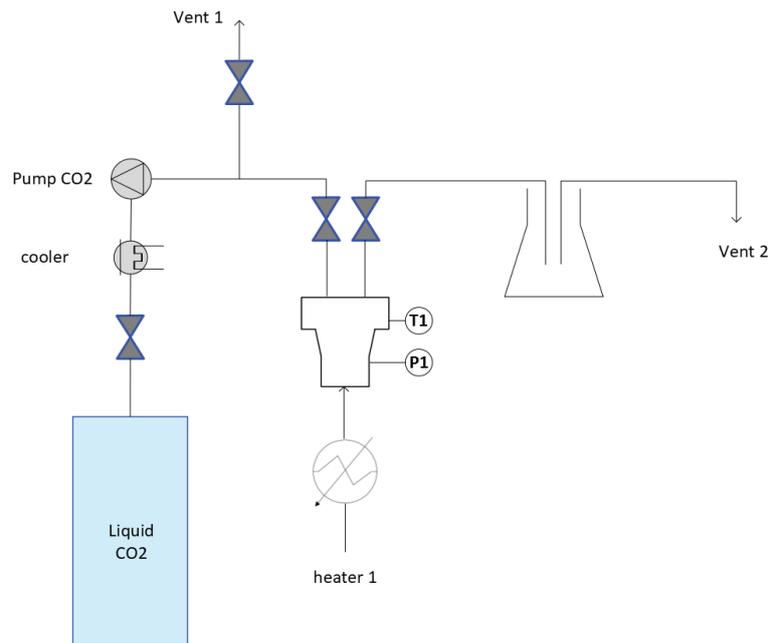


Figure 14 Schéma du dispositif de l'extraction en CO<sub>2</sub> supercritique

### II.2.2. Spectroscopie UV-Vis *in situ*

Le dispositif d'extraction du ScCO<sub>2</sub> est couplé de manière modulaire aux parties spectroscopiques (Figure 15). La spectroscopie UV-Vis [139] est utilisée pour la mesure de solubilité des molécules extractantes et la surveillance de l'état d'avancement de l'extraction. Une paire de fibres optiques et quatre lentilles convergentes sont installées sur des fenêtres optiques du réacteur à l'aide d'un adaptateur permettant d'ajuster l'alignement optique. Le rayonnement UV provenant d'une source de lumière au deutérium (Ocean Optics Inc., UK, DH-

MINI, 200-2000 nm) est transmis à travers le réacteur. Les spectres d'absorbance sont enregistrés par un spectromètre UV-Vis (Ocean Optics Inc., UK, FLAME- T) [110].

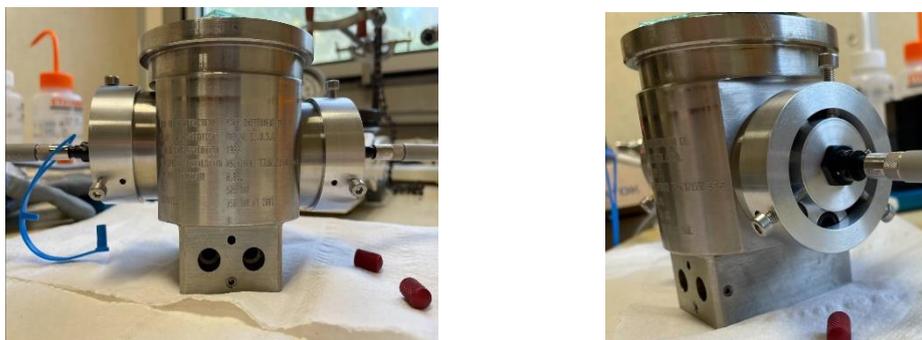


Figure 15 Spectroscopie UV-Vis "in situ" avec deux adaptateurs permettant aligner le rayonnement UV

### II.2.3. Dispositif électrochimique

Le suivi de l'évolution de l'extraction des métaux est réalisable qualitativement via le suivi de l'évolution de la conductivité de la phase supercritique. Pour cela, une cellule électrochimique constituée d'une électrode de graphite et d'une électrode de platine est installée au sein du réacteur (Figure 16).

L'électrode de graphite a été fabriquée manuellement par Sébastien Paloc (stagiaire de magistère de l'ENS Paris-Saclay), à partir d'une plaque rectangulaire de graphite qui a été usinée afin d'y faire passer un fil de platine, pour la relier à l'extérieur du réacteur. L'électrode de platine est constituée d'une plaque de platine qui a été soudée à un fil de platine et reliée à l'extérieur par le mécanicien (Phillipe Surugue) de l'atelier du laboratoire. Afin de permettre au couple d'électrodes de conserver une topologie stable au cours des expériences, un support

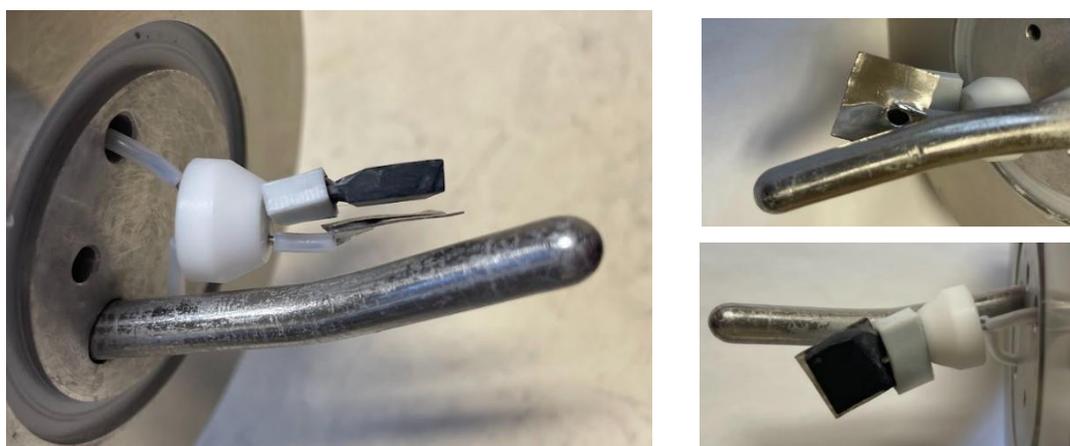


Figure 16 Dispositif électrochimique : électrode graphite 1cm x 1cm, épaisseur : 3mm ; électrode platine 1cm x 1cm, épaisseur : 0,25 mm, 99,99%

en Téflon a permis de les garder à une position relative et donc à une distance fixe. Ces électrodes sont aussi utilisées pour les tests d'électrodéposition de complexes métalliques.

La mesure de conductivité est réalisée par un potentiostat (MetroHM, mh250, logiciel Nova2.1). Les détails de protocole ainsi que les résultats sont décrits dans le chapitre 5.

## II.3. Etude de la solubilité des molécules extractantes dans le ScCO<sub>2</sub>

### II.3.1. Dispositif et méthode

Les mesures de solubilité des molécules extractantes sont réalisées par la méthode dite « statique-analytique » introduite par R.B. Gupta [102], où la composition est suivie *in-situ* et en temps réel grâce à un couplage spectrométrique UV-Vis, qui permet de déterminer quand l'équilibre thermodynamique est atteint (l'absorbance ne varie plus avec du temps) et la concentration qui y correspond.

Les essais de solubilité des molécules extractantes sont réalisés via l'usage du même dispositif utilisé pour l'extraction en milieu CO<sub>2</sub> supercritique. La spectroscopie UV-Vis est appliquée en utilisant le réacteur comme cellule *in-situ* [110] qui permet de mesurer l'absorbance des molécules extractantes. D'après la loi Beer-Lambert, l'absorbance d'un composé dans une solution est proportionnelle à sa concentration [140]. Lorsque l'absorbance d'une molécule extractante atteint un palier, la concentration de molécule extractante dans le ScCO<sub>2</sub> ne varie plus, ce qui indique que le CO<sub>2</sub> est saturé (Figure 17).

$$A = \varepsilon \times l \times c \quad \text{Eq. 1}$$

Où

A : absorbance d'une solution

$\varepsilon$  : coefficient d'absorbance molaire, en L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>.

l : longueur optique, en cm

c : concentration de la solution, en mol.L<sup>-1</sup>

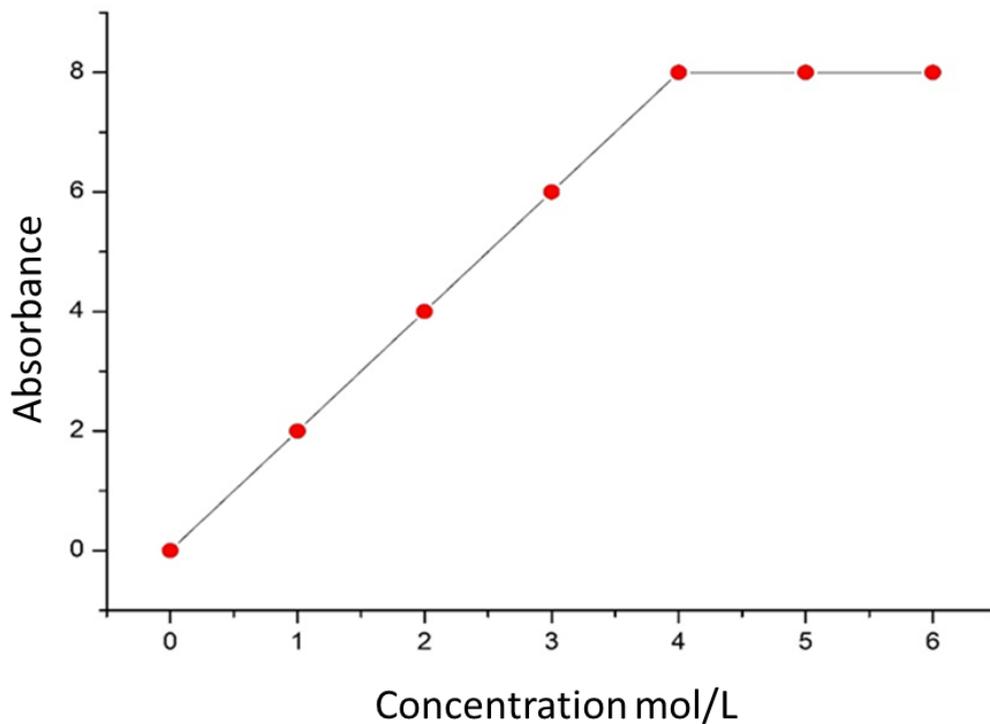


Figure 17 Courbe d'absorbance en fonction de la concentration d'un composé dans une solution

Pour permettre d'adapter la longueur du chemin optique à la solubilité des molécules extractantes en CO<sub>2</sub> supercritique et éviter d'atteindre une saturation d'absorbance, des cylindres en silice fondue (Figure 18) de différentes longueurs ont été utilisés. Il permet de faire varier le chemin optique dans la gamme 1 à 100 mm. En effet, une longueur optique plus courte implique que la quantité de lumière traversant la solution est réduite, ce qui permet de maintenir l'absorbance dans une plage de mesure linéaire.

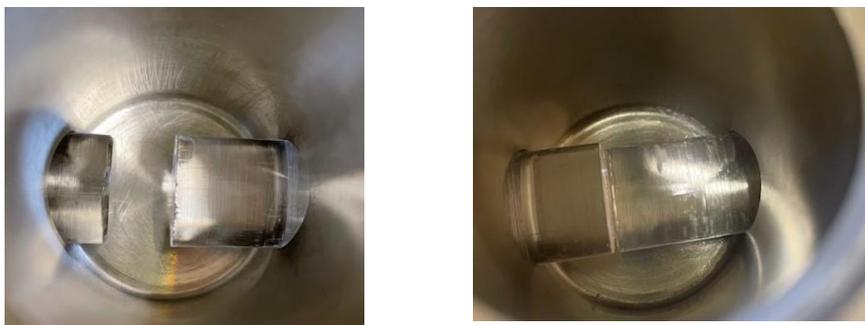


Figure 18 Cylindres en verre permettant de diminuer la longueur optique (jusqu'à 1 mm)

### II.3.2. Protocole de la mesure de solubilité des molécules extractantes dans ScCO<sub>2</sub>

La molécule extractante est placée au fond du réacteur décrit dans les paragraphes II.2.1 puis le réacteur est fermé. Le CO<sub>2</sub> liquide est activement pompé dans le réacteur avec un débit de 10 mL/min. Une fois que la température et la pression sont atteintes à 40 °C et 250 bars, la vanne d'entrée du réacteur est fermée le mélange molécule extractante/ScCO<sub>2</sub> est sous agitation à 750 rpm pendant 1 h. L'absorbance de la molécule extractante dans le ScCO<sub>2</sub> est enregistrée dans les conditions identiques suivantes : balayage de 180 nm à 900 nm avec un temps d'intégration de 0,01 s par spectrométrie UV-Vis.

Après avoir enregistré le spectre d'absorbance, le dispositif est dépressurisé par l'ouverture de la vanne de sortie du réacteur et le système de chauffage est arrêté. La pompe reste allumée afin de maintenir la pression (~ 69 bars). La vanne d'entrée est maintenue ouverte pendant 10 minutes afin d'introduire le CO<sub>2</sub> liquide et purger le dispositif. Ensuite, la pompe est éteinte et l'alimentation du CO<sub>2</sub> liquide est fermée. Quand la pression du dispositif atteint la pression atmosphérique, le réacteur est ouvert pour récupérer les molécules extractantes restées dans le réacteur. La partie solubilisée est récupérée dans le collecteur situé à la sortie du réacteur (Figure 10)

## II.4. Extraction des terres rares en milieu CO<sub>2</sub> supercritique

### II.4.1. Extraction solide – ScCO<sub>2</sub>

#### *II.4.1.1 Dépôts des sels de terres rares du tissu en coton*

Le protocole de préparation des échantillons de matrice solide {coton/REEs(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>} est déjà décrit dans la littérature [81]. Le nitrate de lanthane (III) hexahydraté est dissout dans de l'eau ultrapure (18,2 MΩ.cm) pour obtenir une solution aqueuse avec une concentration de 0,1 mol/L en lanthane.

Pour l'étude de la sélectivité de la molécule extractante, un mélange de nitrate de lanthane (III) hexahydraté, de nitrate de cérium (III) hexahydraté, de nitrate de néodyme (III) hexahydraté et de nitrate d'ytterbium (III) pentahydraté a été dissous dans de l'eau ultrapure (18,2 MΩ.cm) pour obtenir une solution aqueuse avec une concentration de 10<sup>-2</sup> mol/L pour chaque terre rare.

Les échantillons de tissus en coton ( $m = 120 \pm 5$  mg) issus d'une blouse de laboratoire (100 % coton) sont imprégnés de 10 mL de la solution aqueuse puis séchés à 40 °C dans une étuve jusqu'à ce que toute l'eau se soit évaporée (16 h).

### II.4.1.2 Procédure d'extraction solide – $\text{ScCO}_2$

La matrice  $\{\text{La}(\text{NO}_3)_3/\text{coton}\}$  est placée au sommet d'un support cylindrique en verre au sein du réacteur. La molécule extractante ( $\sim 3,5$  mmol) est placée au fond du réacteur. Le réacteur est fermé, puis le réacteur est rempli avec le  $\text{CO}_2$  liquide en ouvrant la vanne de remplissage avec un débit de  $10 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  contrôlé par la pompe. Le volume de remplissage se fait via un contrôle visuel par la fenêtre du réacteur (trait de jauge placé préalablement). La matrice et le  $\text{CO}_2$  liquide ne doivent pas être en contact à ce stade afin de garantir que l'extraction soit réalisée en  $\text{ScCO}_2$ . Une fois le remplissage fini, la vanne d'entrée du  $\text{CO}_2$  est fermée et le réacteur est chauffé à 60°C pour transformer le  $\text{CO}_2$  liquide en  $\text{CO}_2$  supercritique. La molécule extractante est alors principalement solubilisée à cette étape dans le  $\text{ScCO}_2$  et donc mise en contact avec la matrice  $\{\text{La}(\text{NO}_3)_3/\text{coton}\}$  (Figure 19).

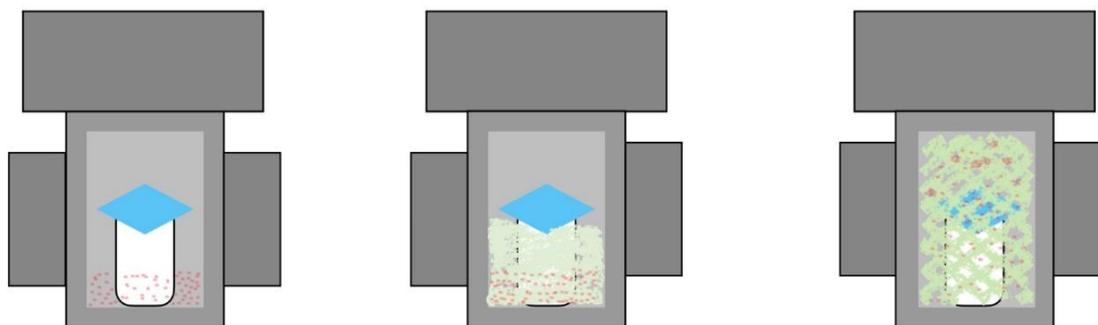


Figure 19 : Schéma de  $\text{S-ScCO}_2$  extraction: carré bleu: matrice, points rouge : molécules extractantes, partie verte :  $\text{CO}_2$

Quand la température du réacteur est homogénéisée, la vanne d'entrée est ouverte de nouveau afin de d'ajuster la pression du réacteur à 200 bar en utilisant la pompe à double piston.

Sauf indication contraire, la durée d'extraction est définie à 1 heure. Après l'extraction, le réacteur est refroidi jusqu'à la température ambiante puis le dispositif est décompressé à l'aide de la vanne de sortie du réacteur. La matrice ainsi que les composés situés au fond du réacteur sont récupérés. Une partie d'extrait est sortie avec le  $\text{CO}_2$  pendant la décompression et se trouve dans le collecteur. Cette partie est également récupérée et analysée par ICP-OES.

La matrice après extraction est lavée par le CO<sub>2</sub> liquide pendant 10 minutes afin d'enlever les molécules extractantes non consommées redéposées sur le coton pendant la décompression puis minéralisée pour l'analyse ICP-OES.

## II.4.2. Extraction liquide- ScCO<sub>2</sub>

### II.4.2.1 Préparation des solutions à partir des sels de la terre rare

Les solutions sont préparées dans de l'acide nitrique à 2 wt%. Pour ce faire, 30 mL d'acide nitrique à 65 wt% est dilué par 970 mL d'eau ultra pure. Les sels de terres rares (0,5 mmol) sont placés dans un dans un bécher propre et sec, environ 30 mL d'acide nitrique à 2 wt% sont ajoutés puis le mélange est agité doucement afin de dissoudre complètement les sels de terres rares. Ensuite, la solution est transférée dans une fiole jaugée de 50 mL et l'acide nitrique à 2 wt% est ajouté lentement jusqu'à la marque de 50 mL de la fiole jaugée en prenant soin de bien rincer le bécher avec de l'acide nitrique à 2 wt % pour récupérer toute la solution. La solution est agitée vigoureusement pour assurer une homogénéisation complète.

### II.4.2.2 Procédure d'extraction liquide –ScCO<sub>2</sub>

Le protocole d'extraction liquide – supercritique est similaire à celui d'extraction solide liquide. La matrice {La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>/coton} est remplacée par la solution de terres rares ([REEs<sup>3+</sup>] = 0,01 mol.L<sup>-1</sup> ). La température et la pression d'extraction restent identiques. Le temps d'extraction varie entre 1 h à 72 h. Après l'extraction, la phase aqueuse est transférée dans un flacon pour faire l'analyse ICP-OES. Les extraits récupérés dans le réacteur sont lavés 2 fois par de l'eau ultra pure puis séparés par la centrifugation. Les extraits sont ensuite séchés dans une étuve à 40°C.

## II.5. Désextraction du lanthane en milieu supercritique: Recyclage des molécules extractantes

Après l'extraction, l'extrait (~ 300 mg) est placé dans le réacteur contenant 30 ml d'acide nitrique à 1M, puis le CO<sub>2</sub> liquide est ajouté dans le réacteur via un débit de 10 mL.min<sup>-1</sup>. Le réacteur est chauffé à 40°C ou à 60°C et pressurisé à 200 bars pour que le CO<sub>2</sub> liquide se transforme en ScCO<sub>2</sub>. Le contenu est sous une agitation de 750 rpm. Le temps de réacteur varie de 16 h à 64 h. Après la réaction, la phase aqueuse est recueillie et analysée par ICP-OES. Le résidu solide est lavé, séché puis minéralisé pour analyser par ICP-OES.

## II.6. Caractérisations

### II.6.1. Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

La Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) est une technique d'analyse spectrale utilisée en chimie et en physique pour étudier la structure moléculaire et l'interaction entre molécules [141]. Elle est basée sur l'effet Zeeman [142] qui lève la dégénérescence des niveaux nucléaires sous l'effet d'un champ magnétique, et sur le phénomène de la résonance, qui consiste en l'interaction entre un champ magnétique et les moments magnétiques des noyaux atomiques d'une substance et permet de mesurer très précisément les différences entre ces niveaux, proportionnellement au champ magnétique ressenti par le noyau. Les données de la spectroscopie RMN peuvent être utilisées pour déterminer la façon dont les atomes d'une molécule sont connectés, ainsi que des paramètres physiques tels que la masse moléculaire, la configuration spatiale et les constantes de couplage des spins nucléaires. La technique RMN est une technique non destructive et non invasive qui peut être utilisée pour étudier des échantillons liquides ou solides.

Les analyses RMN ont permis de suivre les synthèses au cours de leur élaboration, et de distinguer sur ces spectres la présence des réactifs et des impuretés.

Les analyses RMN sont réalisées sur un spectromètre Brücker ASCEND 400, au LCMCE, CEA Paris-Saclay. Les fréquences d'irradiation sont de 400 MHz pour le  $^1\text{H}$ , de 100 MHz pour le  $^{13}\text{C}$ , 375 MHz pour le  $^{19}\text{F}$  et MHz pour le  $^{31}\text{P}$ . Les déplacements chimiques sont exprimés en ppm. Le solvant utilisé est le chloroforme deutéré (1 mL, CAS n° 865-497, Sigma Aldrich) pour les trois molécules. Les déplacements chimiques sont rapportés en partie par million (ppm) en utilisant la référence interne du solvant ( $\text{CDCl}_3$  : 7,26 ppm  $^1\text{H}$  ; 77,16 ppm  $^{13}\text{C}$ ). Les spectres RMN des molécules extractantes synthétisées sont rapportés en Annexe II

### II.6.2. Spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier (IRFT)

La spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (IRFT) est une technique spécifique de spectroscopie infrarouge utilisée pour analyser les vibrations moléculaires dans les composés chimiques [143]. Les molécules sont constituées d'atomes reliés entre eux par des liaisons chimiques. Ces liaisons peuvent vibrer et se déplacer à des fréquences spécifiques lorsqu'elles sont exposées à un rayonnement infrarouge. La spectroscopie IR mesure les absorptions d'énergie infrarouge par les molécules, ce qui permet d'obtenir des informations sur les types de liaisons chimiques présentes.

Dans la technique de spectroscopie IRFT, un faisceau de rayonnement infrarouge contenant une combinaison de multiples fréquences de la lumière est envoyée à travers un échantillon [144]. La spectroscopie FTIR implique une modulation de l'énergie dans la plage de l'infrarouge moyen. Les énergies vibratoires des liaisons atomiques à l'intérieur de la molécule sont directement liées aux fréquences précises auxquelles la lumière infrarouge est absorbée. Lorsque l'énergie de vibration de la liaison correspond à l'énergie typique de la lumière infrarouge, la liaison absorbe cette énergie. Dans une molécule, les différentes liaisons vibrent à des énergies distinctes, ce qui entraîne leur absorption du rayonnement infrarouge à différentes longueurs d'onde, créant ainsi des pics d'absorption dans le spectre infrarouge (Tableau 4). Chaque pic d'absorption est associé à des vibrations moléculaires spécifiques, telles que les vibrations des liaisons C-H, O-H, N-H, C=O, C=C, et bien d'autres [145]. Les données brutes sont converties par une transformation de Fourier en réel résultat spectral.

*Tableau 4 Quelques exemples de fréquences de IR caractéristiques des liaisons covalentes présents dans les molécules organiques*

<b>Liaison chimique</b>	<b>Nombre d'ondes (cm<sup>-1</sup>)</b>
<b>C-H</b>	3000
<b>O-H</b>	3600
<b>N-H</b>	3400
<b>C=O</b>	1715-1720
<b>C=C</b>	2100-2140

L'analyse du spectre infrarouge permet d'identifier les types de liaisons chimiques présents dans un composé et de confirmer ou identifier des groupes fonctionnels spécifiques dans une molécule, ce qui peut être utile pour l'identification des composés, la détermination de leur structure et la caractérisation de leur pureté.

Dans cette thèse, les spectres IR sont enregistrés à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier Brücker Vertex 70, qui permet l'analyse directe des produits sous forme de poudre ou de liquide. Les spectres sont enregistrés dans une plage de fréquences allant de 380 à 4000 cm<sup>-1</sup>.

### II.6.3. Analyse élémentaire

L'analyse élémentaire (microanalyse) est une technique qui fournit des informations quantitatives sur les éléments présents dans un échantillon, généralement exprimées en pourcentage de poids [146]. L'analyse élémentaire est réalisée en soumettant un petit échantillon du composé à des températures élevées dans un environnement contrôlé. L'échantillon est généralement brûlé dans une chambre de combustion et les gaz qui en résultent, tels que le dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>), l'eau (H<sub>2</sub>O), l'azote (N<sub>2</sub>) et le dioxyde de soufre (SO<sub>2</sub>), sont séparés et quantifiés.

L'analyse est généralement effectuée à l'aide d'instruments tels que des analyseurs élémentaires ou des spectromètres de masse. Ces instruments peuvent mesurer avec précision la quantité de carbone, d'hydrogène, d'azote, de soufre et d'autres éléments dans l'échantillon.

L'analyse élémentaire est particulièrement utile pour déterminer ou confirmer la formule empirique d'un composé et pour en évaluer/confirmer sa pureté. En comparant la composition élémentaire mesurée à la composition attendue pour un composé pur, on peut évaluer le niveau d'impuretés ou les écarts par rapport à la formule attendue,

Les analyses élémentaires des molécules extractantes synthétisées pendant la thèse ont été réalisées au laboratoire BioCIS, de l'université Paris-Saclay.

### II.6.4. Spectroscopie de masse (MS MALDI)

La spectrométrie de masse est une technique physique d'analyse permettant de détecter, identifier et caractériser les molécules en mesurant leur masse et en analysant leurs fragments ioniques [147].

Le principe de base de la spectrométrie de masse repose sur la séparation des molécules en phase gazeuse et leur ionisation pour former des ions chargés positivement (cations) ou négativement (anions). Ces ions sont ensuite accélérés et dirigés vers un détecteur où ils sont séparés en fonction de leur rapport masse/charge ( $m/z$ ) grâce à des champs électriques et/ou magnétiques.

La masse des ions est mesurée avec précision, ce qui permet d'obtenir un spectre de masse caractéristique pour une molécule donnée. Ce spectre de masse peut fournir des informations sur la composition élémentaire, la structure chimique, les motifs de fragmentation, les isotopes et d'autres caractéristiques de la molécule.

Un instrument de type MALDI-TOF (en anglais Matrix Assisted Laser Desorption Ionization - Time of Flight) est un spectromètre de masse couplant une source d'ionisation laser assistée par une matrice (MALDI, Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization) et un analyseur à temps de vol (TOF, time-of-flight mass spectrometry). Les échantillons sont incorporés dans une matrice organique solide qui absorbe l'énergie d'un laser. Lorsque le laser est tiré sur la matrice, les molécules cibles sont vaporisées, ionisées et chargées positivement par protonation ( $MH^+$ ) ou addition d'un cation comme l'ion sodium ( $MNa^+$ ) [148]. La matrice utilisée (Figure 20) pour analyser les molécules extractantes est la DCTB, *trans*-2-[3-(4-tert-butylphenyl)-2-methyl-2-propenylidene]malononitrile.

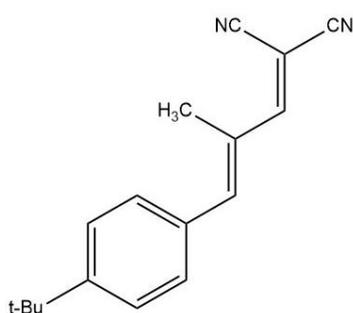


Figure 20 Matrice utilisé pour le MS-MALDI: DCTB, *trans*-2-[3-(4-tert-Butylphenyl)-2-methyl-2-propenylidene]malononitrile

Ensuite, les ions formés sont ensuite accélérés dans un champ électrique vers l'analyseur TOF. Le temps de vol des ions, c'est-à-dire le temps qu'il leur faut pour parcourir une distance fixe jusqu'au détecteur, dépend de leur masse. Ainsi, les ions légers arrivent plus rapidement que les ions lourds. Le spectromètre de masse MALDI-TOF mesure les temps de vol des ions pour chaque masse et génère un spectre de masse. Ce spectre permet d'identifier les différentes molécules présentes dans l'échantillon et de déterminer leur masse avec une grande précision.

### II.6.5. Digestion acide

La digestion acide est une étape importante de la préparation des échantillons pour l'analyse ICP-OES. Elle permet de décomposer les échantillons organiques solides en solutions aqueuses, qui sont ensuite analysables par ICP-OES [148]. La digestion acide implique l'utilisation d'acides forts tels que l'acide nitrique et l'acide sulfurique pour décomposer les matrices organiques en leurs composants inorganiques. Cette étape permet de dissoudre ces échantillons de manière plus complète, facilitant ainsi l'analyse par ICP-OES.

### II.6.5.1 Digestion acide des extraits

Les composés récupérés dans le réacteur et dans le collecteur sont minéralisés à l'aide d'acide nitrique à 65 wt% : Après l'extraction, les extraits sont d'abord recristallisés et broyés afin d'homogénéiser la dispersion du lanthane. Ensuite, un échantillon de 300 mg est placé dans un réacteur de digestion acide (Parr Instrumental Company, USA) puis 7,35 mL d'acide nitrique est introduit dans le réacteur. Le réacteur est placé dans un four à 180°C pendant 16 heures. Une fois la digestion acide terminée, le réacteur est ouvert sous Sorbonne et 40 mL d'eau ultrapure sont ajoutés. Cette dernière est transvasée dans un flacon. La solution est diluée plusieurs fois avec de l'eau ultrapure afin d'obtenir une concentration assez faible pour réaliser l'analyse ICP-OES.

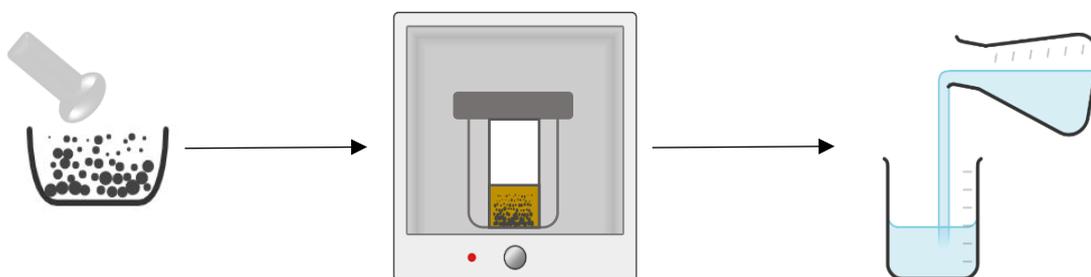


Figure 21 Protocole de minéralisation de l'extrait : Recristallisation et broyage, digestion acide et dilution

### II.6.5.2 Digestion acide de la matrice après extraction

La matrice {REEs/coton} après l'extraction est dissoute dans 30 g d'acide sulfurique à 96 wt% sous agitation jusqu'à la dissolution de matrice complète. La solution obtenue est complétée avec 500 mL d'eau ultra pure et 40 mL de cette solution est transférée dans un flacon. Cette dernière est diluée plusieurs fois avec l'acide nitrique à 2 wt% pour réaliser l'analyse ICP-OES.

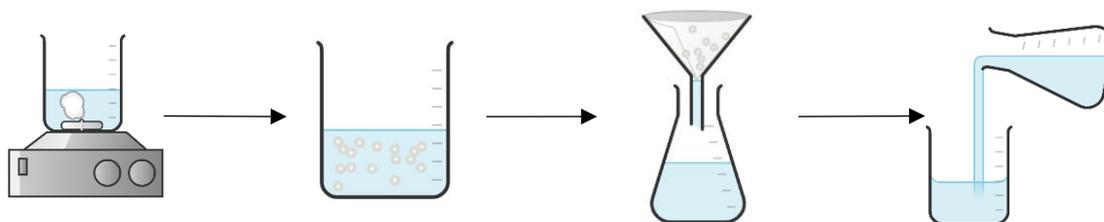


Figure 22 Protocole de minéralisation de matrice : digestion acide, filtration et dilution

### II.6.6. Spectroscopie ICP-OES

L'ICP-OES (Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectroscopy) est une technique d'analyse chimique qui permet de mesurer les concentrations de différents éléments dans un échantillon [149]. Elle utilise une source de plasma inductivement couplé pour exciter les atomes de l'échantillon, qui émettent ensuite de la lumière dans des longueurs d'onde spécifiques. Cette lumière est ensuite analysée par spectroscopie d'émission optique pour déterminer les concentrations des éléments présents dans l'échantillon.

Les échantillons aqueux après la digestion acide sont analysés par l'appareil ICP-OES appartenant au laboratoire LANIE CEA Paris Saclay. Les analyses sont réalisées dans un environnement d'acide nitrique à 2%. Une gamme d'étalonnages compris entre 1 ppm et 10 ppm des terres rares est nécessaire.

## Chapitre 3

# Synthèse des molécules extractantes fluorées et étude de leurs solubilités en CO<sub>2</sub> supercritique

Dans l'état de l'art, nous avons discuté qu'en raison de la nature non polaire et de la faible capacité de solubilité par rapport aux solvants organiques polaires, l'utilisation du ScCO<sub>2</sub> est limitée en termes de solubilité des ions métalliques en extraction. En utilisant les molécules extractantes, qui peuvent piéger les ions métalliques avec la formation des complexes métalliques lors de l'extraction en ScCO<sub>2</sub>, ce défi peut être surmonté et donc l'efficacité d'extraction est améliorée.

Ce chapitre décrit d'abord la synthèse de molécules extractantes comportant un groupe CO<sub>2</sub>-phile (groupes alkyles perfluorés - RF<sub>n</sub>) basées sur des organophosphates. Trois molécules extractantes de la famille des triperfluoroalkyl phosphates (TFP) ont été synthétisées et caractérisées (cf. Chapitre III.1). L'objectif principal était d'améliorer l'efficacité de l'extraction en ScCO<sub>2</sub> en utilisant des molécules extractantes présentant une solubilité accrue dans le CO<sub>2</sub> supercritique.

Ensuite, la solubilité de chaque molécule extractante a été étudiée à la fois de manière théorique et expérimentale en fonction de la fonctionnalisation de leur partie CO<sub>2</sub>-phile. Cette étude permet de comprendre l'effet de la fonctionnalisation sur la solubilité des molécules extractantes dans le ScCO<sub>2</sub>.

### III.1. Synthèse des molécules extractantes fluorées

Les recherches antérieures décrites dans le chapitre 1 sur l'état de l'art ont démontré que l'incorporation d'atomes de fluor dans la structure d'une molécule extractante peut améliorer sa solubilité dans le ScCO<sub>2</sub> [150], [151], [83]. En conséquence, cela peut augmenter l'efficacité de l'extraction des terres rares en milieu ScCO<sub>2</sub>. Le groupe de Talanta [152] a réalisé une étude sur la corrélation entre solubilité et l'efficacité de l'extraction. Elle montre que la molécule fluorée, telle que l'hexafluoroacétone (HFA) possède une solubilité au moins un ordre de grandeur supérieur à celle de molécule non fluorée l'acétylacétone (AcAc). L'efficacité de l'extraction de l'HFA est améliorée. Certes, l'utilisation de ces substances per- et polyfluoroalkylées (PFAS) font l'objet de préoccupations sur la santé humaine et les écosystèmes [153]. Il est donc nécessaire de contrôler les rejets de ces composés PFAS. Dans notre étude, une méthode de récupération de molécules extractantes a été développée (cf. chapitre 5).

Trois molécules extractantes de type organophosphate fluoré (dérivés fluorés du TBP) ont été synthétisées avec l'aide d'une stagiaire, Cassandra OJEL, étudiante Master 2 à l'Ecole PolyTech Paris. Dans le cadre de l'extraction par solvant, le tri perfluoroalkyle phosphate (TFP) possède déjà une performance plus élevée que celle de TBP [97]. Nous souhaitons donc de les employer en extraction par ScCO<sub>2</sub>. Ces trois molécules extractantes TFPs se distinguent par leurs différents nombres de fluors (Figure 23). L'objectif de la sélection de molécules extractantes avec un nombre de fluor différent est de comparer leur solubilité et leur efficacité d'extraction dans le ScCO<sub>2</sub>. Cette approche permettra d'étudier si le nombre d'atomes de fluor dans la structure de la molécule extractante a une influence sur ses propriétés d'extraction dans le ScCO<sub>2</sub>.

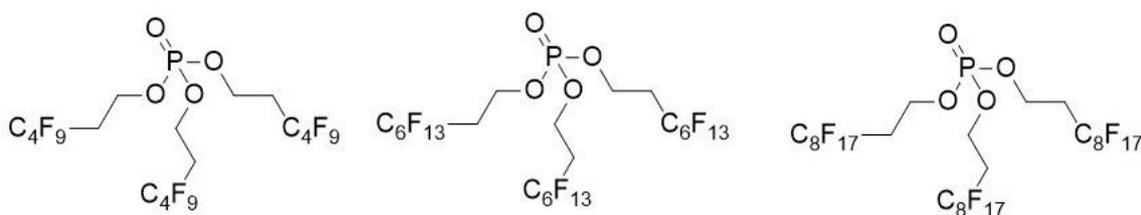
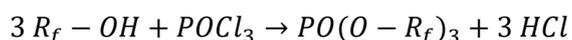


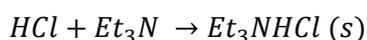
Figure 23 Molécules extractantes synthétisées dans cette thèse

Le protocole de synthèse des organophosphates a été décrit dans plusieurs littératures [97], [154], [155]. Après une recherche bibliographique, un protocole de synthèse efficace et

permettant d'obtenir les quantités suffisantes pour réaliser les essais d'extraction en ScCO<sub>2</sub> a été établi. Notre protocole de synthèse est une adaptation à nos besoins de celui de U. Yuda [97] et B. Braibant [96]. Les molécules extractantes synthétisées dans cette thèse appartiennent à la famille de l'ester de phosphate, qui sont obtenues par une réaction d'Arbuzov [156], entre le trichlorure de phosphore et les alcools contenant une chaîne alkyle fluorée (R<sub>f</sub>).



