



Développement d'un nouveau liquide ionique pour l'extraction du néodyme

par Soumia El Bahraoui

**Mémoire présenté à l'Université du Québec à Chicoutimi en vue de l'obtention du grade de
maîtrise ès sciences (M. Sc.) en ressources renouvelables**

Québec, Canada

RÉSUMÉ

La demande croissante en éléments des terres rares (TR), notamment en néodyme (Nd) utilisé dans les aimants permanents NdFeB, rend essentielle la mise au point de procédés de récupération plus durables à partir des déchets d'équipements électriques et électroniques (DEEE). Les extractants organophosphorés traditionnellement utilisés en hydrométallurgie présentent des limites en termes de sélectivité et d'impact environnemental, ce qui motive l'exploration de solutions plus vertes telles que les liquides ioniques (LI). Dans ce travail, un nouveau LI non fluoré à base d'anion (2-éthylhexyl)phosphonate et de cation trioctylméthylammonium a été synthétisé puis sa structure a été confirmée par résonance magnétique nucléaire (RMN) et spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR). Ses propriétés physico-chimiques, incluant la viscosité, la densité, la conductivité ionique et la stabilité thermique, ont également été étudiées. Les performances du LI pour l'extraction liquide-liquide du Nd^{3+} en milieu nitrique ont été évaluées à partir de solutions synthétiques de Nd(III), en étudiant l'influence du rapport volumique LI/diluant, du temps de contact de l'acidité de la phase aqueuse. Le système présente une cinétique d'extraction rapide, avec environ 78 % du Nd^{3+} extrait après 30 secondes dans les conditions étudiées, bien que l'absence de mesures à des temps plus courts limite la caractérisation précise de la cinétique initiale. Un rendement d'extraction maximal d'environ 93 % a été obtenu à une acidité modérée en acide nitrique (HNO_3) à 1 M. Les analyses spectroscopiques (UV-visible) confirment le transfert du Nd^{3+} vers la phase organique, tandis que la spectroscopie FT-IR suggèrent l'implication de l'anion phosphonate dans le mécanisme d'extraction. Le Nd^{3+} récupéré a ensuite été précipité sous forme d'oxalate puis calciné à 900 °C pour former une phase phosphate de type monazite (NdPO_4). Bien que les résultats obtenus démontrent le potentiel du LI synthétisé pour la récupération du Nd^{3+} , des études complémentaires seront nécessaires afin d'approfondir la compréhension du mécanisme d'extraction et d'évaluer les performances du système dans des matrices réelles plus complexes.

TABLE DES MATIÈRES

RÉSUMÉ	ii
TABLE DES MATIÈRES	iii
LISTE DES TABLEAUX	v
LISTE DES FIGURES	vi
LISTE DES ABRÉVIATIONS	ix
REMERCIEMENTS	xi
INTRODUCTION	1
CHAPITRE 1 REVUE DE LA LITTÉRATURE	4
1.1 Les déchets d'équipements électriques et électronique	4
1.1.1 Définition	4
1.1.2 Composition et enjeux environnementaux et sanitaires	4
1.1.3 Les terres rares dans les DEEE et leurs enjeux stratégiques	6
1.2 Approvisionnement secondaire en terres rares à partir des DEEE : cas des aimants NdFeB	7
1.2.1 Les aimants permanents à base de néodyme-fer-bore comme source de néodyme	7
1.2.2 Méthodes de récupération des terres rares à partir des aimants NdFeB	8
1.2.3 La pyrométallurgie	8
1.2.4 Bio-hydrométallurgie	9
1.2.5 Hydrométallurgie	9
1.3 Les liquides ioniques	15
1.3.1 Définition et historique	15
1.3.2 Propriétés physico-chimiques	17
1.3.3 Développement des liquides ioniques pour la récupération des terres rares	19
CHAPITRE 2 MATÉRIELS ET MÉTHODES	23
2.1 Produits chimiques utilisés	23
2.2 Procédure de synthèse du liquide ionique à base d'anion H-phosphonate	24
2.2.1 Synthèse du di(2-éthylhexyl) phosphonate	24
2.2.2 Synthèse du [N-méthyl-(2-éthylhexyl) morpholinium][(2-éthylhexyl)phosphonate]	26
2.2.3 Synthèse du (2-éthylhexyl) hydrogenphosphonate de sodium	26
2.2.4 Synthèse du trioctylméthylammonium de 2-éthylhexyl hydrogenphosphonate	28
2.3 Caractérisations structurales des substances synthétisées	31
2.3.1 Caractérisation par spectroscopie de résonance magnétique nucléaire	31
2.3.2 Caractérisation par la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	31
2.4 Caractérisation physico-chimique du liquide ionique [N ₈₈₈₁][2EHP]	31
2.4.1 Détermination de la densité	31
2.4.2 Détermination de la viscosité	32
2.4.3 Détermination de la conductivité ionique par spectroscopie d'impédance électrochimique	32

2.4.4	Détermination des propriétés thermiques par calorimétrie différentielle à balayage	34
2.5	Extraction du néodyme par le liquide ionique synthétisé	35
2.6	Dosage du néodyme extrait par spectrométrie d'émission optique avec plasma à couplage inductif	35
2.6.1	Préparation de la gamme d'étalonnage et des échantillons	35
2.7	caractérisation par UV visible de Nd(III) en phase aqueuse avant extraction et en phase LI après extraction	37
2.8	Récupération de néodyme à partir de la phase organique chargée	37
CHAPITRE 3 RÉSULTATS ET DISCUSSION		38
3.1	Synthèse d'un liquide ionique à base d'anion H-phosphonate.....	38
3.1.1	Synthèse du di(2-éthylhexyl) phosphonate	39
3.1.2	Synthèse du [N-méthyl-(2-éthylhexyl) morpholinium] [(2-éthylhexyl) phosphonate]...	42
3.1.3	Synthèse du (2-éthylhexyl) hydrogenophosphonate de sodium.....	44
3.1.4	Synthèse du trioctylméthylammonium de 2-éthylhexylhydrogenophosphonate.....	44
3.2	Caractérisation physico-chimique du liquide ionique le [N ₈₈₈₁][2EHP]	47
3.2.1	Masse volumique du [N ₈₈₈₁][2EHP]	47
3.2.2	Viscosité du [N ₈₈₈₁][2EHP]	50
3.2.3	Conductivité du [N ₈₈₈₁][2EHP].....	53
3.2.4	Propriétés thermiques du [N ₈₈₈₁][2EHP].....	57
3.3	Extraction liquide-liquide du néodyme par le liquide ionique [N ₈₈₈₁][2EHP]	58
3.3.1	Mise en évidence visuelle du potentiel d'extraction	58
3.3.2	Test quantitatif préliminaire d'estimation de l'efficacité d'extraction.....	59
3.3.3	Optimisation du procédé d'extraction de Nd ³⁺ par [N ₈₈₈₁][2EHP].....	60
3.3.4	Étude de la cinétique d'extraction	63
3.3.5	Effet de l'acidité de la phase aqueuse	65
3.4	UV-visible de néodyme en phase aqueuse avant extraction et en phase LI après extraction	69
3.5	FT-IR de la phase organique chargée en Nd après extraction.....	70
3.6	Récupération du néodyme à partir de la phase organique chargée	73
CHAPITRE 4 CONCLUSION ET PERSPECTIVES		77
Références bibliographiques		79
ANNEXE 1: Spectres RMN ¹ H et ³¹ P du D2EHP brut		90
ANNEXE 2: Spectres RMN ¹ H, ³¹ P{ ¹ H} et ¹³ C{ ¹ H} du D2EHP pure.....		92
ANNEXE 3: Spectres RMN ¹ H et ³¹ P{ ¹ H} du mélange X.....		96
ANNEXE 4: Spectres RMN ¹ H, ³¹ P et ³¹ P{ ¹ H} du 2EHP-Na		98
ANNEXE 5. Spectres RMN ³¹ P, ¹ H, ¹³ C, DQF-COSY, HSQC et HMBC du [N ₈₈₈₁][(2EHP)].....		101
ANNEXE 6. Développement théorique du mécanisme d'extraction		107

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2.1 : Produits chimiques utilisés dans ce travail	23
Tableau 3.1 : Données RMN pour le liquide ionique $[N_{8881}][2EHP]$	46
Tableau 3.2 : Masses d'eau et de $[N_{8881}][2EHP]$ mesurées à l'aide du pycnomètre.	49
Tableau 3.3 : Viscosité expérimentale de LI $[N_{8881}][2EHP]$ en fonction de la température.	50
Tableau 3.4 : Paramètres estimés pour le modèle Vogel–Fulcher–Tammann de la viscosité.	51
Tableau 3.5 : Variation de la résistance (R) et de la conductivité ionique (σ) du mélange $[N_{8881}][2EHP]$ –DCM (1,5 % v/v) selon la température.	54
Tableau 3.6 : Intensités ICP-OES des solutions standards de Nd^{3+} (0–10 ppm) utilisées pour les différentes séries d'expériences.	61
Tableau 3.7 : Concentration résiduelle en $[Nd^{3+}]_f$ de la phase aqueuse (concentration initiale = 7,0 mM) et efficacité d'extraction en fonction du rapport volumique LI/cyclohexane.	62
Tableau 3.8 : Concentration résiduelle en $[Nd^{3+}]_f$ de la phase aqueuse (concentration initiale = 7,0 mM) et efficacité d'extraction en fonction du rapport volumique LI/cyclohexane (temps de contact : 31 min).	63
Tableau 3.9 : Concentration résiduelle en $[Nd^{3+}]_f$ de la phase aqueuse (concentration initiale = 7,0 mM) et efficacité d'extraction obtenues pour différentes durées de contact.	63
Tableau 3.10 : Concentration résiduelle en $[Nd^{3+}]_f$ de la phase aqueuse (concentration initiale = 7,0 mM) et efficacité de l'extraction en fonction de l'acidité de la phase aqueuse.	66

LISTE DES FIGURES

Figure 1-1 : Schéma des procédés hydrométallurgiques.	10
Figure 1-2 : Structure des acides organophosphorés (D2EHPA, EHEHPA et Cyanex 272).	15
Figure 1-3 : Structures typiques des cations et anions des liquides ioniques.	16
Figure 1-4 : Schéma des différents liquides ioniques et des extractants classiques.	21
Figure 2-1 : Montage de distillation simple pour la synthèse du D2EHP.	24
Figure 2-2 : Montage de chromatographie sur colonne pour purifier le D2EHP.	25
Figure 2-3 : Montage de reflux sous atmosphère d'argon pour la synthèse de [MEHMOR][2EHP].	26
Figure 2-4 : Montage expérimental utilisé pour l'hydrolyse du D2EHP.	27
Figure 2-5 : 2EHP-Na obtenu après lyophilisation.	28
Figure 2-6 : Montage de dissolution du ([N ₈₈₈₁]Cl) (a), et le 2EHP-Na (b) dans MeOH.	28
Figure 2-7 : Montage de synthèse du liquide ionique [N ₈₈₈₁][(2EHP)].	29
Figure 2-8 : Montage de purification du LI ([N ₈₈₈₁][2EHP]) par adsorption sur charbon actif sous atmosphère d'argon.	30
Figure 2-9 : Liquide ionique [N ₈₈₈₁][(2EHP)] obtenu après évaporation du DCM.	30
Figure 2-10 : Pyconèmetre rempli de [N ₈₈₈₁][2EHP].	32
Figure 2-11 : A) Cellule électrochimique thermostatée pour la mesure de conductivité par impédance électrochimique. B) Dimensions de la partie submergée des électrodes utilisées dans la cellule électrochimique.	33
Figure 3-1 : Stratégie rétrosynthétique de la synthèse du LI à base d'anion H-phosphonate.	38
Figure 3-2 : Réaction de transestérification du DMP par le 2-EH.	40
Figure 3-3 : Mécanisme de transestérification du DMP par le 2-EH.	40
Figure 3-4 : CCM du mélange réactionnel après le lavage avec l'eau.	42
Figure 3-5 : Réaction d'alkylation de NMM par le D2EHP.	43
Figure 3-6 : Réaction d'hydrolyse de DEHP par le NaOH.	44
Figure 3-7 : Réaction de métathèse anionique entre le 2EHP-Na synthétisé et le [N ₈₈₈₁]Cl.	45
Figure 3-8 : le trioctylméthylammonium (2-éthylhexyl)hydrogenphosphonate ([N ₈₈₈₁][2EHP])	46
Figure 3-9 : Spectre FTIR du LI [N ₈₈₈₁][2EHP].	47

Figure 3-10 : Variation de la viscosité du LI [N ₈₈₈₁][2EHP] en fonction de la température.	51
Figure 3-11 : Diagramme de Nyquist du mélange [N ₈₈₈₁][2EHP]-DCM (1,5 % v/v) obtenu à 50 °C et ajusté à l'aide d'un circuit équivalent de type R-Q	54
Figure 3-12 : Conductivité ionique en fonction de la température pour le LI [N ₈₈₈₁][2EHP].	55
Figure 3-13 : Tracé de $\ln(\sigma)$ en fonction de $1/T$ pour [N ₈₈₈₁][2EHP] dans la gamme de température 273,15 à 323,15 K.	56
Figure 3-14 : Thermogramme DSC du LI [N ₈₈₈₁][2EHP] entre -40 et 20 °C : rouge = refroidissement, vert = chauffage.	58
Figure 3-15 : Thermogramme DSC du LI [N ₈₈₈₁][2EHP] lors du chauffage de 30 °C à 400 °C.	58
Figure 3-16 : Séparation des phases avant et après extraction du Nd ³⁺ par le LI [N ₈₈₈₁][2EHP] dilué dans le cyclohexane	59
Figure 3-17 : Influence du rapport volumique (V_L/V_{Total}) sur l'efficacité de l'extraction du Nd ³⁺ par le LI [N ₈₈₈₁][2EHP] (T = 25 °C, [Nd ³⁺] = 7 mM, [HNO ₃] = 1 M, temps de contact = 20 min).	62
Figure 3-18 : Influence du temps d'équilibre sur l'efficacité de l'extraction du Nd ³⁺ par le LI [N ₈₈₈₁][2EHP] (T = 25 °C, [Nd ³⁺] = 7 mM, [HNO ₃] = 1 M, rapport volumique LI/cyclohexane = 1:1).	65
Figure 3-19 : Effet de la concentration en acide nitrique sur l'efficacité de l'extraction du Nd ³⁺ par le LI [N ₈₈₈₁][2EHP] (T = 25 °C, [Nd ³⁺] = 7 mM, Temps de contact = 2 min, rapport volumique LI/cyclohexane = 1:1).	66
Figure 3-20 : Variation de log D en fonction de log [H ⁺] pour l'extraction du Nd ³⁺ par le LI [N ₈₈₈₁][2EHP].	68
Figure 3-21 : Formation d'une émulsion observée à faible acidité (0,5 M HNO ₃) lors de l'extraction du Nd ³⁺ par le LI [N ₈₈₈₁][2EHP] (T = 25 °C, [Nd ³⁺] = 7 mM, Temps de contact = 2 min, rapport volumique LI/cyclohexane = 1:1).	69
Figure 3-22 : Spectres UV-Visible du Nd ³⁺ avant et après extraction par le LI [N ₈₈₈₁][2EHP] dilué dans le cyclohexane, V/V = 1:1).	70
Figure 3-23 : Spectres FT-IR du LI [N ₈₈₈₁][2EHP] dilué dans le cyclohexane, V/V = 1:1 avant et après extraction du Nd ³⁺ .	72

- Figure 3-24 : Analyse FT-IR comparative du Nd_2O_3 commercial et de la poudre récupérée après calcination. 74
- Figure 3-25 : Spectres FT-IR typiques du phosphate de néodyme $\text{NdPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Les températures de traitement thermique sont indiquées (Anfimova *et al.* 2014). 75
- Figure 4-1 : Schéma simplifié des équilibres chimiques impliqués dans l'extraction du Nd^{3+} par le liquide ionique $[\text{N}_{8881}][2\text{EHP}]$. 109

LISTE DES ABRÉVIATIONS

Al_2O_3	oxyde d'aluminium
AsF_6^-	hexafluoroarséniate
B	bore
B_2O_3	oxyde de bore (oxyde borique)
BF_4^-	tétrafluoroborate
CaO	oxyde de calcium
CMPO	octyl(phényl)-N,N-diisobutylcarbamoyleméthylphosphine oxyde
C_2N_3^-	dicyanamide
Cyanex 272	acide bis(2,4,4-triméthylpentyl)phosphinique
CF_3SO_3^-	trifluorométhanesulfonate
D2EHP / D2EHPA	di(2-éthylhexyl)phosphate / acide di-2-éthylhexylphosphorique
DEEE	déchets d'équipements électriques et électroniques
DMC	carbonate de diméthyle
DSC	calorimétrie différentielle à balayage
Dy	dysprosium
Dy_2O_3	oxyde de dysprosium(III)
EHEHPA	ester mono(2-éthylhexyl)phosphonique
EIS	spectroscopie d'impédance électrochimique
Eu	europium
Fe	fer
Fe_2O_3	oxyde de fer(III)
FT-IR	spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
Gd	gadolinium
H_2SO_4	acide sulfurique
HCl	acide chlorhydrique
HF	acide fluorhydrique
HNO_3	acide nitrique
ICP-OES	spectrométrie d'émission optique avec plasma à couplage inductif
La	lanthane
LI	liquides ioniques
Lu	lutécium
MC	minéraux critiques
Mg	magnésium
Mt	millions de tonnes
$[\text{N}_{8881}]\text{Cl}$	chlorure de méthyltrioctylammonium
$[\text{MEHMOR}][2\text{EHP}]$	N-méthyl-N-(2-éthylhexyl)morpholinium (2-éthylhexyl)phosphonate

Na_2SO_4	sulfate de sodium anhydre
Nd	néodyme
Nd_2O_3	oxyde de néodyme(III)
NO_3^-	nitrate
$[\text{P}_{66614}]^+$	le trihexyl(tétradécyl)phosphonium
Pr	praséodyme
Pr_2O_3	oxyde de praséodyme(III)
PF_6^-	hexafluorophosphate
RCOO^-	carboxylates
RMN	résonance magnétique nucléaire
Sc	scandium
Sm	samarium
Tb	terbium
TR	terres rares
TR_2O_3	oxydes de terres rares
2EHP	(2-éthylhexyl)phosphonate
2EHP–Na	(2-éthylhexyl) hydrogenphosphonate de sodium
VFT	Vogel–Fulcher–Tammann
Y	yttrium
$[\text{C}_n\text{mim}][\text{NTf}_2]$	1-alkyl-3-méthylimidazoliumbis(trifluorométhylsulfonyl)amide
$[\text{C}_4\text{mim}][\text{PF}_6]$	hexafluorophosphate de 1-butyl-3-méthylimidazolium
$[\text{C}_8\text{mim}][\text{PF}_6]$	hexafluorophosphate de 1-octyl-3-méthylimidazolium
$[\text{C}_{10}\text{mim}]^+$	1-décyl-3-méthylimidazolium
$[\text{N}_{1444}]^+$	méthyltributylammonium
$[\text{N}_{1888}]^+$	méthyltrioctylammonium
$[\text{N}_{1888}][2\text{EHP}]$	(2-éthylhexyl)phosphonate de méthyltrioctylammonium
$[\text{N}_{1888}][\text{C}_6\text{:}0]$	hexanoate de méthyltrioctylammonium
$[\text{N}_{8881}][\text{C}_8\text{:}0]$	octanoate de méthyltrioctylammonium
$[\text{N}_{1888}][\text{C}_{12}\text{:}0]$	laurate de méthyltrioctylammonium
TFSI [−]	bis(trifluorométhanesulfonyl)imide

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier sincèrement toutes les personnes qui ont contribué, de près ou de loin, au succès de cette maîtrise. Je voudrais d'abord remercier mon directeur de recherche, le professeur Serge Lavoie, pour son accompagnement scientifique, ses idées, ses conseils, ainsi que pour sa grande disponibilité et sa patience. Il m'a beaucoup soutenue dans les moments difficiles, surtout quand mes expériences ne donnaient pas de résultats ou que mes réactions ne fonctionnaient pas. Ses mots « lâche pas » m'ont vraiment aidée à garder le courage. Son aide, autant sur le plan scientifique que technique au laboratoire, a été essentielle pour moi. Je tiens également à remercier sincèrement le professeur Jérôme Alsarraf pour son aide précieuse dans mon projet. Il m'a beaucoup soutenue dans la recherche d'une méthode alternative pour la synthèse du liquide ionique. Son appui et ses conseils ont grandement contribué à l'avancement de mes travaux. Je remercie également mon collègue Joseph, qui m'a énormément aidée au laboratoire. Il a toujours été disponible pour m'expliquer les aspects techniques et certaines notions de chimie organique. Grâce à lui, beaucoup de choses ont été plus faciles pour moi. Un grand merci aussi à Mathieu, postdoctorant, qui m'a aidée à obtenir mes premiers succès dans la synthèse. Ses conseils pratiques ont vraiment fait une différence dans l'avancement de mon projet. Je souhaite également remercier toute l'équipe du LASEVE pour leur soutien, ainsi que les techniciens et techniciennes et le responsable des laboratoires des départements de chimie et de biologie. Leur aide pour le matériel et les instruments a été très précieuse. Je tiens à exprimer toute ma gratitude à ma famille et à mon mari pour leur amour, leur soutien indéfectible et leurs encouragements tout au long de cette aventure. Leur confiance, leur patience et leur présence ont été une source de force et de motivation qui m'a permis de surmonter les difficultés et de mener ce projet à terme.

INTRODUCTION

L'avancée technologique, favorisée par une demande croissante en appareils électroniques, a entraîné une augmentation significative des DEEE (Rousis *et al.* 2008). Une mauvaise gestion de ces déchets peut avoir des conséquences désastreuses sur la qualité de l'air, du sol et de l'eau (Li et Achal 2020). Les DEEE renferment pourtant une proportion considérable de minéraux critiques (MC). Parmi ceux-ci figurent des éléments précieux tels que les TR, le lithium, le cobalt, le nickel et le tantale (Jia *et al.* 2022), essentiels à la fabrication de technologies de pointe, notamment les téléphones intelligents, les batteries rechargeables, les panneaux solaires, les véhicules électriques et les aimants permanents (Xie *et al.* 2014). Cependant, la disponibilité limitée de ces MC et leur distribution géographique restreinte posent d'importants défis en matière d'approvisionnement (Jia *et al.* 2022). Les DEEE apparaissent ainsi comme une source secondaire prometteuse d'approvisionnement en MC (Sikander *et al.* 2022), capable de réduire la dépendance aux ressources minières primaires et de diminuer l'impact environnemental associé à leur extraction (El Bouchtioui 2017). Malgré leur importance stratégique, le recyclage des MC à partir des DEEE demeure largement sous-exploité. Cette situation s'explique principalement par des obstacles technologiques et par l'absence d'incitations économiques. Ces défis sont amplifiés par une compréhension insuffisante des fondements scientifiques et des impacts environnementaux des méthodes actuelles de recyclage (Makanyire *et al.* 2016; Kaim *et al.* 2023). Les procédés traditionnels génèrent en effet des déchets toxiques en raison de l'utilisation de réactifs chimiques agressifs tels que HNO_3 , l'acide chlorhydrique (HCl) et l'acide fluorhydrique (HF), qui produisent des sous-produits dangereux en raison de leur inflammabilité et de leur volatilité (Wang *et al.* 2011; Alguacil et Robla 2023). De plus, l'emploi de ces acides à différentes étapes du traitement des métaux engendre de grands volumes d'eaux usées contenant des ions sulfates, chlorures, fluorures, nitrates et phosphates, nécessitant des traitements complexes et coûteux, peu respectueux de l'environnement et consommateurs de ressources (Atanassova 2021a). En outre, au-delà des préoccupations environnementales, les méthodes traditionnelles de recyclage présentent également des limites en matière d'efficacité et de sélectivité. Leur sélectivité réduite et leur dégradation progressive entraînent en effet des pertes de réactifs et de métaux dissous au sein du circuit de production, réduisant notablement l'efficacité

globale des étapes essentielles de l'hydrométallurgie, notamment la récupération et l'extraction des métaux en milieu aqueux (Kaim *et al.* 2023). Face à ces défis économiques et environnementaux de plus en plus pressants, notre projet de recherche s'engage résolument à offrir des solutions concrètes en vue de la gestion durable des DEEE ainsi que du recyclage des MC. L'orientation principale de notre approche consiste à élaborer un matériau respectueux de l'environnement, mettant en lumière l'utilisation de nouveaux LI. Ces solvants constitués entièrement d'ions se positionnent comme des alternatives écologiques aux sels fondus corrosifs et aux solvants organiques volatils traditionnels (Freire *et al.* 2012; Kaim *et al.* 2023) grâce à leurs propriétés exceptionnelles telles qu'une faible pression de vapeur saturante et une stabilité thermique, chimique et radiolytique (Earle *et al.* 2006; Smiglak *et al.* 2006; Liaw *et al.* 2014). Souvent qualifiés de solvants de synthèse en raison de la diversité des cations et des anions disponibles, les LI offrent une flexibilité permettant de sélectionner des combinaisons spécifiques adaptées à des applications variées (Rogers et Seddon 2003).

Le présent mémoire s'inscrit dans cette dynamique. Il vise à synthétiser et caractériser un nouveau LI non fluoré hydrophobe à base d'anion (2-éthylhexyl)phosphonate, puis à évaluer sa capacité d'extraction du Nd^{3+} en milieu nitrique. L'étude porte plus particulièrement sur l'influence, du rapport volumique LI/diluant, du temps d'équilibre et de l'acidité du milieu sur son efficacité à l'extraction. Une attention particulière est également accordée à la compréhension du mécanisme d'extraction mis en jeu, en s'appuyant sur la classification proposée dans la littérature, afin d'identifier le mode de transfert dominant dans les conditions expérimentales étudiées. Le mémoire est structuré en trois chapitres complémentaires. Le premier chapitre propose une revue détaillée de la littérature portant sur les DEEE, leur composition hétérogène, les substances toxiques qu'ils renferment et les risques environnementaux associés aux filières de recyclage informelles. Il met en évidence l'importance stratégique des MC, en particulier des TR présentes dans les DEEE, ainsi que le rôle central des aimants permanents NdFeB comme principale source secondaire de Nd. Les différentes voies de récupération du Nd, pyrométallurgie, bio-hydrométallurgie et hydrométallurgie y sont décrites, de même que les limites des extractants organophosphorés conventionnels. Enfin, ce chapitre introduit les LI, leurs propriétés physico-chimiques et leur développement pour la récupération des TR. Le deuxième chapitre regroupe l'ensemble des protocoles expérimentaux

utilisés dans ce travail. Il décrit les réactifs employés, les étapes de synthèse des produits, ainsi que les méthodes de caractérisation structurale. Les procédures de détermination des propriétés physico-chimiques y sont détaillées. Ce chapitre présente également les protocoles d'extraction du Nd, la préparation de la gamme d'étalonnage et des échantillons pour la spectrométrie d'émission optique avec plasma à couplage inductif (ICP-OES), les analyses UV-Visible et les méthodes mises en œuvre pour la récupération du Nd. Le troisième chapitre, consacré aux résultats et à leur discussion, porte sur le développement expérimental du LI destiné à l'extraction du Nd. Une première voie de synthèse, fondée sur l'alkylation de la N-méthylmorpholine par le di(2-éthylhexyl)phosphonate, a été évaluée mais s'est révélée produire un mélange complexe. Une seconde stratégie, basée sur l'hydrolyse basique du di(2-éthylhexyl)phosphonate suivie d'une métathèse anionique avec le chlorure de trioctylméthylammonium, a permis d'obtenir le LI attendu pur. Sa structure a été confirmée grâce à des analyses RMN et FT-IR. De plus, des propriétés physico-chimiques telles que la densité, la viscosité, la conductivité et la stabilité thermique ont été déterminées. Ses performances à l'extraction vis-à-vis du Nd^{3+} en milieu nitrique ont ensuite été étudiées en fonction du rapport volumique de la phase organique, du temps d'équilibre et de l'acidité de la solution aqueuse. Les analyses UV-Visible et FT-IR ont permis d'identifier les signatures spectrales associées au transfert du Nd et à son interaction avec l'anion phosphonate. Enfin, la récupération du métal a été réalisée par précipitation oxalique suivie d'une calcination, conduisant à la formation d'un solide phosphaté de type monazite.

CHAPITRE 1

REVUE DE LA LITTÉRATURE

1.1 Les déchets d'équipements électriques et électronique

1.1.1 Définition

Les DEEE désignent tout appareil fonctionnant à l'électricité ou aux champs électromagnétiques mis au rebut, ainsi que leurs composants, sous-ensembles ou consommables intégrés, conformément à la directive 2012/19/UE de l'Union européenne. Cette définition s'appuie sur l'article 3(1) de la directive 2008/98/CE relative aux déchets. Les équipements concernés sont ceux conçus pour fonctionner sous une tension nominale ne dépassant pas 1000 volts en courant alternatif ou 1500 volts en courant continu (Parlement européen et Conseil de l'Union européenne 2012).

Les DEEE représentent aujourd'hui l'un des flux de déchets à la croissance la plus rapide à l'échelle mondiale, sous l'effet de l'obsolescence programmée, du renouvellement fréquent des équipements et du rythme soutenu des innovations technologiques (Forti *et al.* 2020). En 2019, la production mondiale des DEEE a été estimée à 53,6 millions de tonnes (Mt), contre 41,8 Mt en 2014 et 44,7 Mt en 2016. Les projections indiquent qu'elle pourrait atteindre 74,7 Mt d'ici 2030, soit une augmentation annuelle moyenne d'environ 2 Mt (Ahirwar et Tripathi 2021).