En outre, la triéthylamine également est utilisée comme un accepteur d'acide puis une précipitation, la triéthylammonium chloride (Et<sub>3</sub>NHCl) est formée. Ce solide blanc peut être enlevé par la filtration.



De plus, La 4-diméthylaminopyridine (DMAP) est employée comme un catalyseur pour améliorer le rendement. Cette molécule nucléophile et faiblement basique est connue comme catalyseur de la formation d'esters à partir d'alcools et de chlorure d'acyle [157], en favorisant l'attaque nucléophile de l'alcool avant la formation du pont pyrophosphate.

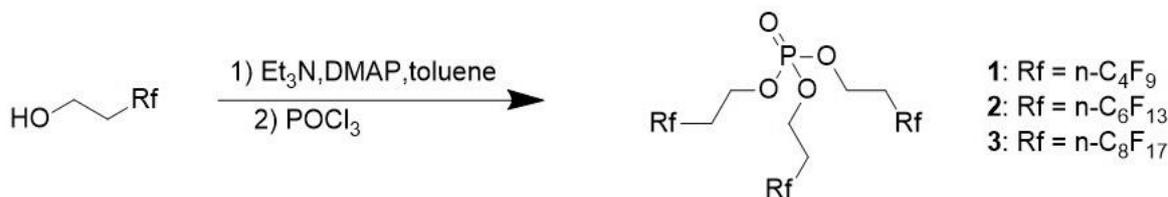


Figure 24 Schéma réactionnel de la synthèse des TFP2HRf

Pour assurer une conversion plus complète du réactif initial en produit désiré, un excès d'alcool par rapport au POCl<sub>3</sub> dans la réaction est employé. En fonction du principe de le Chatelier, énoncé par Henry Le Chatelier en 1884, « Si on tend à modifier les conditions d'un système en équilibre, il réagit de façon à s'opposer partiellement aux changements qu'on lui impose jusqu'à l'établissement d'un nouvel état d'équilibre » [158], [159]. Une augmentation de la concentration de l'un des réactifs tend à favoriser la réaction directe, qui est la formation des organophosphates.

Le choix du solvant a été étudié dans la thèse de B. Braibant [96]. L'utilisation du toluène comme solvant pour cette réaction peut en effet présenter des avantages. Le toluène permet d'éviter la formation de produits secondaires (mono- ou bi- substitution) par rapport à l'éther diéthylique. L'utilisation du tétrahydrofurane (THF) peut également éviter la formation de sous-

## Chapitre 3 : Synthèse des molécules extractantes fluorées et étude de leurs solubilités en CO<sub>2</sub> supercritique

produit mais il nécessite d'avoir une haute température pour chauffer à reflux. Le toluène remplace donc le THF pour minimiser l'apport d'énergie nécessaire à la réaction. La réaction de synthèse s'est ainsi déroulée 100°C, à reflux, sous agitation pendant 40 à 90 min. La réaction se termine lorsqu'il n'y a plus de POCl<sub>3</sub>. Ceci est vérifié par analyse RMN 31P, lorsque le pic du réactif n'apparaît plus sur le spectre (Figure 25). Le déplacement chimique pour le réactif POCl<sub>3</sub> est de 4,40. Lorsque les atomes de chlore sont substitués par les chaînes alkylperfluorées, l'environnement électronique de la molécule est changé. Le déplacement chimique du phosphore est donc écarté, qui est de -2,52 ppm. Après la réaction, le traitement du brut réactionnel tels que le lavage et la purification est différent pour chaque molécule extractante fluorée en raison de leurs différentes propriétés chimiques. Les détails de synthèse se trouvent en Annexe I. Les produits bruts obtenus après traitements sont purifiés par la distillation Kugelrohr.

La distillation Kugelrohr (Figure 26), ou la distillation boule à boule, est utilisée pour séparer les petites quantités de composés dont les points d'ébullition sont proches et élevés (généralement supérieurs à 300 °C), sous une pression réduite (75 mbar pour la purification de

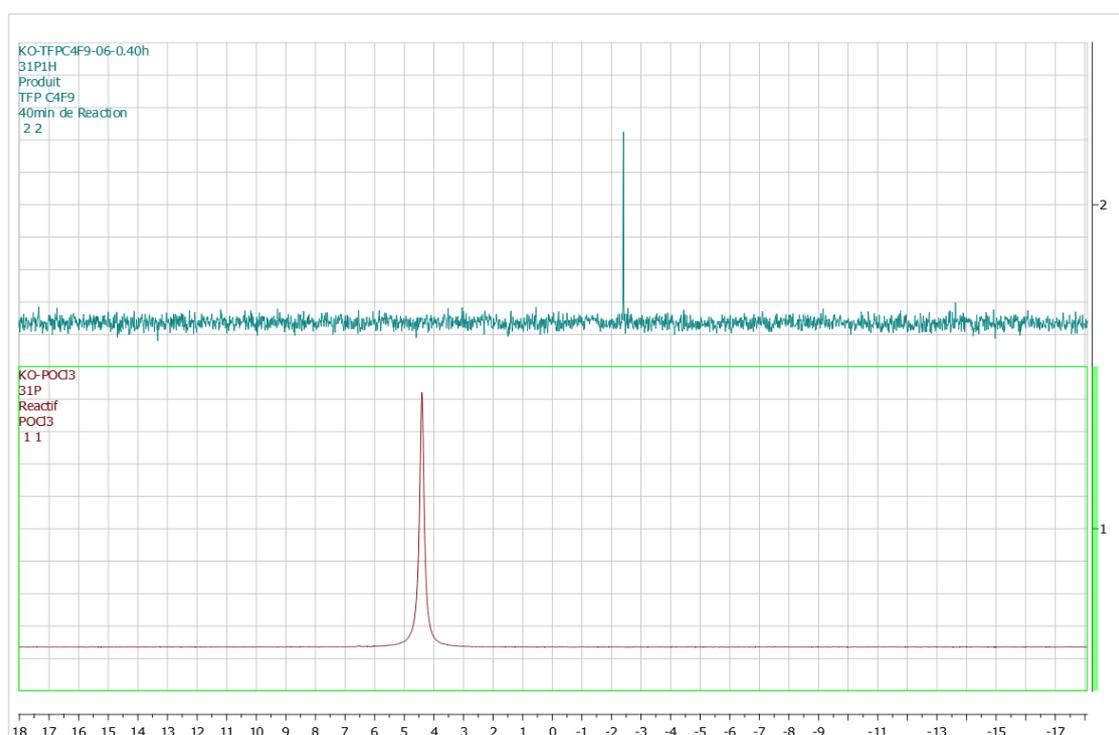


Figure 25 Spectre RMN 31P du POCl<sub>3</sub> (vert),  $\delta = 4,40$  et spectre 31P du TFPs (rouge),  $\delta = -2,52$



Figure 26 Dispositif de la distillation boule à boule : four à boule Buchi B585, tube à boule (V = 20 mL) et piège azote liquide

TFP) [160]. Après la distillation, les TFPs obtenus sont sous forme liquide marron pour le TFP2HC4F9 et sous forme solide blanc pour les deux autres molécules.

Le Tableau 5 indique que les rendements globaux de la synthèse du TFP2HC4F9 et du TFP2HC6F13 sont assez élevés, atteignant respectivement 94 % et 87 %. Cependant, le rendement global pour le TFP2HC8F17 montre une diminution par rapport aux autres composés. Un rendement de synthèse de 60 % est indiqué dans le Tableau 5. Effectivement, Ceci peut être attribuée à la solubilité du réactif (1H, 1H, 2H, 2H-Perfluoro-1-decanol) et du produit (TFP2HC8F17) dans les solvants organiques utilisés. Contrairement aux deux autres réactifs liquides, le 1H, 1H, 2H, 2H-Perfluoro-1-decanol est sous forme solide et présente une faible solubilité dans le toluène. En utilisant le même volume du toluène (70 mL), le milieu réactionnel de la synthèse TFP2HC8F17 est hétérogène, deux phases sont observées visuellement tandis que celui de la synthèse TFP2HC4H9 et TFPC6F13 est bien homogène. Une solubilité réduite du réactif entraîne une diffusion plus lente des molécules dans le solvant et une interaction réduite entre les réactifs, ce qui peut diminuer le rendement de la réaction chimique.

Tableau 5 Rendement global de synthèse des molécules extractantes TFP2HR<sub>f</sub>

Molécules extractantes	Formule chimique	Rendement
tris(4,4,5,5,6,6,7,7,7-nonafluorohexanyl) phosphate (TFP2HC4F9)	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub> F <sub>27</sub> O <sub>4</sub> P	94 %
tris(4,4,5,5,6,6,7,7,7-decafluorooctyl) phosphate (TFP2HC6F13)	C <sub>24</sub> H <sub>12</sub> F <sub>39</sub> O <sub>4</sub> P	87 %
tris(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-hepta-decafluorodecyl) phosphate (TFP2HC8F17)	C <sub>30</sub> H <sub>12</sub> F <sub>51</sub> O <sub>4</sub> P	60 %

En outre, le produit TFP2HC8F17 formé pendant la réaction est pratiquement insoluble dans l'éther diéthylique. Cela peut causer des problèmes lors des étapes de lavage et de filtration du brut réactionnel. Lorsque l'éther diéthylique est utilisé comme solvant, le TFP2HC8F17 et le sous-produit se trouvent tous les deux sous forme de solides blancs. Dans ce cas, il est nécessaire de chauffer l'éther diéthylique pour maximiser la solubilité du

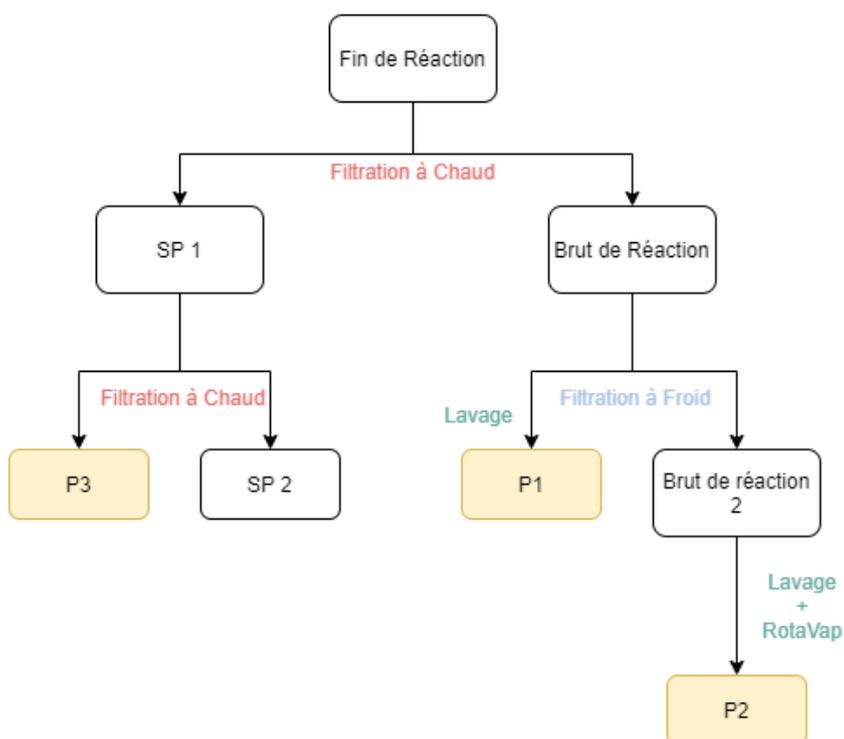


Figure 27 Schéma du protocole de traitement le produit brut TFP2HC8F17. SP : sous-produit ; P produit désiré, crédit : K. OJEIL

TFP2HC8F17 et faciliter la filtration (Figure 27). Ces difficultés liées à la solubilité et à la filtration peuvent contribuer à la diminution du rendement de synthèse du TFP2HC8F17.

Afin de déterminer la pureté des molécules extractantes, environ 3 mg de chaque molécule extractante TFP sec ont été analysés par la microanalyse. Chaque analyse a été répétée deux fois. Les résultats sont présentés dans le Tableau 6 qui donne montre que les pourcentages massiques du carbone et de l'hydrogène dans les molécules extractantes synthétisées. L'écart entre la valeur expérimentale et la valeur théorique permet de donner une indication de la précision de l'analyse élémentaire et de la pureté des molécules extractantes. Un écart de  $\pm 0,4$  % est jugé acceptable et pour permettre de considérer le composé peut donc être considéré comme pure [161]. Selon ce critère, les résultats listés dans le Tableau 6 indiquent que : (i) le TFP2HC6F13 a une pureté très élevée, il est peut être considéré un produit pur ; (ii). Le TFP2HC4F9 et le TFP2HC8F17 présentent des écarts légèrement supérieurs à la limite acceptée de  $\pm 0,4$  %. Ceci suggère la présence d'impuretés dans ces deux composés en faible proportion.

Tableau 6 Analyse élémentaire des molécules extractantes

Molécules extractantes	Formule chimique	% massique théorique	% massique expérimental	Ecart %
TFP2HC4F9	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub> F <sub>27</sub> O <sub>4</sub> P	C: 25,85 H: 1,45	C: 25,54 H: 1,88	C: 0,31 H: 0,43
TFP2HC6F13	C <sub>24</sub> H <sub>12</sub> F <sub>39</sub> O <sub>4</sub> P	C: 25,37 H: 1,06	C: 25,55 H: 1,37	C: 0,18 H: 0,31
TFP2HC8F17	C <sub>30</sub> H <sub>12</sub> F <sub>51</sub> O <sub>4</sub> P	C: 25,09 H: 0,84	C: 25,93 H: 1,69	C: 0,84 H: 0,85

Cependant, les teneurs en fluor, oxygène et phosphore n'ont pas pu être déterminées du fait des limitations des instruments du service d'analyse élémentaire à notre disposition. La pureté des molécules extractantes a donc été donc déterminée par l'analyse RMN (spectre cf. Annexe II).

La quantification de la pureté d'un produit s'effectue par l'intégration des pics spécifiques à chacune des molécules présentes sur le spectre RMN. Cela permet de déterminer les quantités relatives des différents atomes dans l'échantillon. En comparant les

intégrations des pics du produit désiré, avec les pics des impuretés, nous pouvons estimer la pureté relative des molécules extractantes. En combinant les 2 méthodes d'analyse, la pureté globale de molécules extractantes est de 98 % pour le TFP2HC4F9, de 99 % pour le TFP2HC6F13 et de 95 % pour le TFP2HC8F17. Ces résultats indiquent que la plupart des molécules présentes dans les échantillons sont les molécules extractantes souhaitées.

En perspective, il est envisagé de continuer à travailler sur l'amélioration de rendement de synthèse du TFP2HC8F17, ce qui peut être nécessaire d'explorer des solvants alternatifs avec une meilleure solubilité du réactif et du produit, par exemple, les solvants fluorés [95] comme le perfluoro(méthylecyclohexane). Ces solvants fluorés peuvent offrir une meilleure solubilité et faciliter la réaction chimique mais il est nécessaire de contrôler leur rejet et leur traitement après l'utilisation.

En ce qui concerne les étapes de lavage et de filtration, l'optimisation des conditions est également cruciale pour faciliter la séparation des produits et des impuretés. Des ajustements supplémentaires du protocole expérimental peuvent être nécessaires, tels que l'utilisation de solvants appropriés pour le lavage, l'ajustement des températures, des temps de contact et des méthodes de filtration pour obtenir une meilleure récupération du TFP2HC8F17, ce qui permettra de maximiser l'efficacité de la réaction tout en minimisant les pertes de produit et l'impact environnemental.

### III.2. Etude de la solubilité des molécules extractantes fluorées en milieu CO<sub>2</sub> supercritique

Pour développer un procédé d'extraction en ScCO<sub>2</sub>, il est essentiel de comprendre et d'optimiser la solubilité des molécules extractantes. Ces informations sont cruciales pour évaluer la faisabilité de l'extraction d'un métal en milieu ScCO<sub>2</sub>. Cette section du rapport présente les résultats obtenus à la fois théoriquement et expérimentalement concernant la solubilité des molécules extractantes dans le ScCO<sub>2</sub>.

L'étude examine spécifiquement l'effet de la fonctionnalisation de la partie CO<sub>2</sub>-phile (la chaîne alkyle fluorées) des molécules extractantes. En modifiant cette partie de la molécule extractante, nous pouvons influencer sa solubilité dans le ScCO<sub>2</sub>. Différentes fonctionnalités peuvent être introduites pour améliorer la solubilité et l'efficacité de l'extraction.

### III.2.1. Paramètre de solubilité de Hildebrand

En 1936, Joel Henry Hildebrand a introduit le concept de la densité d'énergie cohésive pour évaluer le comportement de solubilité des substances [162] . Il a proposé d'utiliser la racine carrée de cette densité d'énergie cohésive comme une valeur numérique, qui est maintenant connue sous le nom de "paramètre de solubilité de Hildebrand" ( $\delta$ ). Ce paramètre permet d'estimer le degré d'interaction entre les composés ou les molécules.

$$\delta = \sqrt{\frac{\Delta H_v - RT}{V_m}} \quad \text{Eq. 2}$$

Où :

$H_v$  : l'énergie de vaporisation en J.mol<sup>-1</sup>

$V_m$  : le volume molaire en m<sup>3</sup>.mol<sup>-1</sup>

R : la constante universelle des gaz parfaits, R = 8,314 J.K<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup>

T : la température en K

Le paramètre de solubilité de Hildebrand représente la quantité d'énergie nécessaire pour rompre les forces d'attraction intermoléculaires et disperser les molécules dans un solvant [163], [164]. Plus le  $\delta$  d'une substance est élevé, plus sa densité d'énergie cohésive est élevée et plus elle est susceptible d'interagir fortement avec d'autres substances.

Lorsque deux composés ont des valeurs de  $\delta$  similaires, cela indique que leurs densités d'énergie cohésive sont également similaires [165]. Cela suggère une compatibilité entre les composés et augmente les chances qu'ils soient miscibles, c'est-à-dire qu'ils puissent se mélanger dans toutes les proportions sans former de phases distinctes. En revanche, si les valeurs de  $\delta$  diffèrent considérablement, les forces d'attraction entre les molécules des deux composés peuvent être trop fortes ou trop faibles pour permettre une miscibilité significative.

Ainsi, le paramètre de solubilité de Hildebrand fournit une première estimation du comportement de solubilité des substances en évaluant leurs interactions intermoléculaires [165]. Il est largement utilisé dans la sélection de solvants appropriés pour des processus de dissolution, d'extraction et de formulation, ainsi que dans la prédiction de la compatibilité entre différents composés.

Tableau 7 Paramètres de solubilité des solvants organiques et des composés chimiques [166]

Solvants	$\delta / (\text{MPa})^{1/2}$	Composés	$\delta / (\text{MPa})^{1/2}$
Hexane	14,9	Polypropylène	16,6
Cyclohexane	16,8	PVC	19,5
2-propanol	23,8	Nylon 6,6	28,0
Acétone	20,3	PMMA	19,0

Le Tableau 7 donne les paramètres de solubilité des solvants organiques communs ainsi que quelques exemples de polymères. En comparant les valeurs des paramètres de solubilité, il est suggéré que le solvant idéal pour le polypropylène serait le cyclohexane, car les valeurs de paramètre de solubilité du cyclohexane (16,8) et du polypropylène (16,6) sont proches. Cela vérifie que ces deux substances ont des densités d'énergie cohésive suffisamment proches pour être miscibles. En revanche, le 2-propanol, avec un paramètre de solubilité de 23,8 est considéré comme un solvant moins adapté pour le polypropylène.

Cependant, Le paramètre de solubilité de Hildebrand s'applique principalement aux solutions qui présentent des écarts positifs par rapport à la loi de Raoult [167]. Les écarts positifs se produisent lorsque les interactions entre les molécules du soluté et du solvant sont plus fortes que les interactions au sein des composants purs. Dans ce cas, le paramètre de solubilité peut être utilisé pour prédire le comportement de la solubilité.

Il convient toutefois de noter que le paramètre de solubilité de Hildebrand n'est pas directement applicable aux solutions qui présentent des écarts négatifs par rapport à la loi de Raoult [167]. Les écarts négatifs se produisent lorsque les interactions entre les molécules de soluté et de solvant sont plus faibles que les interactions au sein des composants purs. Dans ces cas, des facteurs supplémentaires tels que les effets de solvation ou la formation de complexes donneur-accepteur d'électrons jouent un rôle important dans la détermination de la solubilité.

En outre, les paramètres de solubilité de Hildebrand peuvent varier en fonction de la température [162]. Avec l'augmentation de la température, les interactions intermoléculaires et le comportement global de solubilité d'un système peuvent changer. Il est donc important

de tenir compte des effets de la température lorsque l'on utilise le paramètre de solubilité de Hildebrand pour prédire la solubilité.

En résumé, le paramètre de solubilité de Hildebrand est un outil utile pour prédire la solubilité dans les systèmes qui présentent des écarts positifs par rapport à la loi de Raoult. Cependant, il peut ne pas être applicable aux systèmes présentant des écarts négatifs, et les effets de la température doivent être pris en compte pour obtenir des prévisions précises.

### III.2.2. Paramètres de solubilité des molécules extractantes en ScCO<sub>2</sub>

Les paramètres de solubilité des molécules extractantes ainsi que celui de ScCO<sub>2</sub> en différentes conditions sont calculés à l'aide de D. Xia, chercheur à SCARCE, Nanyang Technological University afin de prédire leurs solubilités dans le ScCO<sub>2</sub>.

Tableau 8 Paramètres de solubilité des différentes molécules extractantes et ScCO<sub>2</sub> en différentes conditions

Composés	$\delta / (\text{MPa})^{1/2}$
TBP	17,0
TFP2HC4F9	14,2
TFP2HC6F13	14,1
TFP2HC8F17	14,0
ScCO <sub>2</sub> 40°C, 200 bar	14,5
ScCO <sub>2</sub> 60°C, 200 bar	12,5

Le Tableau 8 représente les paramètres de solubilité des molécules extractantes, y compris le TBP (molécule extractante non fluoré) et les dérivés fluorés TFP. Nous observons que le TBP a un paramètre de solubilité plus élevé, ce qui indique une densité d'énergie cohésive plus élevée par rapport aux dérivés fluorés TFP suggère que comparativement le TBP est moins soluble dans le ScCO<sub>2</sub>.

De plus, en observant les trois molécules extractantes fluorées TFP et le ScCO<sub>2</sub> à une température de 60°C et une pression de 200 bars, on constate que la différence de paramètre de solubilité diminue lorsque le nombre de groupes fluor augmente. Dans ces conditions, le

TFP2HC8F17 présente une plus grande solubilité dans le ScCO<sub>2</sub> par rapport aux autres molécules extractantes.

Pourtant, lorsque la température du ScCO<sub>2</sub> diminue (de 60 °C à 40 °C, voir Tableau 8), il se produit un changement dans la solubilité des molécules extractantes. Dans ce cas, le TFP2HC4F9 présente une solubilité plus élevée dans le ScCO<sub>2</sub> par rapport au TFP2HC8F17. Ces résultats contradictoires montrent qu'il existe des limites de l'exercice et de à l'utilisation exclusive du paramètre de solubilité pour prédire la solubilité d'un composé dans un solvant. En effet, d'autres facteurs tels que la température, la polarité et la structure chimique doivent également être pris en compte. Les interactions spécifiques entre les molécules extractantes et le solvant peuvent également influencer la solubilité et la miscibilité. Par conséquent, il est nécessaire de mener des études expérimentales complémentaires pour évaluer la compatibilité réelle des molécules extractantes et le solvant dans des conditions spécifiques. Et donc, ces paramètres de solubilité peuvent servir de guide initial, mais une approche expérimentale plus approfondie est requise pour une évaluation précise.

### III.2.3. Mesure la solubilité des molécules extractantes en ScCO<sub>2</sub>

Plusieurs méthodes ont été rapportées dans la littérature antérieure pour la mesure de la solubilité dans le ScCO<sub>2</sub> (Chapitre I.3.3). une méthode statique couplée à de la spectroscopie UV-Vis en absorption a été utilisée pour mesurer la solubilité des molécules extractantes [110].



Figure 28 Dispositif pour étudier la solubilité en ScCO<sub>2</sub> couplé un spectroscopie UV-Vis

Pour cela, la molécule extractante à étudier est mise en contact dans le réacteur avec le ScCO<sub>2</sub> pendant un temps suffisant pour atteindre l'équilibre thermodynamique de la réaction de dissolution. Lorsque cet équilibre thermodynamique est atteint, la composition est déterminée in situ, par la spectroscopie UV-Vis (Figure 28), qui permet de mesurer l'absorption de la lumière par les molécules extractantes en ScCO<sub>2</sub>. Selon la loi de la Beer Lambert décrit dans le chapitre 2, cette absorption est directement liée à la concentration de la molécule extractante dans le ScCO<sub>2</sub>. La solubilité est exprimée en moles de molécules extractantes par volume de ScCO<sub>2</sub> (mol/L<sub>CO2</sub>). Elle représente la quantité de molécules extractantes pouvant se dissoudre dans le ScCO<sub>2</sub> à l'équilibre thermodynamique. Les essais de mesure de solubilité ont été réalisés à 40 °C et 250 bars afin de pouvoir comparer la solubilité de nos molécules extractantes avec

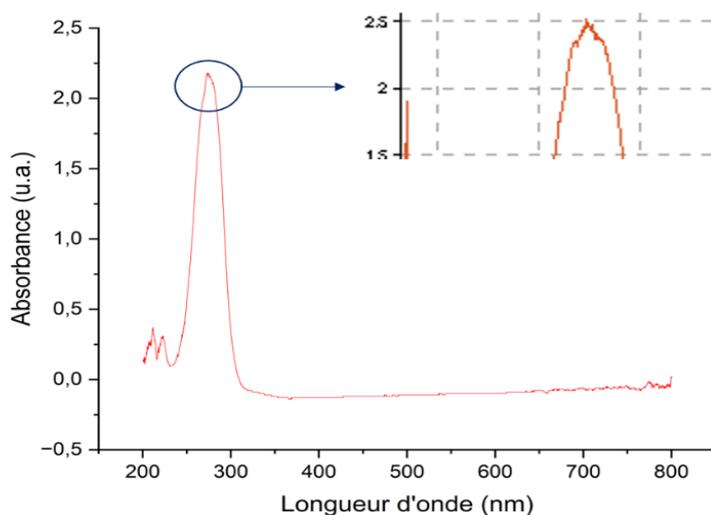


Figure 29 Spectre d'absorbance de TFP2HC4F9, 1 g, longueur optique = 100 mm

celles des molécules extractantes de type amidophosphonate. Dans ces conditions, la densité du ScCO<sub>2</sub> est de 0,88 g/cm<sup>3</sup> [109].

Les premiers tests ont été effectués avec pour la molécule extractante TFP2HC4F9 théoriquement la moins soluble. Nous avons commencé par tester la solubilité sur 1g de TFP2HC4F9 en utilisant une longueur d'onde de 100 nm à 900 nm.

Cependant, le spectre UV-Vis a révélé que l'absorbance du TFP2HC4F9 était saturée, comme en témoigne le palier observé dans le spectre d'absorbance (Figure 29). La totalité du TFP2HC4F9 (1g) s'est dissoute dans le ScCO<sub>2</sub>. Selon la loi de Beer-Lambert, l'absorbance est proportionnelle à la longueur optique. Pour résoudre ce problème et rendre l'absorbance mesurable par spectroscopie UV-Vis, il est nécessaire de réduire la longueur optique. Pour ce

faire, une paire de cylindres en verre a été placée dans le réacteur de façon coaxiale au chemin optique.

En premier temps, la longueur optique a été réduite de 100 mm à 18 mm. Avec cette configuration, une absorbance de 1,42 a été obtenue pour une quantité de 1,25 mmol de TFP2HC4F9 dans 67,4 mL de ScCO<sub>2</sub> (densité = 0,88 g/cm<sup>3</sup>). Bien que l'absorbance ait diminué, il existe toujours un risque de saturation de l'absorbance lorsque la quantité de TFP2HC4F9 augmente.

Par la suite, la longueur d'onde du chemin optique a encore été réduite pour descendre à 8 mm pour poursuivre les mesures. Malgré cette réduction de longueur d'onde, une absorbance élevée de 1,27 a été obtenue pour une quantité de 2,31 mmol de TFP2HC4F9. Il est donc clair que la solubilité maximale du TFP2HC4F9 n'a pas encore été atteinte. Afin de continuer à augmenter la quantité de molécules dans le réacteur et d'obtenir des mesures plus précises, la longueur optique a été réduite à 3 mm.

Tableau 9 Absorbance pour les différentes concentrations de TFP2HC4F9 en ScCO<sub>2</sub> avec différente longueur optique. Valeur en rouge : valeur expérimentale ; valeur en noire : valeur calculée en utilisant l'équation 3

Concentration TFP2HC4F9, mmol/L	Concentration TFP2HC4F9, mmol/mol <sub>CO2</sub>	Absorbance $\iota = 18$ mm	Absorbance $\iota = 8$ mm	Absorbance $\iota = 3$ mm
0,018	0,923	1,42	0,63	0,24
0,035	1,730	Saturée	1,27	0,48
0,107	3,294	Saturée	2,11	0,79

Le Tableau 9 présente l'absorbance de TFP2HC4F9 expérimentale avec les différentes longueurs de chemin optique (valeurs en rouge). Les valeurs en couleur noire ont été calculées par l'équation suivante :

$$A_{théo} = A_{exp} \times \frac{l_1}{l_2} \quad Eq. 3$$

D'après la loi de Beer-Lambert, dans une solution donnée, l'absorbance est directement proportionnelle à la longueur optique. En utilisant cette relation, l'absorbance théorique pour une longueur optique connue en connaissant l'absorbance expérimentale pour une autre longueur optique peut être calculée.

La Figure 30 montre un exemple de spectre d'absorbance de TFP2HC4F9. Les bandes d'absorption sont situées dans la même zone de longueur d'onde pour les quatre spectres de concentrations différentes. Les bandes d'absorption sont à  $\lambda = 232$  nm, 275 nm et 851 nm. Ces attributions des bandes d'absorption liées à la transition électronique, la transition  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  de la combinaison C-H, C-F et P=O, d'après la littérature [168] et correspondent aux transitions d'énergie typiques observées dans les composés contenant des groupes fonctionnels similaires.

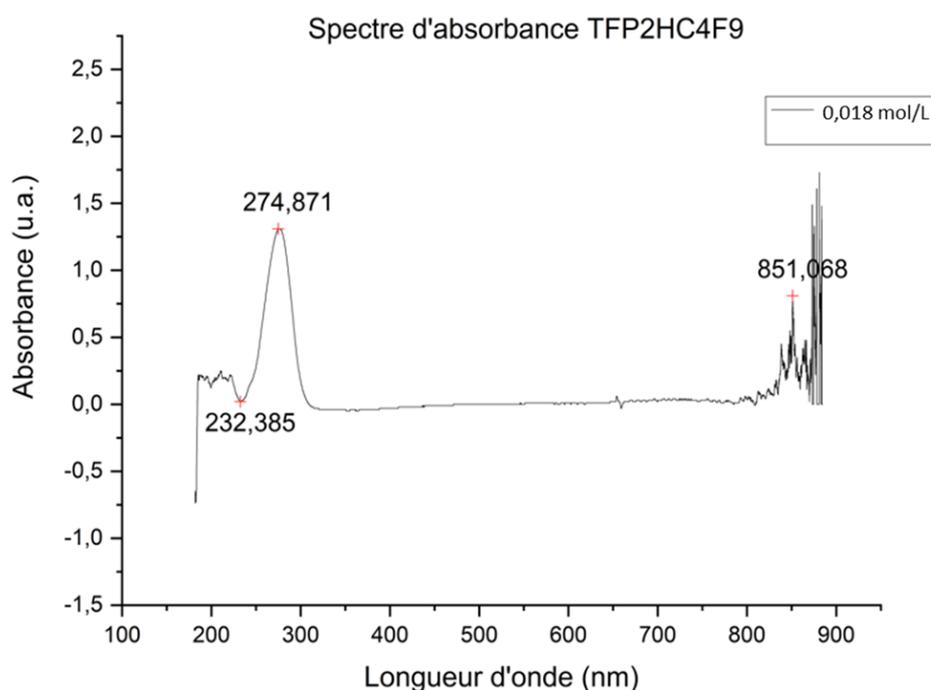


Figure 30 Spectre d'absorbance du TFP2HC4F9 ( $m = 1,9$  g, soit  $0,018$  mol/L<sub>CO<sub>2</sub></sub> ou  $0,923$  mmol/mol<sub>CO<sub>2</sub></sub>)

Pour trouver la solubilité maximale, nous avons tracé une courbe d'absorbance en fonction de la concentration de TFP2HC4F9 en ScCO<sub>2</sub>. La Figure 31 présente l'évaluation de l'absorbance du TFP2HC4F9 en fonction de sa quantité dans le ScCO<sub>2</sub>. Une courbe f(absorbance) = la quantité du TFP2HC4F9 été tracée en utilisant les données avec une longueur optique à 3 mm (carrés noirs). À partir d'une concentration de  $0,107$  mol/L<sub>CO<sub>2</sub></sub> ( $4,74$  mmol/mol<sub>CO<sub>2</sub></sub>), l'absorbance atteint un plateau (Absorbance  $y = 0,79$ ). À ce stade, l'absorbance ne varie plus lorsque la quantité initiale augmente. En prolongeant la courbe f(absorbance) = quantité du

TFP2HC4F13 en ScCO<sub>2</sub> (courbe noire) jusqu'à la valeur d'absorbance  $y = 0,79$  (courbe orange), l'intersection des deux courbes correspond à la solubilité maximale du TFP2HC4F13 en ScCO<sub>2</sub>. La concentration maximale (triangle bleu), ou la solubilité maximale de TFP2HC4F13 est donc 2,914 mmol/mol<sub>CO<sub>2</sub></sub>, soit 55,3 g/ L<sub>CO<sub>2</sub></sub> à 40 °C et 250 bar.

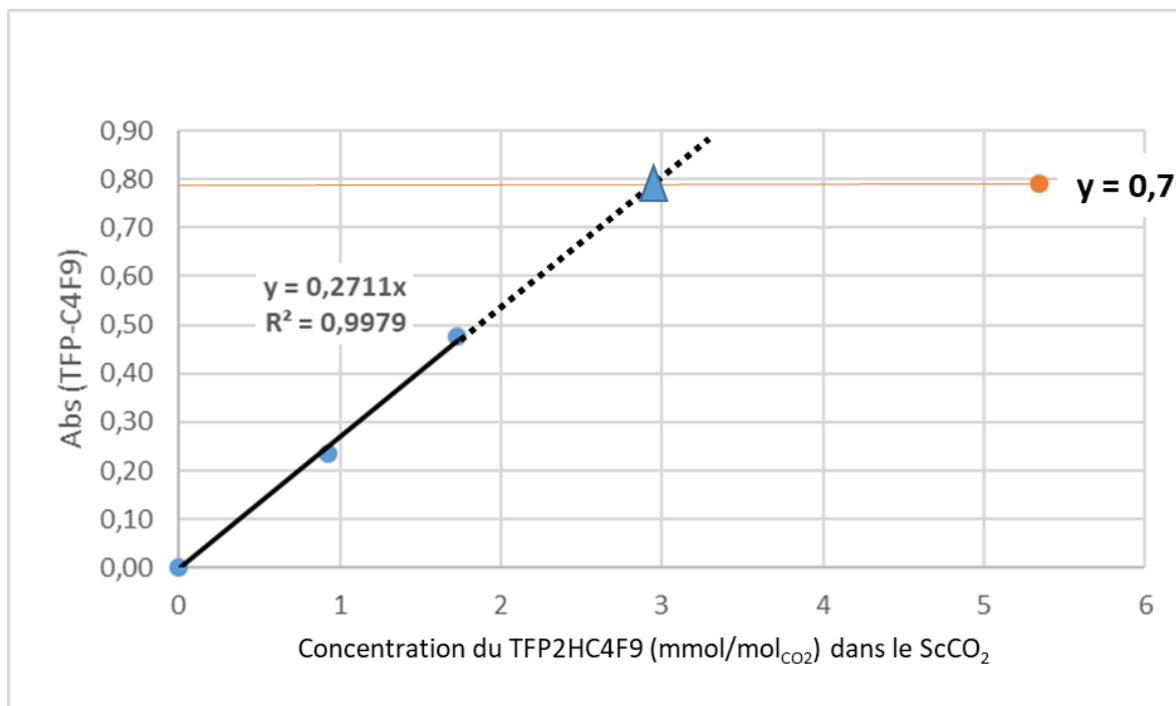


Figure 31 L'évaluation de l'absorbance du TFP2HC4F9 en fonction de sa quantité présente en ScCO<sub>2</sub>. Points : absorbance du TFP2HC4F9 mesurée par spectroscopie UV-Vis ; Courbe noire :  $f(\text{absorbance}) = \text{quantité du TFP2HC4F9 en ScCO}_2$  ; Courbe orange :  $y = 0,79$  ; Triangle bleu : point d'intersection de la courbe  $y = 0,79$  et la courbe  $f(\text{absorbance}) = \text{quantité du TFP2HC4F9 en ScCO}_2$ .

Pour la deuxième molécule de la série, le TFP2HC6F13, la première essai test de mesure de solubilité du TFP2HC6F13, indique que pour une concentration de 1,003 mmol/mol<sub>CO<sub>2</sub></sub> (0,020 mol/L), l'absorbance obtenue était de 0,75 à la longueur de chemin optique de 3 mm. Cependant, pour une concentration à 0,040 mol/L (2,015 mmol/mol<sub>CO<sub>2</sub></sub>), l'absorbance était 1,64 (Figure 32).

Selon les prédictions basées sur les paramètres de solubilité, le TFP2HC6F13 devrait être plus soluble que le TFP2HC4F9. Idéalement, sa solubilité devrait être supérieure à 2,914 mmol/mol<sub>CO<sub>2</sub></sub>. Il y a donc un fort risque de saturation de l'absorbance lorsque la quantité de TFP2HC6F13 dépassera 2,914 mmol/mol<sub>CO<sub>2</sub></sub>. Pour éviter ce problème, la longueur du chemin optique a été réduite à 1 mm, qui est la limite actuelle minimale de l'instrument pour cette spécification. En effet, D'ailleurs, les cylindres en verre ont été réalisés par notre verrier en coupant une baguette en verre longue à l'aide d'une scie circulaire. La section transversale du

cylindre de verre n'est pas donc parfaitement verticale, ce qui engendre une erreur relative d'autant plus grande que la longueur du chemin optique est petite. Un usinage de plus haute précision serait nécessaire pour descendre en dessous du millimètre.

Pour la troisième molécule de la série, le TFP2HC8F17, deux longueurs optiques (3 mm et 1 mm) ont également été utilisées. Malgré cela, la solubilité de TFP2HC8F17 est très tellement élevée, que même avec une longueur de chemin optique de 1 mm, à la faible concentration à 0,012 mol/L (0,538 mmol/mol<sub>CO2</sub>), l'absorbance commence à saturer (absorbance = 1,77, Figure 33). De ce fait, nous n'avons pas pu atteindre, ni donc mesurer le point de saturation pour ces deux dernières molécules extractantes : TFP2HC6F13 et TFP2HC8F17.

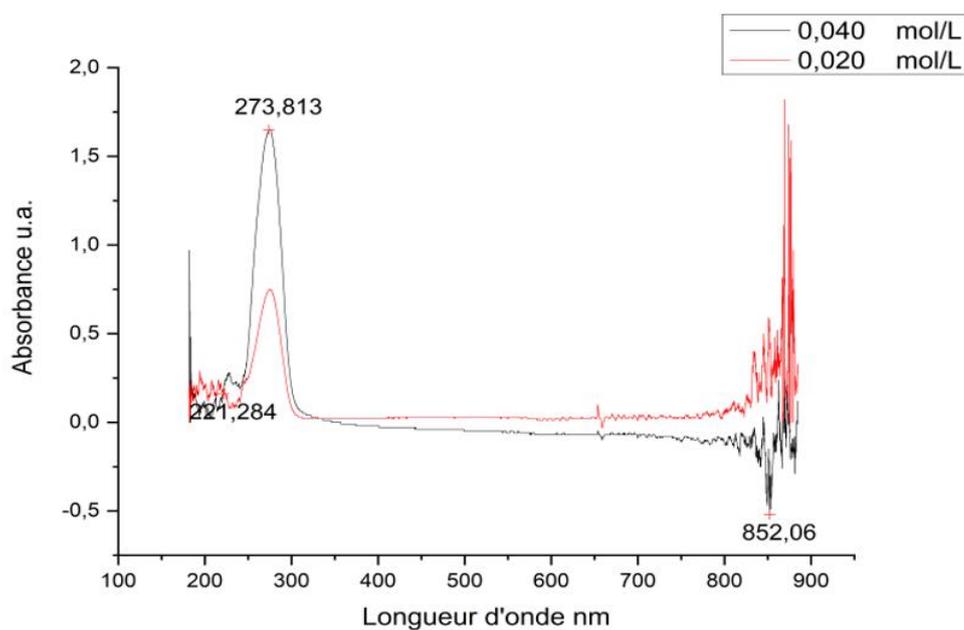


Figure 32 Spectres d'absorbance du TFP2HC6F13

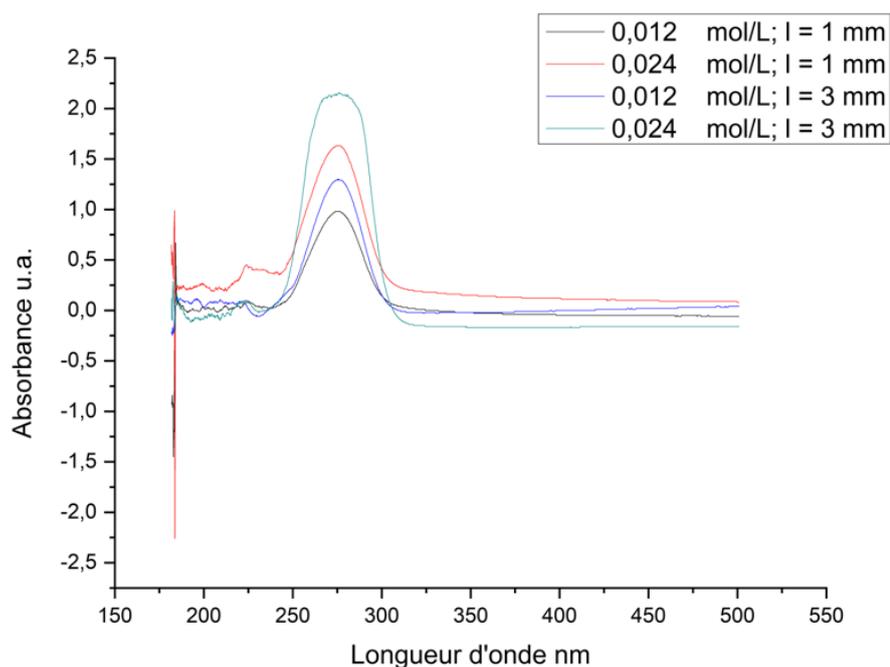


Figure 33 Spectres d'absorbance de TFP2HC8F17

Le Tableau 10 présente les solubilités de différentes molécules extractantes, notamment celles des molécules extractantes fluorées TFP et d'autres molécules extractantes classiques. Bien que les valeurs de solubilité pour le TFP2HC6F13 et le TFP2HC8F17 n'aient pu être mesurées expérimentalement, il est possible de tirer des conclusions sur la base des tendances observées et notamment qu'une augmentation de la solubilité dans le ScCO<sub>2</sub> lorsque le nombre d'atomes de fluor dans la structure de la molécule extractante augmente est observée. Une augmentation de la solubilité dans le ScCO<sub>2</sub> semble corrélée avec l'augmentation du nombre d'atomes de fluor dans la structure de la molécule extractante. Cela indique que l'incorporation d'un plus grand nombre d'atomes de fluor améliore la compatibilité et la solubilité du ligand dans le ScCO<sub>2</sub> [83]. Cette observation est également cohérente avec les prédictions basées sur les paramètres de solubilité. En comparaison avec les molécules extractantes classiques, les TFPs possèdent aussi une solubilité plus importante. Les interactions spécifiques entre les atomes de fluor et le dioxyde de carbone supercritique favorisent la dissolution de la molécule extractante dans le ScCO<sub>2</sub> [151].

Tableau 10 Solubilité des molécules extractantes en ScCO<sub>2</sub>[79]

Molécule extractante	Solubilité g/L <sub>CO2</sub>
TFP2HC4F9	55,3
TFP2HC6F13	>> 45,9
TFP2HC8F17	>> 34,8
DEHPA	51,6
CMP (150 bar)	132,4
CMPO	36,2

### III.3. Bilan et conclusion

Ce chapitre avait pour objectif de synthétiser de larges quantités de molécules extractantes (TFP2HC4F9 m = 116 g ; TFP2HC6F13 m = 92 g et TFP2HC8F17 m = 80 g) dédiées à l'extraction en milieu ScCO<sub>2</sub>. Ces molécules extractantes sont des dérivés fluorés de TBP avec un espacement de deux CH<sub>2</sub> entre l'oxygène et la chaîne fluorée, de tailles différentes pour chaque molécule (C4F9, C6F13 et C8F17). L'intérêt de l'ajout du fluor sur le TBP était d'augmenter la solubilité dans le ScCO<sub>2</sub> et ainsi obtenir de meilleurs rendements lors de l'extraction des cations métalliques en ScCO<sub>2</sub>. Les molécules extractantes agissent en formant des complexes avec les ions présents dans la phase aqueuse, permettant ainsi leur transfert dans le ScCO<sub>2</sub>.

Dans un premier temps, les synthèses de TFP2HC4F9 et de TFP2HC8F17, ont pu être optimisées de façon satisfaisante. Après la distillation boule à boule, les produits obtenus avaient des puretés élevées (97 % pour le TFP2HC4F9 et 99 % pour le TFP2HC6F13) avec des rendements élevés (95 % pour le TFP2HC4F9 et 70 % pour le TFP2HC6F13).

En revanche, la synthèse du TFP2HC8F17 a présenté des difficultés en raison de sa nature solide à la fin de la réaction ainsi que de sa faible solubilité dans les solvants utilisés. Des ajustements ont été nécessaires, tels que l'augmentation des quantités de solvant et l'ajout d'étapes supplémentaires. Cette optimisation nous a permis de parvenir à séparer le produit

principal des sous-produits de réaction. Le rendement global pour la synthèse de TFP2HC8F17 est de 60 % pour une pureté de 95 % après la distillation boule à boule.

Nous avons ensuite étudié théoriquement et expérimentalement la solubilité de ces trois molécules extractantes fluorées dans le ScCO<sub>2</sub>. Il est en effet crucial de comprendre et d'optimiser cette solubilité pour nous permette de cibler les molécules au plus haut potentiel d'extraction de métaux en ScCO<sub>2</sub>. Si les paramètres de solubilité prédisent que les molécules TFPs ont une solubilité plus élevée que les molécules extractantes classiques, ils confirment que cette solubilité augmente avec l'incorporation de plus d'atomes de fluor dans la structure moléculaire. Ceci a été vérifié expérimentalement par des mesures de solubilité dans le ScCO<sub>2</sub> à 40 °C et 250 bars. Les résultats rapportés dans ce chapitre confirment que le TFP2HC4F9, la molécule extractante avec le moins d'atomes de fluor, présente une solubilité plus élevée ( $\gamma = 2,914$  mmol/mol<sub>CO2</sub>) par rapport aux molécules extractantes non fluorées. La solubilité maximale de la famille d'amidophosphonate est de 2,47 mmol/mol<sub>CO2</sub> [81]. Les molécules TFP2HC6F13 et TFP2HC8F17, quant à elles, présentent aussi des solubilités très élevées, atteignant même les limites d'absorption UV de l'instrument utilisé. Il convient de noter que d'autres méthodes d'analyse, telles que la spectroscopie infrarouge ou la modification de la densité du CO<sub>2</sub> afin de varier coefficient d'absorption molaire, pourront être envisagées dans le futur comme des alternatives pour déterminer plus précisément la solubilité de ces deux molécules extractantes dans le ScCO<sub>2</sub>.

## Chapitre 4

# Etude des performances en extractions molécules fluorées TFPs : Extraction solide – CO<sub>2</sub> supercritique

Le deuxième objectif principal de ma thèse doctorale se concentre sur l'extraction des terres rares dans le CO<sub>2</sub> supercritique en utilisant des molécules extractantes fluorées synthétisées dans le chapitre 3.

Dans le domaine industriel, après les traitements physico-chimiques des déchets d'équipements électriques et électroniques (DEEEs), les métaux se retrouvent sous forme de cations métalliques dans une solution aqueuse [30]. Ils sont ensuite purifiés ou concentrés par l'extraction liquide-liquide. Dans le cadre de ma thèse, nous souhaitons d'abord tester l'efficacité des molécules extractantes fluorées en ScCO<sub>2</sub>. La méthode d'extraction solide-ScCO<sub>2</sub> a été choisie car elle a été développée et employée dans la thèse de S. Bouali au CEA/DEN/DE2D pour l'extraction du cérium en ScCO<sub>2</sub> dans le contexte de l'étude de la décontamination de matrices polluées par le cérium [81], [82]. Egalement, le groupe de P. Lacroix-Desmazes a utilisé cette méthode dans le cadre de l'extraction du cobalt dans les textiles [92]. Dans cette thèse, le protocole d'extraction solide - ScCO<sub>2</sub> est modifié sur la base de celui de S. Bouali. La solubilisation et l'extraction sont réalisées dans un seul réacteur batch. Le protocole détaillé ainsi que la figure du dispositif se trouvent dans le chapitre 2.

Ce chapitre se concentre sur l'étude des facteurs qui influent sur le rendement de l'extraction en utilisant le ScCO<sub>2</sub>, tels que la présence d'eau, la température, la quantité de lanthane déposée et la quantité de molécules extractantes. L'objectif était de déterminer les conditions optimales d'extraction. Par la suite, nous avons procédé à l'extraction solide-ScCO<sub>2</sub> du lanthane en utilisant les trois molécules extractantes TFPs afin de comparer l'influence de la structure des molécules extractantes.

## IV.1. Optimisation des conditions d'extraction en CO<sub>2</sub> supercritique

Afin de déterminer les conditions optimales d'extraction en utilisant le ScCO<sub>2</sub>, nous avons réalisé une série d'expériences en utilisant le TFP2HC6F13 comme molécule extractante sélectionnée. Le choix du TFP2HC6F13 s'explique par sa solubilité plus élevée par rapport au TFP2HC4F9, ainsi que par sa forme solide, facilitant sa récupération. Du point de vue économique, le réactif nécessaire à la synthèse du TFP2HC8F17 est plus coûteux que celui requis pour le TFP2HC6F13. Ainsi, le TFP2HC6F13 s'avère être le choix le plus approprié pour initier les essais d'extraction.

Le rendement d'extraction est une mesure de l'efficacité de l'extraction. Il est calculé en mesurant la différence de masse de lanthane avant et après l'extraction présente dans le réacteur d'extraction. Cela nous a permis de quantifier l'efficacité du processus d'extraction ainsi que l'efficacité de molécule extractante utilisée pour extraire le lanthane de la matrice solide.

$$R_E = \frac{m_i - m_f}{m_i} \quad \text{Eq. 4}$$

Où, R<sub>E</sub> (% massique) est le rendement d'extraction, m<sub>i</sub> est la masse initiale de nitrate de lanthane déposée sur le coton et m<sub>f</sub> est la masse de nitrate de lanthane sur le coton après l'extraction.

### IV.1.1.Effet de l'ajout de l'eau dans le système d'extraction

Les résultats dans le Tableau 11 de l'expérience ont démontré que l'ajout de 0,1 ml d'eau a conduit au rendement d'extraction le plus élevé, atteignant 24 %. Ces résultats indiquent que l'incorporation d'une petite quantité d'eau a un impact positif sur le processus

Tableau 11 Rendement d'extraction en fonction de la quantité d'eau ajoutée, T = 60 °C, P = 200 bar et temps d'extraction = 1h

Essais	Masse initiale La <sup>3+</sup> (mg)	Masse TFP2HC6F13 (g)	Quantité l'eau (ml)	Ratio (TFP/La <sup>3+</sup> )	Rendement d'extraction (%)
C6_La001	18,0	1,00	0	6,8	13
C6_La002	12,8	1,00	0,1	8,1	24
C6_La003	10,5	1,00	0,2	11,7	15

d'extraction, améliorant la solubilité et l'interaction entre la molécule extractante et le nitrate de lanthane.

La présence d'eau lors de l'extraction au ScCO<sub>2</sub> permet une interaction en tant que modificateur entre les chélates métalliques et la matrice de l'échantillon. Dans cette condition, le lanthane se trouve principalement sous la forme d'un cation métallique La<sup>3+</sup>. Les molécules d'eau sont capables de former des liaisons hydrogène avec les chélates métalliques, occupant ainsi les sites actifs de la matrice de l'échantillon, en particulier dans les matrices polaires. Cette interaction entre l'eau et la matrice de l'échantillon contribue à affaiblir la liaison entre les chélates métalliques et la matrice solide [169]. En conséquence, les chélates métalliques ont une plus grande propension à migrer de la matrice solide vers la phase fluide, qui est constituée du mélange de ScCO<sub>2</sub> et d'eau modifiée. Cela facilite ainsi l'extraction des complexes métalliques.

Toutefois, lorsque la quantité d'eau est augmentée à 0,2 ml dans le système d'extraction, le rendement d'extraction diminue à 15 %. Cette observation souligne l'importance d'optimiser la concentration d'eau, car une utilisation excessive peut entraîner des réactions secondaires indésirables [53] ou altérer les propriétés du ScCO<sub>2</sub>, ce qui réduit le rendement d'extraction. En conclusion, la quantité d'eau ajoutée dans le système d'extraction doit être soigneusement choisie pour obtenir des résultats optimaux.

La présence d'une grande quantité d'eau peut défavoriser la formation de complexes La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>TFP en raison de la compétition entre l'eau et les molécules TFPs pour le site actif métallique. Cependant, son usage offre la possibilité de développer une méthode de récupération de la molécule extractante en utilisant une solution aqueuse. En retrouvant des conditions appropriées, il serait possible de séparer et de récupérer les molécules TFPs de manière efficace et sélective, ce qui pourrait être avantageux dans le processus d'extraction (cf. chapitre 5).

#### IV.1.2. Influence de la masse déposée et de la quantité de molécule extractante

Le protocole utilisé pour préparer la matrice solide {coton/ La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>} a été décrit dans la thèse de S. Bouali [109], ainsi que dans le chapitre II.4.1.1. Initialement, le coton a été mis en contact avec 10 ml de solution La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> dans une coupelle en aluminium, conformément au protocole de S. Bouali. La masse de lanthane déposée était d'environ 20 mg. Cependant, par

rapport à la masse théorique attendue (139 mg pour 10 ml de solution de La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> à 100 mM), seulement 14 % de La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> ont été fixés sur le coton.

Afin d'augmenter la quantité de La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> déposée sur le coton, la coupelle en aluminium a été remplacé par un bécher ayant une surface de fond plus petite (D = 2 cm), qui s'adaptait parfaitement au coton. Cette nouvelle méthode de dépôt a permis d'augmenter la quantité de La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> jusqu'à 137 mg de lanthane, soit 98 % de la valeur théorique. En effet, en utilisant le bécher, la surface de contact entre le coton et la solution La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> a été augmentée (Figure 34), cela permet au coton de s'imprégner totalement dans les 10 mL de solution.



Figure 34 Deux récipients utilisés pour la préparation de matrice {coton/La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>} : gauche : matrice dans une coupelle en aluminium; droit : matrice dans un bécher

Ensuite, nous avons étudié l'impact de la quantité de molécule extractante sur le processus d'extraction. Au lieu de travailler avec une masse constante (1 g de TFP2HC6F13), nous avons opté pour un rapport molaire molécule extractante - lanthane de 8,1 (TFP/La<sup>3+</sup> = 8,1). Cette valeur a été utilisée dans l'essai C6-La002, qui a montré un rendement d'extraction plus élevé (Tableau 11).

Tableau 12 Rendement d'extraction en fonction de la masse de molécule extractante TFP2HC6F13, T = 60 °C, P = 200 bar et temps d'extraction = 1h

Essais	Masse initiale La <sup>3+</sup> (mg)	Masse TFP2HC6F13 (g)	Quantité l'eau (ml)	Ratio (TFP/La <sup>3+</sup> )	Rendement d'extraction (%)
C6_La002	12,8	1,00	0,1	8,1	24
C6_La004	65,0	4,64	0,1	8,1	39
C6_La007	50,8	3,35	0	8,1	48

Les résultats du Tableau 12 démontrent qu'en maintenant le rapport molaire TFP/La<sup>3+</sup> constant, le rendement d'extraction est impacté positivement. Ainsi, nous ajustons la quantité de molécule extractante TFP2HC6F13 afin de garder ce ratio. Sans ajout d'eau, le rendement d'extraction atteint 48 % (C6-La007), et avec 0,1 ml d'eau, le rendement est de 39 % (C6\_La004).

L'essai C6-La007 a donné des résultats contradictoires par rapport à la section IV.1.1. Un rendement d'extraction plus élevé a été obtenu sans la présence de l'eau. Lorsque la quantité de molécule extractante a été ajustée pour atteindre un rapport molaire TFP/La<sup>3+</sup> de 8, la présence de l'eau n'a plus eu un effet favorable. L'impact négatif de la présence d'eau peut être dû à son rôle d'obstacle à la diffusion du ScCO<sub>2</sub> [170] dans la matrice solide. Une autre hypothèse est que les molécules d'eau peuvent entrer en compétition [53] avec les chélates métalliques pour les sites de complexation sur les molécules extractantes, ce qui pourrait réduire l'efficacité de l'extraction des métaux. En combinant les résultats de la section IV.1.1, il devient plus crucial de maintenir le rapport moléculaire entre la molécule extractante et le lanthane. Il est également important de noter que l'humidité dans le système d'extraction en ScCO<sub>2</sub> est une épée à double tranchant. Bien que l'absence d'eau supplémentaire puisse dans certains cas améliorer le rendement de l'extraction, l'ajout d'eau peut également être bénéfique dans certains scénarios, de par la modification des propriétés du CO<sub>2</sub> telle que sa polarité ainsi que sa viscosité, et en favorisant la solubilité des complexes métalliques et fortiori leur récupération.

Ces résultats représentent une amélioration significative par rapport aux essais précédents, soulignant l'importance d'ajuster la quantité de molécule extractante par rapport à la masse de lanthane déposée sur le coton. Pour la suite, le rapport molaire TFP/La<sup>3+</sup> de 8,1 a été maintenu. Le mécanisme d'extraction sera discuté dans la section IV.1.4

### IV.1.3.Effet de la température d'extraction

Après avoir étudié l'impact de l'ajout d'eau et le rapport molaire TFP/La<sup>3+</sup> sur le rendement de l'extraction, nous avons étudié l'influence de la température sur le processus (Tableau 13). L'abaissement de la température a entraîné une diminution significative du rendement d'extraction, qui n'a atteint que 6 %.

Tableau 13 Rendement d'extraction avec deux températures différentes, P = 200 bar et temps d'extraction = 1h

Essais	Masse initiale La <sup>3+</sup> (mg)	Masse TFP2HC6F13 (g)	Quantité l'eau (ml)	Ratio (TFP/La <sup>3+</sup> )	Température (°C)	Rendement d'extraction (%)
C6_La005	74,0	4,88	0,1	8,1	60	33
C6_La006	70,5	4,64	0,1	8,1	35	6

Les diagrammes (Figure 35) [171] ci-dessus indiquent qu'à une pression donnée, la densité et la viscosité du CO<sub>2</sub> diminuent lorsque la température augmente. Pour les fluides supercritiques, la loi de gaz parfait ne peut pas être appliquée. En effet, le comportement des fluides supercritiques est défini par l'équation de l'état cubique décrite par Peng-Roinson (PREoS).

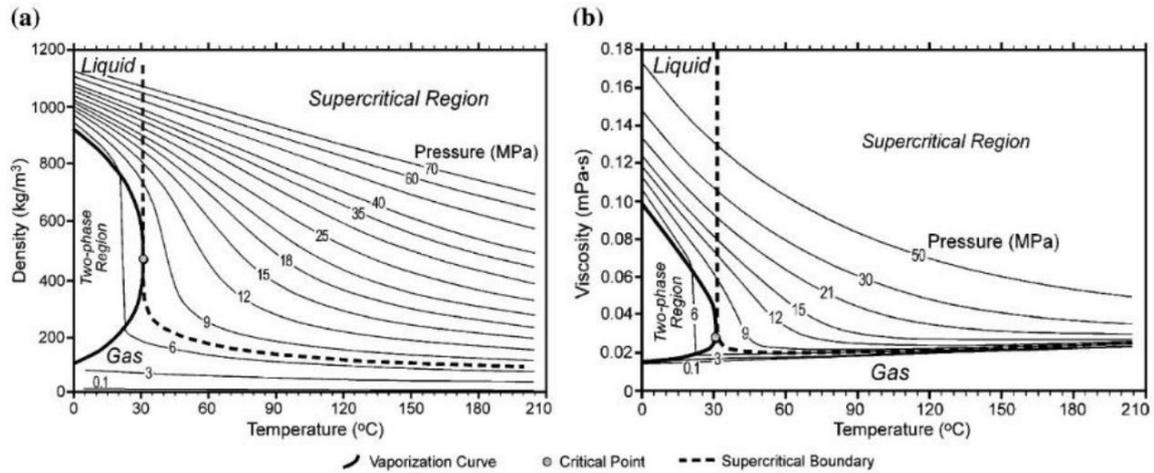


Figure 35 Variation de la densité et de la viscosité du CO<sub>2</sub> en fonction de la température et de la pression, crédit Nordbotten et al, 2005 [171]

Cette équation a été proposée par Peng et Robinson en 1976 pour calculer le volume de gaz méthanol pur en fonction de la pression et de la température, en exprimant les propriétés des fluides en termes de propriétés critiques et de facteur acentrique de chaque espèce impliquée [172]. Elle est applicable à tous les calculs de toutes les propriétés des fluides dans les procédés de traitement du gaz naturel.

$$P = \frac{RT}{V_m - b} = \frac{a\alpha}{V_m^2 + 2bV_m - b^2} \quad \text{Eq. 5}$$

$$a = \frac{0.45724R^2T_c^2}{P_c}$$

$$b = \frac{0.07780RT_c}{P_c}$$

$$\alpha = (1 + (0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2)(1 - T_r^{0.5}))^2$$

$$T_r = \frac{T}{T_c}$$

Où P est la pression absolue en Pa, T est la température absolue en K, R est la constante de gaz parfait ( $R = 8,314413 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ),  $V_m$  est le volume molaire en  $\text{m}^3.\text{mol}^{-1}$ .  $P_c$  est la pression

de point critique (73,8 MPa pour le ScCO<sub>2</sub>), T<sub>c</sub> est la température de point critique (304,15 K pour le ScCO<sub>2</sub>).

G. Liao et al. [173] ont réalisé le calcul des propriétés thermodynamiques du ScCO<sub>2</sub> en utilisant les séries de PReoS, couplée à une méthode de simulation moléculaire. Les calculs ainsi que les données expérimentales confirment que pour le ScCO<sub>2</sub>, à pression constante, la densité est inversement proportionnelle à la température absolue, cela signifie que lorsque la température d'un gaz augmente, sa densité diminue.

La solubilité d'un composé dans le ScCO<sub>2</sub> dépend de la densité de la phase supercritique [174]. Cependant, il convient de noter que cette solubilité dépend non seulement de la densité du ScCO<sub>2</sub>, mais aussi du paramètre de solubilité de composé et de son coefficient de dissociation [175], [176]. Dans notre cas, à une pression constante à 200 bar (II.4.1.2), la solubilité du TFP2HC6F13 diminue quand la température diminue, ce qui entraîne une perte de rendement d'extraction. A une température de 35 °C, la molécule extractante TFP2HC6F13 se présente sous forme solide, mais elle fond à 60 °C. Lorsqu'elle est sous forme liquide, un phénomène de miscibilité mutuelle se produit entre la phase de la molécule extractante et la phase de ScCO<sub>2</sub>. La miscibilité mutuelle est la capacité de deux substances à se mélanger dans toutes les proportions pour former une solution homogène (Figure 36). Ce phénomène peut être observé à l'état solide, liquide et gazeux [177], [178]. Cette miscibilité mutuelle entraîne une augmentation de la solubilité de la molécule extractante dans le ScCO<sub>2</sub>, facilitant ainsi le processus d'extraction. Le rendement d'extraction est donc plus élevé quand l'extraction est réalisée à 60 °C.

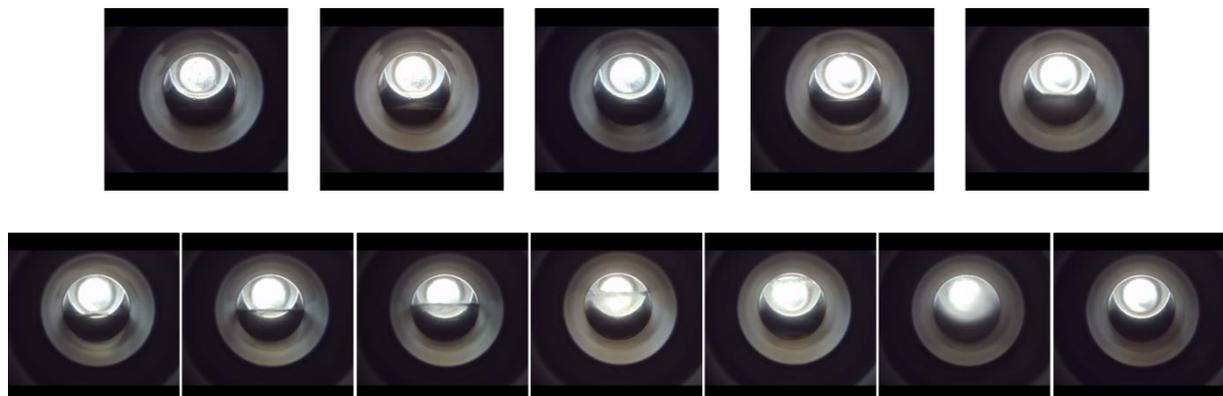


Figure 36 phénomène de miscibilité mutuelle se produisant entre la phase de la molécule extractante et la phase de ScCO<sub>2</sub>, crédit Xia Dong.

#### IV.1.4. Effet de rapport molécule extractante et lanthane

Les essais dans la section IV.1.2 ont utilisé un rapport molaire TFP/La<sup>3+</sup> de 8,1. Cependant, il est important de souligner que les molécules extractantes, notamment le TFP2HC8F17, sont relativement coûteuses et leur masse molaire élevée (1436,27 g.mol<sup>-1</sup>) peut poser des problèmes en termes de praticité. Afin de surmonter ces limitations, nous avons entrepris d'explorer la possibilité de diminuer le rapport molaire TFP/La<sup>3+</sup> tout en maintenant un rendement d'extraction acceptable. Cette approche nous permettrait d'optimiser l'utilisation de molécule extractante et de réduire les coûts associés à son utilisation, tout en préservant l'efficacité de l'extraction des terres rares.

Tableau 14 rendement d'extraction en fonction de différents rapport molaire TFP/La<sup>3+</sup>, T = 60 °C et P = 200 bar

Essais	Masse initiale La <sup>3+</sup> (mg)	Masse TFP2HC6F13 (g)	Quantité l'eau (ml)	Ratio (TFP/La <sup>3+</sup> )	Rendement d'extraction (%)
C6_La007	50,8	3,35	0	8,1	48
C6_La008	109,6	5,00	0	5,5	36
C6_La009	137,0	5,01	0	4,5	24
C6_La010	119,5	3,42	0	3,5	43

Quatre rapports molaires différents (Tableau 14) TFP/La<sup>3+</sup> ont été sélectionnés : 8,1, 5,5, 4,5 et 3,5. Lors des expériences, un rendement d'extraction de 43 % a été observé avec un rapport molaire de 3,5, se rapprochant du rendement obtenu avec un rapport molaire de 8,1 (R<sub>E</sub> = 48 %). Cette constatation indique qu'en réduisant le rapport molaire à 3,5, il est possible d'obtenir rendement du même ordre en utilisant seulement la moitié de la quantité de molécule extractante. Cela présente un avantage significatif en termes de rentabilité et d'utilisation des ressources.

Cette observation peut être expliquée par le fait que le rapport molaire TFP/La<sup>3+</sup> influence directement le mécanisme d'extraction de lanthane lors du processus d'extraction. Le mécanisme d'extraction repose sur un processus de complexation des cations de lanthane avec les molécules extractantes. Plusieurs littératures [80], [179], [152] ont discuté le mécanisme d'extraction en utilisant le TBP. Les TFPs étant des dérivés fluorés du TBP, leur mécanisme d'extraction des terres rares peut être considéré comme analogue à celui de TBP.

Shimizu et al. [80] a proposé une coordination chimique pour les oxydes de lanthanide avec un système TBP-HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O : trois anions nitrate pour la neutralisation des charges, mais le nombre de molécules de TBP (n) varie :



Dans le cas de rapport molaire TFP/La<sup>3+</sup> à 3,5, pour une mole de lanthane, trois TFP2HC6F13 ont participé la formation d'un complexe hexagonal : La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(TFP)<sub>3</sub> (Figure 37)

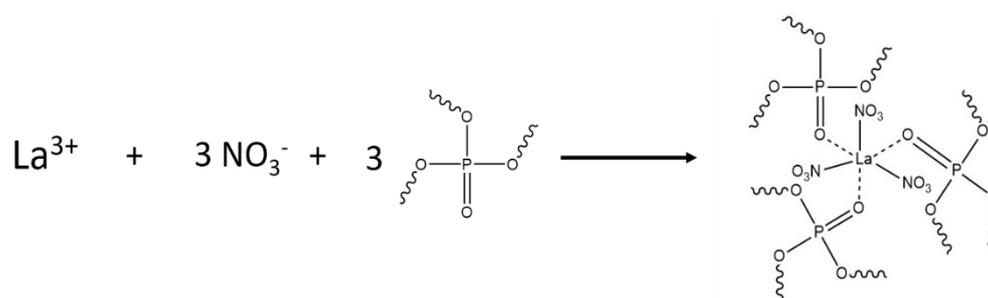


Figure 37 Mécanisme proposé pour l'extraction du lanthane en utilisant les molécules extractantes TFPs avec un ratio TFP/La<sup>3+</sup> = 3,5

Pour les autres rapports molaires TFP/La<sup>3+</sup> supérieur à 3,5, un autre mécanisme d'extraction a été proposé par Ellis and Antonio [180], dans le cadre de l'extraction du cérium en milieu aqueux. Ils ont mené une étude structurale sur les aspects avancés de l'extraction par solvant, en se concentrant sur les phénomènes d'agrégation et l'auto-assemblage des micelles inversées lors de l'extraction des lanthanides, à l'aide de spectrométrie d'absorption des rayons X (X-ray absorption spectroscopy, XAS) et diffusion des rayons X aux petits angles (Small-angle X-ray scattering, SAXS). Ils ont réussi à récupérer le cérium trivalent en utilisant une molécule extractante de type malonamide dans le n-dodécane, en observant la formation de structures d'ordre supérieur d'assemblages micellaires inversés. De même, Antonio *et al.* [181] ont observé des phénomènes similaires avec des espèces de cérium tétravalent en utilisant le système d'extraction par solvant tri-n-butyle phosphate-n-dodécane, notant la coagulation de micelles inversées composées de solvates Ce(IV)-TBP.

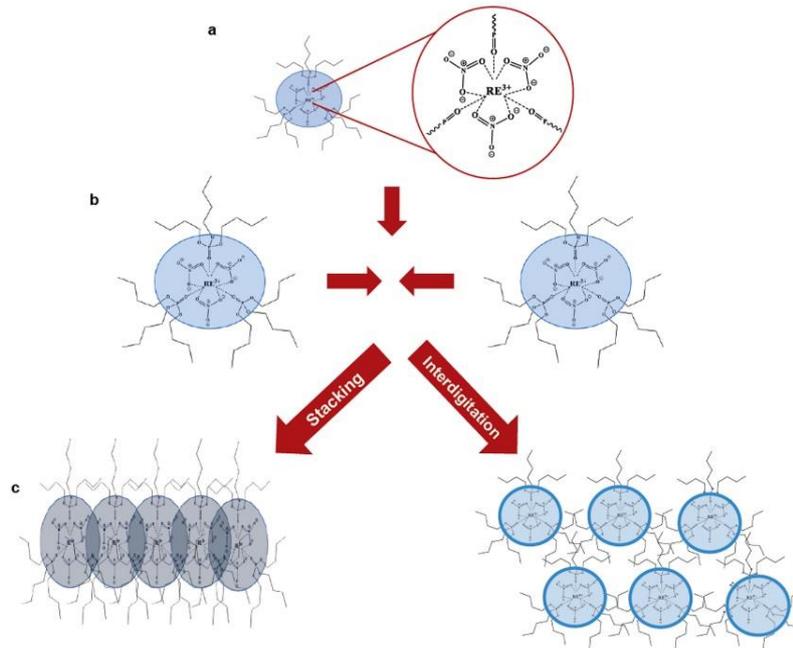


Figure 39 Illustration de la formation de super agrégats sous forme de chaînes stables par empilement micellaire ou de sphères adhérant de façon aléatoire par interdigitation. Crédit Yao et al. 2017 [33].

Dans le cas d'utilisation des tensioactifs macromolécules fluorés [182], les mesures internes de systèmes ScCO<sub>2</sub> grâce à la SAXS montrent une auto-association des copolymères solubilisés dans le ScCO<sub>2</sub>. La présence d'un groupe CO<sub>2</sub> – phobe dans ces macromolécules (Figure 39) ne tend pas à favoriser l'auto-association, ce phénomène étant plutôt lié à leur conformation. En revanche, ce caractère CO<sub>2</sub>-phobe favorise la corrélation inter-objets conduisant à une agrégation des copolymères.

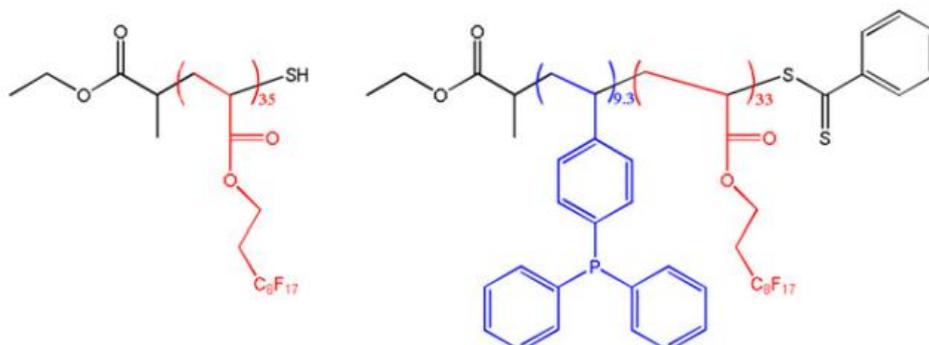


Figure 38 Structure du poly(FDA)-SH homopolymère et du poly(FDA-co-DPPS) copolymère utilisé. Les valeurs moyennes du degré de polymérisation sont indiquées. Les parties philes au CO<sub>2</sub> sont représentées en rouges, tandis que les parties phobiques au CO<sub>2</sub> sont représentées en bleu [180].

Les résultats obtenus lors des essais C6-La007 à C6-La010 mettent en évidence une variation de rendement d'extraction, suggérant ainsi une différence de stabilité des complexes ou agrégats formés, notés  $La_x(NO_3)_y(TFP)_n$ , pendant le processus d'extraction. En effet, les agrégats ou le complexe instables peuvent entraîner une libération des cations  $La^{3+}$  et un dépôt ultérieur sur la matrice solide, ce qui se traduit par un rendement d'extraction sous-optimal.

Outre la stabilité des complexes ou agrégats, la solubilité de ces espèces dans le ScCO<sub>2</sub> revêt une importance cruciale. Une solubilité adéquate favorise la diffusion des complexes ou agrégats de la phase solide vers la phase ScCO<sub>2</sub>, permettant ainsi une interaction plus efficace avec le lanthane et conduisant à des rendements d'extraction plus élevés. Dans le chapitre 3, les mesures de solubilité du TFP2HC6F13 montrent que sa solubilité dans le ScCO<sub>2</sub> est relativement élevée, atteignant la limite de l'instrument de mesure. Les complexes formés présentent également une solubilité similaire. Cependant, la spectroscopie utilisée n'est plus capable de mesurer la solubilité des complexes  $La_x(NO_3)_y(TFP)_n$ . Il serait donc pertinent d'envisager une autre technique telle que la spectroscopie IR pour effectuer ces mesures d'extraction plus efficaces et rentables pour les terres rares.

## IV.2. Efficacité des molécules extractantes fluorées TFPs en CO<sub>2</sub> supercritique

### IV.2.1. Conditions expérimentales

Une fois les conditions optimales déterminées pour l'extraction solide - ScCO<sub>2</sub>, la prochaine étape consiste à réaliser des essais d'extraction en utilisant trois molécules extractantes différentes : TFP2HC4F9, TFP2HC6F13 et TFP2HC8F17. L'objectif de ces essais est d'étudier l'influence de la structure chimique de ces molécules sur l'efficacité de l'extraction des terres rares.

Chacune de ces molécules extractantes présente une structure chimique unique, caractérisée par la longueur de sa chaîne carbonée et le nombre de groupes fluorés. Cette variation de structure chimique peut avoir un impact significatif sur les propriétés physico-chimiques des molécules, telles que leur solubilité, leur affinité pour les terres rares, et leur interaction avec le ScCO<sub>2</sub>.