1.1.2 Composition et enjeux environnementaux et sanitaires

Les DEEE constituent un problème environnemental mondial en forte croissance, en raison des minerais, de l'énergie et des produits chimiques mobilisés pour leur fabrication, de l'énergie consommée lors de leur utilisation et des matériaux éliminés en fin de vie. Une part importante de ces déchets est enfouie ou exportée vers des pays en développement, où leur gestion inadéquate engendre de graves risques pour l'environnement et les communautés locales (İşildar *et al.* 2019). Ces dangers proviennent de la présence de substances toxiques telles que les métaux lourds, les retardateurs de flamme bromés, les polybromodiphényléthers, les dioxines et autres composés dangereux, présents dans les appareils ou générés lors de leur traitement (İşildar *et al.* 2019). Par exemple, près de 50 % des composants des ordinateurs personnels contiennent de l'arsenic, du

chrome hexavalent et du mercure (İşildar *et al.* 2019). Dans les pays en développement, l'absence de filières officielles a favorisé l'émergence de réseaux informels de gestion des déchets électroniques, particulièrement en Inde, en Chine et au Ghana, dans des ateliers non réglementés. Ces activités reposent sur des méthodes rudimentaires de recyclage, telles que le tri et le démontage manuel, le brûlage à ciel ouvert, le chauffage, la fusion ou encore la lixiviation acide avec des solvants corrosifs (HCl, acide sulfurique (H_2SO_4), HNO_3 , eau régale) (Rautela *et al.* 2021). Certains de ces polluants, du fait de leur persistance, se bioaccumulent dans les écosystèmes et se transmettent à travers la chaîne alimentaire, ce qui intensifie leurs effets sur la santé humaine. L'exposition se fait par inhalation, ingestion, contact cutané ou transfert transplacentaire, rendant les populations vivant à proximité de ces sites particulièrement vulnérables, en particulier les enfants. Les conséquences rapportées incluent des troubles du développement et des effets neurotoxiques, des perturbations du système hormonal et respiratoire, ainsi qu'un risque accru de fausses couches, de naissances prématurées et de retard de croissance intra-utérin (Rautela *et al.* 2021).

Outre les substances toxiques, les DEEE contiennent une grande diversité de MC tels que les TR, le cobalt, l'antimoine, le tungstène, le gallium, le germanium, l'indium, le tantale et les métaux du groupe du platine, ainsi que l'étain, le chrome et le lithium (İşildar *et al.* 2019). Ces ressources sont essentielles aux technologies de pointe et jouent un rôle central dans la transition vers une économie bas carbone (İşildar *et al.* 2019). Un métal est dit « critique » lorsqu'il combine une forte importance économique et un risque marqué de pénurie d'approvisionnement (European Commission. Directorate General for Internal Market, Industry, Entrepreneurship and SMEs. 2020). Ainsi, les DEEE apparaissent comme une source secondaire précieuse d'approvisionnement en MC (Sikander *et al.* 2022). Cette perspective a donné naissance au concept de « mine urbaine », qui considère les déchets électroniques comme de véritables gisements secondaires de matières premières (İşildar *et al.* 2019). Toutefois, à l'instar des gisements primaires, ces mines urbaines présentent une composition complexe et une teneur variable en métaux, souvent présents sous forme d'alliages ou à l'état élémentaire, ce qui rend leur traitement particulièrement difficile et souligne la nécessité de développer des procédés de récupération sélectifs et durables (İşildar *et al.* 2019).

1.1.3 Les terres rares dans les DEEE et leurs enjeux stratégiques

Parmi les MC, les TR occupent une place particulière, tant par leur rôle stratégique que par leur présence notable dans les déchets électroniques. En effet, plusieurs études ont montré que leur concentration dans certains déchets est souvent plus élevée que celle observée dans les minerais naturels. Par exemple, les disques durs peuvent contenir jusqu'à 2500 ppm de Nd et 500 ppm de dysprosium (Dy), tandis que les lampes fluorescentes présentent des teneurs atteignant 20 000 ppm d'yttrium (Y) et 1000 ppm d'euporium (Eu) (Liang *et al.* 2024).

Les TR regroupent 17 éléments : les 15 lanthanides, ainsi que le Y et le scandium (Sc) (European Commission. Directorate General for Internal Market, Industry, Entrepreneurship and SMEs. 2023). On distingue généralement les TR légères (La (lanthane) à Sm (samarium) + Y) et lourdes (Gd (gadolinium) à Lu (lutécium) + Sc). Leur extraction primaire reste toutefois complexe et coûteuse, car elles sont présentes en faibles concentrations dans les gisements, nécessitant des procédés de séparation et de purification énergivores, fortement consommateurs de produits chimiques et générateurs d'impacts environnementaux importants (Perry et Van Veen 2024). Grâce à leurs propriétés optiques, catalytiques, magnétiques et électriques, les TR améliorent significativement les performances des matériaux, même en faible proportion (Zhou *et al.* 2017). Elles sont devenues incontournables pour la fabrication de dispositifs électroniques, de cellules solaires, d'éoliennes, de véhicules électriques et surtout d'aimants permanents, essentiels aux énergies renouvelables et aux technologies de défense (Goodenough *et al.* 2018; Ferreira et Critelli 2022).

D'ici 2030, la demande mondiale en TR destinées aux technologies propres devrait atteindre environ 51,9 kt d'oxydes de TR (TR_2O_3), dont le Nd et le Dy représenteront respectivement 75 % et 9 %. Cette prédominance du Nd, combinée à sa disponibilité limitée dans les ressources mondiales, confirme son rôle déterminant dans le développement futur des technologies énergétiques durables et accentue le risque de tensions d'approvisionnement (Zhou *et al.* 2017). Les restrictions imposées par la Chine en 2009 sur l'exportation des TR, qui ont perturbé les chaînes d'approvisionnement mondiales, ont d'ailleurs accéléré la recherche internationale sur leur valorisation à partir des DEEE (Perry et Van Veen 2024).

Face à ces enjeux, le recyclage des TR issues des DEEE s'impose comme une solution durable pour limiter la dépendance aux ressources naturelles et réduire l'impact environnemental de l'extraction. Pourtant, moins de 1 % des TR sont actuellement recyclées et réintroduites dans les chaînes de production (Zhao *et al.* 2025). Ce taux extrêmement faible s'explique par plusieurs contraintes majeures, notamment des obstacles technologiques et l'absence d'incitations économiques suffisantes. Ces difficultés sont accentuées par une compréhension encore limitée des mécanismes scientifiques et des répercussions environnementales associés aux méthodes de recyclage existantes (Makanyire *et al.* 2016; Kaim *et al.* 2023).

1.2 Approvisionnement secondaire en terres rares à partir des DEEE : cas des aimants NdFeB

1.2.1 Les aimants permanents à base de néodyme-fer-bore comme source de néodyme

Depuis leur introduction sur le marché en 1984, les aimants permanents en néodyme-fer-bore ($\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$) sont reconnus comme les aimants les plus performants disponibles (Yang *et al.* 2017). Leur efficacité est évaluée à travers la densité d'énergie maximale $((BH)_{max})$, qui peut atteindre de 200 à 440 kJ/m³, une performance largement supérieure à celle des aimants en ferrite classiques (36 kJ/m³) (Binnemans *et al.* 2013). Ils sont principalement constitués d'environ 29 à 32 % de Nd, 1 à 2 % de bore (B) et 64 à 68,5 % de fer (Fe) (Ghorbani *et al.* 2025). Bien que leur appellation « Nd-Fe-B » reflète les principaux éléments, elle n'est pas exhaustive : du Dy et parfois du terbium (Tb) ou du Gd peuvent être ajoutés pour améliorer la coercivité, notamment à haute température (Heim et Vander Wal 2023).

Grâce à leur exceptionnelle densité d'énergie et à leur force magnétique élevée, ces aimants sont particulièrement adaptés aux applications de haute performance, telles que les éoliennes, les véhicules hybrides et électriques, les appareils électroménagers, les disques durs et de nombreux dispositifs électroniques grand public (Yang *et al.* 2017; Ghorbani *et al.* 2025).

Avec l'augmentation rapide des équipements électroniques et des technologies vertes, la demande en aimants permanents NdFeB connaît une forte croissance, accentuant la pression sur l'approvisionnement en Nd (Binnemans *et al.* 2013). Pourtant, moins de 1 % de ces aimants sont actuellement recyclés, principalement en raison de la difficulté à les récupérer : leur petite taille, leur

intégration dans des assemblages complexes et l'absence d'incitatifs économiques freinent leur valorisation (Binnemans *et al.* 2013). Selon les projections, la demande mondiale de Nd pourrait atteindre environ 8 000 tonnes d'ici 2030. Alors, le recyclage des flux de déchets secondaires et des aimants en fin de vie constitue une voie stratégique pour atténuer ces tensions, puisqu'il pourrait couvrir jusqu'à 20 % des besoins mondiaux en Nd à cet horizon (Pheasey et Angeli 2025).

1.2.2 Méthodes de récupération des terres rares à partir des aimants NdFeB

Comme mentionné précédemment, les DEEE, riches en métaux, représentent une ressource à fort potentiel économique. Cette richesse motive le développement de diverses méthodes de recyclage. Selon Barbieri (2023), les principales approches développées pour la récupération des TR à partir des DEEE sont l'hydrométallurgie, la pyrométallurgie et la biométallurgie, auxquelles s'ajoutent des procédés hybrides combinant ces différentes voies. Chaque méthode présente des avantages et des limites qui influencent leur application industrielle (Kaksonen *et al.* 2020).

1.2.3 La pyrométallurgie

La pyrométallurgie demeure l'une des méthodes les plus couramment utilisées pour la valorisation des métaux contenus dans les DEEE (Van Yken *et al.* 2021). Cette technique repose sur l'application de températures très élevées, sous atmosphère oxydante ou réductrice, provoquant des transformations physico-chimiques permettant de dissocier les différents métaux selon leurs propriétés métallurgiques (Ebin et Isik 2016).

La pyrométallurgie offre plusieurs avantages : capacité à traiter de grandes quantités de déchets hétérogènes, compatibilité avec un prétraitement mécanique minimal, et robustesse industrielle (Van Yken *et al.* 2021). Toutefois, cette méthode présente des limites notables, notamment la combustion complète des plastiques, entraînant la perte de matières valorisables et l'émission de gaz toxiques, l'augmentation des scories en présence de céramiques, et la nécessité de systèmes de dépollution coûteux pour respecter les normes environnementales. De plus, les infrastructures pyrométallurgiques nécessitent des investissements conséquents, un approvisionnement régulier et un environnement économique favorable, ce qui limite leur déploiement dans certaines régions (Van Yken *et al.* 2021).

1.2.4 Bio-hydrométallurgie

La bio-hydrométallurgie, un sous-domaine de l'hydrométallurgie, peut offrir des alternatives prometteuses à la technologie pyrométallurgique pour la récupération des métaux à partir des DEEE. Il repose soit sur la capacité des micro-organismes à solubiliser les métaux présents dans une matrice solide (biolixiviation), soit sur l'aptitude de la biomasse microbienne à capter et fixer les métaux dissous dans les solutions aqueuses (biosorption) (Marra *et al.* 2018; Işildar *et al.* 2019). Sa faisabilité a été démontrée pour l'extraction de métaux à partir de minerais (Watling 2016), pour le traitement des déchets électroniques (Işildar *et al.* 2016), ainsi que pour l'élimination des métaux contenus dans les solutions aqueuses (Won *et al.* 2014). Globalement, l'application de bioprocédés pour la récupération des TR à partir d'aimants usagés demeure encore peu étudiée. Bien que la cinétique soit plus lente et qu'un prétraitement soit souvent nécessaire, la bio-hydrométallurgie présente plusieurs avantages : impact environnemental réduit, consommation moindre de réactifs et potentiel d'intégration dans des procédés bio-chimiques hybrides (Kaksonen *et al.* 2020).

1.2.5 Hydrométallurgie

L'hydrométallurgie est une méthode extractive qui repose sur l'utilisation de solutions aqueuses pour dissoudre les métaux contenus dans une matière première solide (Van Yken *et al.* 2021). Elle est aujourd'hui considérée comme l'approche privilégiée pour la récupération des TR à partir des déchets d'aimants permanents NdFeB, en raison de sa précision, de sa flexibilité et de la facilité de contrôle des paramètres opératoires (Xiao *et al.* 2023). L'hydrométallurgie présente généralement une capacité de traitement élevée, des taux de récupération importants des TR et permet l'obtention de produits de grande pureté (Klemettinen *et al.* 2023). Cependant, elle présente aussi certaines limites : la mise en œuvre requiert de nombreuses opérations successives, implique une consommation importante d'eau et de réactifs chimiques, et génère de grandes quantités de solutions usées nécessitant un traitement approprié (Klemettinen *et al.* 2023).

Le procédé repose essentiellement sur deux étapes clés : la lixiviation et la séparation des éléments dissous. Dans le cas des aimants NdFeB en fin de vie, la lixiviation peut être sélective ou complète, et elle est suivie par différentes techniques de séparation, telles que la précipitation ou l'extraction par solvant. Cette dernière peut être effectuée soit à l'aide d'extractants organiques

classiques (principalement des extractants organophosphorés), soit à l'aide de LI (Figure 1-1) (Zhang et al. 2020).

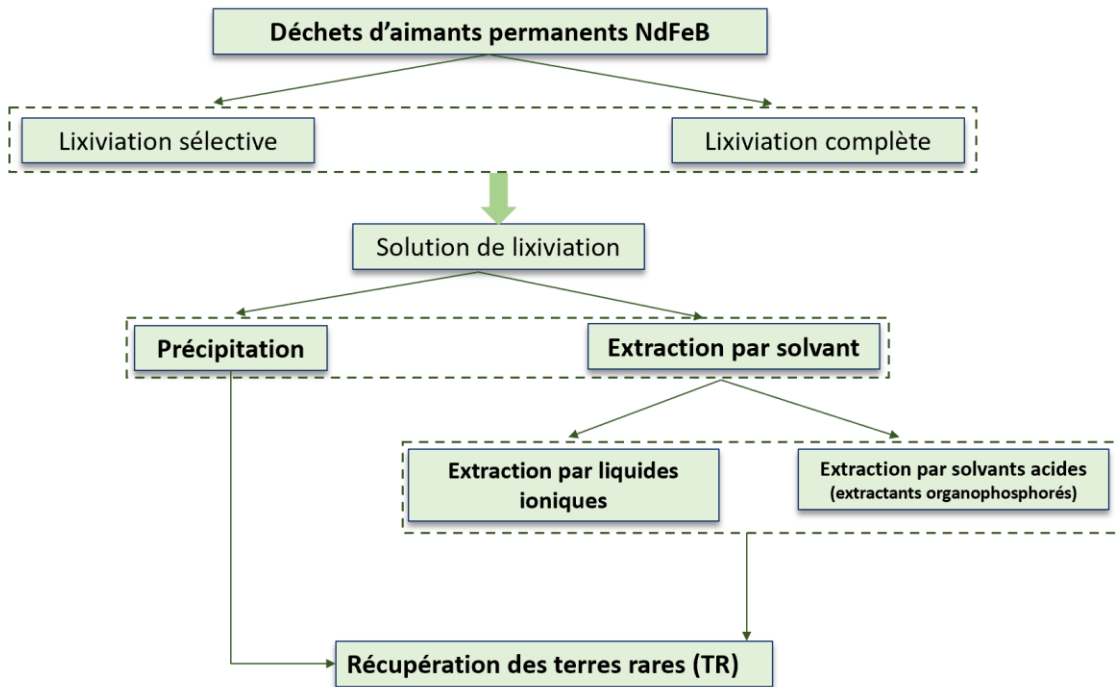


Figure 1-1 : Schéma des procédés hydrométallurgiques.

1.2.5.1 Technologies de lixiviation utilisées pour les déchets d'aimants permanents NdFeB

La lixiviation constitue toujours la première étape du traitement hydrométallurgique, visant à dissoudre les TR présentes dans les déchets d'aimants NdFeB (Zhang *et al.* 2020). En fonction du degré de complexité du procédé, différentes approches peuvent être mises en œuvre. Ainsi, la dissolution des déchets magnétiques peut s'effectuer de deux manières: la lixiviation sélective, qui exploite la différence de solubilité des métaux dans des conditions spécifiques et la lixiviation complète, où l'ensemble des constituants des aimants est dissous pour être ensuite séparé (Zhang *et al.* 2020).

1.2.5.2 Procédé de lixiviation sélective

La lixiviation sélective repose sur la différence de solubilité entre les TR et le Fe dans diverses conditions chimiques. Pour améliorer cette sélectivité, plusieurs procédés de prétraitement thermiques ont été étudiés, notamment le grillage oxydatif. Kumari et al (2018) ont montré que le

grillage préalable des aimants NdFeB accroît à la fois la sélectivité et l'efficacité de la lixiviation. Dans des conditions optimales (850 °C pendant 360 min, suivi d'une lixiviation à 0,5 mol·L⁻¹ HCl à 95 °C pendant 300 min), environ 98 % des TR (Nd, Pr, Dy) ont été dissoutes sélectivement, tandis que le Fe demeurait principalement sous forme de Fe₂O₃ dans le résidu.

De leur côté, Önal et al (2015) ont développé un procédé basé sur la sulfatation suivie d'un grillage sélectif et d'une lixiviation à l'eau. Ce procédé a permis de récupérer 95 à 100 % des TR (Nd, Dy, Pr, Gd, Tb et Eu), tandis que le Fe restait dans le résidu sous forme de Fe₂O₃, valorisable comme sous-produit. La pureté de la solution en TR atteignait environ 98 %, limitant le recours à des étapes supplémentaires de purification. Ainsi des approches électrochimiques ont été proposées pour renforcer la sélectivité. Venkatesan et al (2018a) ont mis en œuvre un procédé de lixiviation électrochimique des déchets d'aimants NdFeB. Après une lixiviation initiale à l'HCl, une partie du lixiviat, combinée aux résidus solides, a été introduite dans le compartiment anolyte d'une cellule électrochimique à deux chambres séparées par une membrane échangeuse d'anions, le catholyte contenant une solution de NaCl. Au cours du procédé, le Fe (II) a été oxydé et précipité sous forme de Fe(OH)₃, ce qui a permis d'éliminer sélectivement le fer, tandis que plus de 95 % des TR restaient dissoutes en solution.

1.2.5.3 Processus de lixiviation complet

La lixiviation complète vise à dissoudre entièrement les aimants NdFeB afin de récupérer les TR et, dans certains cas, d'autres éléments valorisables. Contrairement à la lixiviation sélective, cette approche entraîne également la mise en solution d'une grande quantité de Fe, ce qui accroît la consommation de réactifs et complique les étapes de séparation (Xiao *et al.* 2023).

Plusieurs études ont montré la faisabilité de cette stratégie. Itakura et al (2006) ont démontré qu'un aimant NdFeB fritté recouvert de nickel pouvait être totalement dissous dans une solution de HCl (3 mol·L⁻¹) et d'acide oxalique (0,2 mol·L⁻¹) à 110 °C pendant 6 h, permettant de récupérer plus de 99 % du Nd sous forme d'oxalate hydraté (Nd₂(C₂O₄)₃·xH₂O) avec une pureté de 99,8 %.

Le principal défi de la lixiviation complète réside dans la proportion très élevée de Fe dans les aimants. Par exemple, la dissolution de 1000 kg de déchets NdFeB nécessiterait environ 2172 kg de H₂SO₄, dont 1900 kg consommés uniquement par le Fe. Près de 1600 kg de NaOH supplémentaires

seraient ensuite requis pour précipiter ce Fe et neutraliser l'excès d'acide, ce qui souligne les coûts et impacts environnementaux importants de ce procédé (Xiao *et al.* 2023).

Pour limiter l'usage d'acides inorganiques, des alternatives ont été explorées. Stein et al (2022) ont testé l'emploi d'acides organiques, notamment l'acide acétique et l'acide citrique, pour la lixiviation d'aimants NdFeB issus de téléphones portables. Les rendements de dissolution des TR variaient entre 48 et 65 %, mais la dissolution du Fe (50–72 %) restait élevée, confirmant la sélectivité limitée de ces réactifs.

1.2.5.4 Technologies de séparation des terres rares utilisées pour les déchets d'aimants permanents NdFeB

Après la lixiviation, la solution obtenue contient non seulement les TR dissoutes mais aussi une quantité importante d'impuretés, notamment du Fe. Il est donc essentiel de recourir à des techniques de séparation adaptées afin d'isoler sélectivement les TR et d'obtenir des produits de haute pureté (Zhang *et al.* 2020). Différentes approches de séparation peuvent ensuite être mises en œuvre, notamment la précipitation ou l'extraction par solvant. Ces méthodes peuvent être appliquées individuellement ou en combinaison afin d'améliorer l'efficacité et la sélectivité du processus. La précipitation est une technique simple et économique, mais elle manque parfois de sélectivité, nécessitant souvent des étapes supplémentaires de purification. L'extraction par solvant est largement employée à l'échelle industrielle grâce à sa maturité technologique et sa capacité à traiter de grands volumes, mais elle génère une consommation élevée de solvants organiques, ce qui soulève des préoccupations environnementales. Enfin, l'extraction par liquides ioniques apparaît comme une alternative prometteuse, offrant une meilleure sélectivité et une empreinte environnementale réduite, bien que son coût et son application industrielle demeurent encore limités (Zhang *et al.* 2020).

1.2.5.5 Processus de précipitation

La précipitation est l'une des méthodes les plus utilisées pour récupérer les TR à partir des lixiviats d'aimants permanents NdFeB (Zhang *et al.* 2020). Le Nd peut généralement être précipité par des méthodes directes, telles que la précipitation aux fluorures à l'HF ou la précipitation aux oxalates à l'aide d'acide oxalique. Bien que ces méthodes permettent de séparer efficacement le Nd

des autres métaux, elles sont peu privilégiées en raison de la difficulté à filtrer le NdF_3 , de leur coût élevé et du manque de sélectivité dans la production d'oxalate de Nd (Lee *et al.* 2013).

La précipitation constitue une approche efficace pour éliminer les impuretés avant la récupération des TR. Elle repose sur un ajustement contrôlé du pH, exploitant les différences de stabilité entre les ions métalliques en solution. Dans plusieurs procédés hydrométallurgiques appliqués aux déchets d'aimants NdFeB, le Fe dissous peut être éliminé par précipitation sélective après oxydation de Fe^{2+} en Fe^{3+} . L'ajustement du pH entraîne alors la formation de $\text{Fe}(\text{OH})_3$, tandis que les TR restent majoritairement dissoutes dans la solution, ce qui facilite leur récupération ultérieure (Venkatesan *et al.* 2018b). Ce principe a été appliqué dans plusieurs études.

Après avoir optimisé la lixiviation acide des déchets d'aimants NdFeB à l'aide de solutions de HCl et H_2SO_4 , Lee et al (2013) ont appliqué un procédé de précipitation par ajustement contrôlé du pH pour récupérer le Nd dissous. La solution issue de la lixiviation sulfurique, initialement très acide ($\text{pH} = 0,02$), a été progressivement neutralisée par addition de NaOH afin d'induire la précipitation du Nd. Les auteurs ont observé que le Nd précipite efficacement dès un pH d'environ 0,6, atteignant un rendement de récupération de 95,68 %. Un lavage à l'eau chaude du produit précipité a permis d'augmenter sa pureté massique de 64,41 % à 75,41 %. De leur côté, Rabatho et ses collègues (2013) ont étudié la récupération des TR à partir de boues de déchets NdFeB. Le Fe dissous a d'abord été éliminé sous forme de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ à $\text{pH} = 3$, entraînant néanmoins des pertes notables en Nd (22,5 %) et Dy (23,7 %). L'ajout d'acide oxalique a ensuite permis de précipiter sélectivement les TR restantes, avec des rendements de 91,5 % pour le Nd et de 81,8 % pour le Dy. Après calcination à 800 °C, le Nd_2O_3 d'une pureté d'environ 68 % a été obtenu. Globalement, les rendements atteignaient 69,7 % pour le Nd et 51 % pour le Dy.

1.2.5.6 Procédé d'extraction par solvant

L'extraction par solvant est l'une des méthodes les plus efficaces pour séparer les TR malgré leur chimie très similaire. Elle repose sur la formation de complexes entre des ligands solubles dans une phase organique et les ions métalliques présents dans une phase aqueuse, suivie du transfert de ces complexes vers la phase organique non miscible (Yang *et al.* 2017).

La séparation des lanthanides est difficile car ces éléments possèdent des propriétés chimiques très proches : ils appartiennent au bloc *f*, présentent principalement l'état d'oxydation +3 et leurs rayons ioniques varient peu en raison de la « contraction des lanthanides ». La séparation du Pr et du Nd est la plus difficile ($r_{Pr^{3+}} = 101,3 \text{ pm}$, $r_{Nd^{3+}} = 99,5 \text{ pm}$) (Liu *et al.* 2014).

Dans le recyclage des aimants NdFeB, l'extraction par solvant est particulièrement intéressante : les TR (Nd, Pr, Dy, Tb) y sont déjà concentrés, mais une séparation poussée reste indispensable pour obtenir des éléments individuels de haute pureté (Yang *et al.* 2017). Les ligands les plus employés sont les acides organophosphorés notamment l'acide di(2-éthylhexyl)phosphorique (D2EHPA) (Kraikaew *et al.* 2005), l'ester mono(2-éthylhexyl)phosphonique (EHEHPA) et l'acide bis(2,4,4-triméthylpentyl)phosphinique (Cyanex 272) (Figure 1-2) (Yoon *et al.* 2016). Le D2EHPA, par exemple, ne discrimine que modérément entre deux lanthanides voisins dans la série, avec des facteurs de séparation généralement faibles (2,5), ce qui reflète une sélectivité limitée (Xie *et al.* 2014). Mohammadi *et al.* (2015) ont mentionné que les milieux chlorhydrique et sulfurique donnent de meilleurs résultats que le milieu nitrique pour l'extraction avec le D2EHPA. Dans leur propre travail, ils ont comparé le D2EHPA et le EHEHPA pour la séparation de Nd, Dy et Y à partir de solutions chlorhydriques. Les deux extractants, utilisés seuls ou en mélange, extraient les ions selon l'ordre $Y > Dy > Nd$. Le D2EHPA pur a montré la meilleure sélectivité pour le couple Nd/Dy tout en présentant une capacité d'extraction plus élevée que le EHEHPA.

Le Cyanex 272 présente des facteurs de séparation Pr/Nd plus élevés que ceux du D2EHPA et du EHEHPA, mais son pouvoir extractant global reste relativement faible (Liu *et al.* 2014). Pour concilier sélectivité et rendement, il est souvent combiné à des amines tertiaires (par exemple, l'Alamine 336), ce qui améliore l'extraction du Nd et du Pr, même si les facteurs de séparation ne sont pas toujours accrus (Liu *et al.* 2014).

Toutefois, ces extractants présentent encore des performances d'extraction limitées (Deng *et al.* 2022). En outre, la libération d'ions hydrogène par ces solvants acides entraîne une diminution significative du pH de la phase aqueuse, ce qui nuit à l'efficacité du processus. Pour pallier ces effets indésirables, la saponification des extractants acides par de l'ammoniac aqueux est fréquemment utilisée (Deng *et al.* 2022). Néanmoins, cette stratégie engendre d'autres inconvénients, notamment

la formation d'eaux usées acides contenant des ions ammonium et des régénérants acides, contribuant ainsi à une pollution aqueuse importante (Deng *et al.* 2022).

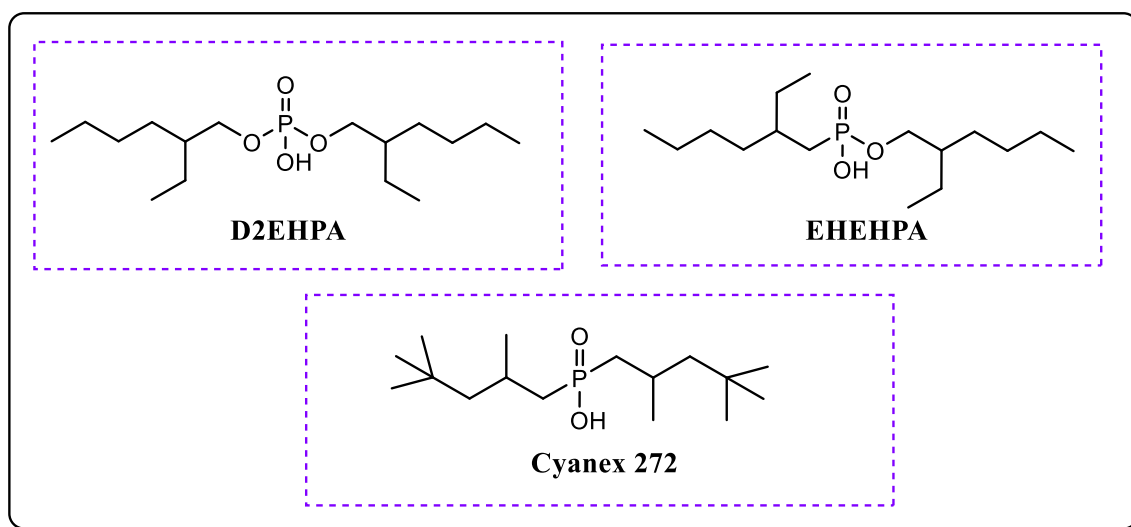


Figure 1-2 : Structure des acides organophosphorés (D2EHPA, EHEHPA et Cyanex 272).

1.3 Les liquides ioniques

Les LI sont de plus en plus étudiés comme solvants alternatifs dans les procédés hydrométallurgiques, notamment pour l'extraction liquide-liquide des TR. Grâce à leur volatilité quasi nulle et à leur caractère non inflammable, ils sont souvent considérés comme des solvants plus sûrs que les solvants organiques conventionnels. Plusieurs travaux ont montré que les LI peuvent améliorer l'efficacité et la sélectivité de l'extraction des ions métalliques, ouvrant ainsi la voie au développement de procédés de séparation plus durables (Prusty *et al.* 2021; Freire *et al.* 2012; Atanassova 2021b).