En réalisant des essais d'extraction avec ces trois différentes molécules, il est possible de comparer leurs performances et de déterminer si des variations structurelles ont un effet sur l'efficacité de l'extraction.

Les essais d'extraction ont été réalisés à 60 °C et à 200 bars, pendant une heure, avec un rapport molaire TFP/La<sup>3+</sup> de 3,5 et sans ajout d'eau supplémentaire.

#### IV.2.2. Rendement d'extraction du lanthane en milieu ScCO<sub>2</sub>

Tableau 15 Rendement d'extraction du lanthane des trois molécules extractantes TFPs (ratio molaire TFP/La<sup>3+</sup> = 3,5, avec le coefficient de variation (RDS %))

Molécule extractante	Rendement d'extraction % (pesée)	RDS %	Rendement d'extraction (Analyse ICP)	RDS %
TFP2HC4F9	25 ± 1	5,6	33 ± 12,4	37,4
TFP2HC6F13	34 ± 10	26,9	33 ± 11	32,0
TFP2HC8F17	76,7	6,2	97 ± 2	2,0

Le Tableau 15 présente les rendements d'extraction du lanthane pour les trois molécules extractantes TFPs. Chaque molécule a été testée trois fois dans des conditions identiques. Nous avons remarqué que les essais pour les molécules TFP2HC4F9 et TFP2HC6F13 ne sont pas relativement reproduits par rapport au TFP2HC8F17. Cela est dû au placement du matériau solide à l'intérieur du réacteur, ainsi qu'à la différence de solubilité entre les trois molécules extractantes.

La matrice solide est placée sur un support cylindre en verre (hauteur du support = 3 cm) au milieu du réacteur. Cependant, le placement peut se mouvoir pendant l'introduction du ScCO<sub>2</sub> et la compression du dispositif, cela entraîne une distribution inégale des molécules extractantes autour de la matrice solide pendant l'extraction. Pour le TFP2HC4F9 et le TFP2HC6F13, ces deux molécules sont partiellement solubles dans le ScCO<sub>2</sub> (n = 3,5 mmol). Dans ce cas, le placement du matériau solide est un facteur important qui influence le rendement d'extraction, car la disponibilité des molécules extractantes pour interagir avec le lanthane peut varier selon leur position par rapport à la matrice solide. Alors que le TFP2HC8F17, qui est totalement soluble dans le ScCO<sub>2</sub>, un changement de position du matrix n'affecte pas le rendement d'extraction.

De plus, une différence de rendement est également observée selon la méthode de calcul utilisée. En effet, le rendement calculé par pesée est différent de celui calculé par l'analyse ICP. Cette dernière méthode consiste à digérer la matrice, qui contient les espèces de lanthane, à l'aide d'acide concentré (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 96 wt%) afin de préparer une solution aqueuse adaptée à l'analyse ICP-OES. En quantifiant la concentration de lanthane dans la solution avant et après l'extraction, le rendement d'extraction peut être déduit. Il existe plusieurs raisons pouvant expliquer cette différence de rendement d'extraction :

Tout d'abord, la redéposition des complexes  $\text{La}_x(\text{NO}_3)_y(\text{TFP})_n$  sur la matrice solide lors de la décompression du ScCO<sub>2</sub> peut entraîner une sous-estimation du rendement d'extraction. Ces complexes, qui sont initialement extraits dans le ScCO<sub>2</sub>, se déposent à nouveau sur la matrice solide lorsque la pression est relâchée. Par conséquent, ils sont comptabilisés dans la masse de la matrice solide après l'extraction, ce qui conduit à une diminution apparente du rendement d'extraction calculé par différence de masse. De plus, il peut y avoir des molécules extractantes non consommées pendant le processus d'extraction, qui restent dans le système et ne sont pas prises en compte dans le calcul du rendement d'extraction par différence de masse. Ces molécules extractantes non consommées peuvent également contribuer à la différence entre les rendements d'extraction calculés par différence de masse et par analyse ICP-OES.

Le graphique Figure 40 illustre la relation entre la longueur de la chaîne fluorée dans les molécules extractante et le rendement d'extraction. Le rendement d'extraction augmente lorsque la longueur de la chaîne fluorée incorporée dans la molécule extractante augmente.

Dans le cadre de thèse de S. Bouali, l'impact de la structure de molécule extractante de type amidophosphonate a été étudié [81]. L'évolution du rendement d'extraction des molécules extractantes suit la même tendance que leur solubilité dans le ScCO<sub>2</sub>, cela indique que la solubilité des molécules extractantes est bien un facteur important dans les procédés d'extraction des métaux en milieu ScCO<sub>2</sub> [83], [183]. Effectivement, la structure chimique de la molécule extractante peut avoir une influence significative sur sa solubilité dans le ScCO<sub>2</sub> et, par conséquent, sur son rendement d'extraction.

Dans le cas des molécules extractantes TFP2HC4F9, TFP2HC6F13 et TFP2HC8F17, la présence de groupes perfluorés dans leur structure chimique est d'une grande importance. Les groupes perfluorés sont hydrophobes et non polaires, ce qui leur confère une excellente solubilité dans le ScCO<sub>2</sub>. Comparativement, le TFP2HC8F17 possède le plus grand nombre de groupes perfluorés parmi les trois molécules extractantes étudiées. Cela signifie qu'il présente une solubilité plus élevée dans le ScCO<sub>2</sub> par rapport aux autres molécules, qui a été vérifié dans le chapitre III.2. Cette solubilité accrue favorise l'interaction entre la molécule extractante et le lanthane, potentiellement augmentant ainsi le rendement d'extraction, malgré la longue chaîne alkyle du TFP2HC8F17. L'étude de S. Bouali *et al.* [81] montre qu'entre les deux molécules à chaîne alkyle linéaire, butyle et hexyle, celle à chaîne plus courte (butyle) est plus soluble dans le ScCO<sub>2</sub>. La présence de groupes perfluorés change cette propriété. Les groupes perfluorés, qui sont des groupes CO<sub>2</sub>-phile, joue un rôle déterminant dans sa solubilité dans le ScCO<sub>2</sub>, et donc dans le rendement d'extraction en milieu ScCO<sub>2</sub>.

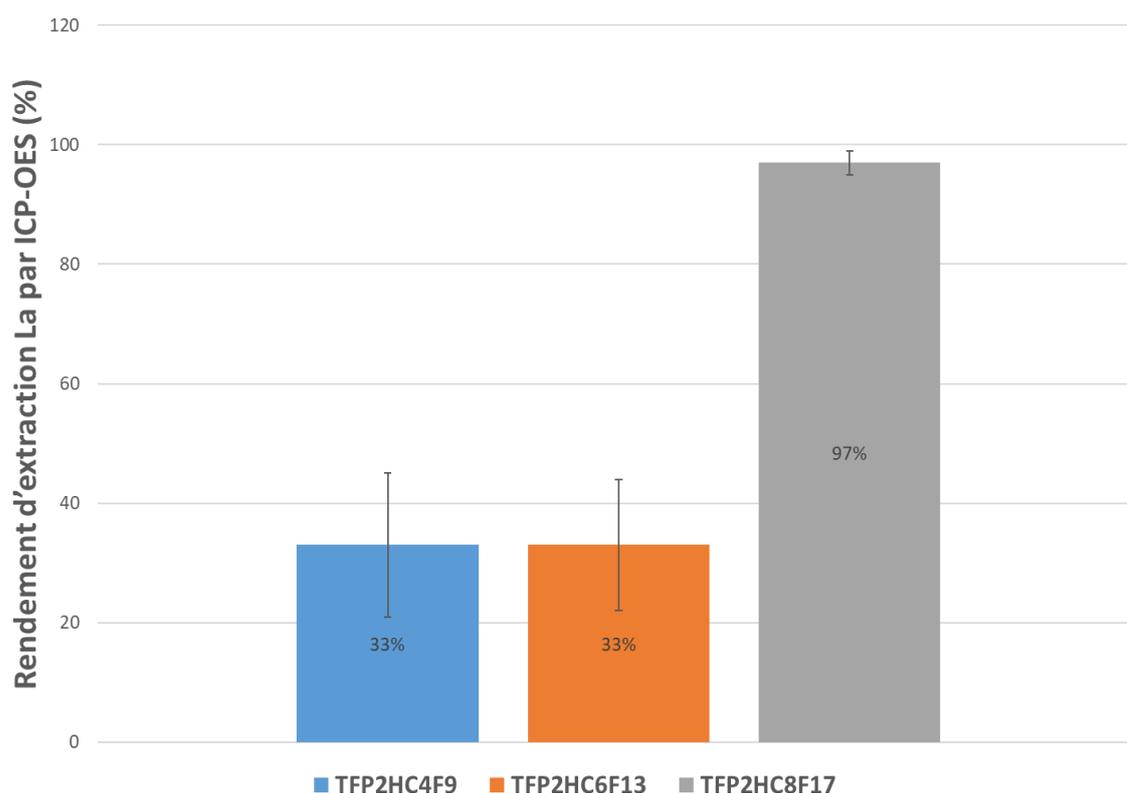


Figure 40 Rendement d'extraction en fonction de longueur de la chaîne fluorée

Dans le cas spécifique de l'utilisation du TFP2HC8F17 en ScCO<sub>2</sub> pour l'extraction du lanthane, nos résultats indiquent un rendement d'extraction remarquable de 97 ± 2 % selon l'analyse ICP-OES. Cela signifie que la majorité du lanthane présent dans la matrice solide a été

extrait avec succès en utilisant cette molécule extractante en milieu ScCO<sub>2</sub>, sans nécessité d'ajouter de l'eau ou des co-solvants supplémentaires.

Pour mettre ces résultats en perspective, nous les avons comparés à ceux de la littérature, notamment en ce qui concerne l'utilisation du TBP pour l'extraction du lanthane. (Tableau 16). En comparaison les résultats, le rendement d'extraction du lanthane est généralement de moins de 10 % en ScCO<sub>2</sub> pur en utilisant le complexe TBP-HNO<sub>3</sub> comme la molécule extractante [88], [80], [184]. Cette valeur est augmentée à 56 % en appliquant une petite quantité d'eau dans le complexe TBP-HNO<sub>3</sub> et à 86 % en présence de 5 mol% du méthanol dans le milieu supercritique. Alors en utilisant notre molécule extractante fluorée, TFP2HC8F17, sans utilisation le co-solvant, notre rendement d'extraction de 97 ± 2 % dépasse tous rendements rapportés. Cela indique que les molécules extractantes et le processus d'extraction que nous avons développés ont fait preuve d'une efficacité et d'une efficacité supérieures dans l'extraction des terres rares des déchets d'équipements électriques et électroniques.

Tableau 16 Aperçu des études antérieures sur l'extraction en ScCO<sub>2</sub> des terres rares

<b>Molécule extractante</b>	<b>Ressource</b>	<b>Métaux à extraire</b>	<b>Milieu d'extraction</b>	<b>Rendement d'extraction %</b>	<b>Ref</b>
TFP2HC4F9	La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> déposé sur un coton	La	ScCO <sub>2</sub> 200 bar et 60 °C	33 ± 12	Dans cette étude
TFP2HC6F13	La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> déposé sur un coton	La	ScCO <sub>2</sub> 200 bar et 60 °C	33 ± 11	Dans cette étude
TFP2HC8F17	La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> déposé sur un coton	La	ScCO <sub>2</sub> 200 bar et 60 °C	97 ± 2	Dans cette étude

Chapitre 4 : Etude des performances en extractions molécules fluorées TFPs : Extraction solide – CO<sub>2</sub> supercritique

TBP-HNO <sub>3</sub>	La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Eu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Lu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> déposés sur les matériau solide à base de cellulose	La Eu Lu	ScCO <sub>2</sub> 150 bar et 60 °C	La <sup>3+</sup> : 2 ± 1 Eu <sup>3+</sup> : 3 ± 1 Lu <sup>3+</sup> : 4 ± 1	[88]
TBP-HNO <sub>3</sub> - H <sub>2</sub> O	Lampe fluorescente à déchets	Y Eu La Ce Tb	ScCO <sub>2</sub> 150 bar et 60 °C	Y : 99,7 Eu : 99,8 La : < 7 Ce : < 7 Tb : < 7	[80]
TBP-HNO <sub>3</sub> - H <sub>2</sub> O	Matériau de l'anode de la batterie NiMH	La Ce Pr Nd	ScCO <sub>2</sub> 310 bar et 35 °C	La : 56 Ce : 54 Pr : 65 Nd : 55	[179]
TBP-HNO <sub>3</sub> - H <sub>2</sub> O	Matériau de l'anode de la batterie NiMH	La Ce Pr Nd	ScCO <sub>2</sub> + 5 mol % du méthanol 310 bar et 35 °C	La : 86 Ce : 86 Pr : 88 Nd : 90	[179]
TBP-HNO <sub>3</sub>	Bastnäsite prétraité	La Ce Pr Nd	ScCO <sub>2</sub> 340 bar et 65 °C	La : 3 Ce : 100 Pr : 99 Nd : 100	[184]

### IV.3. Etude de la sélectivité des molécule extractantes TFPs

Des essais antérieurs d'extraction solide au ScCO<sub>2</sub> ont démontré la capacité des extractants organophosphorés fluorés à extraire le lanthane. Le lanthane a été choisi comme modèle des terres rares en termes de coût et de praticabilité. Dans cette section, nous étudions la sélectivité de la molécule extractante vis-à-vis des terres rares légères (par exemple le lanthane) et des terres rares lourdes (par exemple l'ytterbium), ainsi que sa sélectivité vis-à-vis des terres rares et du fer. Ce dernier présente souvent en grande quantité par rapport aux terres rares les DEEs [185]. Après la lixiviation, la solution obtenue est souvent un mélange de métaux [186]. Cette étude de sélectivité nous permet de démontrer la faisabilité du processus d'extraction sélective en milieu ScCO<sub>2</sub>.

#### IV.3.1. Conditions expérimentales

Deux séries d'essais ont été réalisés afin de discuter la sélectivité de la molécule extractante en ScCO<sub>2</sub> vis-à-vis de lanthane et de l'ytterbium et du fer. Les conditions expérimentales sont établies à partir du retour d'expérience des précédents essais, avec la molécule extractante TFP2HC8F17, sous une pression de 200 bars et une température de 60 °C pendant 1 h.

Une solution contenant le lanthane (MM = 138,9 g.mol<sup>-1</sup>) et l'ytterbium (MM = 173,0 g.mol<sup>-1</sup>) est utilisée pour le cas de terres rares légers/lourds. Pour la deuxième série, une solution contenant le lanthane et le fer est employée. Les éléments sont déposés sur un coton de façon équimolaire (0,1 ± 0,01 mmol) conformément au paragraphe II.4.1.1. La matrice avant l'extraction et celui après l'extraction sont minéralisés par l'acide sulfurique à 96 wt% puis analysée par ICP-OES afin de déterminer les quantités des éléments et calculer le rendement d'extraction de chaque élément.

### IV.3.2.Sélectivité de TFP2HC8F17 en extraction par le ScCO<sub>2</sub>

#### IV.3.2.1 Sélectivité entre les terres rares légers et lourdes

Le Tableau 17 présente le rendement d'extraction du La ( $8 \pm 7$  %) et celui de Yb ( $11 \pm 7$  %) en milieu ScCO<sub>2</sub>. Cependant, l'écart-type des deux essais est notablement élevé. Il est difficile de tirer des conclusions définitives sur la sélectivité du TFP2HC8F17 entre le lanthane et l'ytterbium. Des expérimentations supplémentaires sont nécessaires pour établir de manière concluante la sélectivité du TFP2HC8F17. Une autre étude menée par S. Bouali a évalué la solubilité des molécules extractantes de type amidophosphate [109]. Cette étude a montré que l'extraction est plus facile pour les terres rares ayant un numéro atomique entre 58 et 64 (Ce, Nd, Eu et Gd). En revanche, lorsque le numéro atomique s'éloigne de ces valeurs, l'extraction devient plus difficile. Concernant les molécules TFPs, la sélectivité entre les terres lourdes et les terres rares légères reste à confirmer par des essais d'extraction complémentaires en présence d'autres terres rares présentes dans les DEEs (Nd, Pr et Dy),

Tableau 17 Rendement d'extraction pour le lanthane et le ytterbium en ScCO<sub>2</sub>, à 200 bar et 60 °C

Métaux	La <sup>3+</sup>	Yb <sup>3+</sup>
Masse déposée (mg)	14,0 ± 0,1	18,4 ± 0,2
Masse après extraction	12,6 ± 0,6	16,0 ± 0,8
Rendement d'extraction	8 ± 7	11 ± 7

#### IV.3.2.2 Sélectivité entre les terres rares et le fer

Le Tableau 18 présente le rendement d'extraction du lanthane ( $5 \pm 1$  %) et celui du fer ( $10 \pm 1$  %) en milieu ScCO<sub>2</sub>. Nous observons que le TFP2HC8F17 présente une sélectivité relativement importante entre les terres rares et le fer. Le rendement d'extraction est double pour le fer par rapport au lanthane. Cependant, le mécanisme d'extraction sélective du fer en ScCO<sub>2</sub> n'a pas encore été étudié. Il est intéressant de noter que le TBP, un dérivé non fluoré du TFP, a été utilisé dans l'extraction par solvant dans le but de séparer le fer des solutions contenant du nickel, du cobalt et du fer [187]. Cela suggère que le TFP2HC8F17, avec sa sélectivité pour l'extraction du fer en présence de lanthane, pourrait également avoir des applications potentielles pour la séparation de métaux dans d'autres systèmes.

Tableau 18 Rendement d'extraction pour le lanthane et le fer en ScCO<sub>2</sub>, à 200 bar et 60 °C

Métaux	La <sup>3+</sup>	Fe <sup>3+</sup>
Masse déposée (mg)	12,7 ± 0,3	4,9 ± 0,2
Masse après extraction (mg)	12,1 ± 0,1	4,5 ± 0,1
Rendement d'extraction (%)	5 ± 1	10 ± 1

#### IV.4. Bilan et conclusion

Dans ce chapitre 4 sur le fonctionnement des molécules extractantes TFPs, nous avons choisi les essais d'extraction solide - ScCO<sub>2</sub> du lanthane comme modèle. Dans un premier temps, une recherche bibliographique a été effectuée, mettant en évidence que la température, la présence d'eau et la quantité de molécules extractantes sont des paramètres clés du processus d'extraction en ScCO<sub>2</sub>. L'influence de ces facteurs a été démontrée. Parmi les essais utilisant le TFP2HC6F13, les conditions optimales d'extraction du lanthane en ScCO<sub>2</sub> ont été identifiées, à savoir une pression de 200 bars et une température de 60 °C, avec un rapport moléculaire La/TFP de 3,5. La présence d'eau joue un rôle à double tranchant en fonction de la quantité ajoutée dans le système d'extraction. D'un côté, l'ajout d'eau peut favoriser la récupération des molécules extractantes (cf. chapitre 5). Il convient de noter la pression

possède également un impact sur le rendement d'extraction. Les études sur différentes pressions du système d'extraction seront envisagées.

Les essais d'extraction du lanthane en utilisant les trois molécules TFPs ont révélé l'influence de la structure chimique sur le rendement d'extraction. Le TFP2HC8F17, avec la chaîne fluorée la plus longue, a montré un rendement significativement élevé de  $97 \pm 2 \%$  dans le ScCO<sub>2</sub> pur, qui est environ 10 fois plus élevé que les valeurs rapportées dans la littérature pour l'utilisation de la molécule non fluorée, le TBP. Ces résultats démontrent l'importance de la structure moléculaire, en particulier de la présence de groupes fluorés, dans l'efficacité de l'extraction en ScCO<sub>2</sub>. Le TFP2HC8F17, avec sa chaîne fluorée plus longue, présente une solubilité en ScCO<sub>2</sub> plus élevée, ce qui se traduit par un rendement d'extraction considérablement amélioré par rapport aux molécules TFPs avec des chaînes fluorées plus courtes ou au TBP non fluoré.

Pour la suite, le TFP2HC8F17 a été choisi dans le but d'étudier sa sélectivité vis-à-vis des terres rares légères et lourdes, ainsi que du lanthane et du fer. Bien qu'il n'ait pas montré de sélectivité entre le lanthane et l'ytterbium, une sélectivité entre le lanthane et le fer a été mise en évidence. Ce premier résultat prometteur a démontré la spécificité de la molécule extractante TFP2HC8F17. D'autres essais d'extraction sur différents métaux seront également effectués pour évaluer davantage la sélectivité de TFPs.

Postérieurement, le mécanisme d'extraction du TFP2HC8F17 en ScCO<sub>2</sub> sera étudié. Des méthodes analytiques telles que le XAS et le SAXS, ainsi que la modélisation, pourraient être employées pour nous aider à comprendre le mécanisme de formation du complexe La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>TFP et les interactions entre le TFP2HC8F17 et les ions de lanthane.

## Chapitre 5

# Extraction Liquide – ScCO<sub>2</sub> et dés extraction associée

Le chapitre 4 a montré le principe de fonctionnement des molécules extractantes TFPs en extraction solide – ScCO<sub>2</sub>. Dans ce chapitre 5, nous nous concentrons en premier temps sur l'extraction liquide – ScCO<sub>2</sub> faisant appel à la molécule TFP2HC8F17, qui possède la capacité d'extraction la plus élevée parmi les trois molécules étudiées. S'en suit la description de la méthode permettant de régénérer le TFP2HC8F17 en milieu ScCO<sub>2</sub> et en HNO<sub>3</sub>, les différentes conditions telles que le temps de réaction et la température sont également discutées. Après cette étape de régénération, les travaux se portent dans un dernier temps sur la récupération des métaux en milieu ScCO<sub>2</sub>. Les métaux cibles étant les métaux précieux se trouvant mélangés avec les terres rares après la lixiviation, cette étape permet d'une part, de purifier les terres rares avant la réalisation d'une extraction finale et d'autre part de récupérer ces métaux nobles.

### V.1. Extraction liquide – ScCO<sub>2</sub> en utilisant le TFP2HC8F17

Dans le chapitre 4, les essais d'extraction solide – ScCO<sub>2</sub> ont montré que le TFP2HC8F17 possède une meilleure capacité d'extraction. Par conséquent, elle a été choisie pour les essais d'extraction liquide – ScCO<sub>2</sub>. La phase aqueuse utilisée par la suite est une solution de La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> à 10 mol.L<sup>-1</sup> dans un environnement acide nitrique (2 wt%, pH = 0,5)

Dans un premier temps, l'extraction liquide – ScCO<sub>2</sub> a été réalisée dans les mêmes conditions que celles de l'extraction solide – ScCO<sub>2</sub> afin de tester les conditions s'étant avérées favorables et de valoriser toute similitude entre ces deux extractions. Le ratio molaire TFP2HC8F17/La<sup>3+</sup> est de 3,5. La pression et la température d'extraction sont à 200 bar et 60°C, le temps d'extraction est de 1 heure sous une agitation de 1000 rpm (baseline Tableau 19). Cependant, bien que ces conditions se soient montrées optimales pour extraction solide – liquide (rendement d'extraction = 97 %), le rendement d'extraction pour l'essai La001L est seulement de 4 % (Figure 41). Nous constatons que cette baisse de rendement pourrait être due à un temps d'extraction trop court. Dans le cas de l'extraction liquide - ScCO<sub>2</sub>, la diffusion des molécules extractantes dans la phase aqueuse aurait nécessité un temps plus long. Par la suite, afin d'étudier l'influence de la durée d'extraction, nous avons réalisé les essais avec des temps d'extraction plus longs, fixés à 16 h (La002L), 48 h (La003L) et 72 h (La004L). Les essais La002L et La003L indiquent que le rendement d'extraction augmente avec la durée d'extraction. Le rendement d'extraction est de 26 % pour l'essai La002L et de 63 % pour l'essais La003L. De fait, dans le cas de l'extraction solide - ScCO<sub>2</sub>, le ScCO<sub>2</sub> peut pénétrer facilement dans la matrice solide, ce qui entraîne une solubilisation rapide des molécules extractantes en une courte durée. L'extraction est ainsi complétée en un temps court (1 h), de manière manifestement plus rapide que dans le cas d'une extraction liquide. Par conséquent, nous pouvons s'attendre à ce que le temps d'extraction et l'agitation jouent un rôle important dans ce processus. En extraction liquide - ScCO<sub>2</sub>, la surface de contact entre les deux phases est réduite par rapport à celle de l'extraction solide - ScCO<sub>2</sub>. Cette réduction de la surface de contact a un impact sur la vitesse de diffusion des molécules extractantes dans la phase supercritique, ce qui entraîne une solubilisation plus lente dans le ScCO<sub>2</sub>. Le temps nécessaire pour atteindre une extraction complète est donc plus long pour les extractions liquide – ScCO<sub>2</sub> [188], [189]. Cependant, lorsque le temps d'extraction continue à augmenter jusqu'à 72 heures, le rendement d'extraction baisse à 31 % par rapport à l'essai La003L (temps d'extraction = 64 h et RE = 63 %). Cette diminution du taux d'extraction peut s'expliquer par l'instabilité des complexes

La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>TFP en ScCO<sub>2</sub> lorsque le temps d'extraction est trop long [53]. Il est donc nécessaire de contrôler le temps d'extraction pour obtenir un rendement d'extraction optimal.

Tableau 19 Rendement d'extraction liquide - ScCO<sub>2</sub> avec différentes conditions expérimentales

Essai	Ratio molaire TFP2HC8F17/La <sup>3+</sup>	Temps d'extraction (h)	Rendement d'extraction (%)
La001L	3:1	1	4
La002L	3:1	16	26
La003L	3:1	48	63
La004L	3:1	72	31
La005L	3:1	1	43
La006L	3:1	2	50

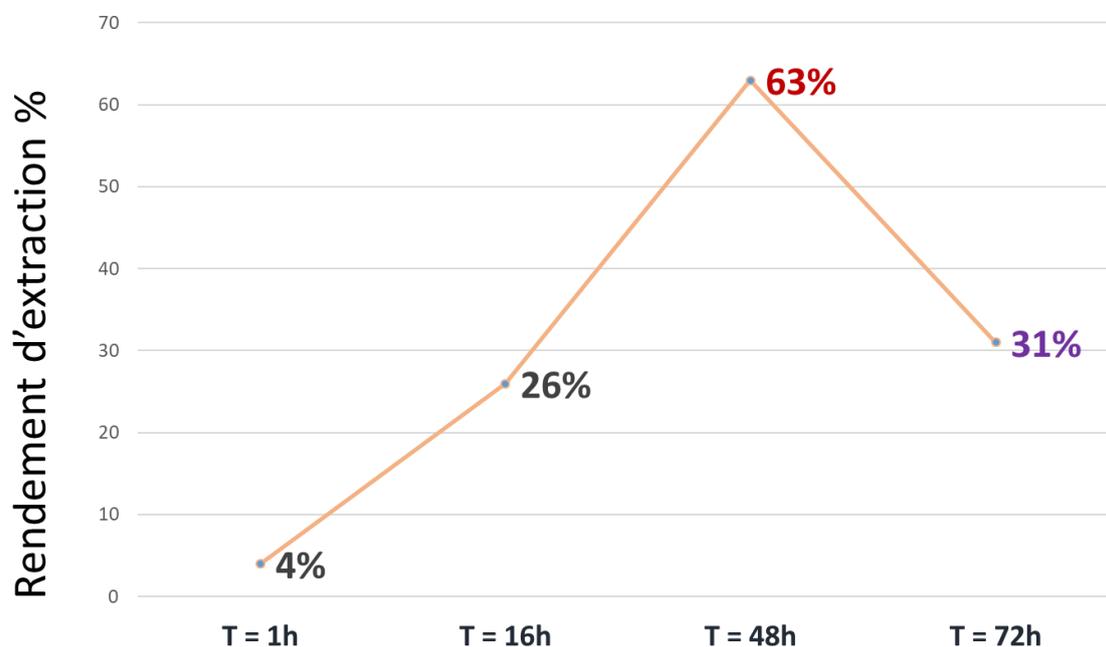


Figure 41 Rendement d'extraction liquide - ScCO<sub>2</sub> en fonction du temps d'extraction pour le ratio TFP2HC8F17 : La<sup>3+</sup> = 3 : 1

Nous avons également étudié l'impact de la quantité de molécules extractantes. Dans le cadre de l'extraction par solvant, l'augmentation de la concentration de molécule extractante,

et donc de la quantité, permet d'obtenir un meilleur rendement d'extraction en favorisant la cinétique d'extraction [190]. Pour cela, nous avons augmenté le rapport TFP/La<sup>3+</sup> à 10:1 pour l'essai La005L (Tableau 19). Le résultat indique que le rendement d'extraction a été augmenté à 43 %, ce qui multiplie par 10 le résultat de l'essai La001L (RE = 4 %). Ensuite, en maintenant ce même ratio, le temps d'extraction a été doublé pour l'essai La006L. Le rendement d'extraction a alors légèrement augmenté, atteignant 50 %. Ces deux essais démontrent que l'augmentation de la quantité de molécules extractantes a un impact plus important sur le rendement d'extraction que la prolongation du temps d'extraction. Cependant, il convient de noter que l'augmentation de la quantité de molécules extractantes peut également présenter des limites en termes de coût et de praticabilité.

Effectivement, afin de trouver les conditions optimales, il faut également considérer les autres facteurs tels que l'agitation de milieu réactionnel. Dans notre cas, l'agitation est réalisée par un barreau aimanté sous l'effet magnétique. Malgré une vitesse d'agitation fixée au maximum de l'instrument (1000 rpm), la force d'agitation de l'aimant est significativement atténuée par l'épaisseur de la paroi métallique du réacteur. En conséquence, le mélange entre la phase aqueuse et la phase supercritique n'est pas optimal : un système d'agitation plus puissant favoriserait un meilleur mélange. Dès lors, la surface de contact serait augmentée et la dispersion de lanthane dans le ScCO<sub>2</sub> serait plus rapide, facilitant ainsi son extraction. L'agitation pourrait également améliorer la diffusion des molécules extractantes et les rendre plus accessibles au ScCO<sub>2</sub>. Différentes techniques d'agitation peuvent être utilisées, telles que l'agitation mécanique [191] ou l'agitation par ultrasons [192], [193] en fonction des caractéristiques de la phase à extraire.

## V.2. Régénération des molécules extractantes en milieu ScCO<sub>2</sub>

Après cette étude de l'extraction liquide - ScCO<sub>2</sub>, il convient de noter l'importance de récupérer les molécules extractantes pour plusieurs raisons : i) aspect écologique, les composés fluorés (PFAs) ont un impact négatif sur l'environnement s'ils sont rejetés sans précaution. Ces composés PFAs sont quasi indestructibles, et ils s'accumulent progressivement dans l'air, le sol, les cours d'eau, les aliments, et même dans le corps humain, ce qui leur vaut le surnom de polluants "éternels" [194]. Actuellement, plusieurs actions en France sont en cours pour étendre la Convention de Stockholm sur la restriction et le contrôle de perfluorés [195]. Il est donc essentiel d'éviter la libération de ces molécules extractants fluorées dans l'environnement et

de récupérer des molécules extractantes en permettant de prévenir la pollution environnementale [153]. ii) aspect économique : Les réactifs fluorés ainsi que les molécules organiques fluorées utilisées sont coûteux. Une récupération et régénération des molécules permettraient de les réutiliser dans de nouvelles extractions, réduisant ainsi les coûts opérationnels liés à l'approvisionnement en nouveaux réactifs. iii) au niveau de la praticité, la synthèse ainsi que le procédé de purification de ces molécules extractantes sont complexes. Ils demandent l'utilisation de solvants organiques ainsi que de l'énergie thermique. Dans les travaux précédents, la dés extraction en ScCO<sub>2</sub> n'est pas encore bien développée. Par conséquent, il est donc important de mettre en place des méthodes de récupération efficaces pour assurer une utilisation durable et responsable des molécules extractantes.

### V.2.1. Conditions expérimentales

Actuellement, il n'y a qu'une seule publication sur la régénération des molécules extractante en ScCO<sub>2</sub>. C. Kersch *et. al* [78] ont rapporté une méthode de régénération des molécules extractantes en milieu supercritique, en utilisant une colonne à contre-courant garnie et de l'acide nitrique. Cette étude indique qu'une décomplexation des complexes métal-molécules extractantes s'est produit en ScCO<sub>2</sub>. Dans cette thèse, les essais de régénération ont été réalisés en conditions supercritiques, en variant les températures et les temps de réaction. Dans ces essais, 300 mg de l'extrait, qui est un mélange du complexe La<sub>x</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>y</sub>TFP<sub>n</sub> et de TFP non utilisé après l'extraction solide – ScCO<sub>2</sub> en utilisant le TFP2HC8F17, ont été placés dans un réacteur contenant 30 mL d'acide nitrique à 1 mol.L<sup>-1</sup>. Ensuite le ScCO<sub>2</sub> a été introduit dans le réacteur afin de dissoudre l'extrait et produire la dés extraction. Pour quantifier le teneur initial en lanthane, 300 mg de l'extrait a été minéralisé puis analysé par ICP-OES. Après la dés extraction, la phase aqueuse a été accueillie puis analysée par ICP-OES afin de terminer la quantité du lanthane relarguée. Le résidu solide a été lavé deux fois par de l'eau ultra pure, puis séparé par la centrifugeuse et séché à 40 °C dans l'étuve pendant 16 h. Environ 10 % en masse du résidu lavé et séché a été prélevé, minéralisé et analysé par ICP-OES afin de déterminer la quantité de lanthane restant après la dés extraction.

### V.2.2. Résultats et discussions

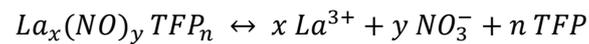
Le tableau ci-dessous (Tableau 20) présente la quantité de lanthane retrouvée en solution aqueuse (HNO<sub>3</sub> à 1 mol.L<sup>-1</sup>) après la dés extraction. Pour un extrait de 300 mg, la teneur initiale en lanthane est de 5,4 ± 0,2 mg. Après le processus de dés extraction, l'essai DES01 (à 40°C pendant 16 h) a montré une quantité de lanthane résiduel de 0,69 mg, correspondant à un taux d'élimination de 87 %. L'essai DES02, réalisé au même temps de dés extraction mais avec une température plus élevée (T = 60 °C), a obtenu un taux d'élimination du lanthane (taux de récupération du La<sup>3+</sup> en HNO<sub>3</sub>) de 99 %, laissant seulement 0,06 mg de lanthane dans l'extrait. Ces résultats mettent en évidence le rôle significatif de la température sur l'efficacité de la dés extraction du lanthane en favorisant la dissolution du complexe dans le ScCO<sub>2</sub>. Comme cela a été discuté dans le chapitre 4, la variation de la température peut influencer la densité du ScCO<sub>2</sub>. À 60 °C, le ScCO<sub>2</sub> présente un meilleur pouvoir de dissolution pour les molécules extractantes et également pour leurs complexes, ce qui facilite le processus de dés extraction.

Tableau 20 Taux de récupération du La avec différentes conditions expérimentales

Essais	Température (°C)	Temps (h)	Masse La <sup>3+</sup> dans le résidu (mg)	Taux de récupération du La <sup>3+</sup> en HNO <sub>3</sub> (%)
DES01	40	16	0,69	87
DES02	60	16	0,06	99
DES03	40	64	0,37	94
DES04	60	64	0,51	90

Pour les essais DES03 et DES04, bien que le temps de dés extraction ait été prolongé jusqu'à 64 heures, le rendement de dés extraction n'a pas été nécessairement amélioré (94 % pour DES03 et 90 % pour DES04). Cela pourrait suggérer que la réaction de décomplexation du La<sub>x</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>y</sub>TFP<sub>n</sub> est réversible. En d'autres termes, le La<sub>x</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>y</sub>TFP<sub>n</sub> se décompose initialement

lors du processus de dés extraction. Cependant, une fois que la décomplexation est complète, les concentrations des ions La et du TFP augmentent, favorisant ainsi la réaction vers la formation de nouveaux complexes  $La_x(NO_3)_yTFP_n$ . Cela entraîne une perte de rendement d'élimination du lanthane, car une partie du lanthane qui avait été dés extrait peut se recombiner avec les molécules extractantes.



Cette réversibilité de la réaction de décomplexation pourrait expliquer pourquoi l'augmentation du temps de dés extraction au-delà d'un certain point n'a pas conduit à une amélioration significative du rendement. Il serait important de prendre en compte ces aspects cinétiques et équilibres réactionnels pour optimiser le processus de dés extraction et obtenir un rendement optimal d'élimination du lanthane. Malgré les résultats des deux derniers essais, le taux d'élimination global du lanthane est de l'ordre de 90 % et le taux moyen de régénération et de récupération des molécules TFP2HC8F17 est de 60 %. Ces résultats prometteurs démontrent la faisabilité de cette méthode de dés extraction en ScCO<sub>2</sub> en utilisant l'acide nitrique comme agent de désorption, en permettant de rompre les complexes de lanthane formés avec les molécules extractantes.

L'étude de C. Kersch monte que le taux d'élimination du Zn dans le complexe de Zn-Cyanex 272, une molécule extractante de type acide organophosphorée, n'est pas assez élevé (40 %). Afin d'améliorer cette efficacité, un acide nitrique plus concentré pourrait être nécessaire. Néanmoins, dans notre étude, nous avons réussi à éliminer le lanthane en utilisant de l'acide nitrique à 1 mol.L<sup>-1</sup>. D'ailleurs, la méthode reportée dans la référence [78] nécessite une colonne à contre-courant, ce qui peut rendre le processus complexe et demande des équipements spécifiques. Cette complexité peut limiter la praticité et la faisabilité de la méthode, en particulier pour une mise à l'échelle industrielle. Dans notre cas, l'essai de dés extraction est réalisé dans le même dispositif que l'extraction en ScCO<sub>2</sub>, sans nécessiter l'utilisation d'un instrument supplémentaire. Cela simplifie le processus et facilite la mise en œuvre pratique de la dés extraction.

Cependant, il est important de poursuivre l'exploration et le développement de méthodes de dés extraction encore plus efficaces et pratiques, en particulier pour la régénération des molécules extractantes à grande échelle. L'objectif serait de réduire le temps

de réaction nécessaire pour l'étape de dés extraction. Cela pourra être réalisé en optimisant les conditions opératoires, telles que la température, la pression et la méthode d'agitation. De plus, il serait bénéfique de rechercher des méthodes de dés extraction qui puissent être intégrées directement dans le dispositif d'extraction en ScCO<sub>2</sub>, éliminant ainsi le besoin d'équipements supplémentaires et simplifiant davantage le processus.