1.3.1 Définition et historique

Les LI sont des composés constitués d'ions exactement comme les sels traditionnels (ex. NaCl). Contrairement à ces derniers, dont la température de fusion est souvent supérieure à 500 °C, les LI se caractérisent par une température de fusion généralement inférieure à 100 °C, ce qui permet de les utiliser à température ambiante. Ce seuil a été fixé de manière arbitraire, en référence à la température d'ébullition de l'eau (Berthod *et al.* 2008). Cette différence s'explique par la structure désordonnée des LI, obtenue grâce au choix des paires d'ions encombrés ou faiblement coordonnés, ce qui empêche une organisation cristalline compacte (Koel 2009). Un LI est généralement formé

d'un cation organique volumineux (de type ammonium, phosphonium, imidazolium, pyridinium, sulfonium, etc.) et d'un anion inorganique ou organique (Figure 1-3). La grande variété des cations et des anions disponibles permet de concevoir des LI sur mesure, adaptés à des propriétés spécifiques (Matic et Scrosati 2013). Les premiers anions utilisés dans les LI étaient des halogénures (Cl^- , Br^- , I^-), mais ils souffraient d'une faible stabilité chimique et électrochimique. Pour y remédier, des anions plus stables ont été introduits, tels que: des complexes fluorés (le hexafluorophosphate (PF_6^-), tétrafluoroborate (BF_4^-), hexafluoroarséniate (AsF_6^-)), des anions oxygénés comme le nitrate (NO_3^-) ou le trifluorométhanesulfonate (CF_3SO_3^-), des anions azotés comme le dicyanamide (C_2N_3^-), ou encore des anions organiques comme les carboxylates (RCOO^-), ou le très utilisé TFSI $^-$ (bis(trifluorométhanesulfonyl)imide) (Koel 2009; Zhang *et al.* 2009). La modification structurale des ions, notamment par le changement de la longueur ou la nature des chaînes alkyles, permet d'affiner les propriétés des LI, ouvrant la voie à des applications extrêmement variées (Matic et Scrosati 2013).

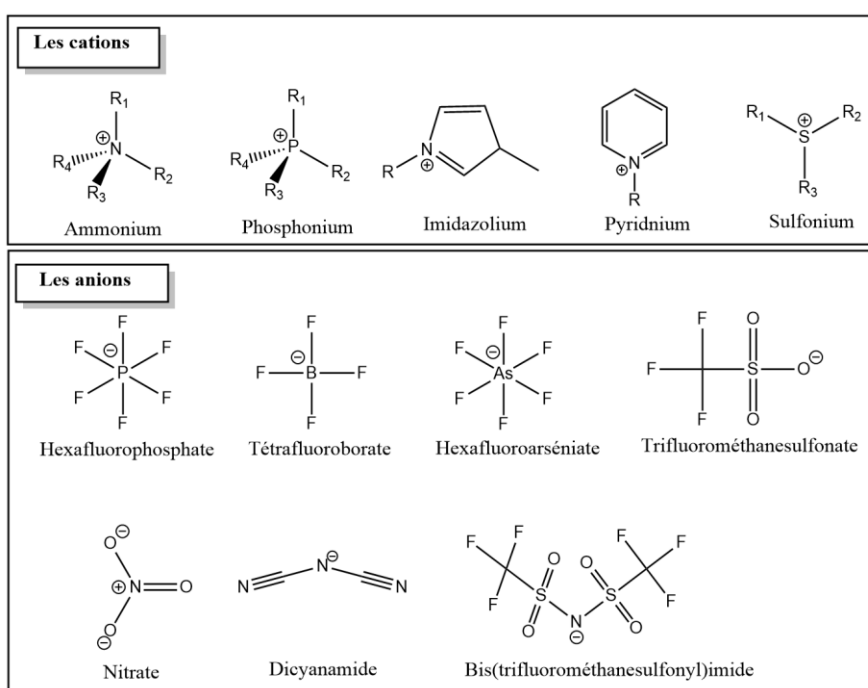


Figure 1-3 : Structures typiques des cations et anions des liquides ioniques.

La première synthèse d'un LI est attribuée à Paul Walden en 1914, qui a préparé le nitrate d'éthylammonium. Cependant, cette avancée n'a suscité que peu d'intérêt dans les milieux scientifiques et industriels (Plechova et Seddon 2008). Welton (2018) a cité dans son article que ce

n'est qu'en 1992 que Wilkes et Zaworotko ont véritablement relancé l'intérêt pour ces composés, en introduisant le concept de LI stable à l'humidité. Ils ont alors développé une série de composés basés sur le 1-éthyl-3-méthylimidazolium, destinés à être utilisés comme solvants ou électrolytes. Ces substances se sont distinguées par leur pression de vapeur quasi nulle et leur large fenêtre de stabilité électrochimique, ce qui les rend particulièrement attrayantes et plus sûres que les solvants organiques, notamment dans le domaine de l'électrochimie. Par la suite, de nombreuses recherches ont été menées pour établir des méthodes de conception de LI aux propriétés ciblées (Ohno *et al.* 2019).

1.3.2 Propriétés physico-chimiques

Les LI présentent une combinaison unique de propriétés physico-chimiques qui en font des solvants alternatifs très prometteurs. Leurs applications couvrent de nombreux domaines, tels que l'électrochimie, la catalyse et la synthèse chimique, ainsi que la séparation et la valorisation des métaux. Ils sont également utilisés en chimie analytique, dans divers usages biologiques, en ingénierie des matériaux, et font l'objet d'études approfondies en physico-chimie (Plechkova et Seddon 2008). Parmi ces propriétés physico-chimiques, on retrouve notamment : une faible pression de vapeur, une bonne stabilité thermique, une stabilité chimique variable, une viscosité modulable et une large fenêtre électrochimique.

1.3.2.1 Faible pression de vapeur saturante

L'un des traits caractéristiques majeurs des liquides ioniques est leur très faible pression de vapeur. À température ambiante, celle-ci est généralement considérée comme négligeable, ce qui traduit leur faible volatilité (Earle *et al.* 2006). À titre de comparaison, l'acétone présente une pression de vapeur d'environ 255 mbar à 20 °C (Ambrose *et al.* 1974). Cette propriété réduit considérablement les émissions dans l'atmosphère, ce qui en fait une alternative plus sûre aux solvants organiques volatils. Les LI traditionnels, souvent basés sur des anions dérivés d'acides forts tels que PF_6^- , BF_4^- ou TFSI^- , sont connus pour leur très faible volatilité. Toutefois, certaines classes particulières de LI protiques peuvent être partiellement volatilisées sous vide ou par déplacement d'équilibres acide-base. Cette non-volatilité est également exploitée pour leur purification par distillation des impuretés (Yoshizawa *et al.* 2003; MacFarlane *et al.* 2006).

1.3.2.2 Bonne stabilité thermique

Les LI sont globalement stables à haute température, avec des températures de décomposition pouvant dépasser 400 °C pour certaines combinaisons ioniques (Ngo *et al.* 2000). Cette stabilité dépend fortement de la nature de l'anion : les anions ayant les interactions intermoléculaires les plus faibles confèrent aux LI les températures de décomposition les plus élevées, selon l'ordre suivant : $\text{PF}_6^- > \text{TFSI}^- = \text{BF}_4^- > \text{I}^- = \text{Br}^- = \text{Cl}^-$. La structure du cation joue également un rôle important, en particulier la longueur et le degré de ramification des chaînes alkyle, qui influencent la stabilité thermique des LI (Ngo *et al.* 2000).

1.3.2.3 Stabilité chimique variable

Les LI de type chloroaluminates sont très sensibles à l'humidité, ce qui limite leur usage pratique (Welton 1999). En revanche, les LI à base d'anions tels que PF_6^- ou BF_4^- offrent une meilleure stabilité à l'air et à l'eau, bien que certains puissent subir une hydrolyse partielle menant à la formation de composés corrosifs comme l'acide fluorhydrique (Swatloski *et al.* 2003; Villagrán *et al.* 2004). De plus, certains LI de type imidazolium peuvent être déprotonés en milieu basique, générant des espèces instables (Aggarwal *et al.* 2002).

1.3.2.4 Viscosité modulable

Les LI possèdent généralement une viscosité plus élevée que celle des solvants classiques, avec des viscosités allant d'environ 10 mPa·s à près de 500 mPa·s à température ambiante (Endres et Zein El Abedin 2006). Pour comparaison, l'eau présente une viscosité de 0,89 mPa·s à température ambiante (Korson *et al.* 1969), tandis que le miel est au-deçà de 7000 mPa·s (Anton nd). La viscosité intermédiaire des LI est due aux fortes interactions inter-ioniques, notamment les liaisons hydrogènes et les forces de Van der Waals (Bonhôte *et al.* 1996). La viscosité des LI est également influencée par la structure des ions qui les composent : la longueur de la chaîne alkyle sur le cation, ainsi que la présence de ramifications, tendent à accroître cette viscosité (Bonhôte *et al.* 1996; Widegren *et al.* 2005). L'un des principaux problèmes liés aux valeurs de viscosité rapportées dans la littérature est leur forte variabilité pour un même LI. Cette variabilité s'explique par la grande sensibilité de la viscosité à plusieurs facteurs, notamment la teneur en eau (Widegren *et al.* 2005), le degré de pureté, ainsi que les conditions opératoires employées lors de la synthèse.

1.3.2.5 Large fenêtre électrochimique

La fenêtre électrochimique est définie comme l'intervalle de potentiel sans oxydation ni réduction. Pour un LI, il est généralement admis que la fenêtre électrochimique est limitée, du côté oxydant, par la décomposition de l'anion, et du côté réducteur, par la décomposition du cation (Traoré 2012). Cette fenêtre dépend de la structure des ions, de la présence d'impuretés (eau, halogénures), de la température et du type d'électrode utilisée. La comparaison des fenêtres électrochimiques rapportées dans la littérature s'avère difficile, notamment en raison de la diversité des électrodes de référence utilisées selon les auteurs (Traoré 2012). De plus, nombre de ces électrodes ne présentent pas une stabilité suffisante en termes de potentiel dans les milieux ioniques (Traoré 2012).

1.3.3 Développement des liquides ioniques pour la récupération des terres rares

Au cours de la dernière décennie, plusieurs travaux se sont intéressés à l'utilisation des LI pour l'extraction des TR, en particulier du Nd à partir de solutions issues de la lixiviation des aimants permanents NdFeB (Zuo *et al.* 2008; Riaño et Binnemans 2015). Les LI peuvent être classés en deux grandes catégories selon leur fonctionnalité : les LI non fonctionnalisés, qui sont utilisés directement comme solvants ou diluants pour des agents d'extraction classiques (Wang *et al.* 2017), les LI fonctionnalisés, dans lesquels un ou plusieurs groupes extractants sont intégrés directement sur l'anion et/ou le cation afin de conférer des propriétés particulières au LI, telles que la chiralité ou l'amélioration des capacités d'extraction et de séparation (MacFarlane *et al.* 2006; Wang *et al.* 2017).

La conception d'un système d'extraction par LI nécessite de prendre en compte plusieurs paramètres physico-chimiques clés. L'hydrophobicité, par exemple, est essentielle pour assurer l'immiscibilité entre les phases aqueuse et organique (Hajipour et Rafiee 2015; Paiva et Nogueira 2021). Pour les anions non fluorés, l'emploi de cations ammonium ou phosphonium quaternaires portant de longues chaînes alkyles permet de rendre le LI hydrophobe, une caractéristique particulièrement intéressante pour développer des LI bifonctionnels, dans lesquels des groupes complexants métalliques peuvent être intégrés à la fois sur l'anion et sur le cation (Inman *et al.* 2022).

Les premiers systèmes d'extraction par LI ont principalement utilisé des LI hydrophobes à anions fluorés, tels que le $[\text{NTf}_2]^-$ et le $[\text{PF}_6]^-$ (Kubota *et al.* 2012). Cependant, ces solvants présentent plusieurs limitations majeures : leur préparation est coûteuse, leur viscosité élevée ralentit la cinétique

d'extraction (Kubota *et al.* 2012), ainsi que la décomposition possible des anions fluorés, pouvant libérer de l'acide fluorhydrique en présence d'humidité ou de chaleur, posant ainsi des problèmes de durabilité et de sécurité (Wang *et al.* 2017). Malgré leurs bonnes performances extractives, ces systèmes présentent donc des limitations importantes en termes de coût, de stabilité et d'impact environnemental potentiel, ce qui limite leur intérêt pour le développement de procédés plus durables à grande échelle. Zuo *et al.* (2008), ont pour la première fois démontré qu'un LI non fonctionnalisé pur, le 1-octyl-3-méthylimidazolium hexafluorophosphate ($[C_8mim][PF_6]$, voir (Figure 1-4), pouvait être utilisé comme phase organique pour extraire sélectivement le cérium (IV). Néanmoins, ce système présentait un pouvoir extractant limité vis-à-vis des lanthanides trivalents, révélant que les LI purs pouvaient servir de milieux extractants sélectifs, mais que leur capacité de complexation restait insuffisante sans l'intégration de groupes fonctionnels spécifiques.

Pour pallier la faible capacité de coordination des LI non fonctionnalisés, des extractants classiques tels que l'oxyde d'octyl(phényl)-N,N-diisobutylcarbamoylméthylphosphine (CMPO) ont été dissous dans des LI hydrophobes (Figure 1-4). Il a été démontré que le CMPO dissous dans l'hexafluorophosphate de 1-butyl-3-méthylimidazolium ($[C_4mim][PF_6]$) permet une extraction efficace des TR à de faibles concentrations (≈ 3 mM), contrairement aux solvants organiques conventionnels qui nécessitent des concentrations beaucoup plus élevées (≈ 50 mM) (Turanov *et al.* 2008). Des études comparatives ont également montré que la nature de l'anion influence fortement les performances d'extraction. Ainsi, pour un même cation $[C_4mim]^+$, les systèmes contenant $[NTf_2]^-$ présentent une meilleure capacité d'extraction des TR que ceux à $[PF_6]^-$ dans les mêmes conditions (Nakashima *et al.* 2005). De plus, lorsqu'un extractant tel que le Cyanex 923 est utilisé avec des LI basés sur $[PF_6]^-$, les cations plus petits et modérément hydrophiles ($[C_4mim]^+$, le méthyltributylammonium ($[N_{1444}]^+$)) favorisent une meilleure efficacité d'extraction que les cations hydrophobes à longues chaînes (le 1-décyl-3-méthylimidazolium ($[C_{10}mim]^+$), le trihexyl(tétradécyl)phosphonium ($[P_{66614}]^+$), le trioctylméthylammonium ($[N_{1888}]^+$)), dont l'encombrement stérique limite le transfert de masse (Rout et Binnemans 2015). Bien que l'ajout d'extractants classiques améliore significativement les performances d'extraction, cette approche

conduit à des systèmes plus complexes dont l'efficacité dépend fortement de la nature des ions, de la viscosité du milieu et des phénomènes de transfert de masse.

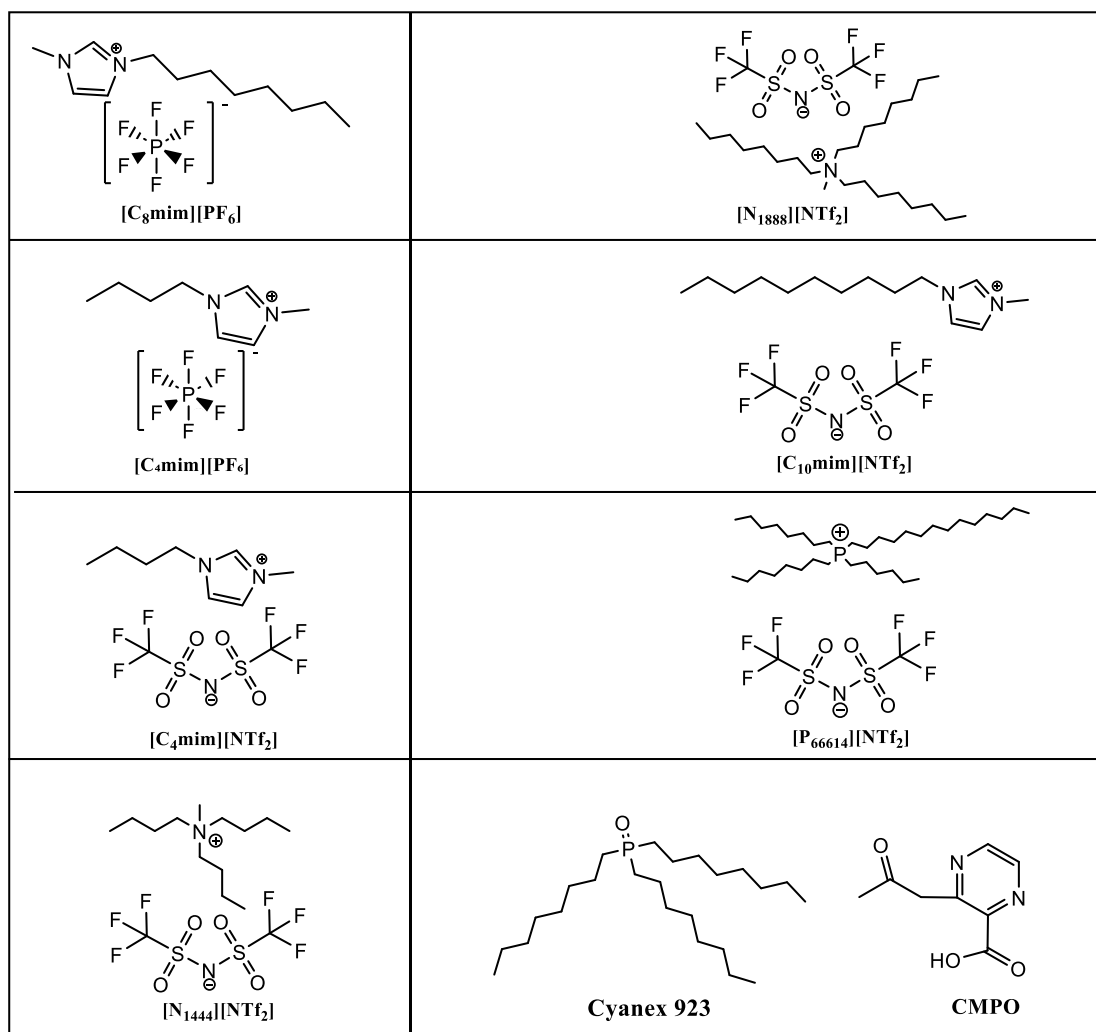


Figure 1-4 : Schéma des différents liquides ioniques et des extractants classiques.

Afin de surmonter les limitations associées aux LI fluorés, ainsi que la perte possible du LI vers la phase aqueuse par un mécanisme d'échange d'ions, notre stratégie a consisté à synthétiser le LI [N₈₈₈₁][2EHP] combinant un cation ammonium quaternaire portant de longues chaînes alkyles avec un anion fonctionnalisé possédant des propriétés complexantes. Dans ce contexte, le développement de LI fonctionnalisés intégrant directement les propriétés extractantes dans leur structure apparaît comme une stratégie intéressante afin de simplifier le système d'extraction tout en limitant l'utilisation d'additifs externes.

Le choix du cation trioctylméthylammonium ($[N_{8881}]^+$) repose sur sa forte hydrophobicité, liée à la présence de longues chaînes alkyles, qui favorise l'immiscibilité avec la phase aqueuse et limite ainsi la perte du liquide ionique par solubilisation dans l'eau. De plus, ce type de cation ammonium quaternaire est reconnu pour conférer une bonne stabilité chimique et thermique aux liquides ioniques, ce qui en fait un candidat approprié pour les procédés d'extraction liquide-liquide (Larsson et Binnemans 2014; Rout et Binnemans 2014).

Par ailleurs, l'anion H-phosphonate ($[2EHP]^-$) a été sélectionné en raison de la forte affinité des groupements phosphorés pour les lanthanides. Les ligands phosphonates sont en effet largement utilisés comme agents extractants pour les TR, en raison de leur capacité à former des complexes stables avec les cations trivalents (Liu *et al.* 2014). Le choix du système $[N_{8881}][2EHP]$ s'inscrit ainsi dans une approche visant à combiner hydrophobicité, stabilité et capacité de complexation au sein d'un même matériau.

CHAPITRE 2

MATÉRIELS ET MÉTHODES

2.1 Produits chimiques utilisés

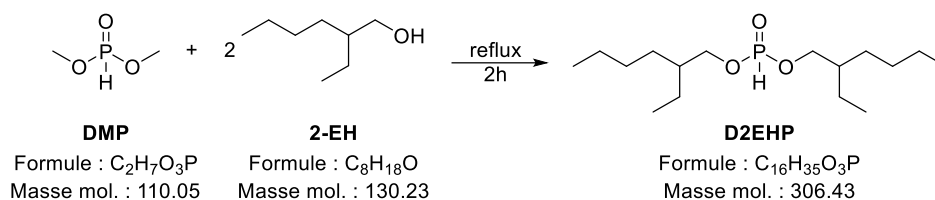
Les produits chimiques utilisés lors de ce travail sont identifiés dans le tableau ci-dessous :

Tableau 2.1 : Produits chimiques utilisés dans ce travail

Nom du produit	Abréviation	Formule moléculaire	Masse molaire (g·mol ⁻¹)	Pureté
Diméthylphosphonate	DMP	C ₂ H ₈ O ₃ P	110,05	98 %
<i>rac</i> -2-éthylhexanol	2-EH	C ₈ H ₁₈ O	130,23	99,6 %
Di(2éthylhexyl)phosphonate	D2EHP	C ₁₆ H ₃₅ O ₃ P	306,42	96 %
Hydroxyde de sodium	NaOH	NaOH	40,00	≥ 99 %
4-Méthylmorpholine	NMM	C ₅ H ₁₁ NO	101,15	99 %
Chlorure de trioctylméthylammonium	[N ₈₈₈₁]Cl	C ₂₅ H ₅₄ ClN	404,16	95 %
Éther diéthylique	Et ₂ O	C ₄ H ₁₀ O	74,12	99 %
Dichlorométhane	DCM	CH ₂ Cl ₂	84,93	99 %
Méthanol	MeOH	CH ₃ OH	32,04	—
Chloroforme	CHCl ₃	CHCl ₃	119,38	—
Acétate d'éthyle	EtOAc	C ₄ H ₈ O ₂	88,11	—
Hexane	Hex	C ₆ H ₁₄	86,18	—
Méthanol-d ₄	MeOD	CD ₃ OD	33,05	—
Chloroforme-d	CDCl ₃	CDCl ₃	120,38	—
Sulfate de sodium anhydre	Na ₂ SO ₄	Na ₂ SO ₄	142,04	—
Charbon actif	C	C	12	—
Acide nitrique (67–70 %)	HNO ₃	HNO ₃	63,01	67–70 %
Oxyde de néodyme	Nd ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	336,48	≥ 99 %
Acide oxalique	H ₂ C ₂ O ₄	C ₂ H ₂ O ₄	90,03	—
Gel de silice	—	SiO ₂	—	—
Plaque CCM	—	—	—	—

2.2 Procédure de synthèse du liquide ionique à base d'anion H-phosphonate

2.2.1 Synthèse du di(2-éthylhexyl) phosphonate



La réaction a été conduite dans un montage à distillation simple (Figure 2-1). Un mélange de 50,00 g de diméthylphosphonate (DMP) (0,445 mol) et 119,35 g de rac-2-éthylhexanol (2-EH) (0,913 mol, 2,05 équiv) a été introduit dans un ballon de 500 mL à température ambiante. Le mélange a été porté à reflux pendant 2 heures, sous agitation vigoureuse.



Figure 2-1 : Montage de distillation simple pour la synthèse du D2EHP.

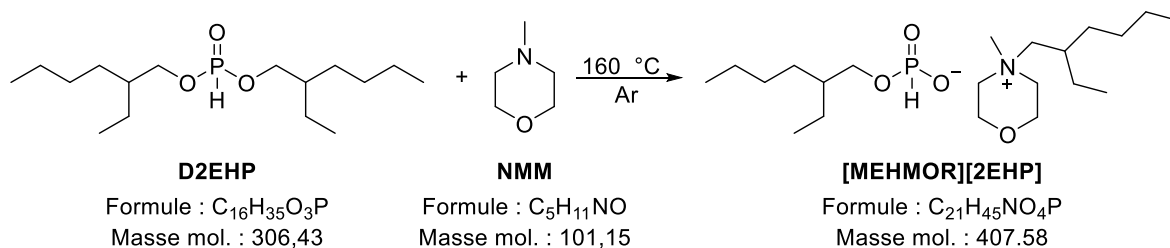
À la fin de la réaction, le mélange brut a été laissé à refroidir, puis dissous dans 60 mL d'acétate d'éthyle. Il a ensuite été lavé 3 fois avec 100 mL d'eau désionisée afin d'éliminer les impuretés hydrosolubles. Après séparation de la phase organique et évaporation du solvant, un liquide transparent et huileux a été obtenu (115,5 g), suggérant un rendement potentiel de 84 %. Pour vérifier la pureté de di(2-éthylhexyl)phosphonate (D2EHP), une chromatographie sur couche mince (CCM) a été réalisée, en utilisant comme éluant un mélange d'acétate d'éthyle et d'hexane (1:2, v/v).

Pour purifier le produit, une chromatographie sur colonne a été effectuée à partir de 10 g du mélange brut. Celui-ci a été dissous dans un minimum d'hexane afin d'assurer une application homogène sur la colonne. La colonne chromatographique a été préparée en suspendant le gel de silice dans l'hexane, puis en le versant entre deux couches de sable d'Ottawa d'environ 1 cm chacune (Figure 2-2). L'élution a été effectuée par gradient de polarité croissante à l'aide d'un mélange hexane/acétate d'éthyle, selon les proportions suivantes : 400 mL de 100:0 (v/v), 800 mL de 95:5, 800 mL de 90:10, 800 mL de 85:15, 800 mL de 80:20, 1000 mL de 75:25, 800 mL de 70:30, 800 mL de 65:35. À la fin de l'élution, les fractions ont été combinées sur la base de leur profil sur CCM puis évaporées sous pression réduite. Le D2EHP purifié a ensuite été transféré dans un flacon propre, puis placé dans une étuve sous vide à 70 °C pendant 24 heures afin d'éliminer les traces résiduelles de solvant.



Figure 2-2 : Montage de chromatographie sur colonne pour purifier le D2EHP.

2.2.2 Synthèse du [N-méthyl-(2-éthylhexyl) morpholinium][(2-éthylhexyl)phosphonate]

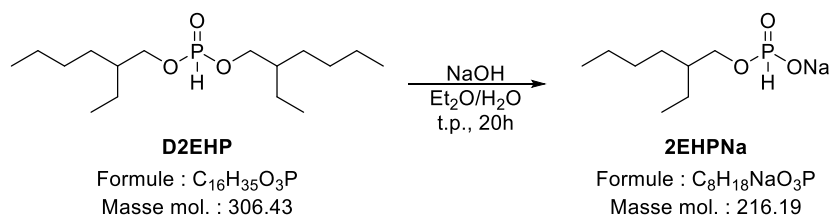


La réaction a été réalisée dans un ballon tricol de 100 mL équipé d'un réfrigérant à reflux (Figure 2-3). Un mélange de 5,00 g de D2EHP commercial (16,3 mmol) et de 1,65 g de 4-méthylmorpholine (NMM) (16,3 mmol, 1 équiv.) a été introduit dans le ballon à température ambiante. Le mélange a été chauffé entre 120 et 160 °C pendant six jours, sous atmosphère d'argon et sous agitation vigoureuse. L'avancement de la réaction a été suivi par RMN ^{31}P . Après refroidissement à température ambiante, le milieu réactionnel, un liquide jaune pâle, n'a pas subi de traitement additionnel.



Figure 2-3 : Montage de reflux sous atmosphère d'argon pour la synthèse de [MEHMOR][2EHP].

2.2.3 Synthèse du (2-éthylhexyl) hydrogenphosphonate de sodium



Dans un ballon tricol, 25,21 g de D2EHP commercial (79 mmol) ont été dissous dans 60 mL d'éther diéthylique sous agitation vigoureuse à température ambiante. Parallèlement, une solution basique a été préparée en dissolvant 3,2 g de NaOH (79 mmol, 1,0 équivalent) dans 50 mL d'eau désionisée. Cette solution a été ajoutée goutte à goutte dans le ballon, à l'aide d'une ampoule à addition (Figure 2-4), afin d'assurer une addition contrôlée. Le système a été maintenu sous agitation vigoureuse pendant 20 heures à température ambiante.

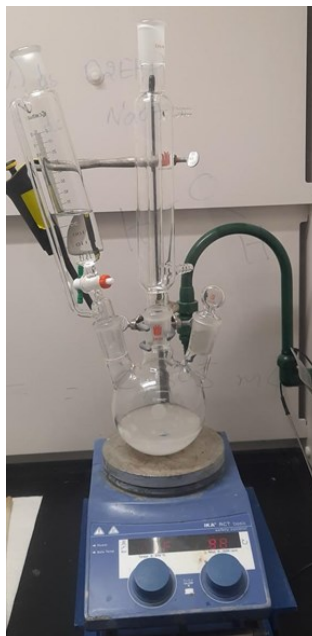


Figure 2-4 : Montage expérimental utilisé pour l'hydrolyse du D2EHP.

À l'issue des 20 heures de réaction, les deux phases ont été séparées. Étant donné que le (2-éthylhexyl) hydrogenphosphonate de sodium (2EHP-Na) et le 2EH sont solubles dans la phase aqueuse et organique, respectivement, seule la phase aqueuse a été conservée. Celle-ci a ensuite été lavée trois fois avec du chloroforme (3×100 mL). Après les lavages, la phase aqueuse a été concentrée par évaporation sous pression réduite. Le résidu a été transféré dans un cristalliseur recouvert d'un papier d'aluminium perforé, puis placé au congélateur (-18 °C) pendant une nuit. Le lendemain, le contenu a été soumis à une lyophilisation pendant 3 jours, permettant l'élimination complète de l'eau et l'obtention du produit (14,88 g) sous forme solide blanc hygroscopique (Figure 2-5), le rendement obtenu est de 87 %.