### V.3. Récupération des métaux en milieu ScCO<sub>2</sub> par la voie électrochimique in situ.

Outre la récupération des molécules extractantes en milieu ScCO<sub>2</sub>, nous avons voulu étudier leur potentielle récupération sous forme métallique par électrodéposition dans le même milieu. Cette méthode pourrait même, éventuellement, d'améliorer le taux de séparation et de récupérer les métaux à partir de solutions contenant des ions métalliques en les déposant sur une électrode grâce à l'application d'un courant ou d'un potentiel électrique. L'électrodéposition offre plusieurs avantages, tels que son efficacité, sa sélectivité et sa capacité à récupérer les métaux sous forme métallique ou oxyde métallique (cf. chapitre 1). Dans cette étude préliminaire, nous nous intéressons particulièrement à l'application de l'électrodéposition comme une méthode alternative de récupération des métaux nobles tels que l'argent et l'or, en mettant l'accent sur sa compatibilité avec le milieu ScCO<sub>2</sub>. Nous commençons par mesurer la conductivité du ScCO<sub>2</sub>, qui constitue un facteur clé pour la réalisation de l'électrodéposition, à la fois en l'absence et en présence de liquides ioniques. Ensuite, nous menons des essais d'électrodéposition d'argent en milieu aqueux et en milieu ScCO<sub>2</sub>.

L'objectif de cette étude est d'évaluer la faisabilité et l'efficacité de l'électrodéposition des métaux nobles dans le milieu ScCO<sub>2</sub>, en examinant les conditions optimales, les taux de dépôt et la pureté des dépôts obtenus. Ces résultats pourraient contribuer au développement de méthodes plus durables et efficaces de récupération des métaux dans le cadre des procédés d'extraction en milieu ScCO<sub>2</sub>.

#### V.3.1. La conductivité du ScCO<sub>2</sub>

##### *V.3.1.1 Méthode expérimentale et détermination de la constante de cellule*

La conductivité du ScCO<sub>2</sub> a été obtenue par la mesure de la résistance du ScCO<sub>2</sub>. Elle a été réalisée avec un potentiostat en appliquant un potentiel entre -1 V et + 1 V, et une vitesse de balayage à 0,01 V/s. L'électrode de travail (électrode en graphique) et le contre-électrode

(électrode de platine) sont reliées par des fils électriques au potentiostat, qui est contrôlé par l'ordinateur à l'aide du logiciel Nova 2.1. Le courant a été mesuré et enregistré puis une courbe de potentiel en fonction de courant a été pour déduire la résistance de ScCO<sub>2</sub> en utilisant la loi d'Ohm :

$$R = \frac{U}{I} \quad \text{Eq.6}$$

Où U est la tension aux bornes de la résistance, en V, I est l'intensité du courant qui circule à travers la résistance (ScCO<sub>2</sub>), en A et R est la valeur de la résistance (ScCO<sub>2</sub>), en Ω.

La Figure 42 illustre que les variations de potentiels appliquées en fonction de l'intensité du courant qui traverse la phase ScCO<sub>2</sub>. Selon la loi d'Ohm, la résistance du ScCO<sub>2</sub> est de 1,78 x 10<sup>10</sup> Ω à 60 °C et 200 bars.

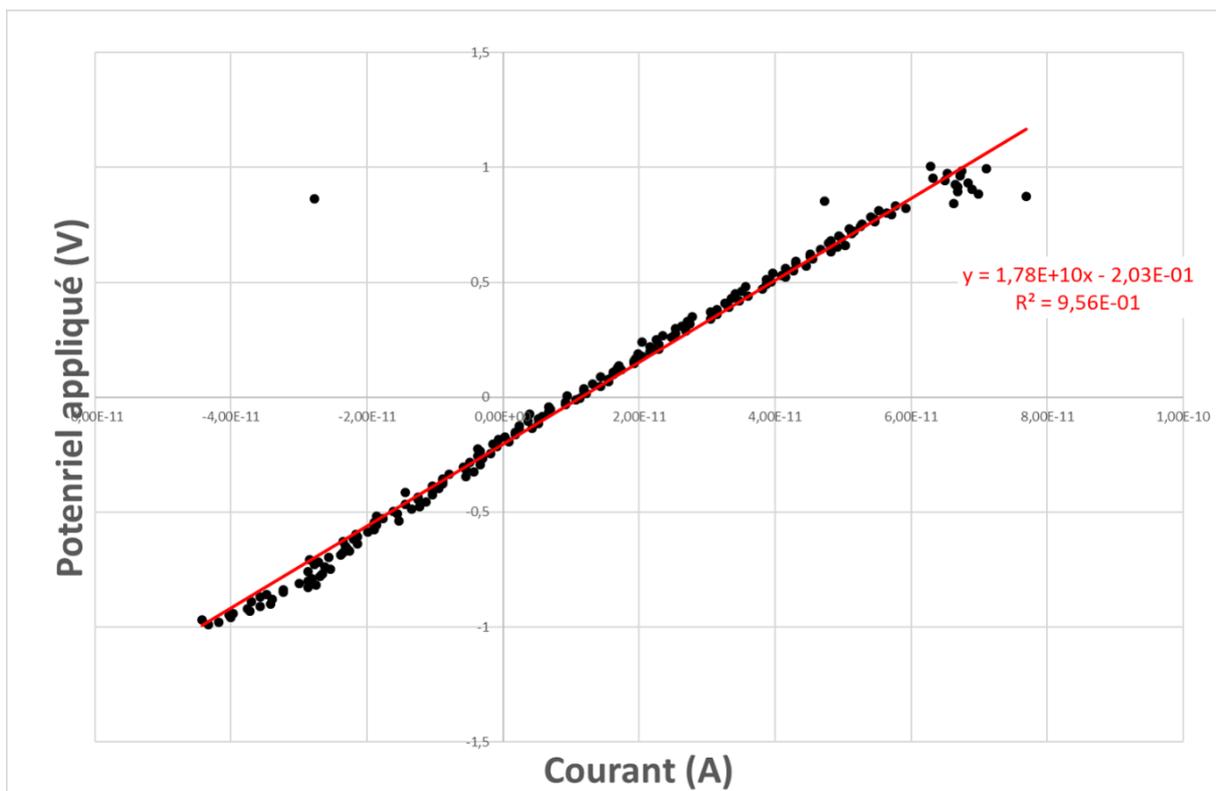


Figure 42 Courbe  $f(\text{potentiel}) = \text{courant mesuré en ScCO}_2$ , température = 60 °C et pression = 200 bar

Ensuite, pour calculer sa conductivité électrique, il est nécessaire de connaître la distance entre les deux électrodes ainsi que la surface de la section transversale. En appliquant la loi de Pouillet : La résistance du conducteur est directement proportionnelle à sa longueur et inversement proportionnelle à sa surface de section, la résistivité électrique (étant la constante de proportionnalité). La conductivité est l'inverse de la résistance :

$$R \propto \frac{l}{A}$$

$$R = \rho \times \frac{l}{A} \quad \text{Eq.7}$$

$$\rho = R \times \frac{A}{l} \quad \text{Eq.8}$$

$$k = \frac{l}{A} \quad \text{Eq.9}$$

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{R \times \frac{A}{l}} = \frac{1}{R} \times \frac{l}{A} = \frac{1}{R} \times k \quad \text{Eq.10}$$

Où

$\sigma$  est la conductivité, en S/m

$\rho$  est la résistivité, en  $\Omega \cdot m$ ,

A est la surface de la section transversale, en m<sup>2</sup>

$l$  est la longueur entre les deux électrodes, en m

k est la constante de cellule, en m<sup>-1</sup>

Pour mesurer la constante de cellule (réalisée par le stagiaire Sébastien Paloc) une série de solutions de chlorure de sodium en différentes concentrations, dont les conductivités sont mesurées au conductimètre. Ensuite, les électrodes ont été plongées dans chacune de ces

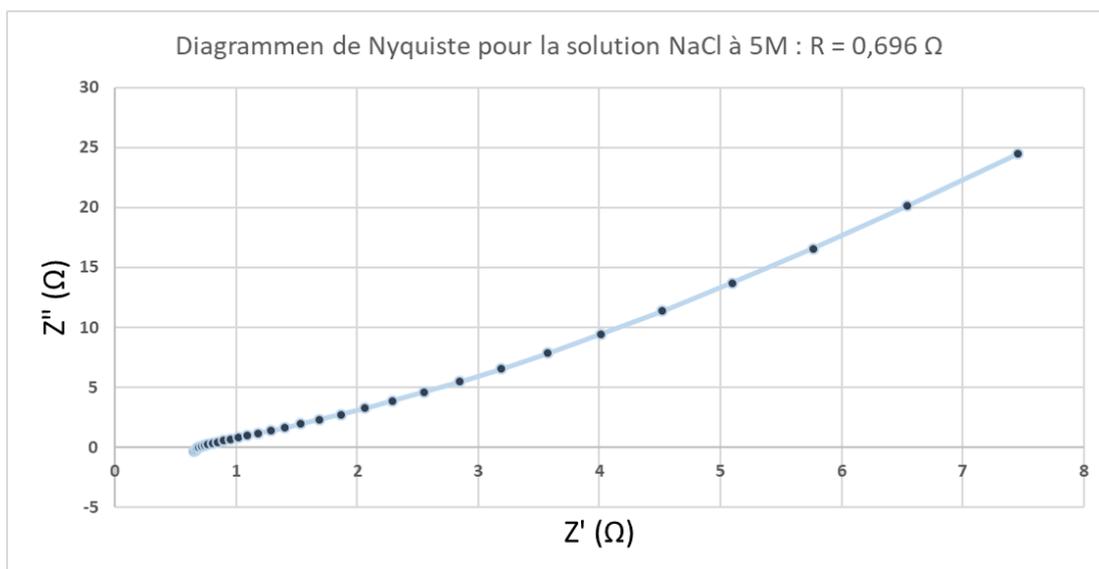


Figure 43 Diagramme de Nyquist pour une solution NaCl à 5 mol/L de conductivité 238 mS/cm

solutions et la résistance a été mesurée à l'aide d'un potentiostat. La détermination de la résistance se fait en traçant un diagramme de Nyquist  $Z'' = f(Z')$ , où  $Z = Z' + iZ''$  est l'impédance de la solution comprise entre les deux électrodes,  $Z'$  est la partie réelle correspondant à la résistance et  $Z''$  la partie imaginaire. La valeur de la résistance est obtenue pour  $Z = Z' = R$  lorsque  $Z'' = 0$  (Figure 43).

A partir de la valeur de la conductivité et celle de résistance, la constante de cellule peut être calculée par l'équation suivante (Eq. 11) :

$$k = R \times \sigma \quad \text{Eq. 11}$$

Tableau 21 Mesures de conductivité et de résistance pour la détermination de la constante de cellule

Concentration (mol/L)	0,5	1	1,5	2,5	4	5
Conductivité (mS.cm <sup>-1</sup> )	44,9 ± 0,1	81,4 ± 0,1	113,7 ± 0,1	167,0 ± 0,1	220,0 ± 0,1	238,0 ± 0,1
Résistance (Ω)	1,36 ± 0,01	0,982 ± 0,01	0,841 ± 0,01	0,608 ± 0,01	0,557 ± 0,01	0,538 ± 0,01
k (cm <sup>-1</sup> )	0,061 ± 0,001	0,080 ± 0,001	0,096 ± 0,001	0,102 ± 0,001	0,122 ± 0,001	0,128 ± 0,001

Les résultats de la constante de cellule  $k$  pour chaque solution NaCl sont présentés dans le Tableau 21. La valeur de  $k$  augmente lorsque la concentration de la solution NaCl augmente est donc la force ionique augmente. Normalement, cette valeur est indépendante de la concentration de solution utilisée Cet écart par rapport au comportement théorique est dû à la méthode utilisée pour déterminer la résistance de la solution. En fait, la valeur de résistance est approximative, en faisant l'hypothèse que la partie imaginaire  $Z''$  du diagramme de Nyquist est proche de 0. La résistance obtenue est ainsi la résistance brute de l'électrolyte, NaCl [196]. Pour la suite des expériences, une valeur approchée de la constante de cellule, autour de 0,1 cm<sup>-1</sup> a été utilisée. Cette valeur est suffisante pour les applications recherchées puisque nous nous intéressons à la variation de la conductivité du ScCO<sub>2</sub>. De plus, la cellule électrochimique étant assez sensible aux mouvements, la valeur de la constante de cellule varie à chaque fois que les électrodes se déplacent légèrement au cours de la manipulation. Un dispositif permettant une fixation plus rigide des électrodes devra être envisagé et une méthode plus précise de mesure pourra alors être étudiée.

#### V.3.1.2 La conductivité du ScCO<sub>2</sub> pur et en présence de liquides ioniques

Un liquide ionique est un sel à l'état liquide et généralement constitué d'ions [197], [198]. Leur présence pourrait permettre d'augmenter la conductivité de la phase supercritique.

Deux liquides ioniques ont été testés dans cette étude : le methyltrioctylammonium chloride (Aliquat 336) et le tetrabutylammonium tetrafluoroborate (TBATFB)

L'Aliquat 336 est un sel d'ammonium quaternaire, contenant un mélange de chaînes en C8 (octyle) et en C10 (décyle), avec une prédominance de C8, et utilisé comme catalyseur de transfert de phase (catalyseur de Starks), par exemple, l'oxydation catalytique du cyclohexène en acide 1,6-hexanedioïque [199]. Il a été choisi car l'aliquat est également employé dans le cadre d'extraction des métaux de transition (Fe) [200].

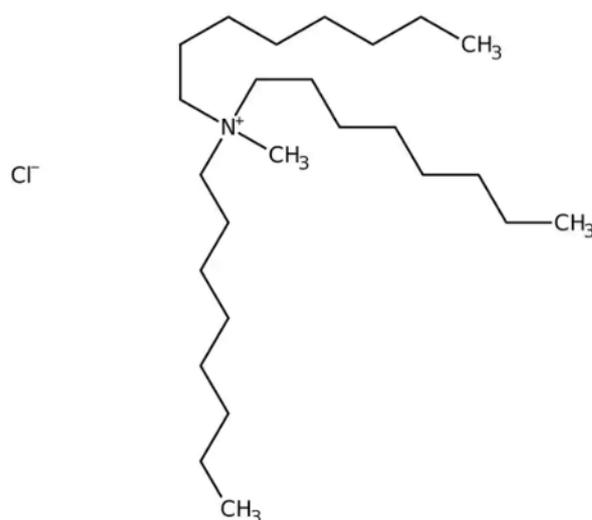


Figure 44 Structure chimique de l'Aliquat 336

Le TBATFB est également un sel d'ammonium quaternaire avec quatre chaînes C4 (butyle) et le tetrafluoroborate (BF<sub>4</sub><sup>-</sup>) comme anion. Ce liquide ionique a été choisi car il est connu pour sa conductivité élevée et sa stabilité. Il est donc souvent utilisé généralement comme un électrolyte dans les applications électrochimiques [201].

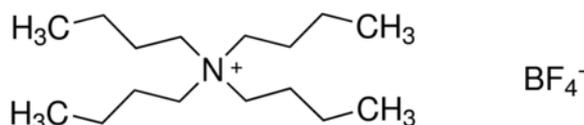


Figure 45 Structure chimique du TBATFB

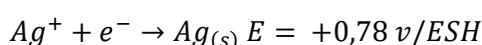
Le Tableau 22 La résistance et la conductivité de la phase ScCO<sub>2</sub> pur et en présence de liquides ioniques ci-dessous présente les valeurs de conductivité pour le ScCO<sub>2</sub> pur ainsi que celles obtenues en ajoutant des liquides ioniques. Ainsi, on y relève qu'en l'absence de liquide ionique, la conductivité du ScCO<sub>2</sub> est de l'ordre de 10<sup>-11</sup> S.m<sup>-1</sup>. Une telle résistivité amènerait à des temps d'électrodéposition incompatibles avec toute application. Cependant, en présence de liquide ionique, la conductivité augmente d'au moins trois ordres de grandeur en facilitant le transport des ions nécessaires à l'électrodéposition. La durée d'électrodéposition en ScCO<sub>2</sub> est déjà considérablement réduite, ce qui est bénéfique d'un point de vue pratique et opérationnel.

Tableau 22 La résistance et la conductivité de la phase ScCO<sub>2</sub> pur et en présence de liquides ioniques

	Résistance (Ω)	Conductivité (S.m <sup>-1</sup> )
<b>ScCO<sub>2</sub> pure</b>	1,78 x 10 <sup>10</sup>	5 x 10 <sup>-11</sup>
<b>ScCO<sub>2</sub> + Aliquat 336</b>	1,67 x 10 <sup>7</sup>	6 x 10 <sup>-8</sup>
<b>ScCO<sub>2</sub> + TBATFB</b>	6,51 x 10 <sup>6</sup>	2 x 10 <sup>-7</sup>

#### V.4. Electrodeposition de l'argent en milieu aqueuse et en milieu ScCO<sub>2</sub>

Pour cette brève étude préliminaire d'électrodéposition réalisée en toute fin de travail expérimental de thèse, par un stagiaire Thibault Rosier, étudiant en troisième année à Central Supélec. L'argent a été choisi comme modèle. Le potentiel standard pour le couple redox de l'argent est de + 0,78 v/ESH, il est donc possible de réaliser l'électrodéposition en milieu ScCO<sub>2</sub> sans provoquer la réduction du CO<sub>2</sub> (E<sub>redox</sub> = - 0,44 v/ESH)



D'ailleurs, la réduction de l'argent demande un seul électron, ce qui facilite le processus d'électrodéposition par rapport à des métaux multivalents (tels que le Fe<sup>3+</sup> par exemple). En effet, pour électrodeposer une mole d'argent, un équivalent d'électron est demandé. Or, pour

une mole de Fe, trois équivalents d'électrons (3 moles) sont nécessaires d'après la loi de Faraday, qui relie la quantité d'électricité passée à travers la solution à la quantité de matière déposée [202].

$$m = \frac{M \times I \times t}{z \times F} \quad \text{Eq. 12}$$

Où

m est la masse de métal déposée, en g

M est la masse molaire du métal, en g/mol

I est l'intensité du courant, en A

t est le temps pendant lequel le courant ou le potentiel est appliqué (en s),

z est la valence du métal

F est la constante de Faraday (F = 96485 C/mol)

#### V.4.1.1 Voltampérométrie cyclique d'Ag/Ag<sup>3+</sup>

Une solution d'AgNO<sub>3</sub> à 10 mM a été utilisée pour les essais d'électrodéposition présentés ici. Dans un premier temps, la voltampérométrie cyclique a été appliquée dans cette solution afin de servir de référence. La fenêtre de potentiel est entre +1 v et -1 v avec une vitesse de balayage constante (0,01 V/s), de façon répétée entre deux bornes (nombre de scan = 3). Le potentiel d'électrodes est balayé linéairement avec le temps entre deux limites, appelées « potentiels d'inversion ». Lorsqu'une limite est atteinte, le sens du balayage change pour revenir vers l'autre potentiel d'inversion. Cela signifie que les espèces formées par exemple par oxydation pendant le premier balayage (direct) peuvent éventuellement être réduites pendant le deuxième balayage (inverse). Le résultat est obtenu en traçant la réponse

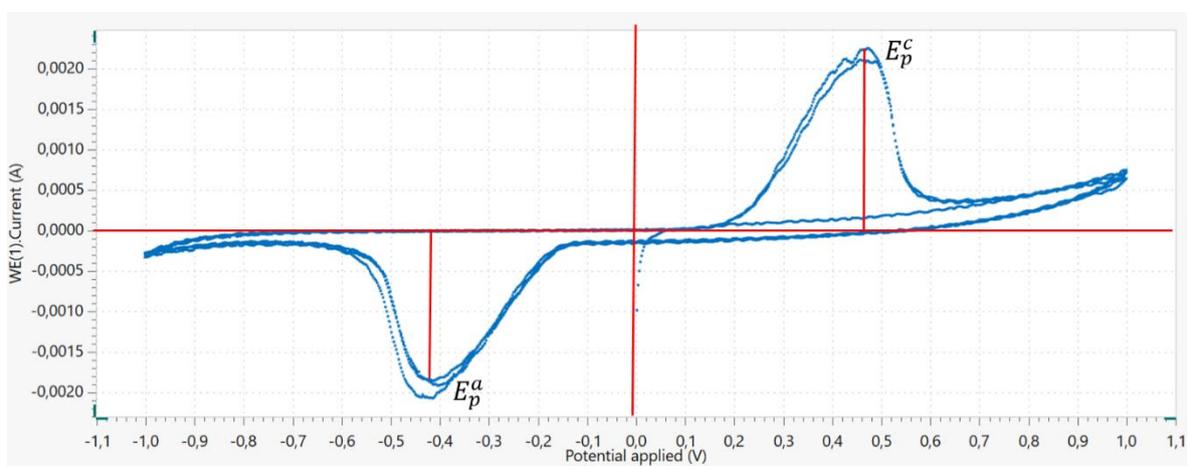


Figure 46 Diagramme voltampérométrie cyclique de la solution (Ag(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> à 10 mM

en courant en fonction du potentiel (Figure 46). Le diagramme voltampérométrie cyclique montre qu'une oxydation d'argent se produit à  $E = 0,47$  V et qu'une réduction se produit à  $E = -0,42$  V. Le potentiel du couple  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$  est mesuré à  $0,89$  V, ce qui est relativement cohérent avec la valeur de référence de  $0,78$  V. Cependant, l'écart observé pourrait être attribué à des variations de la température et de la concentration de nitrate d'argent dans l'électrolyte. Les potentiels standard des couples redox sont obtenus à une température de référence de  $25$  °C et à des concentrations de  $1 \text{ mol.L}^{-1}$  pour chaque espèce aqueuse. Dans le cas de cette étude, la température de mesure est de  $22$  °C, et la concentration de nitrate d'argent est plus faible, à  $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ . Ces différences de température et de concentration peuvent influencer les réactions redox à l'interface électrode-électrolyte et entraîner des variations dans les potentiels mesurés par rapport aux valeurs de référence. Ensuite pour étudier l'influence du liquide ionique en phase aqueuse,  $33$  mg de l'Aliquat 336 ont été ajoutés dans la solution  $\text{AgNO}_3$ . En présence de l'anion  $\text{Cl}^-$ , un précipité blanc ( $\text{AgCl}$ ) s'est formé. La voltampérométrie cyclique a été également appliquée.

En présence de l'aliquat 336, un deuxième potentiel de pic cathodique est observé pour les deux premiers scans. Outre la réaction d'oxydation d'argent, une oxydation supplémentaire a eu lieu (Figure 47). Cependant, cette oxydation n'est pas réversible dans cette fenêtre de potentiel et en troisième scan, il n'existe que l'oxydation d'argent. La présence d'aliquat 336 dans la solution  $\text{AgNO}_3$  a légèrement infecté le couple redox  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  mais le mécanisme n'est pas encore clair. Il sera nécessaire d'étudier la ou les réactions d'oxydoréduction de l'aliquat 336.

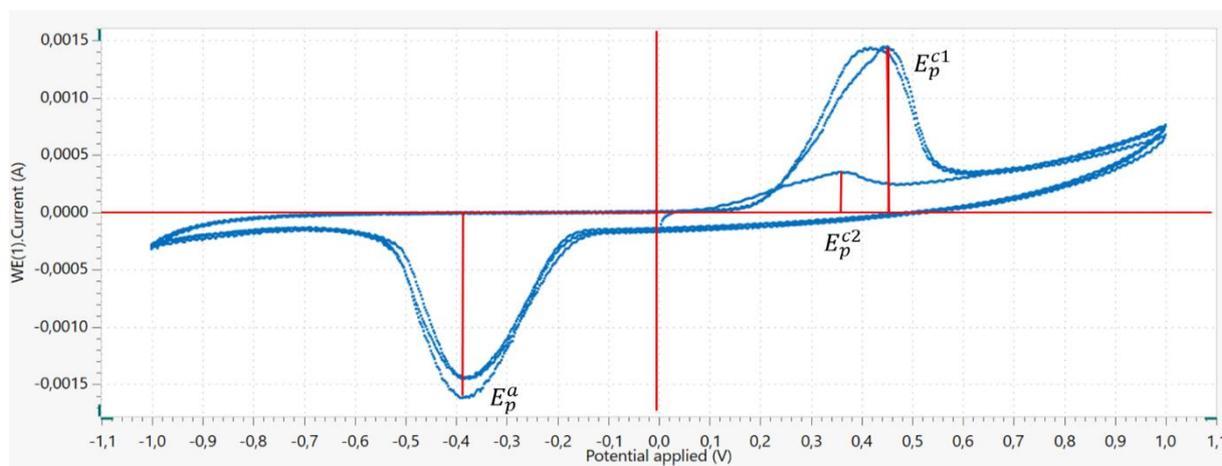


Figure 47 Diagramme voltampérométrie cyclique de la solution  $(\text{Ag}(\text{NO}_3)_3$  à  $10 \text{ mM}$  en présence de  $33 \text{ mg}$  de l'Aliquat 336

V.4.1.2 Electrodeposition d'argent en milieu aqueux

L'étude de voltamétrie cyclique sur la solution AgNO<sub>3</sub> a montré que le cation d'argent peut être réduit en Ag solide à un potentiel de - 0,42 V. Une chronoampérométrie est appliquée par le potentiostat pour le premier essai de l'électrodeposition. Le potentiel appliqué est de -0,5 V avec un intervalle de 0,1 s pendant 5 minutes. Le courant est enregistré et une courbe de l'intensité en fonction du temps est tracée (Figure 49).

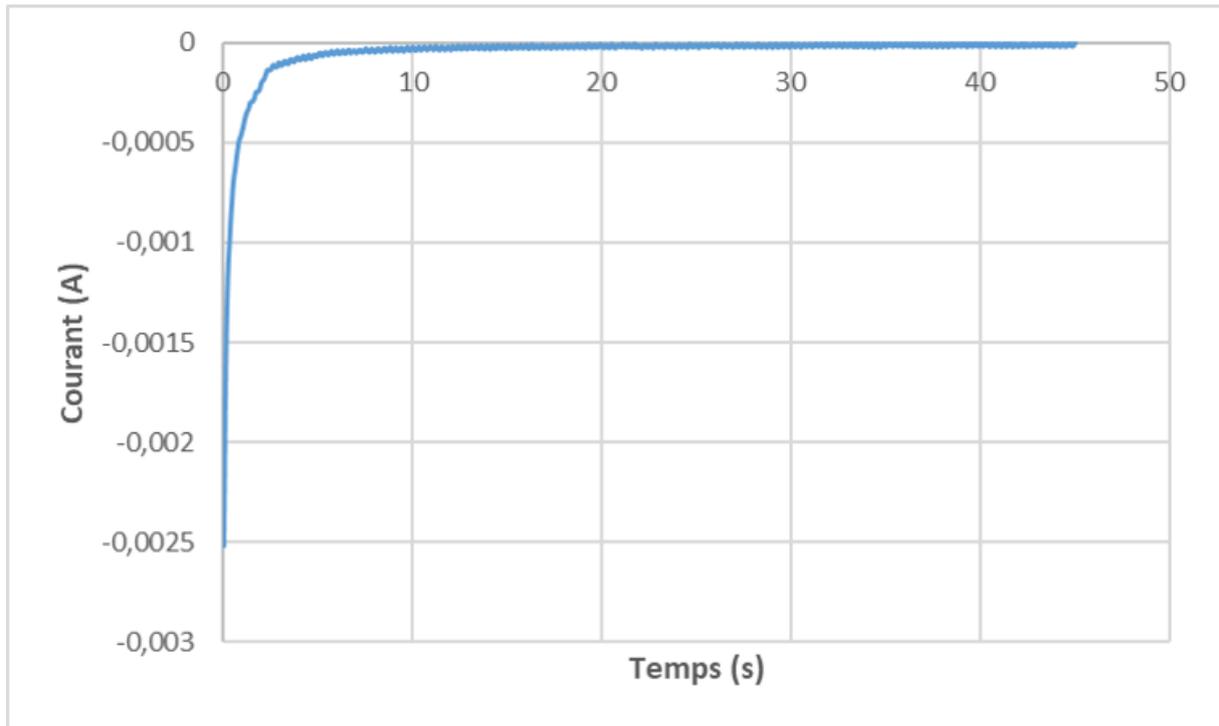


Figure 49 Courbe de courant en fonction du temps pendant l'essai de l'électrodeposition



Figure 48 Electrode de graphite après l'électrodeposition de l'argent

Cette dernière courbe montre que 99 % d'électrodeposition s'est produite dans les dix premières secondes. Après l'intensité du courant tend vers zéro, ce qui signifie que la majorité

cations d'argent sont réduits en Ag solide, déposé sur l'électrode de graphite. La suite de cette étude sera effectuée par Thibault Rosier, il s'agira notamment de faire les essais d'électrodéposition en milieu ScCO<sub>2</sub> et des analyses de la couche d'argent déposée.

### V.5. Bilan et conclusion

Dans ce chapitre 5, nous avons tout d'abord étudié l'extraction liquide – ScCO<sub>2</sub> du lanthane. En dépit d'une agitation du milieu réactionnel non optimale, un rendement maximal d'extraction de 61 % est obtenu en utilisant le TFP2HC8F17 dans le ScCO<sub>2</sub> pur. En utilisant une agitation plus puissante, telle que l'agitation mécanique, il serait théoriquement possible d'améliorer ce rendement. Ensuite, nous avons étudié une méthode de régénération de molécule extractante. Dans les conditions optimales (60 °C et 16 h), 99 % du lanthane est éliminé du La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>TFP et retrouvé dans la phase aqueuse sous forme d'ions libres. Ce résultat prometteur a montré la faisabilité de régénération et de réutilisation de molécule extractante. Finalement, afin d'étudier la possibilité d'une électrodéposition en milieu ScCO<sub>2</sub>, deux électrodes sont construites et des travaux préliminaires d'électrochimie ont été réalisés. La constante de cellule ( $k = 0,1 \text{ cm}^{-1}$ ) a été déterminée par de la spectroscopie d'impédance de solutions de NaCl. L'influence de la présence d'un liquide ionique en ScCO<sub>2</sub> a aussi été étudiée Et permet d'en augmenter la conductivité d'au moins trois ordres de grandeur, ce qui permettraient de faciliter le processus et de réduire la durée d'extraction en ScCO<sub>2</sub>. Des études plus poussées seront encore nécessaires pour améliorer cette conductivité et de tester le potentiel industriel d'un procédé d'électrodéposition en milieu ScCO<sub>2</sub>.

# Conclusion générale et perspectives

## Conclusion générale et perspectives

Dans le contexte du recyclage des métaux issus des DEEs, les méthodes de recyclage des terres rares en milieu  $\text{ScCO}_2$  ne sont pas encore entièrement optimisées. L'objectif de cette étude était donc de développer une méthodologie visant à valider à la fois le choix des molécules extractantes et le système d'extraction/dés-extraction. Les molécules extractantes sélectionnées devaient présenter des caractéristiques essentielles telles qu'une solubilité élevée, une capacité d'extraction satisfaisante pour le métal cible, ainsi qu'une sélectivité adaptée en fonction des besoins industriels spécifiques. Parallèlement, le système d'extraction et de dés-extraction mis en place devait permettre d'optimiser le processus en milieu  $\text{ScCO}_2$  et de garantir son application pratique dans l'industrie.

Le travail de cette thèse s'intéresse particulièrement aux dérivés fluorés (TFPs) du TBP, une molécule extractante largement utilisée dans l'extraction des terres rares. L'incorporation de chaînes alkyles perfluorées permet de réduire la polarité des molécules et de les rendre plus solubles dans le  $\text{ScCO}_2$ . Les TFPs ont été synthétisés en premier lieu, puis caractérisés à l'aide de techniques telles que la RMN, l'infrarouge et l'analyse élémentaire pour vérifier leur pureté. Ensuite, des études de solubilité en  $\text{ScCO}_2$  ont été réalisées à l'aide de spectroscopie UV-Vis. Les résultats montrent que la solubilité augmente lorsque la longueur de la chaîne fluorée augmente, ce qui est cohérent avec les prédictions théoriques. À une température de 40 °C et une pression de 200 bar, la solubilité du TFP2HC4F9 est mesurée à 55,3 g/L $\text{CO}_2$ . Cependant, pour les deux autres molécules extractantes, les solubilités sont relativement élevées, dépassant la limite de mesure de l'instrument. Il pourrait être envisagé d'utiliser d'autres méthodes telles que la spectroscopie IR pour déterminer les valeurs de solubilité du TFP2HC6F13 et du TFP2HC8F17. Pour une comparaison complète, il serait intéressant de mesurer la solubilité des autres molécules commerciales telles que le TBP et le Cyanex 272, en utilisant la même méthode que celle employée pour les TFPs du TBP. Cette démarche permettrait de mieux comprendre et évaluer les propriétés de solubilité spécifiques de chaque molécule extractante en milieu  $\text{ScCO}_2$ .

Pour la suite, des essais d'extraction en  $\text{ScCO}_2$  ont été réalisés en utilisant une matrice solide contenant du lanthane, utilisé comme terre rare modèle. L'impact de la température, qui affecte la densité du  $\text{ScCO}_2$ , sur la solubilité de la molécule extractante a été discuté, car cela joue un rôle clé dans le rendement d'extraction en  $\text{ScCO}_2$ . De plus, la présence et la quantité d'eau dans le  $\text{ScCO}_2$  ont été étudiées. Il a été démontré qu'avec l'ajout de 0,1 mL d'eau, le rendement d'extraction est amélioré. Enfin, nous avons examiné l'influence de la quantité de

## Conclusion générale et perspectives

molécule extractante utilisée pour déterminer la quantité optimale. Les résultats ont montré que l'efficacité d'extraction est maximale lorsque la température du  $\text{ScCO}_2$  est maintenue à 60 °C et la pression à 200 bars, avec un ratio molaire TFP/La de 3,5 et sans ajout supplémentaire d'eau. Dans ces conditions, la molécule extractante TFP2HC8F17 a démontré la meilleure capacité d'extraction. Le rendement d'extraction a été mesuré à  $97 \pm 2$  % pour un temps d'extraction d'une heure, validant ainsi l'utilisation de cette molécule pour l'extraction du lanthane.

Une fois la validation de cette molécule extractante effectuée, il devient essentiel de comprendre les mécanismes d'extraction qui lui sont associés. À cet effet, des méthodes telles que le SXAS ou le pourraient être envisagées. Ces études permettraient d'approfondir notre compréhension du processus d'extraction en identifiant les interactions moléculaires et la structure des complexes formés pendant l'extraction des terres rares. Les recherches préliminaires indiquent que la forme de dépôts de sel sur le coton [82], ainsi que la formation d'agrégats [182], peuvent avoir une influence sur le rendement d'extraction, en impactant le mécanisme de complexation du lanthane. Comprendre ces phénomènes est crucial pour optimiser le processus d'extraction et développer des stratégies d'amélioration.

Ensuite, la sélectivité du TFP2HC8F17 a été établie, en considérant deux séries : les terres rares légères et lourds (La et Yb) ainsi que les terres rares et les métaux de transition (La et Fe). Les résultats de cette étude montrent qu'une sélectivité du TFP2HC8F17 avec une meilleure extraction pour l'ytterbium et le fer par rapport au lanthane. Ce premier résultat prometteur pourrait avoir des implications significatives pour des applications spécifiques où l'accent serait mis sur l'extraction sélective de certaines terres rares ou métaux transition dans des mélanges complexes. La sélectivité vis-à-vis des autres métaux devra aussi être étudiée en tenant compte de la présence réelle de ces métaux dans les DEEEs et les solutions de lixiviation.

En utilisant comme point de départ à nos études les conditions d'extraction solide -  $\text{ScCO}_2$ , nous avons réalisé des essais d'extraction liquide -  $\text{ScCO}_2$ . Ces derniers se rapprochent ainsi davantage d'un scénario réel d'extraction des métaux issus des DEEEs. Le meilleur rendement d'extraction obtenu est de 63 % pour un temps d'extraction de 16 heures. Afin d'optimiser le rendement et la cinétique de l'extraction liquide -  $\text{ScCO}_2$ , il serait possible d'envisager l'application d'une agitation mécanique plus puissante. Cette approche permettrait un meilleur mélange des deux phases, favorisant le transfert des molécules extractantes. Ces premiers résultats montrent la faisabilité et l'intérêt d'adapter le processus d'extraction liquide

## Conclusion générale et perspectives

- ScCO<sub>2</sub> pour une utilisation industrielle, ouvrant ainsi des perspectives d'application plus larges dans le recyclage des métaux issus des DEEEs.

Enfin, nous avons abordé la limitation de l'utilisation des molécules extractantes fluorées, notamment en raison de leur classification comme composés PFAS soumis à un contrôle strict sur le marché. Par conséquent, nous avons développé une méthode de récupération des molécules extractantes en ScCO<sub>2</sub>, la première de la littérature, permettant de les régénérer après l'extraction et de les réutiliser, évitant ainsi leur rejet dans l'environnement. Les résultats indiquent que dans un environnement acide, les complexes La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>TFP deviennent instables, entraînant la décomplexation du lanthane qui est ensuite retrouvé dans la phase aqueuse. Le taux d'élimination du lanthane dans les complexes est d'au moins 87 %, et le taux de récupération est de 60 %. Étant donné que nous travaillons à une petite échelle, de l'ordre du milligramme, une perte de quantité incontournable est observée pendant le transfert du composé. Cependant, des essais à plus grande échelle pourraient être étudiés pour optimiser le processus de récupération. Théoriquement, le taux de récupération des molécules extractantes pourrait donc atteindre 100 % avec des améliorations appropriées du procédé. Cette approche de récupération et de régénération des molécules extractantes offre un potentiel considérable pour une utilisation durable, en minimisant les impacts environnementaux des molécules extractantes fluorées.

En parallèle, nous sommes actuellement en train de réaliser des essais d'électrodéposition en ScCO<sub>2</sub> pour permettre la récupération et/ou la séparation de métaux. La présence de liquides ioniques tels que l'Aliquat 336 et le TBATFB a considérablement augmenté la conductivité de la phase supercritique, au moins de trois ordres de grandeur, rendant ainsi le processus envisageable. De plus, l'Aliquat 336 peut également être utilisé comme une molécule extractante pour les métaux de transition [200] et les métaux lourds [53]. Cette découverte ouvre des possibilités passionnantes pour réaliser l'extraction des terres rares et l'électrodéposition d'autres métaux en ScCO<sub>2</sub> in-situ, sans avoir besoin de transférer les composés entre différentes phases.

Les travaux réalisés dans cette thèse ouvrent la voie à de nombreuses perspectives intéressantes pour l'amélioration continue du recyclage des métaux de DEEEs. Des recherches supplémentaires pourraient être entreprises pour développer de nouvelles molécules extractantes, offrant une sélectivité encore plus poussée pour différents métaux. Les essais d'électrodéposition en ScCO<sub>2</sub> méritent également une attention particulière, en explorant

## Conclusion générale et perspectives

d'autres liquides ioniques et en évaluant leur applicabilité à une plus grande échelle industrielle. Cette approche intégrée pourrait être étendue à d'autres métaux de valeur présents dans les DEEs, élargissant ainsi la gamme de métaux récupérés de manière efficace et respectueuse de l'environnement.