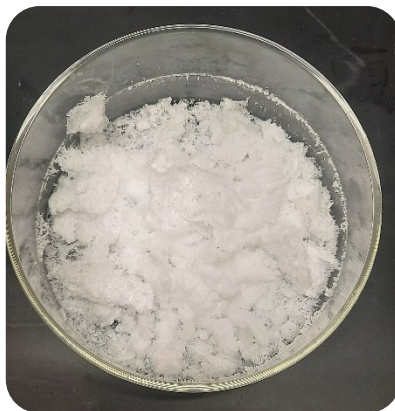
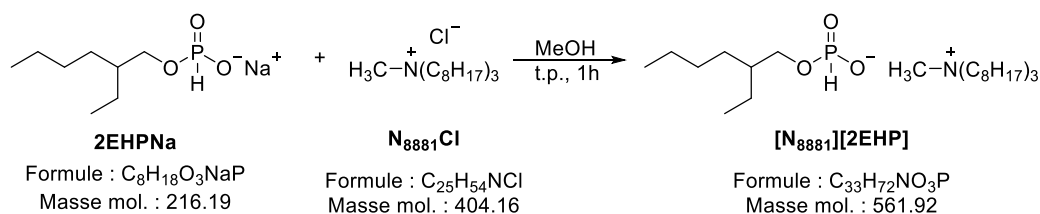


Figure 2-5 : 2EHP-Na obtenu après lyophilisation.

2.2.4 Synthèse du trioctylméthylammonium de 2-éthylhexyl hydrogenphosphonate



Dans un bécher, 14,88 g de 2EHP-Na (soit 68,9 mmol) ont été dissous dans 50 mL de méthanol sous agitation à température ambiante (Figure 2-6b). Parallèlement, 27,83 g de chlorure de trioctylméthylammonium ([N₈₈₈₁][Cl]) (68,9 mmol) ont été dissous dans 100 mL de méthanol dans un erlenmeyer sous agitation à température ambiante (Figure 2-6a).

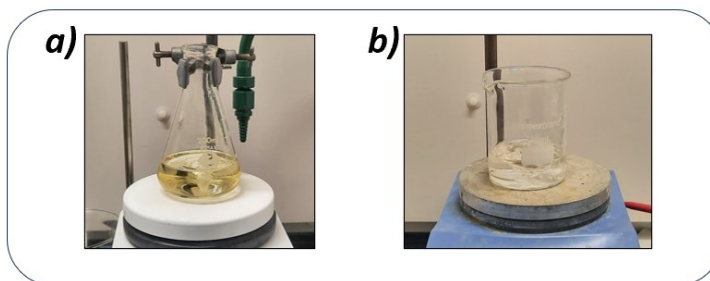


Figure 2-6 : Montage de dissolution du ([N₈₈₈₁][Cl]) (a), et le 2EHP-Na (b) dans MeOH.

La solution contenant le 2EHP-Na a ensuite été transférée dans un ballon de 500 mL. Sous agitation vigoureuse, la solution de [N₈₈₈₁][Cl] a été ajoutée lentement sur celle du 2EHP-Na. Le mélange réactionnel a été laissé sous agitation pendant 1 heure à température ambiante (Figure 2-7).

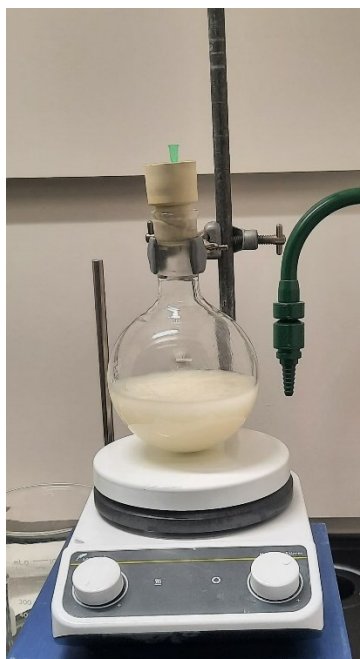


Figure 2-7 : Montage de synthèse du liquide ionique $[N_{8881}][2EHP]$.

À la fin de la réaction, le méthanol a été évaporé à l'aide d'un évaporateur rotatif. Un liquide jaune correspondant au LI le trioctylméthylammonium de 2-éthylhexyl hydrogenphosphonate ($[N_{8881}][2EHP]$), a été obtenu, accompagné d'un précipité blanc à l'aspect cristallin, probablement attribuable au NaCl. Pour séparer ce sel inorganique, du dichlorométhane (DCM) a été ajouté afin de solubiliser le LI et de précipiter le NaCl résiduel. Le mélange a ensuite été filtré sous vide à l'aide d'un entonnoir Büchner en verre équipé d'un papier filtre Fischer (55 mm, #4). La phase organique contenant le LI a ensuite été concentrée une seconde fois par évaporation du DCM sous pression réduite, conduisant au LI $[N_{8881}][2EHP]$. Afin de purifier davantage le LI, ce dernier a été dissous dans 100 mL de DCM, puis cette solution a été lavée avec de l'eau désionisée (3×100 mL). La phase organique (LI dans DCM) a ensuite été récupérée dans un erlenmeyer, puis 7 g de sulfate de sodium anhydre (Na_2SO_4) ont été ajoutés sous agitation pendant 15 minutes afin d'éliminer les traces résiduelles d'eau. Le desséchant a ensuite été éliminé par filtration sous vide à l'aide d'un entonnoir Büchner en verre muni de deux papiers filtres (55 mm, #4).

Le LI dans le DCM récupéré après la filtration de Na_2SO_4 a ensuite été transféré dans un ballon de 500 mL, dans lequel ont été ajoutés 0,5 g de charbon actif. Le mélange a été laissé sous agitation

à température ambiante pendant 24 heures, sous atmosphère d'argon, dans le but d'adsorber les impuretés organiques colorées ou oxydables (Figure 2-8).

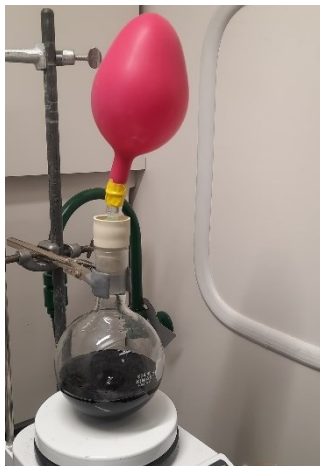


Figure 2-8 : Montage de purification du LI ($[N_{8881}][2EHP]$) par adsorption sur charbon actif sous atmosphère d'argon.

Après ce traitement, le charbon actif a été éliminé par filtration sur une couche de célite à l'aide d'un entonnoir fritté sous vide. Enfin, la phase contenant le LI purifié a été transférée dans un ballon, puis le DCM a été évaporé à l'aide d'un évaporateur rotatif. Le LI $[N_{8881}][2EHP]$ purifié a été récupéré sous forme de liquide jaune clair visqueux (29,4 g), avec un rendement de 76 %, prêt pour les étapes de caractérisation (Figure 2-9).

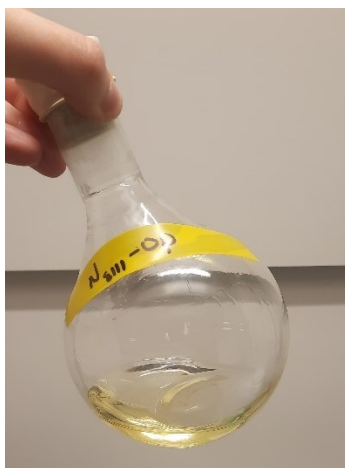


Figure 2-9 : Liquide ionique $[N_{8881}][2EHP]$ obtenu après évaporation du DCM.

2.3 Caractérisations structurales des substances synthétisées

2.3.1 Caractérisation par spectroscopie de résonance magnétique nucléaire

Les analyses RMN ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre Bruker Ascend 500 MHz, muni d'une sonde cryogénique à large bande spectrale (Prodigy). Pour le 2EHP-Na, environ 15 mg de produit ont été dissous dans 750 μL de méthanol- d_4 , tandis que les autres substances ont été analysées après dissolution de 40 μL d'échantillon dans 720 μL de chloroforme- d . Les solutions ont été transférées dans des tubes RMN standards de 5 mm. Les noyaux étudiés comprenaient le ^1H , le ^{13}C , le ^{31}P et le $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, avec respectivement 4 scans pour le ^1H , 128 scans pour le ^{13}C , et 16 scans pour le ^{31}P et le $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$.

2.3.2 Caractérisation par la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

La caractérisation infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) a été réalisée à l'aide d'un spectrophotomètre Agilent Cary 630 FT-IR équipé des modules ATR et transmission. Les spectres ont été enregistrés entre 4000 et 650 cm^{-1} , avec une résolution de 2 cm^{-1} et 16 scans par échantillon, puis traités à l'aide du logiciel Agilent Resolutions Pro. Avant chaque analyse, le cristal ATR ainsi que les accessoires de transmission ont été nettoyés avec de l'éthanol, et une ligne de base a été enregistrée à l'air. Pour l'analyse du LI $[\text{N}_{8881}][2\text{EHP}]$ pur, une goutte de l'échantillon a été déposée directement sur le cristal ATR afin d'obtenir son spectre sans préparation préalable. Le LI chargé en Nd après l'extraction a été analysé en mode transmission : une goutte du liquide a été déposée entre deux pastilles de KCl adaptées à l'infrarouge et insérée dans le support de transmission. La poudre de NdPO_4 récupérée a également été analysée en transmission en préparant une pastille mince et uniforme obtenue à partir d'un mélange homogène de KCl et de poudre d'échantillon compactés dans une carte de transmission.

2.4 Caractérisation physico-chimique du liquide ionique $[\text{N}_{8881}][2\text{EHP}]$

2.4.1 Détermination de la densité

La masse volumique du LI $[\text{N}_{8881}][2\text{EHP}]$ a été déterminée à l'aide d'un pycnomètre en verre (Figure 2-10) à une température de 21,8 °C. Le volume réel du pycnomètre a été déterminé à la suite de cinq mesures avec de l'eau distillée et désionisée. Entre chaque mesure, le pycnomètre a été soigneusement nettoyé, rincé à l'acétone, puis séché à l'étuve. Toutes les mesures ont été réalisées

à l'aide d'une balance analytique avec une précision de $\pm 0,0001$ g. Une fois le pycnomètre calibré, la masse volumique de l'eau et du LI a été déterminée à la suite de 3 mesures indépendantes.



Figure 2-10 : Pycnomètre rempli de $[N_{8881}][2EHP]$.

2.4.2 Détermination de la viscosité

La viscosité du LI $[N_{8881}][2EHP]$ a été déterminée à l'aide d'un viscosimètre Brookfield DV2T (AMETEK), équipé d'un spindle n° 16 et d'un système de contrôle de température externe par bain thermostaté afin de maintenir les conditions expérimentales constantes. Un volume de 4,2 mL d'échantillon a été utilisé pour chaque mesure. Les essais ont été réalisés à une vitesse de rotation constante de 30 RPM. La température a été ajustée entre 10 °C et 60 °C par paliers de 10 °C, avec une période de stabilisation thermique préalable avant chaque enregistrement. La précision instrumentale était de ± 40 mPa·s.

2.4.3 Détermination de la conductivité ionique par spectroscopie d'impédance électrochimique

La conductivité ionique du LI a été déterminée par spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) à l'aide d'un potentiostat SP-200 (BioLogic), piloté par le logiciel EC-Lab. Les mesures ont été réalisées dans une cellule électrochimique spécialement conçue pour les analyses d'impédance, équipée de deux électrodes cylindriques en aluminium (Figure 2-11). Les expériences ont été effectuées dans une plage de température comprise entre 0 et 50 °C, par paliers de 10 °C. Le contrôle de la température a été assuré à l'aide d'un bain thermostaté à circulation.

Les mesures EIS ont été réalisées en mode PEIS (Potentio Electrochemical Impedance Spectroscopy) sur une plage de fréquences comprise entre 100 kHz et 10 Hz, avec 15 points par décade en espacement logarithmique. Une perturbation sinusoïdale de faible amplitude (10 mV) a

été appliquée autour du potentiel d'équilibre. Les spectres d'impédance ont été enregistrés et traités à l'aide du logiciel EC-Lab, permettant l'analyse de l'impédance complexe ($Z = Z' + jZ''$), où (Z') représente la partie réelle (comportement résistif) et (Z'') la partie imaginaire (comportement capacitif).

Les données expérimentales ont ensuite été ajustées à l'aide du module ZFit du logiciel EC-Lab en utilisant un circuit équivalent simple de type R-Q, composé d'une résistance ohmique (R_1) associée à un élément de phase constante (Q_1) (CPE). La résistance extraite à partir de cet ajustement a ensuite été utilisée pour le calcul de la conductivité ionique du système.

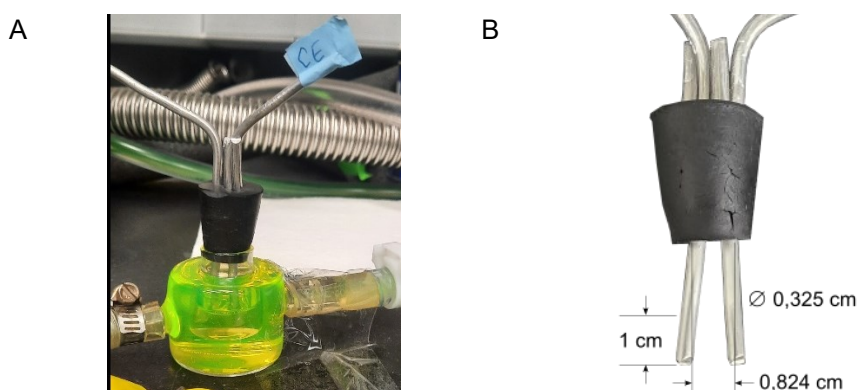


Figure 2-11 : A) Cellule électrochimique thermostagée pour la mesure de conductivité par impédance électrochimique. B) Dimensions de la partie submergée des électrodes utilisées dans la cellule électrochimique.

Contrairement à l'approche classique basée sur l'étalonnage avec une solution standard de KCl, la constante de cellule utilisée pour le calcul de la conductivité a été estimée à partir de la géométrie de la cellule électrochimique. Cette constante correspond au rapport entre la distance séparant les deux électrodes et la surface totale effective des électrodes immergées. Les dimensions des électrodes ont été mesurées à l'aide d'un vernier (Figure 2-11B). Elles sont constituées de cylindres d'aluminium d'un diamètre de 0,325 cm et immergées dans le liquide ionique sur une profondeur de 1 cm. La distance moyenne centre à centre entre les deux électrodes est de 0,824 cm. La superficie totale de la partie immergée des électrodes a été calculée selon la relation suivante :

$$A = 2 \left[(\pi d h) + \left(\frac{\pi d^2}{4} \right) \right]$$

Où d représente le diamètre de l'électrode et h la longueur immergée. Pour ces dimensions, la surface totale des deux électrodes est $A = 2,21 \text{ cm}^2$. La constante de cellule a ensuite été calculée selon la relation.

$$K = \frac{l}{A}$$

Où l représente la distance entre les électrodes et A la surface effective des électrodes. La constante de cellule obtenue est :

$$K = 0,373 \text{ cm}^{-1}$$

Il convient toutefois de souligner que cette valeur doit être considérée comme approximative, puisqu'elle repose sur un modèle géométrique simplifié de la cellule et ne tient pas parfaitement compte de la distribution réelle du champ électrique dans la cellule ni des incertitudes associées aux mesures dimensionnelles.