## Annexe

**Annexe I Protocole de la synthèse des molécules extractantes TFP**

Synthèse de tris(4,4,5,5,6,6,7,7,7-nonafluorohexanyl) phosphate (OP(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>)<sub>3</sub>), TFP2HC4F9, MM = 836,26 g/mol

Un ballon à trois cols de 250 ml équipé d'un condenseur à reflux, d'un entonnoir à gouttes et d'un agitateur magnétique a été chargé de 1H, 1H, 2H, 2H-perfluorohexan-1-ol (44,4 g, 0,17 mol), de triéthylamine (27 ml, 0,19 mol) et de 4-(diméthylamino) pyridine (1,2 g, 0,01 mol) dissous dans du toluène (65 ml). Le ballon a été refroidi sur un bain d'eau glacée et agité pendant 15 minutes. La température a été réduite à 0°C. Une solution de chlorure de phosphoryle (4.6 mL, 0.05 mol) dans du toluène (20 mL) a été ajoutée lentement dans le ballon à 0 °C. Le ballon a ensuite été fermé et chauffé à 100 °C, à reflux, sous agitation pendant 1h au cours de laquelle un solide blanc a précipité. La suspension a ensuite été diluée dans l'éther diéthylique, le chlorhydrate de triéthylamine a précipité et a été éliminé par filtration. La phase organique est lavée deux fois avec 40 mL d'acide chlorhydrique 1M et deux fois avec 40mL de saumure dans une ampoule à décanter. Enfin, la phase organique est séchée sur MgSO<sub>4</sub>, filtrée et concentrée par évaporateur rotatif pour obtenir un liquide épais jaune foncé. Le produit brut a été purifié par distillation Kugelrohr à 120°C/0.01mbar pour donner le produit sous forme de liquide incolore, m=38.1 g, rendement 95%.

1H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 4.40 (6H, q, OCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>), δ 2.57 (6H, m, OCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>),  
 19F-NMR (375MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ -81.2 (3F, m), δ - 113.8 (2F, m), δ -124.6 (2F, m), δ -126.1 (2F, m),  
 31P-NMR (161.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ - 2.42 (1P) et analyse élémentaires (C 25.54%, H 1.88%)

Synthèse de tris(4,4,5,5,6,6,7,7,7-decafluorooctyl) phosphate (OP(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>)<sub>3</sub>), TFP2HC6F13, MM = 1136.26g/mol

Le protocole suivi était similaire à celui utilisé pour OP(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>)<sub>3</sub> à partir de 1H,1H,2H,2H-perfluoro-1-octanol (41,0g, 0,11 mol), triéthylamine (20mL, 0,13 mol) et 4-(diméthylamino) pyridine (0,7g, 5,6 mmol) et chlorure de phosphoryle (2,7mL, 0,03mol). Le produit brut a été purifié par distillation Kugelrohr à 140°C/0,01mbar pour donner le produit sous forme de solide blanc m=22,4g, rendement 70%.

## Annexe

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  4.40 (6H, q,  $\text{OCH}_2\text{-CH}_2\text{-CF}_2$ ),  $\delta$  2.57 (6H, m,  $\text{OCH}_2\text{-CH}_2\text{-CF}_2$ ),  
 $^{19}\text{F-NMR}$  (375MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  -80.8 (3F, m),  $\delta$  - 113.6 (2F, m),  $\delta$  -121.9 (2F, m),  $\delta$  -122.9 (2F, m),  
 $\delta$  -123.6 (2F, m),  $\delta$  -126.2 (2F, m),  $^{31}\text{P-NMR}$  (161.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  - 2.45 (1P) and analyse  
élémentaires (C 25.55%, H 1.37%)

Synthèse de tris(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-heptafluorodecyl) phosphate  
(OP(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>)<sub>3</sub>), TFP<sub>2</sub>HC<sub>8</sub>F<sub>17</sub>, MM = 1436.26g/mol

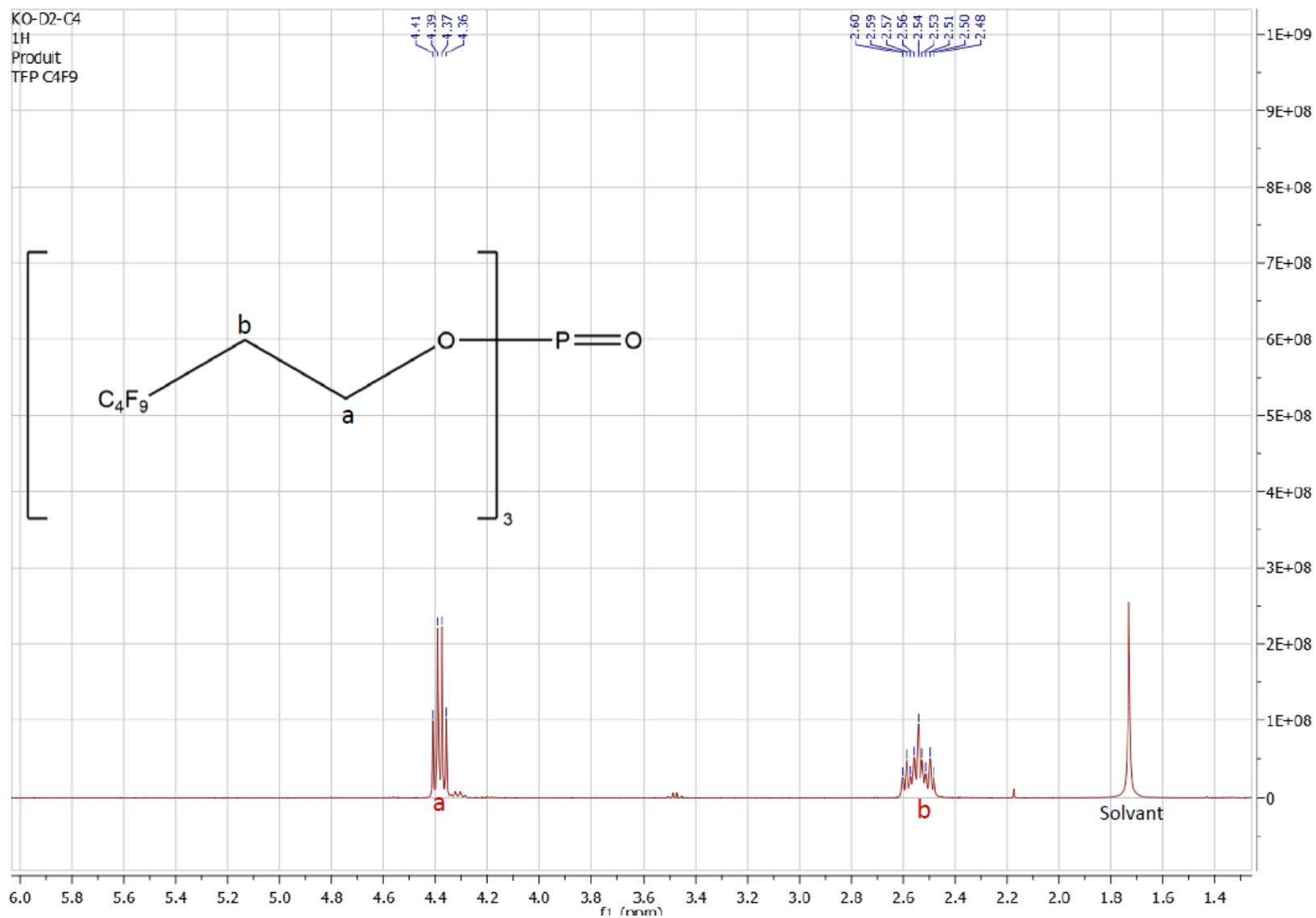
Dans un ballon tricol équipé d'un barreau aimanté, ajouter le réactif (4eq), la triéthylamine, la 4-diméthylamino-pyridine et  $\frac{3}{4}$  du toluène (10mL) sont introduits et la température est réduite à 0°C. Le trichlorure de phosphore et le reste de toluène est ajouté goutte à goutte, agiter 15min. Le ballon est ensuite fermé puis chauffé à 100°C, à reflux, avec agitation pendant 40min durant laquelle un solide précipite. La suspension est diluée dans le diéthyl-éther, le chlorhydrate de triéthylamine précipite, filtrer à chaud la solution deux fois, puis filtrer à froid la solution pour récupérer le produit TFP (P1) qui n'est pas totalement dissous dans l'éther. On le lave deux fois avec HCl à 1M, deux fois avec de la saumure. La solution est transférée dans une ampoule à décanter puis lavée deux fois avec 40mL d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique à 1M puis deux fois avec 40mL de saumure. La phase organique est séchée sur  $\text{MgSO}_4$ , filtrée et concentrée (évaporateur rotatif) pour obtenir un solide (P2).

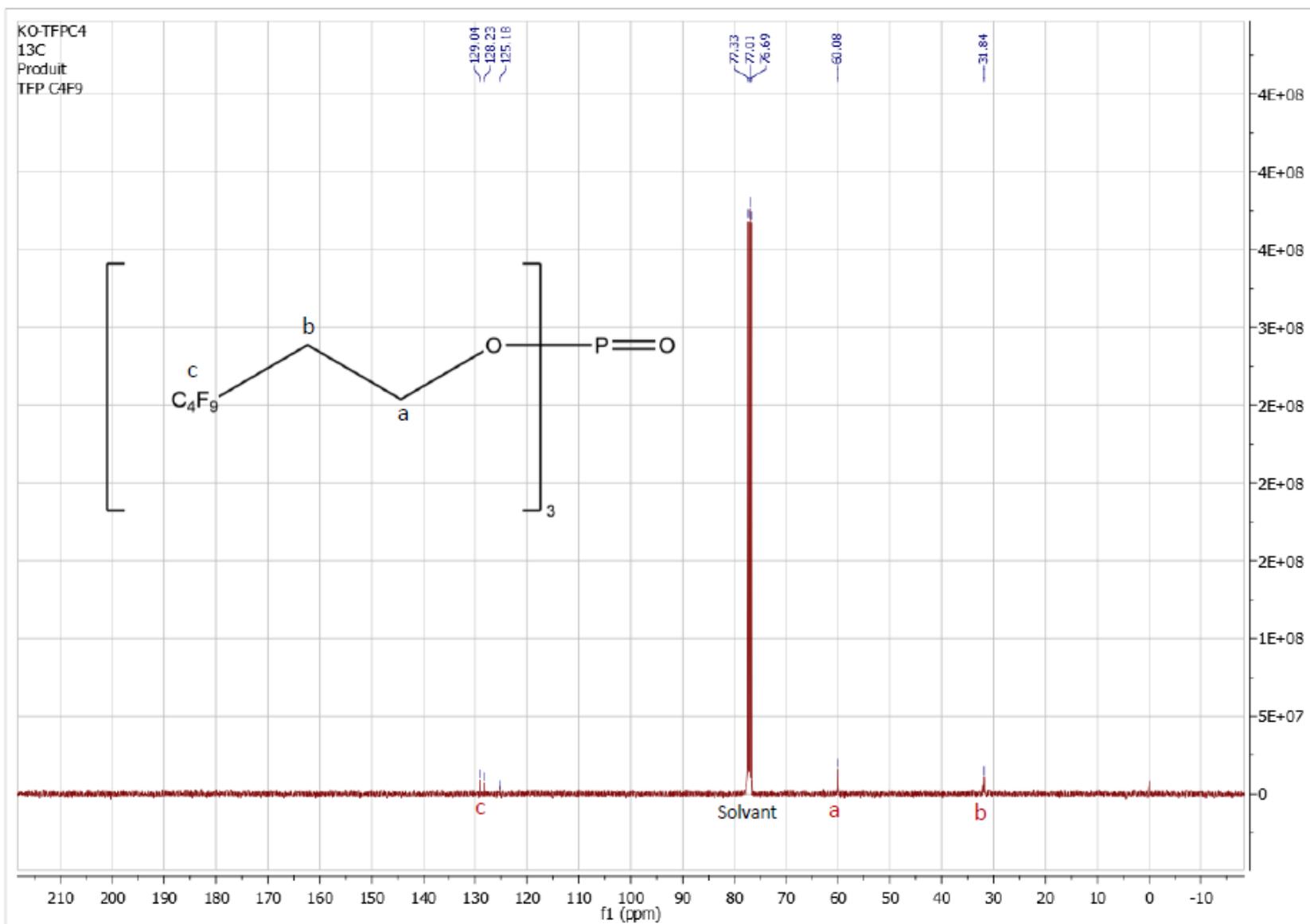
Le chlorhydrate de triéthylamine avec 80 mL d'éther est filtré deux fois pour récupérer le reste de produit (P3) qui ne s'est pas dissous dans le solvant pendant la première filtration à chaud. Le produit brut recueilli (P1+P2+P3) est purifié par distillation Kugelrohr à 160°C/0,01mbar pour donner le produit sous forme de solide blanc  $m=10,3\text{g}$ , rendement 60%.

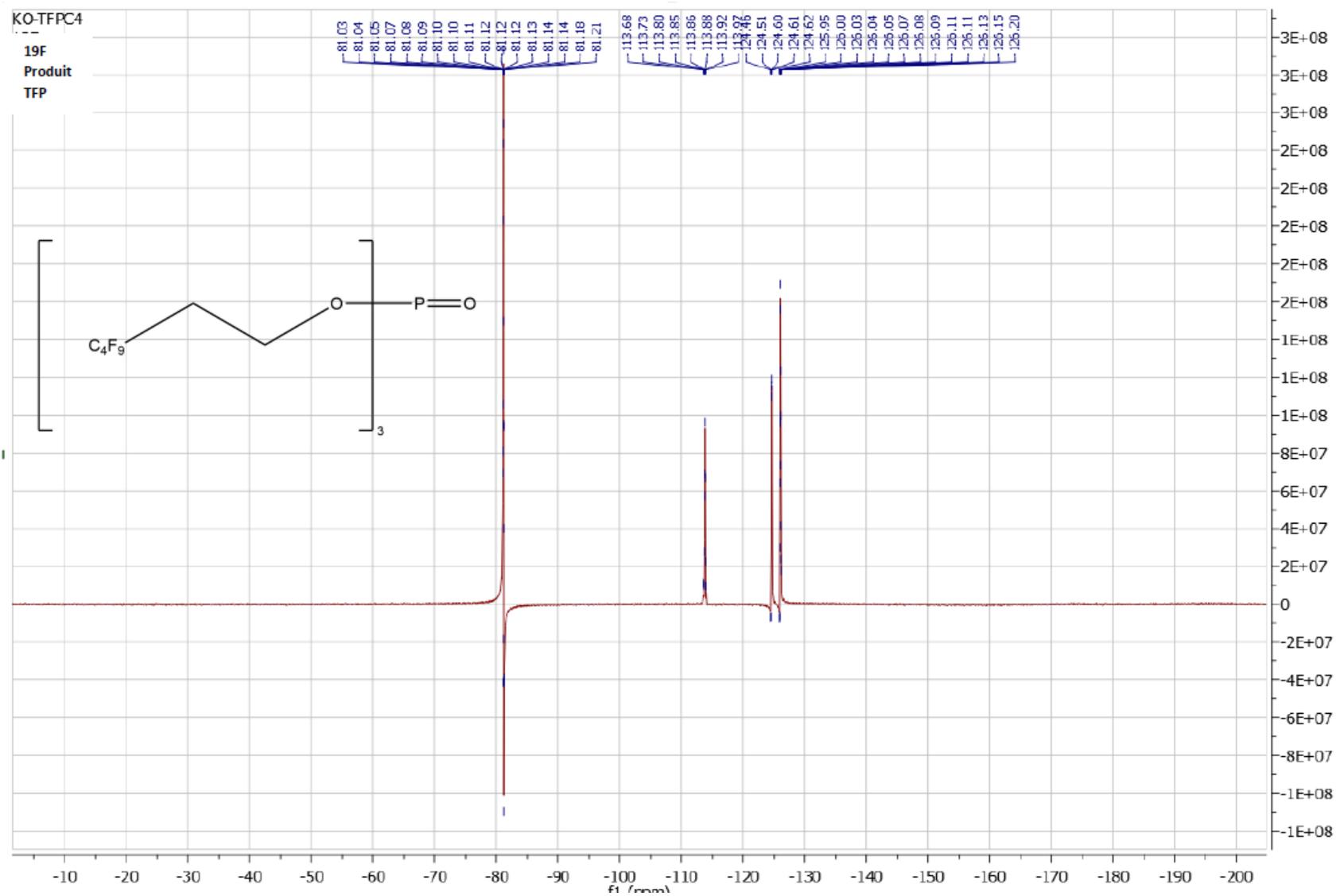
$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  4.40 (6H, q,  $\text{OCH}_2\text{-CH}_2\text{-CF}_2$ ),  $\delta$  2.57 (6H, m,  $\text{OCH}_2\text{-CH}_2\text{-CF}_2$ ),  
 $^{19}\text{F-NMR}$  (375MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  -80.8 (3F, m),  $\delta$  - 113.5 (2F, m),  $\delta$  -121.7 (2F, m),  $\delta$  -122.0(4F, m),  
 $\delta$  -122.8 (2F, m),  $\delta$  -123.6 (2F, m),  $\delta$  -126.2 (2F, m),  $^{31}\text{P-NMR}$  (161.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  - 2.52 (1P)  
and analyse élémentaires (C 25.96%, H 1.69%)

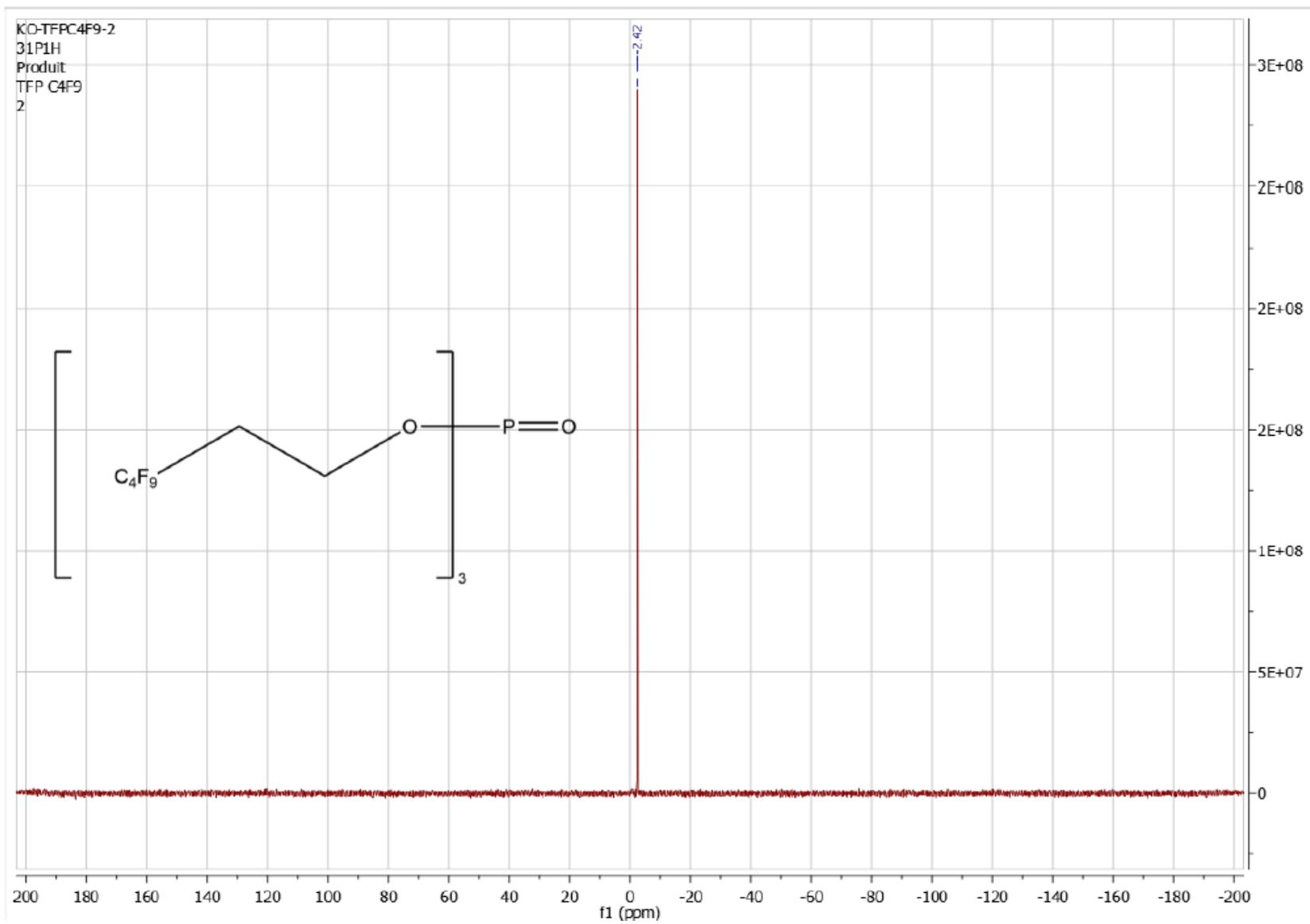
Annexe

**Annexe II Spectres RMN molécules extractantes TFPs**

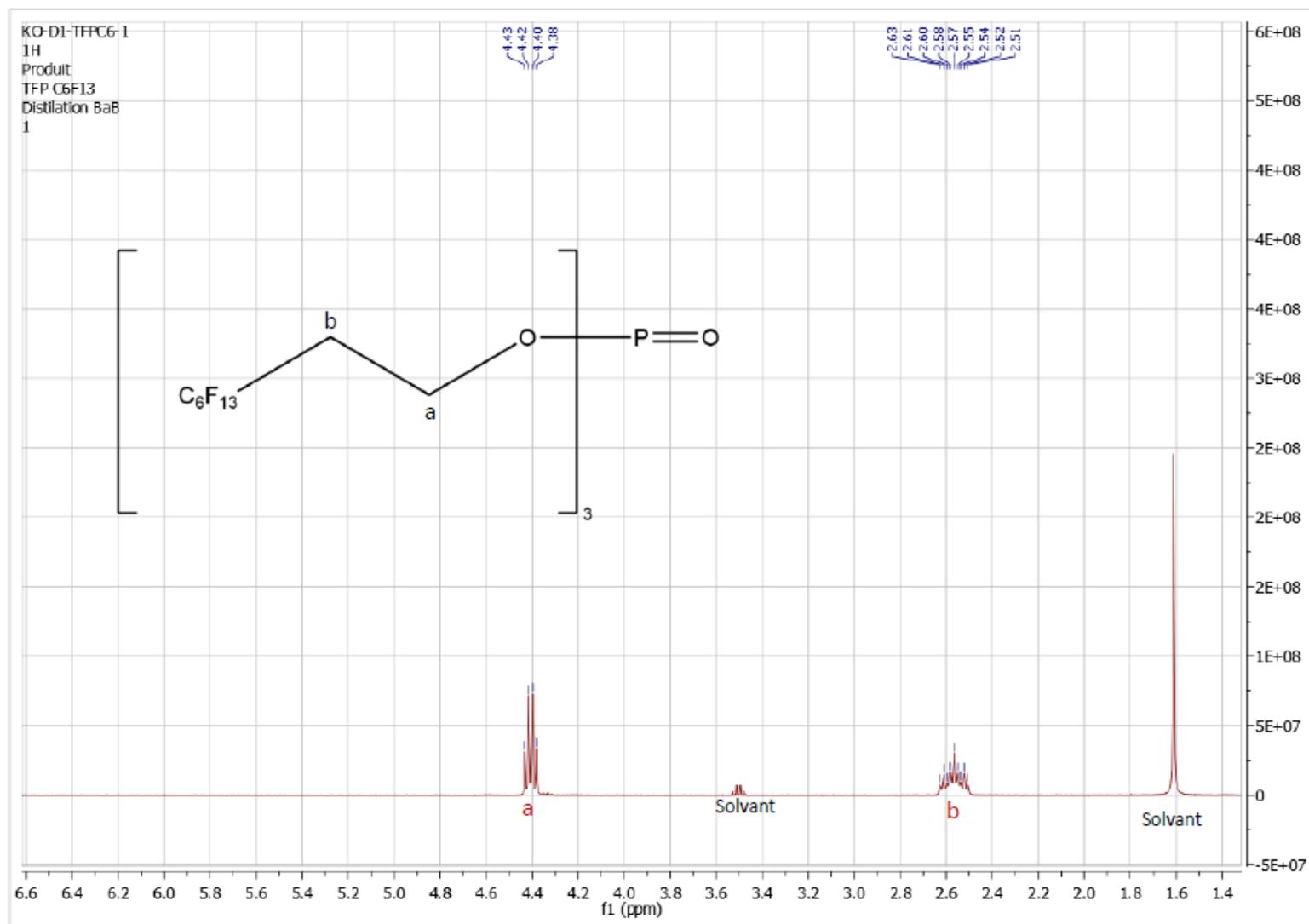
**Spectre RMN 1H pour le TFP2HC4F9**

**Spectre RMN 13C pour le TFP2HC4F9**

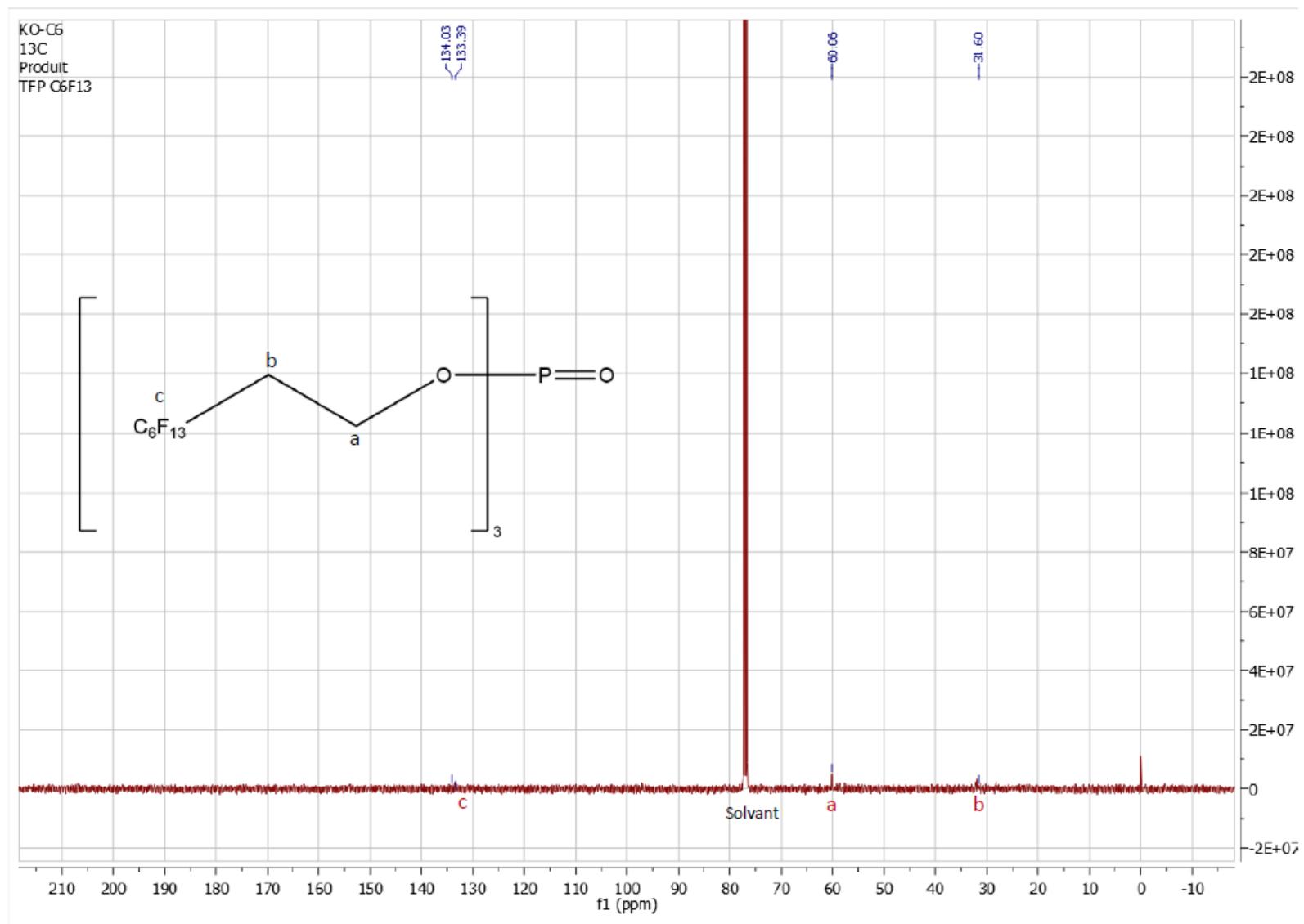
**Spectre RMN 19F pour le TFP2HC4F9**

**Spectre RMN 31P pour le TFP2HC4F9**

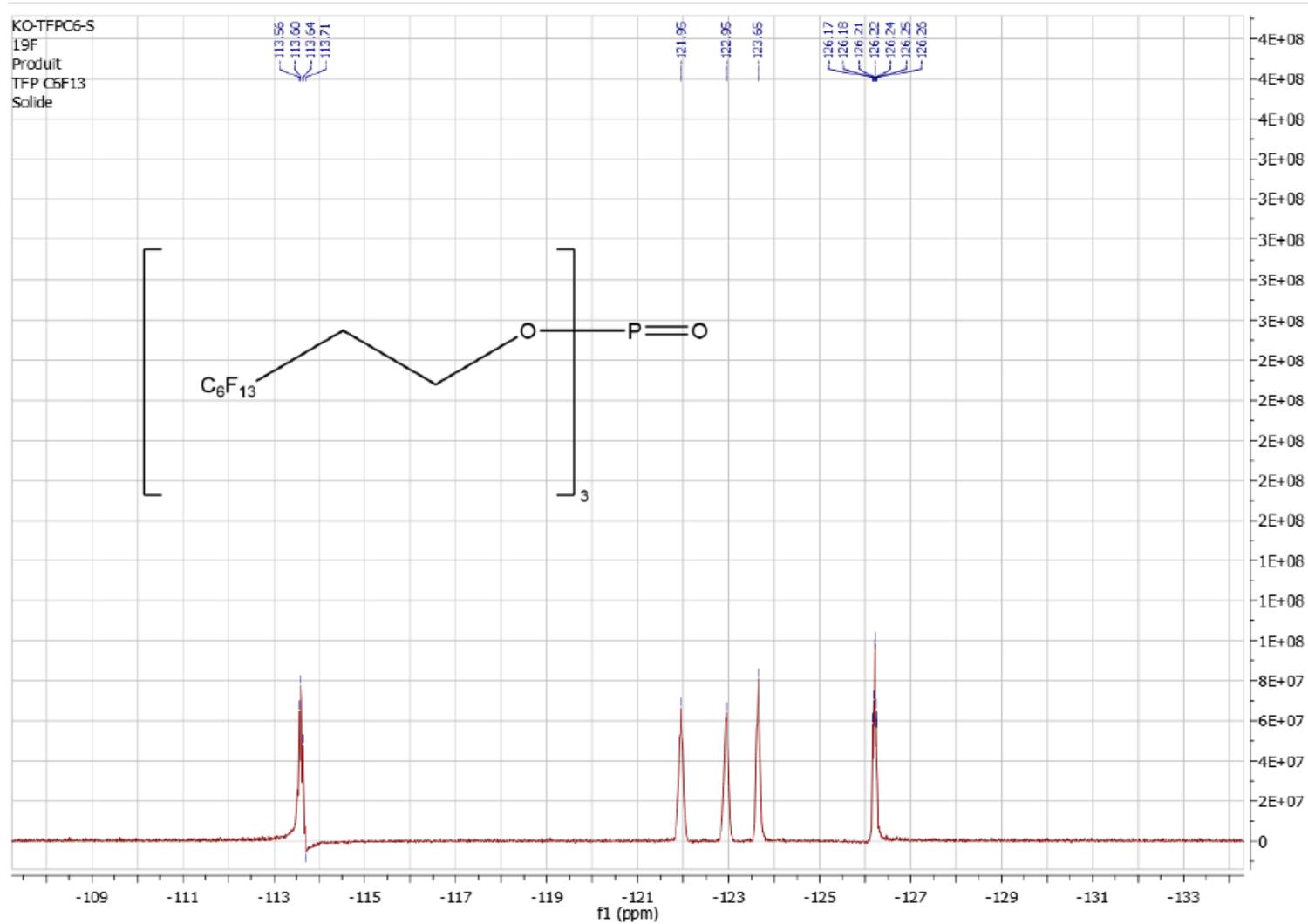
## Spectre RMN 1H pour le TFP2HC6F13



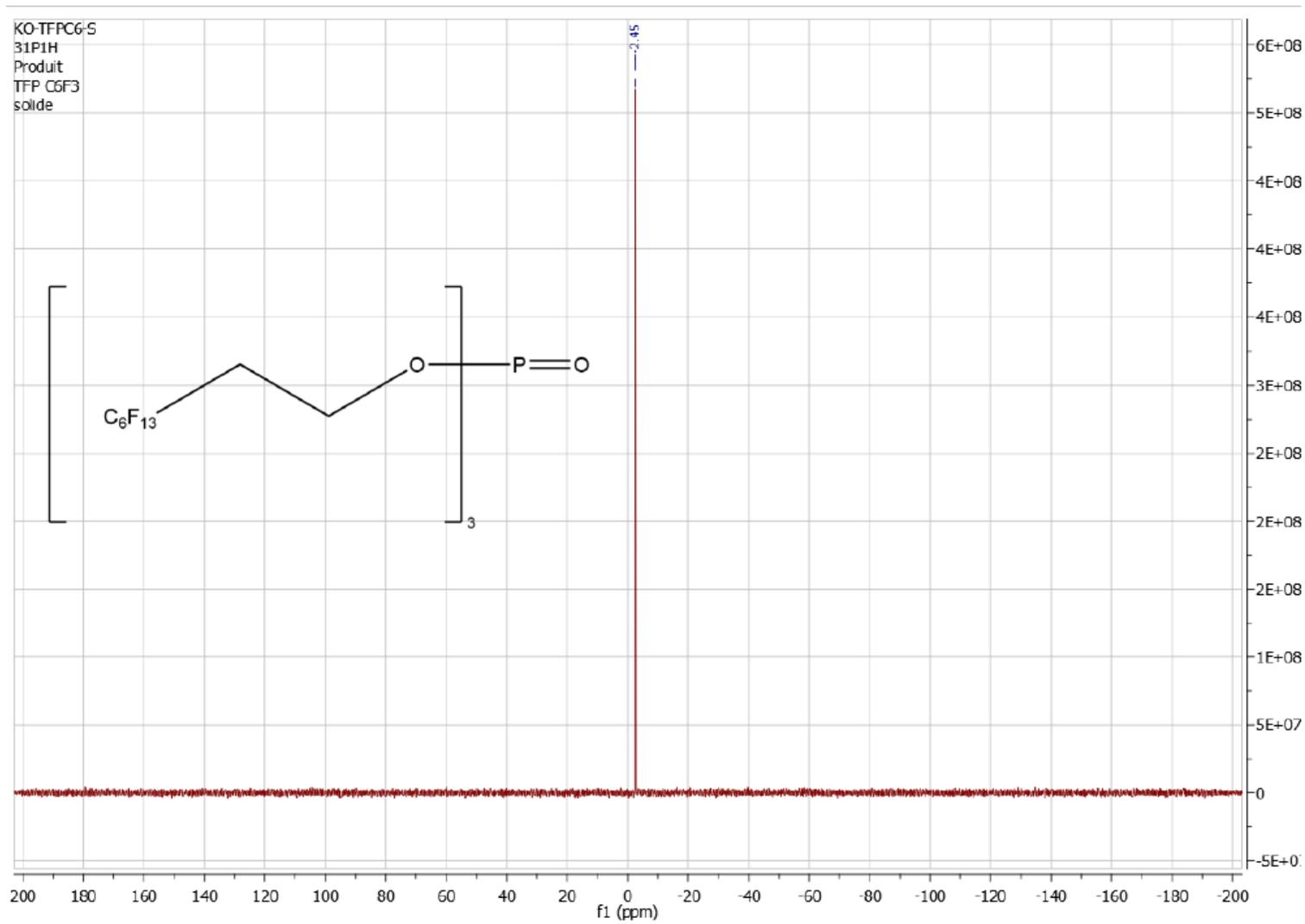
## Spectre RMN 13C pour le TFP2HC6F13



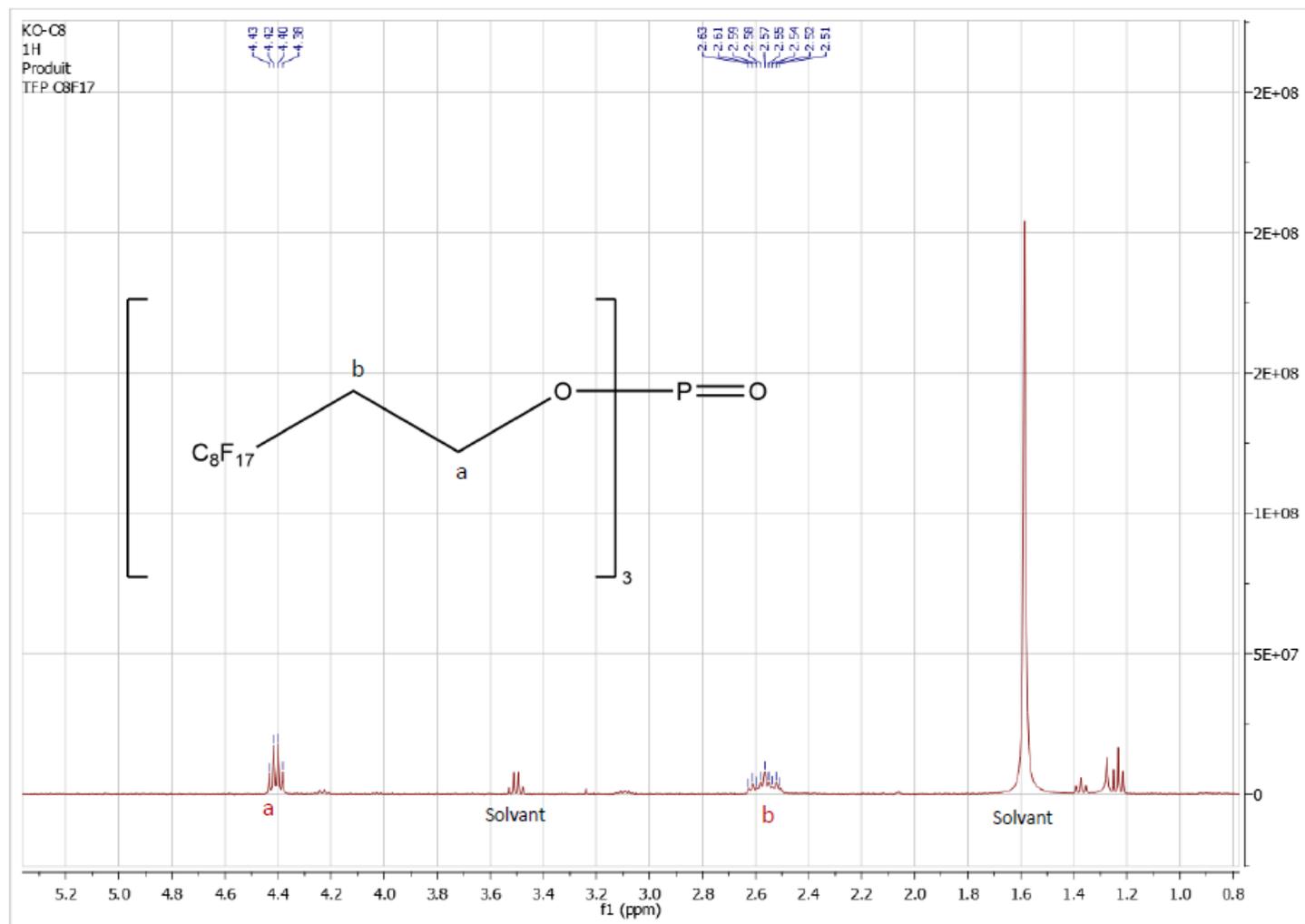
## Spectre RMN 19F pour le TFP2HC6F13



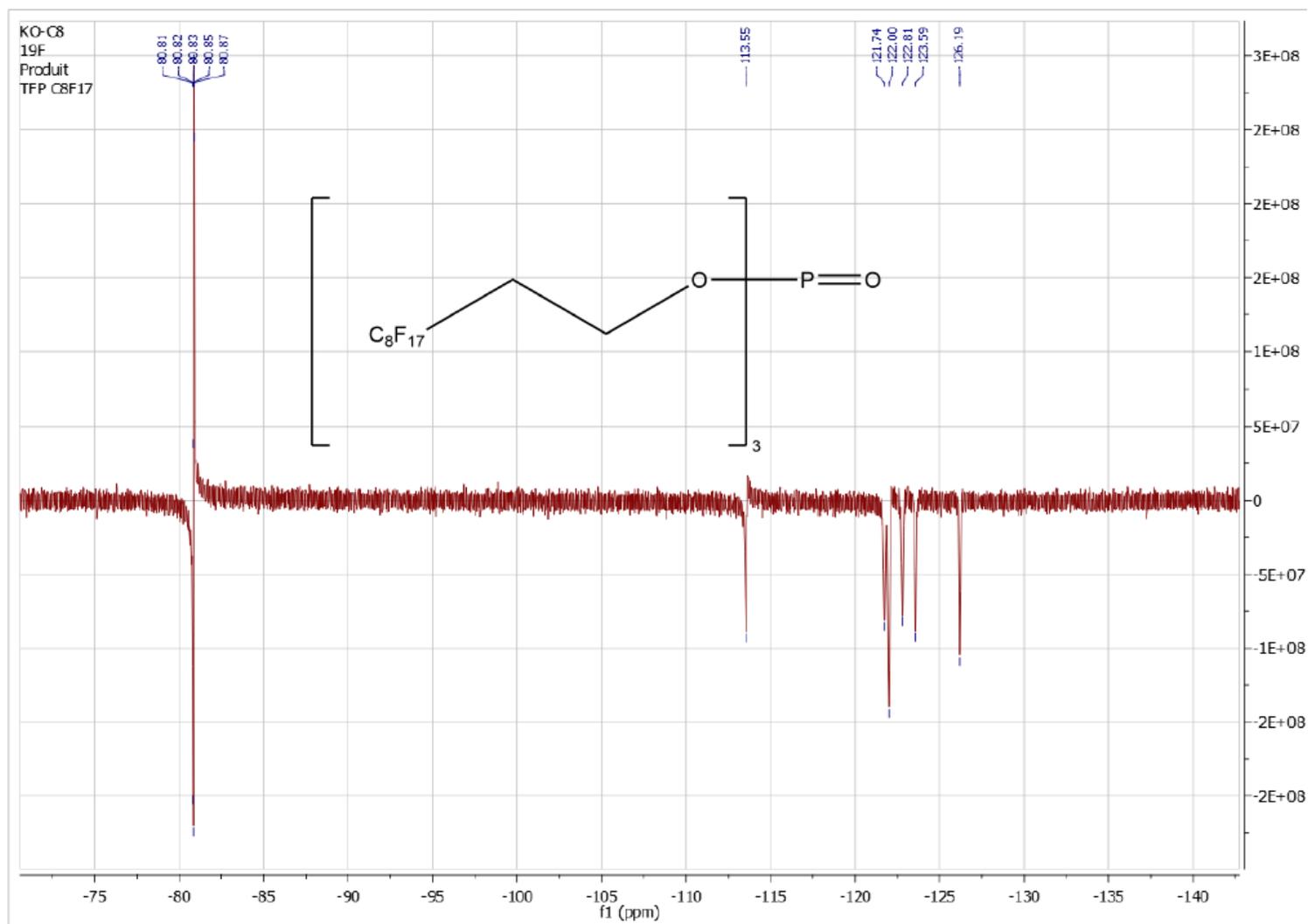
### Spectre RMN 31P pour le TFP2HC6F13



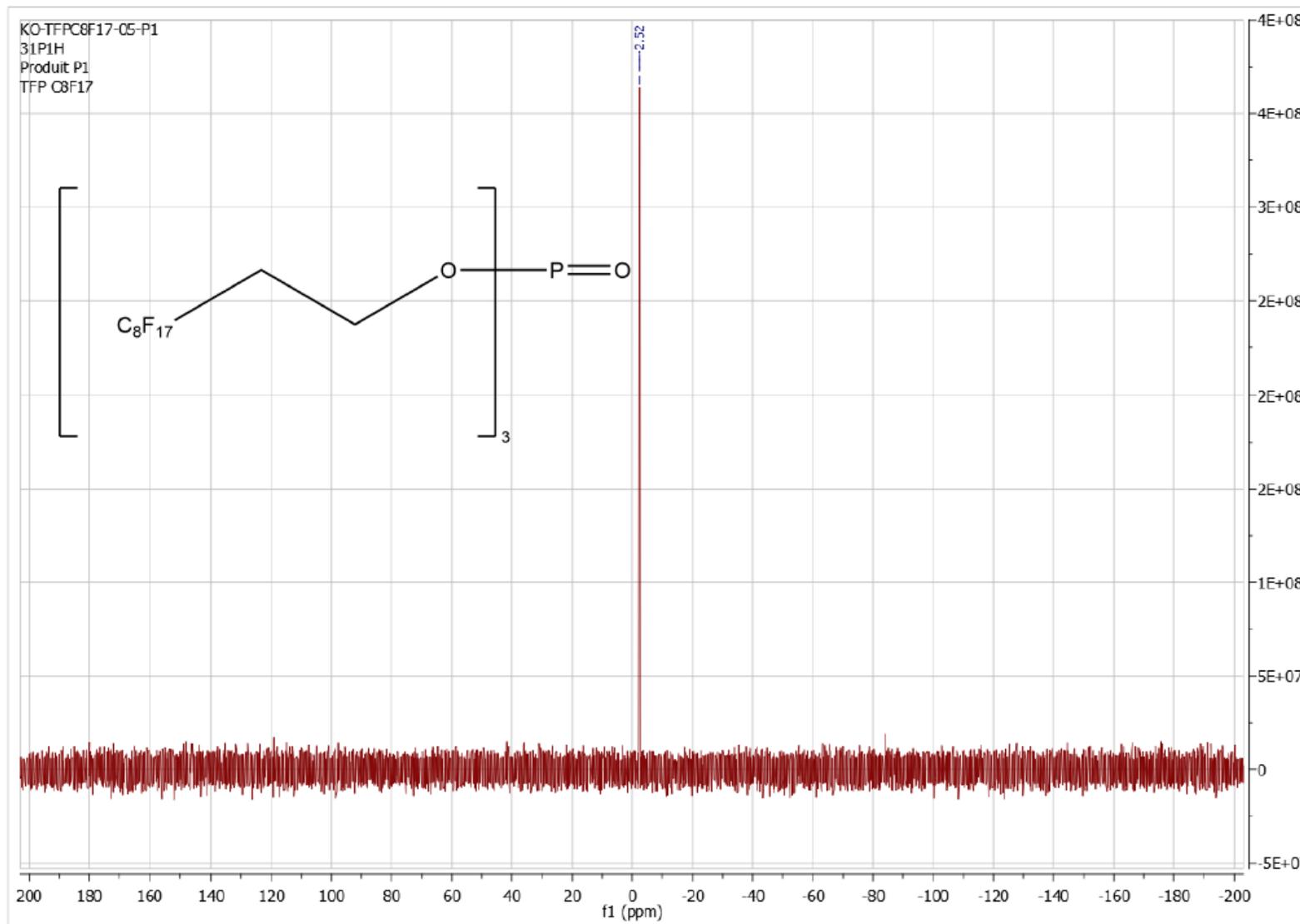
## Spectre RMN 1H pour le TFP2HC8F17



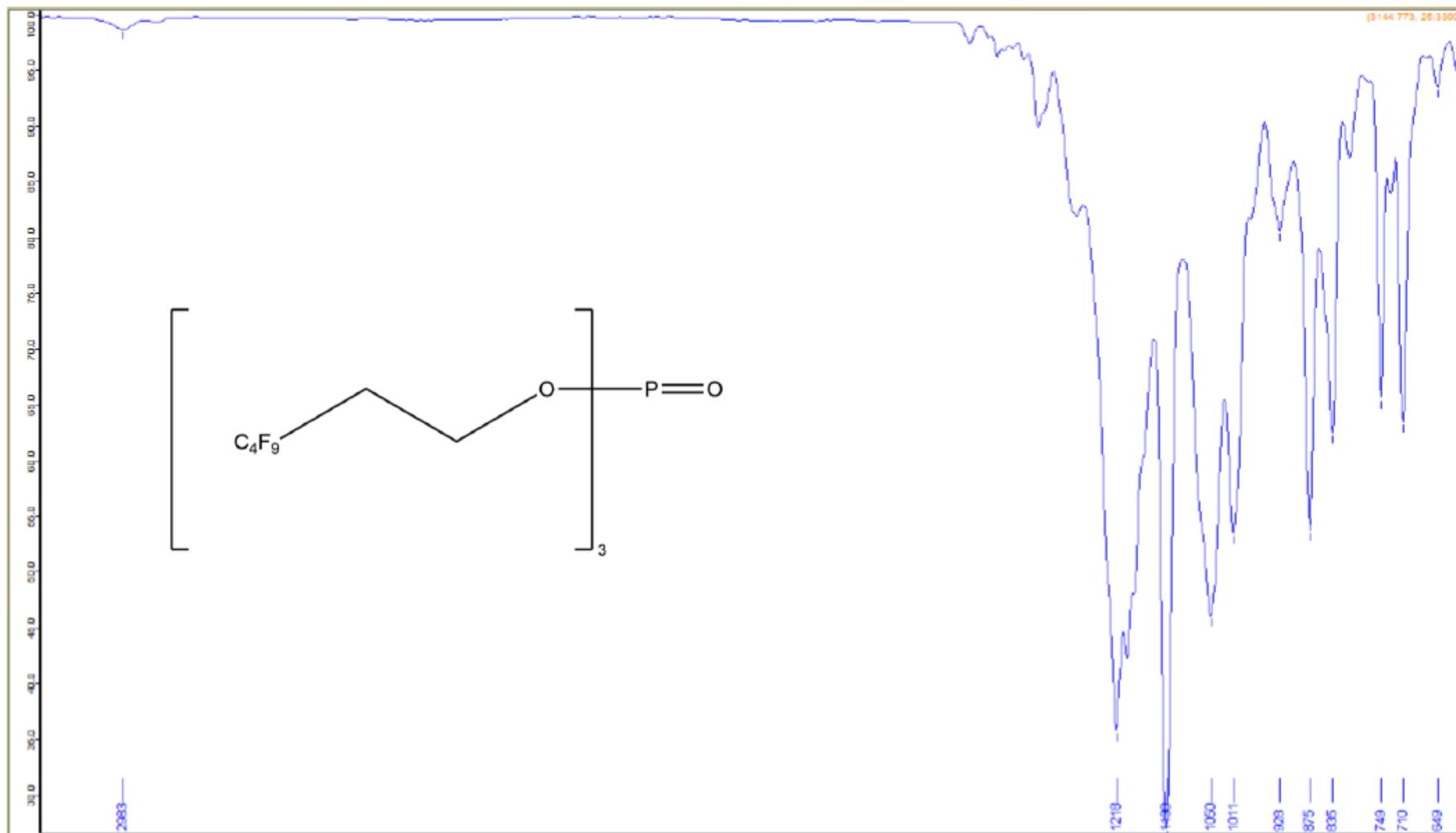
## Spectre RMN 19F pour le TFP2HC8F17



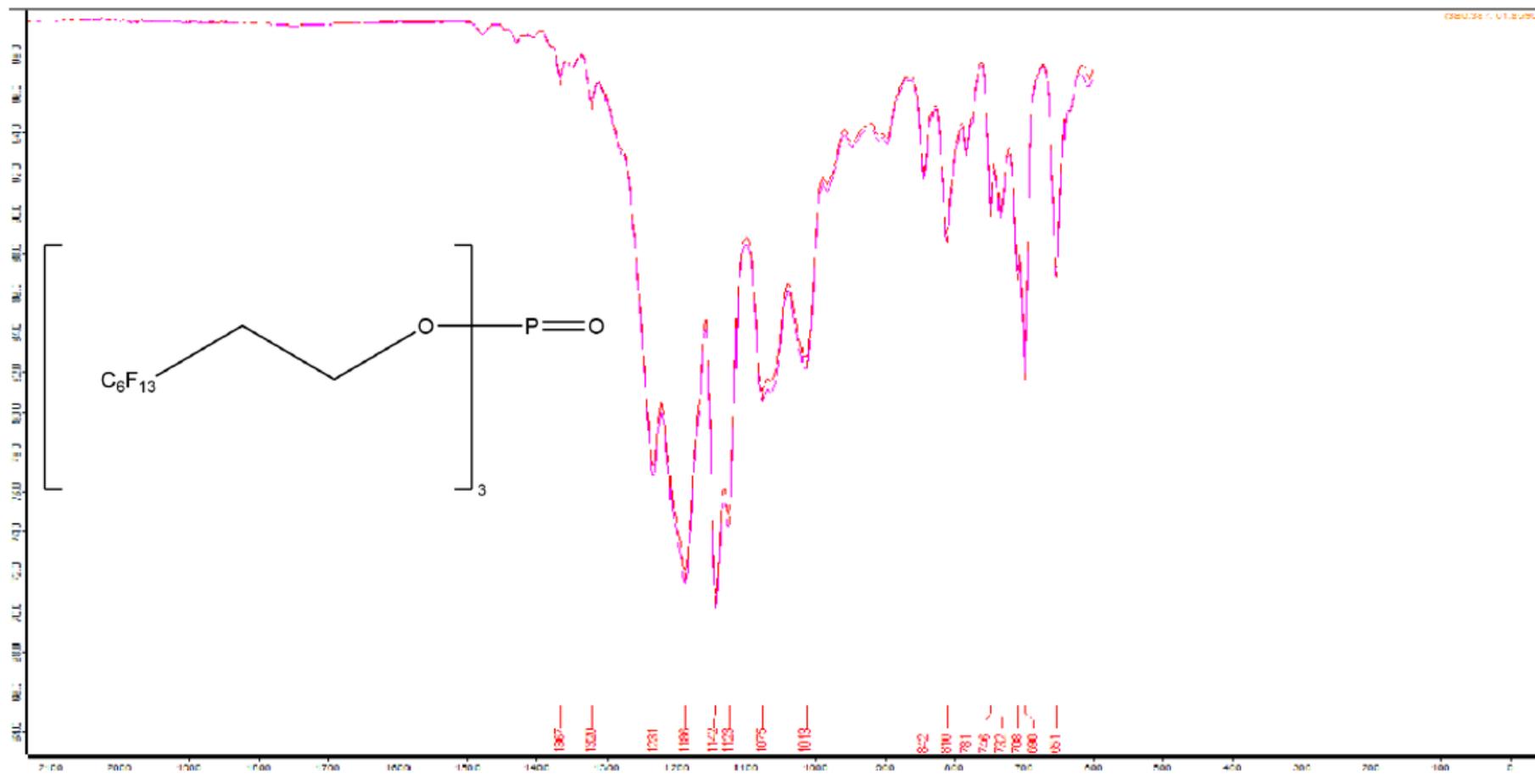
### Spectre RMN 31P pour le TFP2HC8F17

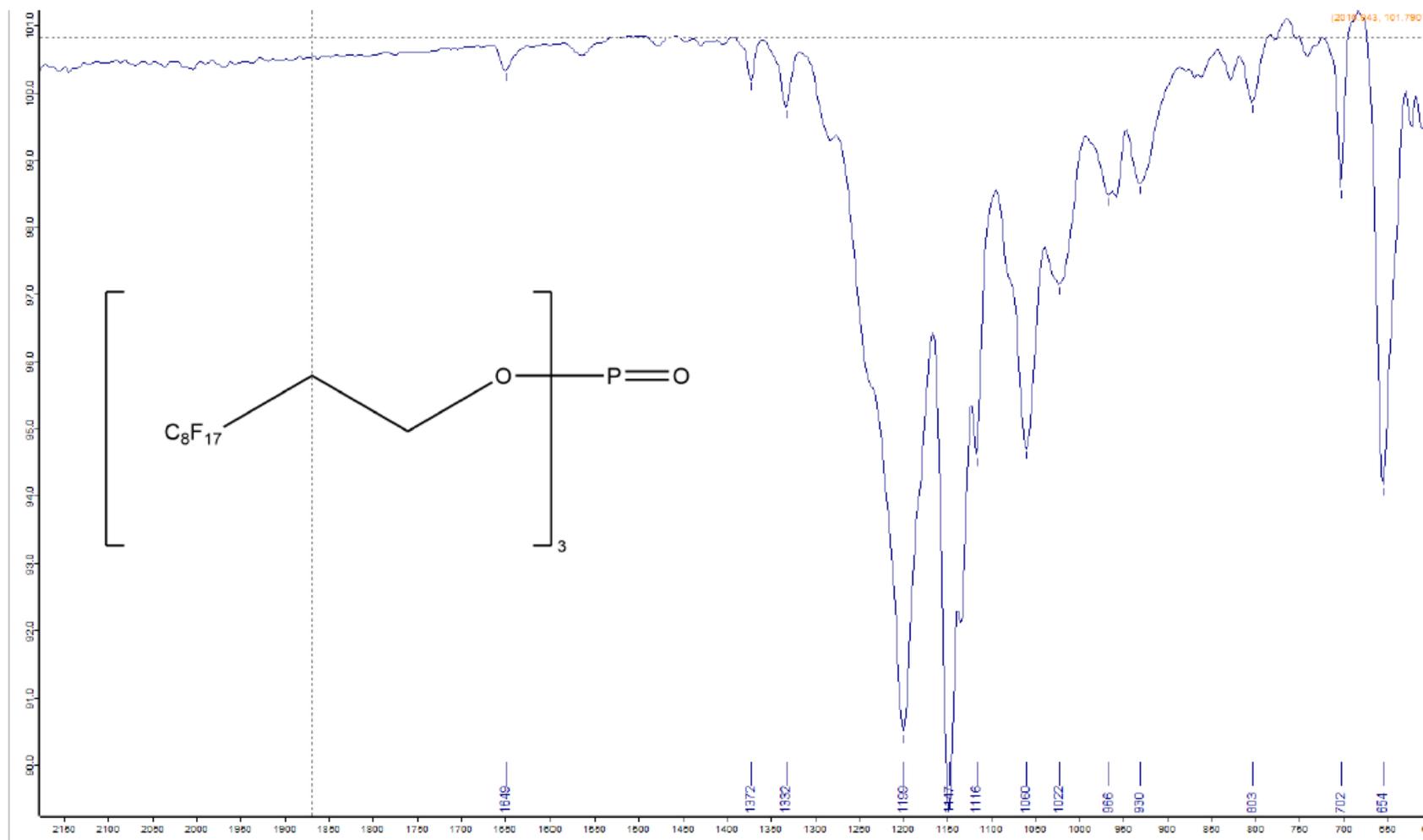


### Spectre IR pour TFP2HC4F9



## Spectre IR pour TFP2HC6F13



**Spectre IR pour TFP2HC8F17**

# Bibliographie

## Bibliographie

- [1] R. Widmer, H. Oswald-Krapf, D. Sinha-Khetriwal, M. Schnellmann, H. Böni, Global perspectives on e-waste, *Environ. Impact Assess. Rev.* 25 (2005) 436–458. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.eiar.2005.04.001>.
- [2] Définition des DEEE ou Déchets d'Équipements Electriques et Electroniques, Citoyens, <https://www.ecologic-france.com/citoyens/equipements-concernes.html> (accessed July 21, 2023).
- [3] Gestion et traitement des déchets d'équipements électriques et électroniques (DEEE) \_ economie, <https://www.economie.gouv.fr/cedef/dechets-equipements-electriques-electroniques-deee> (accessed July 21, 2023).
- [4] S. Herat, Sustainable Management of Electronic Waste (e-Waste), *CLEAN – Soil, Air, Water.* 35 (2007) 305–310. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/clen.200700022>.
- [5] À propos d'Ecologic, Ecologic, <https://www.ecologic-france.com/ecologic/a-propos-d-ecologic.html> (accessed July 21, 2023).
- [6] Les engagements d'Ecologic pour le recyclage des DEEE, Ecologic, <https://www.ecologic-france.com/ecologic/les-engagements-de-developpement-durable-d-ecologic.html> (accessed July 21, 2023).
- [7] V. Balaram, Rare earth elements: A review of applications, occurrence, exploration, analysis, recycling, and environmental impact, *Geosci. Front.* 10 (2019) 1285–1303. <https://doi.org/10.1016/j.gsf.2018.12.005>.
- [8] M.T. Aide, C. Aide, Rare Earth Elements: Their Importance in Understanding Soil Genesis, *ISRN Soil Sci. 2012* (2012) 1–11. <https://doi.org/10.5402/2012/783876>.
- [9] E. Elbasher, A. Mussa, M.A. Hafiz, A.H. Hawari, Recovery of rare earth elements from waste streams using membrane processes: An overview, *Hydrometallurgy.* 204 (2021) 105706. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2021.105706>.
- [10] Y. Cao, P. Shao, Y. Chen, X. Zhou, L. Yang, H. Shi, K. Yu, X.X. Luo, X.X. Luo, A critical review of the recovery of rare earth elements from wastewater by algae for resources recycling technologies, *Resour. Conserv. Recycl.* 169 (2021) 105519. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2021.105519>.
- [11] E. Greinacher, History of Rare Earth Applications, *Rare Earth Market Today, Ind. Appl.*

## Bibliographie

- Rare Earth Elem. (1981) 3–17. <https://doi.org/10.1021/bk-1981-0164.ch001>.
- [12] N. Dushyantha, N. Batapola, I.M.S.K. Ilankoon, S. Rohitha, R. Premasiri, B. Abeysinghe, N. Ratnayake, K. Dissanayake, The story of rare earth elements (REEs): Occurrences, global distribution, genesis, geology, mineralogy and global production, *Ore Geol. Rev.* 122 (2020) 103521. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2020.103521>.
- [13] B. Zhou, Z. Li, C. Chen, Global potential of rare earth resources and rare earth demand from clean technologies, *Minerals.* 7 (2017). <https://doi.org/10.3390/min7110203>.
- [14] S. Riaño, K. Binnemans, Extraction and separation of neodymium and dysprosium from used NdFeB magnets: An application of ionic liquids in solvent extraction towards the recycling of magnets, *Green Chem.* 17 (2015) 2931–2942. <https://doi.org/10.1039/c5gc00230c>.
- [15] J. Vaughan, K. Tungpalan, A. Parbhakar-Fox, W. Fu, E.J. Gagen, P.N. Nkrumah, G. Southam, A. van der Ent, P.D. Erskine, P. Gow, R. Valenta, Toward Closing a Loophole: Recovering Rare Earth Elements from Uranium Metallurgical Process Tailings, *Jom.* 73 (2021) 39–53. <https://doi.org/10.1007/s11837-020-04451-7>.
- [16] F. Yang, F. Kubota, Y. Baba, N. Kamiya, M. Goto, Selective extraction and recovery of rare earth metals from phosphor powders in waste fluorescent lamps using an ionic liquid system, *J. Hazard. Mater.* 254–255 (2013) 79–88. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.03.026>.
- [17] D.R. Wilburn, Byproduct metals and rare-earth elements used in the production of light-emitting diodes—Overview of principal sources of supply and material requirements for selected markets: U.S. Geological Survey Scientific Investigations Report 2012–5215, 2012. <http://pubs.usgs.gov/sir/2012/5215/>.
- [18] T. Dutta, K.H. Kim, M. Uchimiya, E.E. Kwon, B.H. Jeon, A. Deep, S.T. Yun, Global demand for rare earth resources and strategies for green mining, *Environ. Res.* 150 (2016) 182–190. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2016.05.052>.
- [19] A. Golev, M. Scott, P.D. Erskine, S.H. Ali, G.R. Ballantyne, Rare earths supply chains: Current status, constraints and opportunities, *Resour. Policy.* 41 (2014) 52–59. <https://doi.org/10.1016/j.resourpol.2014.03.004>.

## Bibliographie

- [20] B. Zhou, Z. Li, Y. Zhao, C. Zhang, Y. Wei, Rare Earth Elements supply vs. clean energy technologies: new problems to be solve Introduction, *Gospod. Surowcami Miner. - Miner. Resour. Manag.* 32 (2016) 29–44. <https://doi.org/10.1515/gospo-2016-0039>.
- [21] V.A. Yatsenko, M.E. Lebedeva, Demand Forecasting in World Rare Earth Metals Market, *World Econ. Manag.* 21 (2021) 124–145. <https://doi.org/10.25205/2542-0429-2021-21-4-124-145>.
- [22] J.M. Klinger, A historical geography of rare earth elements: From discovery to the atomic age, *Extr. Ind. Soc.* 2 (2015) 572–580. <https://doi.org/10.1016/j.exis.2015.05.006>.
- [23] P. Klossek, J. Kullik, K.G. van den Boogaart, A systemic approach to the problems of the rare earth market, *Resour. Policy.* 50 (2016) 131–140. <https://doi.org/10.1016/j.resourpol.2016.09.005>.
- [24] P. Henderson, Rare earth element geochemistry, *Developments in geochemistry*, 1984.
- [25] C. Ramprasad, W. Gwenz, N. Chaukura, N. Izyan Wan Azelee, A. Upamali Rajapaksha, M. Naushad, S. Rangabhashiyam, Strategies and options for the sustainable recovery of rare earth elements from electrical and electronic waste, *Chem. Eng. J.* 442 (2022) 135992. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.135992>.
- [26] T. Pui-kwan, China's rare-earth industry: U.S. Geological Survey Open-File Report 2011–1042, 2011. <https://pubs.usgs.gov/of/2011/1042/>.
- [27] J. Seaman, *La Chine et les terres rares. Son rôle critique dans la nouvelle économie*, 2019. [https://www.ifri.org/sites/default/files/atoms/files/seaman\\_chine\\_terres\\_rares\\_2019.pdf](https://www.ifri.org/sites/default/files/atoms/files/seaman_chine_terres_rares_2019.pdf).
- [28] K. Binnemans, P. Tom, B. Blanpain, T. Van Gerven, Y. Yang, A. Walton, M. Buchert, Recycling of rare earths: a critical review, *J. Clean. Prod.* 51 (2013) 1–22. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2012.12.037>.
- [29] S.M. Jowitt, T.T. Werner, Z. Weng, G.M. Mudd, Recycling of the rare earth elements, *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.* 13 (2018) 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2018.02.008>.
- [30] S. Peelman, D. Kooijman, J. Sietsma, Y. Yang, Hydrometallurgical Recovery of Rare Earth Elements from Mine Tailings and WEEE, *J. Sustain. Metall.* 4 (2018) 367–377. <https://doi.org/10.1007/s40831-018-0178-0>.
- [31] A. Brewer, I. Dror, B. Berkowitz, Electronic waste as a source of rare earth element

## Bibliographie

- pollution: Leaching, transport in porous media, and the effects of nanoparticles, *Chemosphere*. 287 (2022) 132217. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132217>.
- [32] V. Kaim, J. Rintala, C. He, Selective recovery of rare earth elements from e-waste via ionic liquid extraction: A review, *Sep. Purif. Technol.* 306 (2023) 122699. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.122699>.
- [33] L.E.O.C. Rodrigues, M.B. Mansur, Hydrometallurgical separation of rare earth elements, cobalt and nickel from spent nickel–metal–hydride batteries, *J. Power Sources*. 195 (2010) 3735–3741. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.12.071>.
- [34] D.W. Reed, Y. Fujita, D.L. Daubaras, Y. Jiao, V.S. Thompson, Bioleaching of rare earth elements from waste phosphors and cracking catalysts, *Hydrometallurgy*. 166 (2016) 34–40. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2016.08.006>.
- [35] F. Faraji, R. Golmohammadzadeh, C.A. Pickles, Potential and current practices of recycling waste printed circuit boards: A review of the recent progress in pyrometallurgy, *J. Environ. Manage.* 316 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.115242>.
- [36] R. Khanna, G. Ellamparathy, R. Cayumil, S.K. Mishra, P.S. Mukherjee, Concentration of rare earth elements during high temperature pyrolysis of waste printed circuit boards, *Waste Manag.* 78 (2018) 602–610. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.06.041>.
- [37] H. Chu, C. Qian, B. Tian, S. Qi, J. Wang, B. Xin, Pyrometallurgy coupling bioleaching for recycling of waste printed circuit boards, *Resour. Conserv. Recycl.* 178 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2021.106018>.
- [38] A.A. Maurice, K.N. Dinh, N.M. Charpentier, A. Brambilla, J.C.P. Gabriel, Dismantling of printed circuit boards enabling electronic components sorting and their subsequent treatment open improved elemental sustainability opportunities, *Sustain.* 13 (2021). <https://doi.org/10.3390/su131810357>.
- [39] J.A. Bogart, C.A. Lippincott, P.J. Carroll, E.J. Schelter, An Operationally Simple Method for Separating the Rare-Earth Elements Neodymium and Dysprosium, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 54 (2015) 8222–8225. <https://doi.org/10.1002/anie.201501659>.
- [40] W.C.M. de Oliveira, G.D. Rodrigues, A.B. Mageste, L.R. de Lemos, Green selective recovery of lanthanum from Ni-MH battery leachate using aqueous two-phase systems, *Chem.*

## Bibliographie

- Eng. J. 322 (2017) 346–352. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.04.044>.
- [41] Z. Zhao, Z. Qiu, J. Yang, B. Ma, Z. Li, S. Lu, Y. Xu, L. Cao, W. Zhang, Recovery of Rare Earth Element Cerium from Spent Automotive Exhaust Catalysts Using a Novel Method, *Waste and Biomass Valorization*. 11 (2020) 4967–4976. <https://doi.org/10.1007/s12649-019-00783-x>.
- [42] Y. Wu, X. Yin, Q. Zhang, W. Wang, X. Mu, The recycling of rare earths from waste tricolor phosphors in fluorescent lamps: A review of processes and technologies, *Resour. Conserv. Recycl.* 88 (2014) 21–31. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2014.04.007>.
- [43] D. Xia, N.M. Charpentier, A.A. Maurice, A. Brambilla, Q. Yan, J.C.P. Gabriel, Sustainable route for Nd recycling from waste electronic components featured with unique element-specific sorting enabling simplified hydrometallurgy, *Chem. Eng. J.* 441 (2022) 135886. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.135886>.
- [44] D. Dutta, R. Rautela, L.K.S. Gujjala, D. Kundu, P. Sharma, M. Tembhare, S. Kumar, A review on recovery processes of metals from E-waste: A green perspective, *Sci. Total Environ.* 859 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.160391>.
- [45] M.S. Atrees, H.I.E. Mira, Y.M. Kawassik, M.E.M. Ali, Comparative Studies on Hydrometallurgy and Pyrometallurgy to the Extraction of Beryllium from Decrepitated Beryl from Wadi El Gemal Region, Eastern Desert, Egypt, *J. Phys. Conf. Ser.* 2305 (2022). <https://doi.org/10.1088/1742-6596/2305/1/012034>.
- [46] A. Chagnes, *Advances in hydrometallurgy, Metals (Basel)*. 9 (2019) 9020211. <https://doi.org/10.3390/met9020211>.
- [47] K. Binnemans, P.T. Jones, The Twelve Principles of Circular Hydrometallurgy, *J. Sustain. Metall.* 9 (2023) 1–25. <https://doi.org/10.1007/s40831-022-00636-3>.
- [48] N. Djoudi, M. Le Page Mostefa, H. Muhr, Hydrometallurgical process to recover cobalt from spent li-ion batteries, *Resources*. 10 (2021). <https://doi.org/10.3390/resources10060058>.
- [49] C. Hanson, *Recent advances in liquid-liquid extraction*, Elsevier, 2013.
- [50] P.M. Cole, The introduction of solvent-extraction steps during upgrading of a cobalt refinery, *Hydrometallurgy*. 64 (2002) 69–77. [137](https://doi.org/10.1016/S0304-</a></p></div><div data-bbox=)

## Bibliographie

- 386X(02)00013-0.
- [51] A.A. Maurice, J. Theisen, V. Rai, F. Olivier, A. El Maangar, J. Duhamet, T. Zemb, J.P. Gabriel, First online X-ray fluorescence characterization of liquid-liquid extraction in microfluidics, *Nano Sel.* 3 (2022) 425–436. <https://doi.org/10.1002/nano.202100133>.
- [52] F.L. Olivier, S.M. Chevrier, B. Keller, J.C.P. Gabriel, On-line quantification of solid-phase metal extraction efficiencies using instrumented millifluidics platform, *Chem. Eng. J.* 454 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.140306>.
- [53] F. Lin, D. Liu, S.M. Das, N. Prempeh, Y. Hua, J. Lu, S. Maiti Das, N. Prempeh, Y. Hua, J. Lu, Recent progress in heavy metal extraction by supercritical CO<sub>2</sub> fluids, *Ind. Eng. Chem. Res.* 53 (2014) 1866–1877. <https://doi.org/10.1021/ie4035708>.
- [54] R. Span, W. Wagner, A New Equation of State for Carbon Dioxide Covering the Fluid Region from the Triple-Point Temperature to 1100 K at Pressures up to 800 MPa, *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 25 (1996) 1509–1596. <https://doi.org/10.1063/1.555991>.
- [55] D.A. Voormeij, G.J. Simandl, Geological, ocean, and mineral CO<sub>2</sub> sequestration options: A technical review, *Geosci. Canada.* 31 (2004) 11–22.
- [56] S. Sarrade, K. Benaissi, Le CO<sub>2</sub> supercritique et ses applications industrielles, *l'actualité chimique* - février-mars 2013 - n° 371-372, 2013. [https://new.societechimiquedefrance.fr/wp-content/uploads/2019/12/2013-371-372-fev.-mars-p72-Benaissi\\_HD.pdf](https://new.societechimiquedefrance.fr/wp-content/uploads/2019/12/2013-371-372-fev.-mars-p72-Benaissi_HD.pdf).
- [57] G. Brunner, Supercritical fluids: Technology and application to food processing, *J. Food Eng.* 67 (2005) 21–33. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2004.05.060>.
- [58] B. Subramaniam, R.A. Rajewski, K. Snavely, Pharmaceutical Processing with Supercritical Carbon Dioxide, *J. Pharm. Sci.* 86 (1997) 885–890. <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/js9700661>.
- [59] C.E. Fabre, J.S. Condoret, A. Marty, Extractive fermentation of aroma with supercritical CO<sub>2</sub>, *Biotechnol. Bioeng.* 64 (1999) 392–400. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-0290\(19990820\)64:4<392::AID-BIT2>3.0.CO;2-G](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-0290(19990820)64:4<392::AID-BIT2>3.0.CO;2-G).
- [60] G. Lumia, C. Perre, J.-M. Aracil, Method for Treating Cork and Extracting Organic Compounds from Cork, with a Dense Fluid under Pressure, US 7,192,490 B1, 2001.

## Bibliographie

- [61] G.L. Zobot, Chapter 11 - Decaffeination using supercritical carbon dioxide, in: Inamuddin, A.M. Asiri, A.M.B.T.-G.S.P. for C. and E.E. and S. Isloor (Eds.), Elsevier, 2020: pp. 255–278. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-12-817388-6.00011-8>.
- [62] C. Safi, S. Camy, C. Frances, M.M. Varela, E.C. Badia, P.Y. Pontalier, C. Vaca-Garcia, Extraction of lipids and pigments of *Chlorella vulgaris* by supercritical carbon dioxide: Influence of bead milling on extraction performance, *J. Appl. Phycol.* 26 (2014) 1711–1718. <https://doi.org/10.1007/s10811-013-0212-3>.
- [63] S. Obeid, N. Beaufils, S. Camy, H. Takache, A. Ismail, P.Y. Pontalier, Supercritical carbon dioxide extraction and fractionation of lipids from freeze-dried microalgae *Nannochloropsis oculata* and *Chlorella vulgaris*, *Algal Res.* 34 (2018) 49–56. <https://doi.org/10.1016/j.algal.2018.07.003>.
- [64] S. Sarrade, C. Guizard, G.M. Rios, New applications of supercritical fluids and supercritical fluids processes in separation, *Sep. Purif. Technol.* 32 (2003) 57–63. [https://doi.org/10.1016/S1383-5866\(03\)00054-6](https://doi.org/10.1016/S1383-5866(03)00054-6).
- [65] S. Sarrade, G.M. Rios, M. Carlés, Nanofiltration membrane behavior in a supercritical medium, *J. Memb. Sci.* 114 (1996) 81–91. [https://doi.org/10.1016/0376-7388\(95\)00308-8](https://doi.org/10.1016/0376-7388(95)00308-8).
- [66] S. Sarrade, G.M. Rios, M. Carlès, Supercritical CO<sub>2</sub> extraction coupled with nanofiltration separation. Applications to natural products, *Sep. Purif. Technol.* 14 (1998) 19–25. [https://doi.org/10.1016/S1383-5866\(98\)00056-2](https://doi.org/10.1016/S1383-5866(98)00056-2).
- [67] T. Gendrineau, S. Marre, M. Vaultier, M. Pucheault, C. Aymonier, Microfluidic Synthesis of Palladium Nanocrystals Assisted by Supercritical CO<sub>2</sub>: Tailored Surface Properties for Applications in Boron Chemistry, *Angew. Chemie Int. Ed.* 51 (2012) 8525–8528. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/anie.201203083>.
- [68] O. Pascu, V. Liautard, M. Vaultier, M. Pucheault, C. Aymonier, Catalysed stereodivergent hydrosilylation with Onium Salts stabilised M(0) nanocatalysts prepared in scCO<sub>2</sub>, *RSC Adv.* 4 (2014) 59953–59960. <https://doi.org/10.1039/c4ra09881a>.
- [69] G. Galli, D. Pan, A closer look at supercritical water, *Proc. Natl. Acad. Sci.* 110 (2013) 6250–6251. <https://doi.org/10.1073/pnas.1303740110>.

## Bibliographie

- [70] K.E. Laintz, C.M. Wai, C.R. Yonker, R.D. Smith, Extraction of Metal Ions from Liquid and Solid Materials by Supercritical Carbon Dioxide, *Anal. Chem.* 64 (1992) 2875–2878. <https://doi.org/10.1021/ac00046a039>.
- [71] Y. Lin, R.D. Brauer, K.E. Laintz, C.M. Wai, Supercritical Fluid Extraction of Lanthanides and Actinides from Solid Materials with a Fluorinated  $\beta$ -Diketone, *Anal. Chem.* 65 (1993) 2549–2551. <https://doi.org/10.1021/ac00066a027>.
- [72] C. Erkey, Supercritical carbon dioxide extraction of metals from aqueous solutions: a review, *J. Supercrit. Fluids.* 17 (2000) 259–287. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0896-8446\(99\)00047-9](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0896-8446(99)00047-9).
- [73] C.M. Wai, S. Wang, Supercritical fluid extraction: metals as complexes, *J. Chromatogr. A.* 785 (1997) 369–383. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(97\)00679-1](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0021-9673(97)00679-1).
- [74] D. Wuhua, C. Pijia, Z. Yongjun, Extraction of rare earth elements from their oxides using organophosphorus reagent complexes with HNO<sub>3</sub> and H<sub>2</sub>O in supercritical CO<sub>2</sub>, *J. Rare Earths.* 28 (2010) 221–226. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(09\)60084-3](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(09)60084-3).
- [75] N. Anisyabana, A. Anggraeni, U. Pratomo, R.A. Fadiyah, Effect of Different Types of Extractants in the Separation of Rare Earth Metals using Emulsion Liquid Membrane Method: A Review, *J. Akad. Kim.* 10 (2021) 105–118. <https://doi.org/10.22487/j24775185.2021.v10.i2.pp105-118>.
- [76] W.C. Andersen, R.E. Sievers, A.F. Lagalante, T.J. Bruno, Solubilities of Cerium(IV), Terbium(III), and Iron(III)  $\beta$ -Diketonates in Supercritical Carbon Dioxide, *J. Chem. Eng. Data.* 46 (2001) 1045–1049. <https://doi.org/10.1021/je000257c>.
- [77] W.C. Andersen, T.J. Bruno, Application of a gas-liquid entraining rotor to supercritical fluid extraction: Removal of iron(III) from water, *Anal. Chim. Acta.* 485 (2003) 1–8. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(03\)00400-8](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(03)00400-8).
- [78] C. Kersch, G.J. Witkamp, G.F. Woerlee, Supercritical fluid extraction: A study on metal recovery and regeneration of  $\beta$ -diketones and organophosphorus extractants, *Solvent Extr. Ion Exch.* 23 (2005) 189–212. <https://doi.org/10.1081/SEI-200052331>.
- [79] Y. Meguro, S. Iso, T. Sasaki, Z. Yoshida, Solubility of Organophosphorus Metal Extractants in Supercritical Carbon Dioxide, *Anal. Chem.* 70 (1998) 774–779.

## Bibliographie

- <https://pubs.acs.org/sharingguidelines>.
- [80] R. Shimizu, K. Sawada, Y. Enokida, I. Yamamoto, Supercritical fluid extraction of rare earth elements from luminescent material in waste fluorescent lamps, *J. Supercrit. Fluids*. 33 (2005) 235–241. <https://doi.org/10.1016/J.SUPFLU.2004.08.004>.
- [81] S. Bouali, A. Leybros, G. Toquer, A. Leydier, A. Grandjean, T. Zemb, Amidophosphonate ligands as cerium extractants in supercritical CO<sub>2</sub>, *J. Supercrit. Fluids*. 149 (2019) 64–69. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2019.03.025>.
- [82] S. Bouali, A. Leybros, G. Toquer, T. Zemb, A. Grandjean, Influence of cerium salt concentration, co-solvents and water on the efficiency of supercritical CO<sub>2</sub> extraction, *Chem. Eng. Res. Des.* 169 (2021) 9–18. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2021.02.033>.
- [83] M.C. Dul, D. Bourgeois, J. Maynadié, D. Meyer, Synthesis of fluorinated malonamides and use in L/L extraction of f-elements, *Tetrahedron Lett.* 54 (2013) 6271–6274. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2013.09.031>.
- [84] K.E. Laintz, C.M. Wai, C.R. Yonker, R.D. Smith, C.R. Yanker, R.D. Smith, Solubility of fluorinated metal diethyldithiocarbamates in Supercritical carbon dioxide, *J. Supercrit. Fluids*. 4 (1991) 194–198. [https://doi.org/10.1016/0896-8446\(91\)90008-T](https://doi.org/10.1016/0896-8446(91)90008-T).
- [85] M.P. Krafft, Highly fluorinated compounds induce phase separation in, and nanostructuration of liquid media. Possible impact on, and use in chemical reactivity control, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 44 (2006) 4251–4258. <https://doi.org/10.1002/pola.21508>.
- [86] P. Raveendran, Y. Ikushima, S.L. Wallen, Polar attributes of supercritical carbon dioxide., *Acc. Chem. Res.* 38 (2005) 478–485. <https://doi.org/10.1021/ar040082m>.
- [87] M. Temtem, T. Casimiro, A.G. Santos, A.L. Macedo, E.J. Cabrita, A. Aguiar-Ricardo, Molecular interactions and CO<sub>2</sub>-philicity in supercritical CO<sub>2</sub>. A high-pressure NMR and molecular modeling study of a perfluorinated polymer in scCO<sub>2</sub>, *J. Phys. Chem. B*. 111 (2007) 1318–1326. <https://doi.org/10.1021/jp0660233>.
- [88] Y. Lin, C.M. Wai, Supercritical Fluid Extraction of Lanthanides with Fluorinated  $\beta$ -Diketones and Tributyl Phosphate, *Anal. Chem.* 66 (1994) 1971–1975. <https://doi.org/10.1021/ac00085a008>.

## Bibliographie

- [89] J.D. Dunitz, Organic fluorine: Odd man out, *ChemBioChem*. 5 (2004) 614–621. <https://doi.org/10.1002/cbic.200300801>.
- [90] H. Chang, Y. Wang, Y. Cui, G. Li, B. Zhang, X. Zhao, W. Wei, Equilibrium and dynamic surface tension properties of Gemini quaternary ammonium salt surfactants with hydroxyl, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 500 (2016) 230–238. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.04.029>.
- [91] A. Faucitano, A. Buttafava, S. Karolczak, P.A. Guarda, G. Marchionni, The chemical effects of ionizing radiations of fluorinated ethers, *J. Fluor. Chem.* 125 (2004) 221–241. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2003.07.022>.
- [92] M. Chirat, T. Ribaut, S. Clerc, F. Charton, B. Fournel, P. Lacroix-Desmazes, Extraction of cobalt ion from textile using a complexing macromolecular surfactant in supercritical carbon dioxide, *Ind. Eng. Chem. Res.* 52 (2013) 538–542. <https://doi.org/10.1021/ie301754v>.
- [93] A. Ruiu, B. Bauer-Siebenlist, M. Senila, T. Jänisch, D. Foix, K. Seaudeau-Pirouley, P. Lacroix-Desmazes, Promising polymer-assisted extraction of palladium from supported catalysts in supercritical carbon dioxide, *J. CO<sub>2</sub> Util.* 41 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2020.101232>.
- [94] W.S.J. Li, F. Gasc, J. Pinot, J. Causse, H. Poirot, J. Pinaud, C. Bouilhac, H. Simonaire, D. Barth, P. Lacroix-Desmazes, Extraction of palladium from alumina-supported catalyst in supercritical CO<sub>2</sub> using functional fluorinated polymers, *J. Supercrit. Fluids*. 138 (2018) 207–214. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2018.04.013>.
- [95] B. Braibant, D. Bourgeois, D. Meyer, Three-liquid-phase extraction in metal recovery from complex mixtures, *Sep. Purif. Technol.* 195 (2018) 367–376. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.12.036>.
- [96] B.BRAIBANT, Synthèse et étude de systèmes fluorés pour l'extraction liquide -liquide de métaux stratégiques, 2017.
- [97] Y. Ueda, K. Kikuchi, T. Sugita, R. Motokawa, Extraction Performance of a Fluorous Phosphate for Zr(IV) from HNO<sub>3</sub> Solution: Comparison with Tri-n-Butyl Phosphate, *Solvent Extr. Ion Exch.* 37 (2019) 347–359. <https://doi.org/10.1080/07366299.2019.1638015>.

## Bibliographie

- [98] Y. Ueda, K. Kikuchi, K. Tokunaga, T. Sugita, N. Aoyagi, K. Tanaka, H. Okamura, A Fluorous Phosphate for the Effective Extraction of LnIII from Nitrate Media: Comparison with A Conventional Organic Phosphate, *Solvent Extr. Ion Exch.* 39 (2021) 491–511. <https://doi.org/10.1080/07366299.2021.1874115>.
- [99] A. Schäfer, *Les substances perfluoroalkylées et polyfluoroalkylées (PFAS) dans l'environnement*, 2020.
- [100] J. Chrastil, Solubility of solids and liquids in supercritical gases, *J. Phys. Chem.* 86 (1982) 3016–3021. <https://doi.org/10.1021/j100212a041>.
- [101] A.W. Francis, Ternary systems of liquid carbon dioxide, *J. Phys. Chem.* 58 (1954) 1099–1114.
- [102] R.B. Gupta, J.J. Shim, *Solubility in supercritical carbon dioxide*, 2006. <https://doi.org/10.1201/9781420005998>.
- [103] T. Gamse, F. Steinkellner, R. Marr, P. Alessi, I. Kikic, Solubility studies of organic flame retardants in supercritical CO<sub>2</sub>, in: *Ind. Eng. Chem. Res., ACS*, 2000: pp. 4888–4890. <https://doi.org/10.1021/ie000231e>.
- [104] A. Galia, A. Argentino, O. Scialdone, G. Filardo, A new simple static method for the determination of solubilities of condensed compounds in supercritical fluids, *J. Supercrit. Fluids.* 24 (2001) 7–17. [https://doi.org/10.1016/S0896-8446\(02\)00009-8](https://doi.org/10.1016/S0896-8446(02)00009-8).
- [105] G. Sherman, S. Shenoy, R.A. Weiss, C. Erkey, A Static Method Coupled with Gravimetric Analysis for the Determination of Solubilities of Solids in Supercritical Carbon Dioxide, *Ind. Eng. Chem. Res.* 39 (2000) 846–848. <https://doi.org/10.1021/ie9906924>.
- [106] A. Dartiguelongue, A. Leybros, A. Grandjean, Solubility of Perfluoropentanoic Acid in Supercritical Carbon Dioxide: Measurements and Modeling, *J. Chem. Eng. Data.* 61 (2016) 3902–3907. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.6b00649>.
- [107] A. Dartiguelongue, A. Leybros, A. Grandjean, Solubility and solution enthalpy of a cesium-selective calixarene in supercritical carbon dioxide, *J. Supercrit. Fluids.* 125 (2017) 42–49. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.supflu.2017.01.017>.
- [108] J.S. Shim, *Solubility in supercritical carbon dioxide*, 2007. <https://digitalcommons.njit.edu/theses/375>.

## Bibliographie

- [109] S. Bouali, Développement et caractérisations de systèmes complexes pour l'extraction du cérium en milieu CO<sub>2</sub> supercritique, 2019.
- [110] D. Xia, A. Maurice, A. Leybros, J.M. Lee, A. Grandjean, J.C.P. Gabriel, On-line spectroscopic study of brominated flame retardant extraction in supercritical CO<sub>2</sub>, *Chemosphere*. 263 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128282>.
- [111] M. McHugh, V. Krukonis, *Supercritical fluid extraction: principles and practice*, Elsevier, 2013.
- [112] E.A. Brignole, *Supercritical fluid extraction*, *Fluid Phase Equilib.* 29 (1986) 133–144. [https://doi.org/10.1016/0378-3812\(86\)85017-8](https://doi.org/10.1016/0378-3812(86)85017-8).
- [113] J. Chen, H. Zhang, Z. Zeng, Y. Gao, C. Liu, X. Sun, Separation of lithium and transition metals from the leachate of spent lithium-ion battery by extraction-precipitation with p-tert-butylphenoxy acetic acid, *Hydrometallurgy*. 206 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2021.105768>.
- [114] H. Zhi, S. Ni, X. Su, W. Xie, H. Zhang, X. Sun, Separation and recovery of rare earth from waste nickel-metal hydride batteries by phosphate based extraction-precipitation, *J. Rare Earths*. 40 (2022) 974–980. <https://doi.org/10.1016/j.jre.2021.04.012>.
- [115] S. Jeon, C.B. Tabelin, I. Park, Y. Nagata, M. Ito, N. Hiroyoshi, Ammonium thiosulfate extraction of gold from printed circuit boards (PCBs) of end-of-life mobile phones and its recovery from pregnant leach solution by cementation, *Hydrometallurgy*. 191 (2020) 105214. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2019.105214>.
- [116] J. Tang, M. Su, Q. Wu, L. Wei, N. Wang, E. Xiao, H. Zhang, Y. Wei, Y. Liu, C. Ekberg, B.M. Steenari, T. Xiao, Highly efficient recovery and clean-up of four heavy metals from MSWI fly ash by integrating leaching, selective extraction and adsorption, *J. Clean. Prod.* 234 (2019) 139–149. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.06.198>.
- [117] V. Rai, D. Liu, D. Xia, Y. Jayaraman, J.C.P. Gabriel, Electrochemical approaches for the recovery of metals from electronic waste: A critical review, *Recycling*. 6 (2021). <https://doi.org/10.3390/recycling6030053>.
- [118] F. Nasirpouri, K. Alipour, F. Daneshvar, M.-R. Sanaeian, Electrodeposition of anticorrosion nanocoatings, *Corros. Prot. Nanoscale*. (2020) 473–497. <https://doi.org/10.1016/b978->

## Bibliographie

0-12-819359-4.00024-6.

- [119] Y.D. Gamburg, Z. Giovanni, Theory and practice of metal electrodeposition, 2016.
- [120] M.J. Liew, S. Roy, K. Scott, Development of a non-toxic electrolyte for soft gold electrodeposition: An overview of work at University of Newcastle upon Tyne, *Green Chem.* 5 (2003) 376–381. <https://doi.org/10.1039/b301176n>.
- [121] Y. Song, J. Li, R. Qiao, X. Dai, W. Jing, J. Song, Y. Chen, S. Guo, J. Sun, Q. Tan, Y. Liu, Binder-free flexible zinc-ion batteries: one-step potentiostatic electrodeposition strategy derived Ce doped-MnO<sub>2</sub> cathode, *Chem. Eng. J.* 431 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.133387>.
- [122] C. Brissot, M. Rosso, J.-N. Chazalviel, S. Lascaud, Dendritic growth mechanisms in lithium/polymer cells, *J. Power Sources.* 81–82 (1999) 925–929. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(98\)00242-0](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0378-7753(98)00242-0).
- [123] K.E. Toghill, M.A. Méndez, P. Voyame, Electrochemistry in supercritical fluids: A mini review, *Electrochem. Commun.* 44 (2014) 27–30. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2014.04.008>.
- [124] J.A. Branch, P.N. Bartlett, Electrochemistry in supercritical fluids, *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* 373 (2015). <https://doi.org/10.1098/rsta.2015.0007>.
- [125] J. Ke, W. Su, S.M. Howdle, M.W. George, D. Cook, M. Perdjon-abel, P.N. Bartlett, W. Zhang, F. Cheng, W. Levason, G. Reid, J. Hyde, J. Wilson, D.C. Smith, K. Mallik, P. Sazio, Electrodeposition of metals from supercritical fluids, *Proc. Natl. Acad. Sci.* 106 (2009) 14768–14772. <https://doi.org/10.1073/pnas.0901986106>.
- [126] R.A. Williams, S. Naiditch, Electrodeposition of silver from dense gaseous solutions of silver nitrate in ammonia, *Phys. Chem. Liq.* 2 (1970) 67–75. <https://doi.org/10.1080/00319107008084080>.
- [127] J. Ke, P.N. Bartlett, D. Cook, T.L. Easun, M.W. George, W. Levason, G. Reid, D. Smith, W. Su, W. Zhang, Electrodeposition of germanium from supercritical fluids, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14 (2012) 1517–1528. <https://doi.org/10.1039/c1cp22555c>.
- [128] A.C. Michael, R.M. Wightman, Microelectrodes Coated with Ionically Conducting Polymer Membranes for Voltammetric Detection in Flowing Supercritical Carbon

## Bibliographie

- Dioxide, *Anal. Chem.* 61 (1989) 270–272. <https://doi.org/10.1021/ac00178a016>.
- [129] P. Lacroix-desmazes, *Polymères et CO<sub>2</sub> supercritique, l'actualité chimique* - octobre-novembre 2017 - n° 422-423, 2017.
- [130] P.N. Bartlett, D.A. Cook, M.W. George, A.L. Hector, J. Ke, W. Levason, G. Reid, D.C. Smith, W. Zhang, *Electrodeposition from supercritical fluids*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014) 9202–9219. <https://doi.org/10.1039/c3cp54955k>.
- [131] D. Niehaus, M. Philips, A. Michael, R.M. Wightman, *Voltammetry of ferrocene in supercritical carbon dioxide containing water and tetrahexylammonium hexafluorophosphate*, *J. Phys. Chem.* 93 (1989) 6232–6236. <https://doi.org/10.1021/j100353a052>.
- [132] E.D. Ursov, M.S. Kondratenko, M.O. Gallyamov, *Platinum Electrodeposition from a Carbon Dioxide-Based Supercritical Electrolyte*, *Dokl. Phys. Chem.* 489 (2019) 173–176. <https://doi.org/10.1134/S0012501619120029>.
- [133] A.P. Abbott, J.C. Harper, *Electrochemical investigations in supercritical carbon dioxide*, *J. Chem. Soc. - Faraday Trans.* 92 (1996) 3895–3898. <https://doi.org/10.1039/ft9969203895>.
- [134] R. Rodriguez, D. Baek, M. Case, R. Fox, *Studies toward the Use of Ionic Liquids and Supercritical CO<sub>2</sub> for the Recovery and Separation of Praseodymium from Waste Streams*, *Catalysts.* 12 (2022) 4–13. <https://doi.org/10.3390/catal12030335>.
- [135] A.P. Abbott, C.A. Eardley, *Electrochemical Reduction of CO<sub>2</sub> in a Mixed Supercritical Fluid*, *J. Phys. Chem. B.* 104 (2000) 775–779. <https://doi.org/10.1021/jp9932867>.
- [136] *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 88th ed Editor-in-Chief: David R. Lide (National Institute of Standards and Technology) CRC Press/Taylor & Francis Group: Boca Raton, FL. 2007. 2640 pp. \$139.95. ISBN 0-8493-0488-1., American Chemical Society, 2008. <https://doi.org/10.1021/ja077011d>.
- [137] A.J. Bard, R. Parsons, J. Jordan, *Standard Potentials in Aqueous Solution*, Taylor & Francis, 1985. <https://books.google.fr/books?id=fuJV1H18KtEC>.
- [138] J. Wu, Y. Huang, W. Ye, Y. Li, *CO<sub>2</sub> Reduction: From the Electrochemical to Photochemical Approach*, *Adv. Sci.* 4 (2017) 1–29. <https://doi.org/10.1002/adv.201700194>.
- [139] M.J. Carrott, C.M. Wai, *UV-Visible Spectroscopic Measurement of Solubilities in*

## Bibliographie

- Supercritical CO<sub>2</sub> Using High-Pressure Fiber-Optic Cells, *Anal. Chem.* 70 (1998) 2421–2425. <https://doi.org/10.1021/ac971077h>.
- [140] T.G. Mayerhöfer, S. Pahlow, J. Popp, The Bouguer-Beer-Lambert Law: Shining Light on the Obscure, *Chemphyschem.* 21 (2020) 2029–2046. <https://doi.org/10.1002/cphc.202000464>.
- [141] K.H. Hausser, H.R. Kalbitzer, Principles of NMR BT - NMR in Medicine and Biology: Structure Determination, Tomography, In Vivo Spectroscopy, in: K.H. Hausser, H.R. Kalbitzer (Eds.), Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1991: pp. 1–36. [https://doi.org/10.1007/978-3-642-76104-1\\_1](https://doi.org/10.1007/978-3-642-76104-1_1).
- [142] R.P. Ozerov, A.A. Vorobyev, 7 - Elements of Quantum Mechanics, in: R.P. Ozerov, A.A.B.T.-P. for C. Vorobyev (Eds.), Elsevier, Amsterdam, 2007: pp. 423–496. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-044452830-8/50009-X>.
- [143] M. DALIBART, L. SERVANT, Spectroscopie dans l'infrarouge, *Tech. d'analyse.* (2000). <https://doi.org/10.51257/a-v3-p2845>.
- [144] R. Salzer, Peter R. Griffiths, James A. de Haseth: Fourier transform infrared spectrometry (2nd edn.), *Anal. Bioanal. Chem.* 391 (2008) 2379–2380. <https://doi.org/10.1007/s00216-008-2144-3>.
- [145] B. HUMBERT, J.-Y. MEVELLEC, J. GRAUSEM, M. DOSSOT, C. CARTERET, Spectrométrie d'absorption dans l'infrarouge, *Tech. d'analyse.* (2012).
- [146] P. MERAS, Analyse organique élémentaire, *Tech. d'analyse.* (1994). <https://doi.org/10.51257/a-v2-p3225>.
- [147] S. Hosseini, S.O. Martinez-Chapa, Fundamentals of tissue engineering and application of MALDI-ToF-MS in analysis of the scaffold materials, 2017. [https://doi.org/10.1007/978-981-10-2356-9\\_3](https://doi.org/10.1007/978-981-10-2356-9_3).
- [148] R. Knochenmuss, Ion formation mechanisms in UV-MALDI, *Analyst.* 131 (2006) 966–986. <https://doi.org/10.1039/B605646F>.
- [149] J. FRAYRET, J.-M. MERMET, H. PAUCOT, ICP-OES: couplage plasma induit par haute fréquence – spectrométrie optique, *Tech. d'analyse.* 33 (2012). <https://doi.org/10.51257/a-v2-p2719>.

## Bibliographie

- [150] K.L. O'Neal, H. Zhang, Y. Yang, L. Hong, D. Lu, S.G. Weber, Fluorous media for extraction and transport, *J. Chromatogr. A.* 1217 (2010) 2287–2295. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2009.11.077>.
- [151] L.P. Barthel-Rosa, J.A. Gladysz, Chemistry in fluorous media: A user's guide to practical considerations in the application of fluorous catalysts and reagents, *Coord. Chem. Rev.* 190–192 (1999) 587–605. [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(99\)00102-2](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(99)00102-2).
- [152] V. Tech, M. Ashraf-Khorassani, M.T. Combs, L.T. Taylor, Solubility of metal chelates and their extraction from an aqueous environment via supercritical CO<sub>2</sub>, *Talanta.* 44 (1997) 755–763. [https://doi.org/10.1016/s0039-9140\(96\)02075-9](https://doi.org/10.1016/s0039-9140(96)02075-9).
- [153] Plan d'action ministériel sur les PFAS \_ Ministères Écologie Énergie Territoires, <https://www.ecologie.gouv.fr/plan-daction-ministeriel-sur-pfas> (accessed July 26, 2023).
- [154] B.J. Mincher, S.P. Mezyk, L.R. Martin, A Pulse Radiolysis Investigation of the Reactions of Tributyl Phosphate with the Radical Products of Aqueous Nitric Acid Irradiation, *J. Phys. Chem. A.* 112 (2008) 6275–6280. <https://doi.org/10.1021/jp802169v>.
- [155] J.S. Keiper, R. Simhan, J.M. Desimone, C. Engineering, N. Carolina, S. Uni, N. Carolina, G.D. Wignall, Y.B. Melnichenko, New Phosphate Fluorosurfactants for Carbon Dioxide, 124 (2002) 1834–1835.
- [156] A.K. Bhattacharya, G. Thyagarajan, Michaelis-Arbuzov rearrangement, *Chem. Rev.* 81 (1981) 415–430. <https://doi.org/10.1021/cr00044a004>.
- [157] A. Sakakura, K. Kawajiri, T. Ohkubo, Y. Kosugi, K. Ishihara, Widely Useful DMAP-Catalyzed Esterification under Auxiliary Base- and Solvent-Free Conditions, *J. Am. Chem. Soc.* 129 (2007) 14775–14779. <https://doi.org/10.1021/ja075824w>.
- [158] R. Schlögl, Le Chatelier principle, in: *Catal. from A to Z*, 2020. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/9783527809080.cataz09715>.
- [159] L. Tremblay, Appliquer le principe de Le Chatelier, (2015). <https://www.alloprof.qc.ca/fr/eleves/bv/chimie/le-principe-de-le-chatelier-c1042> (accessed July 26, 2023).
- [160] R. Graeve, G.H.J. Wahl, Kugelrohr distillation apparatus, *J. Chem. Educ.* 41 (1964) 279. <https://doi.org/10.1021/ed041p279>.

## Bibliographie

- [161] R.E.H. Kuveke, L. Barwise, Y. Van Ingen, K. Vashisth, N. Roberts, S.S. Chitnis, J.L. Dutton, C.D. Martin, R.L. Melen, An International Study Evaluating Elemental Analysis, *ACS Cent. Sci.* 8 (2022) 855–863. <https://doi.org/10.1021/acscentsci.2c00325>.
- [162] P. de Lanty, Paramètres de solubilité, Oléagineux, *Corps Gras, Lipides.* 12 (2005) 299–301. <https://doi.org/10.1051/ocl.2005.0299>.
- [163] B. Sanchez-Lengeling, L.M. Roch, J.D. Perea, S. Langner, C.J. Brabec, A. Aspuru-Guzik, A Bayesian Approach to Predict Solubility Parameters, *Adv. Theory Simulations.* 2 (2019) 1–10. <https://doi.org/10.1002/adts.201800069>.
- [164] S.P. Carvalho, E.F. Lucas, G. González, L.S. Spinelli, Determining hildebrand solubility parameter by ultraviolet spectroscopy and microcalorimetry, *J. Braz. Chem. Soc.* 24 (2013) 1998–2007. <https://doi.org/10.5935/0103-5053.20130250>.
- [165] C.M. Hansen, Hansen solubility parameters: A user's handbook: Second edition, 2007. <https://doi.org/10.1201/9781420006834>.
- [166] H.J. Vandenburg, A.A. Clifford, K.D. Bartle, R.E. Carlson, J. Carroll, I.D. Newton, A simple solvent selection method for accelerated solvent extraction of additives from polymers, *Analyst.* 124 (1999) 1707–1710. <https://doi.org/10.1039/a904631c>.
- [167] V.G. Bhamare, R.R. Joshi, M.S. Gangurde, V. V Pawar, Theoretical consideration of solubility by Hildebrand solubility approach, *World J. Adv. Res. Rev.* 12 (2021) 528–541. <https://doi.org/10.30574/wjarr.2021.12.3.0680>.
- [168] R.A. Pratiwi, A.B.D. Nandiyanto, How to Read and Interpret UV-VIS Spectrophotometric Results in Determining the Structure of Chemical Compounds, *Indones. J. Educ. Res. Technol.* 2 (2022) 1–20. <https://doi.org/10.17509/ijert.v2i1.35171>.
- [169] B. Qiao, P. Lin, W. Zheng, Z. Wang, D. Wang, D. Zhou, X. Liu, Application of supercritical CO<sub>2</sub> extraction technology in spent nuclear fuel reprocessing, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 331 (2022) 1–19. <https://doi.org/10.1007/s10967-021-08069-0>.
- [170] N.T. Dunford, F. Temelli, E. Leblanc, Supercritical CO<sub>2</sub> extraction of oil and residual proteins from atlantic mackerel (*Scomber scombrus*) as affected by moisture content, *J. Food Sci.* 62 (1997) 289–294. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.1997.tb03987.x>.
- [171] J.M. Nordbotten, M.A. Celia, S. Bachu, Injection and storage of CO<sub>2</sub> in deep saline

## Bibliographie

- aquifers: Analytical solution for CO<sub>2</sub> plume evolution during injection, *Transp. Porous Media.* 58 (2005) 339–360. <https://doi.org/10.1007/s11242-004-0670-9>.
- [172] D.-Y. Peng, D.B. Robinson, A New Two-Constant Equation of State, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 15 (1976) 59–64. <https://doi.org/10.1021/i160057a011>.
- [173] G. Liao, Y. Du, F. Zhang, E. Jiaqiang, J. Chen, E. Leng, Widom line of supercritical CO<sub>2</sub> calculated by equations of state and molecular dynamics simulation, *J. CO<sub>2</sub> Util.* 62 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2022.102075>.
- [174] F. Cansell, S. Rey, P. Beslin, Thermodynamic aspects of supercritical fluids processing: Applications to polymers and wastes treatment, *Rev. l'Institute Fr. Du Pet.* 53 (1998) 71–98. <https://doi.org/10.2516/ogst:1998010>.
- [175] K. Aim, M. Fermeglia, Solubility of Solids and Liquids in Supercritical Fluids, *Exp. Determ. Solubilities.* (2005) 491–555. <https://doi.org/10.1002/0470867833.ch13>.
- [176] M. Sauceau, *Mesure et modélisation de la solubilité des composés solides dans des fluides supercritiques: application à la génération de poudres*, Génie des procédés. Mines Paristech - Ecole des Mines de Paris, 2001.
- [177] R. Macchieraldo, S. Gehrke, N.K. Batchu, B. Kirchner, K. Binnemans, Tuning Solvent Miscibility: A Fundamental Assessment on the Example of Induced Methanol/ n-Dodecane Phase Separation, *J. Phys. Chem. B.* 123 (2019) 4400–4407. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b00839>.
- [178] V. V. Chaban, N.A. Andreeva, Mutual miscibility of diethyl sulfoxide and acetonitrile: Fundamental origin, *J. Mol. Liq.* 349 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.118110>.
- [179] Y. Yao, N.F. Farac, G. Azimi, Supercritical Fluid Extraction of Rare Earth Elements from Nickel Metal Hydride Battery, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 6 (2018) 1417–1426. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b03803>.
- [180] R.J. Ellis, M.R. Antonio, Coordination structures and supramolecular architectures in a cerium(III)-malonamide solvent extraction system, *Langmuir.* 28 (2012) 5987–5998. <https://doi.org/10.1021/la3002916>.
- [181] M.R. Antonio, R.J. Ellis, S.L. Estes, M.K. Bera, Structural insights into the multinuclear speciation of tetravalent cerium in the tri-n-butyl phosphate-n-dodecane solvent

## Bibliographie

- extraction system, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 19 (2017) 21304–21316. <https://doi.org/10.1039/c7cp03350h>.
- [182] F. Gasc, B. Corso, J. Causse, P. Lacroix-Desmazes, Study of gradient copolymers auto-association in supercritical CO<sub>2</sub> thanks to synchrotron and in-house small-angle X-rays scattering measurements, *J. Supercrit. Fluids.* 114 (2016) 26–31. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2016.04.002>.
- [183] M.C. Dul, B. Braibant, S. Dourdain, S. Pellet-Rostaing, D. Bourgeois, D. Meyer, Perfluoroalkyl- vs alkyl substituted malonamides: Supramolecular effects and consequences for extraction of metals, *J. Fluor. Chem.* 200 (2017) 59–65. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2017.06.001>.
- [184] L.K. Sinclair, D.L. Baek, J. Thompson, J.W. Tester, R. V Fox, Rare earth element extraction from pretreated bastnäsite in supercritical carbon dioxide, *J. Supercrit. Fluids.* 124 (2017) 20–29. <https://doi.org/doi.org/10.1016/j.supflu.2017.01.005>.
- [185] Y. Li, J.B. Richardson, R. Mark Bricka, X. Niu, H. Yang, L. Li, A. Jimenez, Leaching of heavy metals from E-waste in simulated landfill columns, *Waste Manag.* 29 (2009) 2147–2150. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2009.02.005>.
- [186] J.A. Barragan, J.R. Alemán Castro, A.A. Peregrina-Lucano, M. Sánchez-Amaya, E.P. Rivero, E.R. Larios-Durán, Leaching of Metals from e-Waste: From Its Thermodynamic Analysis and Design to Its Implementation and Optimization, *ACS Omega.* 6 (2021) 12063–12071. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c00724>.
- [187] X. Yi, G. Huo, W. Tang, Removal of Fe(III) from Ni-Co-Fe chloride solutions using solvent extraction with TBP, *Hydrometallurgy.* 192 (2020) 105265. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2020.105265>.
- [188] N.A. Aris, N. Faadila, M. Idrus, L.N. Yian, Z. Idham, M. Syafiq, H. Ruslan, M. Azizi, C. Yunus, The Effect of Fluid Flow Rate and Extraction Time in Supercritical Carbon Dioxide, *J. Adv. Res. Appl. Sci. Eng. Technol. J. Homepage.* 16 (2019) 26–34. [www.akademiabaru.com/araset.html](http://www.akademiabaru.com/araset.html).
- [189] J. Halili, A. Mele, T. Arbneshi, I. Mazreku, Supercritical CO<sub>2</sub> extraction of heavy metals Cu, Zn and Cd from aqueous solution using Dithizone as chelating agent, *Am. J. Appl. Sci.* 12 (2015) 284–289. <https://doi.org/10.3844/ajassp.2015.284.289>.

## Bibliographie

- [190] M.M.J. Correa, F.P.C. Silvas, P. Aliprandini, V.T. de Moraes, D. Dreisinger, D.C.R. Espinosa, Separation of copper from a leaching solution of printed circuit boards by using solvent extraction with D2EHPA, *Brazilian J. Chem. Eng.* 35 (2018) 919–930. <https://doi.org/10.1590/0104-6632.20180353s20170144>.
- [191] M. Budich, G. Brunner, Supercritical fluid extraction of ethanol from aqueous solutions, *J. Supercrit. Fluids.* 25 (2003) 45–55. [https://doi.org/10.1016/S0896-8446\(02\)00091-8](https://doi.org/10.1016/S0896-8446(02)00091-8).
- [192] E. Riera, Y. Golás, A. Blanco, J.A. Gallego, M. Blasco, A. Mulet, Mass transfer enhancement in supercritical fluids extraction by means of power ultrasound, *Ultrason. Sonochem.* 11 (2004) 241–244. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2004.01.019>.
- [193] A.L.B. Dias, C.S. Arroio Sergio, P. Santos, G.F. Barbero, C.A. Rezende, J. Martínez, Effect of ultrasound on the supercritical CO<sub>2</sub> extraction of bioactive compounds from dedo de moça pepper (*Capsicum baccatum* L. var. *pendulum*), *Ultrason. Sonochem.* 31 (2016) 284–294. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2016.01.013>.
- [194] Proposition historique pour interdire les polluants \_éternels\_ PFAS au sein de l'Union européenne, <https://www.novethic.fr/actualite/environnement/pollution/isr-rse/proposition-historique-pour-interdire-les-polluants-eternels-pfas-au-sein-de-l-union-europeenne-151338.html> (accessed July 24, 2023).
- [195] La restriction et le contrôle des PFAS \_ Agence régionale de santé Auvergne-Rhône-Alpes, <https://www.auvergne-rhone-alpes.ars.sante.fr/la-restriction-et-le-contrôle-des-pfas> (accessed July 24, 2023).
- [196] B.A. Mei, O. Munteshari, J. Lau, B. Dunn, L. Pilon, Physical Interpretations of Nyquist Plots for EDLC Electrodes and Devices, *J. Phys. Chem. C.* 122 (2018) 194–206. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b10582>.
- [197] M. Freemantle, *An introduction to ionic liquids*, Royal Society of chemistry, 2010.
- [198] T. Welton, Room-Temperature Ionic Liquids. Solvents for Synthesis and Catalysis, *Chem. Rev.* 99 (1999) 2071–2084. <https://doi.org/10.1021/cr980032t>.
- [199] J.P. Mikkola, P. Virtanen, R. Sjöholm, Aliquat 336®—a versatile and affordable cation source for an entirely new family of hydrophobic ionic liquids, *Green Chem.* 8 (2006) 250–255. <https://doi.org/10.1039/b512819f>.

## Bibliographie

- [200] M.I. Fedorova, A. V Levina, Application of ionic liquid based on Aliquat 336 and D2EHPA in the extraction of transition metals, *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 1212 (2022) 012021. <https://doi.org/10.1088/1757-899x/1212/1/012021>.
- [201] E.G. Yanes, S.R. Gratz, A.M. Stalcup, Tetraethylammonium tetrafluoroborate: a novel electrolyte with a unique role in the capillary electrophoretic separation of polyphenols found in grape seed extracts, *Analyst.* 125 (2000) 1919–1923. <https://doi.org/10.1039/b004530f>.
- [202] R.G. Ehl, A.J. Ihde, Faraday's electrochemical laws and the determination of equivalent weights, *J. Chem. Educ.* 31 (1954) 226. <https://doi.org/10.1021/ed031p226>.

**Titre :** Extraction liquide-liquide en milieu supercritique et dés extraction associée

**Mots clés :** recyclage, extraction, hydrométallurgie, métaux stratégiques

**Résumé :** Les terres rares sont des éléments essentiels pour les nouvelles technologies telles que les véhicules électriques, mais elles sont difficiles à extraire et peuvent être épuisées. Le recyclage des terres rares contenues dans les déchets d'équipements électriques et électroniques (DEEEs) suscite un intérêt croissant. Afin de réduire l'impact sur l'environnement et rendre le procédé de recyclage plus vert, un solvant de remplacement potentiel est le CO<sub>2</sub> supercritique (ScCO<sub>2</sub>). Dans cette thèse, nous proposons une méthode spécifique appelée extraction au CO<sub>2</sub> supercritique pour récupérer efficacement ces terres rares des déchets électroniques.

Nous proposons de développer de nouvelles molécules extractantes qui se dissolvent dans le CO<sub>2</sub> supercritique et permettent une meilleure extraction des terres rares. En mesurant leur solubilité et en étudiant leur efficacité, le processus d'extraction est optimisé. En outre, le développement d'une méthode de récupération et de réutilisation des molécules extractantes permet de réduire les déchets. Enfin, nous étudions la possibilité d'une électrodéposition dans le ScCO<sub>2</sub> afin de récupérer les métaux cibles.

**Title :** Liquid-Liquid extraction in supercritical fluids and associated desextraction

**Keywords :** recycling, extraction, hydrometallurgy, strategic metals

**Abstract :** Rare earths are essential elements for new technologies such as electric vehicles, but they are difficult to extract and can be depleted. There is growing interest in recycling the rare earths contained in waste electrical and electronic equipment (WEEE). In order to reduce the environmental impact and make the recycling process greener, a potential substitute solvent is supercritical (ScCO<sub>2</sub>). In this work, we propose a special method, called supercritical CO<sub>2</sub> extraction, to efficiently recover these rare earths from electronic waste.

We propose to develop new extractant molecules that dissolve in supercritical CO<sub>2</sub> and allow better extraction of rare earths. By measuring their solubility and studying their efficiency, the extraction process will be optimised. In addition, developing a method to recover and reuse the extractant molecules can help reduce waste. Finally, we are investigating the possibility of electrodeposition in ScCO<sub>2</sub> to recover the target metals.