Pour mesurer la résistance du liquide ionique, celui-ci a été dilué à 1,5 % v/v dans le DCM afin de réduire la viscosité du milieu et faciliter les mesures d'impédance. Le mélange a été introduit dans la cellule électrochimique et la résistance électrique, notée R_{LI-DCM} (Ω) a ensuite permis de calculer la conductivité ionique du LI, σ_{LI-DCM} ($\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$) à l'aide de l'équation suivante :

$$\sigma_{LI-DCM} = \frac{K}{R_{LI-DCM}}$$

2.4.4 Détermination des propriétés thermique par calorimétrie différentielle à balayage

L'analyse thermique a été réalisée par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) à l'aide d'un appareil TA Instruments DSC25, équipé d'un module de refroidissement RCS 40. Environ 5 mg de LI ont été introduits dans des creusets en aluminium scellés, tandis qu'un creuset vide a été utilisé comme référence. Le logiciel TRIOS a été utilisé pour le contrôle de l'instrument et l'acquisition des données. Le programme thermique a débuté par un palier isotherme de 10 minutes à 30 °C, suivi d'un refroidissement de 30 °C à -40 °C à 10 °C·min⁻¹, avec un palier isotherme de 2 minutes à -40 °C. Ensuite, un chauffage de -40 °C à 300 °C a été appliqué à une vitesse de 10 °C·min⁻¹, suivi d'un palier de 1 minute à 300 °C.

2.5 Extraction du néodyme par le liquide ionique synthétisé

Toutes les expériences d'extraction ont été réalisées en agitant 0,5 mL de phase organique (LI dilué dans le cyclohexane à un rapport volumique de 1:1) avec 0,5 mL de phase aqueuse acide, dans des flacons de 15 mL placés à l'horizontale. L'agitation a été effectuée dans un vortex à température ambiante. Les essais d'optimisation ont été réalisés en fixant la concentration en Nd^{3+} à 7 mM. L'influence du rapport volumique liquide ionique/cyclohexane a été étudiée en testant les rapports 1:10, 1:5 et 1:2, chaque phase étant mise en contact avec 0,5 mL d'une solution aqueuse de Nd^{3+} (7 mM, HNO_3 1 M) pendant 20 min. Une seconde série d'essais a comparé directement les rapports 1:1 et 1:2, avec un temps de contact de 31 min, selon les mêmes conditions expérimentales. Par la suite, la cinétique d'extraction a été évaluée à la même concentration de Nd^{3+} (7 mM), en faisant varier le temps de contact entre les phases de 0 à 30 minutes. L'effet de l'acidité de la phase aqueuse a été examiné en préparant dix solutions contenant 7 mM de Nd^{3+} , dans des concentrations de HNO_3 variant de 1 à 10 M, et une agitation pendant 2 min. Après chaque extraction, les phases ont été séparées par centrifugation pendant 20 minutes à 4000 tr/min. La concentration résiduelle en Nd^{3+} a été déterminée par ICP-OES, et l'efficacité d'extraction a été calculée selon l'équation suivante :

$$\%E = \frac{[\text{Nd}^{3+}]_i - [\text{Nd}^{3+}]_f}{[\text{Nd}^{3+}]_i} \times 100$$

Où $[\text{Nd}^{3+}]_i$ et $[\text{Nd}^{3+}]_f$ représentent les concentrations initiale et finale de Nd^{3+} dans la phase aqueuse. Aucune estimation quantitative des incertitudes expérimentales n'a été effectuée dans cette étude. Les résultats présentés doivent donc être considérés comme des valeurs indicatives permettant l'analyse comparative des tendances d'extraction.

2.6 Dosage du néodyme extrait par spectrométrie d'émission optique avec plasma à couplage inductif

2.6.1 Préparation de la gamme d'étalonnage et des échantillons

2.6.1.1 Préparation de la gamme d'étalonnage

Une gamme d'étalonnage a été préparée à partir d'une solution mère de Nd^{3+} à 7 mM (1000 ppm), obtenue par dissolution de Nd_2O_3 dans 50 mL de HNO_3 0,5 M. Cette solution très concentrée

a ensuite été diluée en plusieurs étapes afin d'obtenir une série de solutions standards compatibles avec l'analyse par ICP-OES. Les dilutions ont été réalisées dans le même milieu (HNO_3 0,5 M), et chaque solution d'étalonnage a été préparée dans un volume final de 100 mL. Les concentrations obtenues pour la gamme standard sont les suivantes : 10 ppm, 5 ppm, 2,5 ppm, 1,25 ppm, 0,625 ppm, 0,312 ppm et 0,156 ppm. L'ensemble de la gamme a été utilisée pour générer une courbe d'étalonnage linéaire, nécessaire au dosage précis du Nd résiduel dans les échantillons. Le fait que toutes les solutions aient été préparées dans HNO_3 0,5 M, identique au milieu des échantillons, permet de minimiser les effets de matrice et d'assurer une bonne reproductibilité des mesures.

2.6.1.2 Préparation des échantillons pour analyse ICP-OES

Afin de procéder à l'analyse de la concentration résiduelle de Nd^{3+} après chaque extraction, une double dilution a été réalisée sur la phase aqueuse récupérée, dans le but d'ajuster à la fois la concentration en acide et la concentration en métal. Dans un premier temps, une dilution avec de l'eau distillée a été effectuée afin de réduire l'acidité de la solution de HNO_3 de 1 M à 0,5 M, condition nécessaire pour la compatibilité avec l'analyse par ICP-OES et pour correspondre au milieu utilisé pour la gamme d'étalonnage. Dans un second temps, une dilution supplémentaire avec HNO_3 0,5 M a été réalisée afin d'ajuster la concentration en Nd^{3+} à environ 5 ppm, ce qui permet de s'inscrire dans la plage de linéarité de la courbe d'étalonnage.

2.6.1.3 Paramètres opératoires pour (ICP-OES)

L'analyse quantitative du Nd^{3+} a été réalisée par ICP-OES à l'aide de l'instrument Thermo Scientific iCAP 7000 Series, contrôlé par le logiciel Quetera. L'échantillon a été introduit via un système de nébulisation avec un temps d'aspiration de 1 seconde et un temps de rinçage de 1 seconde. L'analyse a été effectuée en mode radial à la longueur d'onde de 401,225 nm, choisie pour sa sélectivité dans la détection du Nd. Le plasma a été maintenu à une puissance RF de 1150 W, avec un débit de gaz plasma de 12 L/min, un débit auxiliaire de 0,5 L/min, et un débit de nébuliseur de 0,5 L/min. Le temps d'exposition a été réglé à 15 secondes pour les deux détecteurs (UV et visible). La vitesse des pompes d'aspiration et de rinçage était de 50 rpm.

2.7 caractérisation par UV visible de Nd(III) en phase aqueuse avant extraction et en phase LI après extraction

Les analyses UV-Visible ont été réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre Agilent 8453, piloté par le logiciel UV-Visible ChemStation. Les mesures ont été effectuées dans des cuves en quartz de 1 cm de trajet optique et d'un volume de 100 μ L. Deux séries d'échantillons ont été préparées afin de suivre la répartition du Nd^{3+} entre les phases aqueuse et organique : la première correspondait à la phase aqueuse avant extraction, contenant Nd^{3+} à 0,25 M dissous dans HNO_3 1 M, avec comme blanc l'acide nitrique 1 M seul, la seconde correspondait à la phase liquide ionique après extraction, composée d'un mélange $[\text{N}_{8881}][2\text{EHP}]/\text{cyclohexane}$ (1:1) utilisé comme solvant d'extraction, le blanc étant ce même mélange sans métal. L'échantillon analysé dans ce cas était le mélange après contact avec la phase aqueuse contenant Nd^{3+} à 0,25 M. Les spectres d'absorbance ont été enregistrés dans la plage 400–900 nm en mode Spectrum/Peaks.

2.8 Récupération de néodyme à partir de la phase organique chargée

La récupération du Nd extrait dans la phase organique a été réalisée par précipitation sous forme d'oxalate de Nd, en utilisant une solution d'acide oxalique à 10 % (m/v) comme agent de dés extraction. Pour cela, 0,5 mL de la phase organique, constituée du LI dilué dans le cyclohexane à un rapport volumique 1:1 et préalablement chargé en Nd^{3+} (après une extraction à partir d'une solution aqueuse contenant 0,25 M de Nd^{3+} , a été mise en contact avec 0,5 mL de solution aqueuse d'acide oxalique dihydraté à 10 % dans des flacons de 15 mL. Le mélange a été agité pendant 15 minutes à température ambiante, puis centrifugé à 3000 tr/min pendant 15 minutes afin d'assurer une séparation des phases. Après décantation, un précipité rose clair s'est formé. Celui-ci a été lavé avec du 2-propanol afin d'éliminer les résidus de LI et de solvant organique. La filtration a été réalisée sous vide à l'aide d'un entonnoir Büchner en verre, muni d'un papier filtre Fisher de 55 mm de diamètre. Le précipité filtré a ensuite été transféré dans un creuset en porcelaine, puis soumis à une calcination à 900 °C pendant 12 heures, dans le but de convertir l'oxalate en Nd_2O_3 .

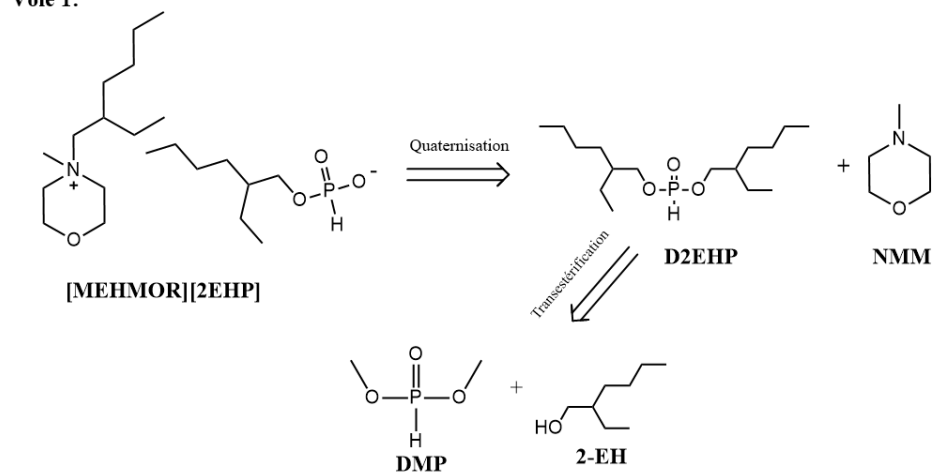
CHAPITRE 3

RÉSULTATS ET DISCUSSION

3.1 Synthèse d'un liquide ionique à base d'anion H-phosphonate

Cette étude vise la synthèse d'un nouveau LI à base d'anion (2-éthylhexyl)phosphonate et de cation ammonium quaternaire, afin d'en évaluer le potentiel comme extractant pour le Nd. Deux voies de synthèse ont été envisagées, comme le montre le schéma rétrosynthétique présenté ci-dessous.

Voie 1:



Voie 2:

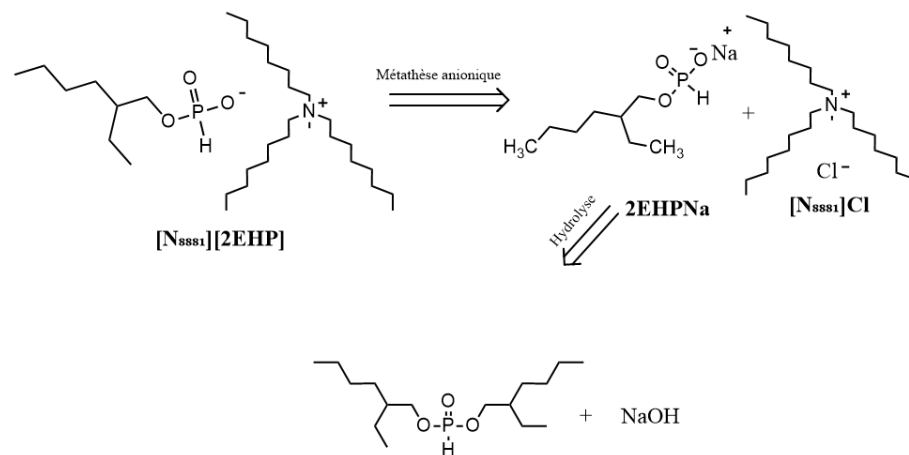


Figure 3-1 : Stratégie rétrosynthétique de la synthèse du LI à base d'anion H-phosphonate.

Dans la voie 1, le LI **[MEHMOR][2EHP]** devait être obtenu par alkylation de **NMM** avec le **D2EHP**. L'intermédiaire **D2EHP** a été synthétisé avec succès par transestérification du **DMP** avec le **2-EH**. Toutefois, comme il sera montré dans la section suivante, la réaction d'alkylation entre la **NMM**

et le D2EHP n'a conduit qu'à une conversion incomplète, ne permettant pas d'obtenir le LI attendu avec la pureté requise. Cette limitation peut être attribuée à la faible nucléophilie de la NMM, à la réactivité limitée du D2EHP en tant qu'agent d'alkylation, ainsi qu'à la formation de réactions secondaires telles que l'hydrolyse ou des échanges d'ester.

Face à ces difficultés, une seconde stratégie (voie 2) a été envisagée afin de contourner l'étape d'alkylation problématique. Cette approche consiste à former directement le LI $[N_{8881}][2EHP]$, par une réaction de métathèse anionique entre le $[N_{8881}]Cl$ et le 2EHP-Na. Ce dernier est obtenu par hydrolyse basique du D2EHP commercial en présence de NaOH.

Le recours au cation trioctylméthylammonium $[N_{8881}]^+$ se justifie pleinement dans ce contexte. Contrairement à la NMM utilisée en voie 1, $[N_{8881}]^+$ est un ammonium quaternaire préformé, disponible commercialement et hautement adapté aux réactions de métathèse, permettant ainsi la préparation aisée du LI souhaité sans passer par une alkylation difficile (Mikkola *et al.* 2006). Par ailleurs, les LI basés sur $[N_{8881}]^+$ sont largement documentés comme fortement hydrophobes, faiblement solubles dans l'eau, et offrant des performances d'extraction particulièrement intéressantes pour les TR, tout en présentant des viscosités compatibles avec une bonne séparation de phases en extraction liquide-liquide (Larsson et Binnemans 2014; Rout et Binnemans 2014).

3.1.1 Synthèse du di(2-éthylhexyl) phosphonate

La réaction de transestérification entre le DMP et le 2-EH substitue les groupes méthoxy du DMP par des groupes 2-éthylhexyloxy pour donner le D2EHP. Elle repose sur le caractère électrophile du phosphore du DMP, de faible densité électronique, qui est attaqué par le groupe hydroxyle nucléophile de l'alcool (Troev 2006). La réaction a été menée dans un montage à distillation simple, sans solvant ni catalyseur à 140 °C afin d'activer la fonction P=O et de favoriser l'échange d'alcools (Figure 3-2). Après 2 h un liquide transparent huileux a été obtenu, avec un rendement de 84 %.

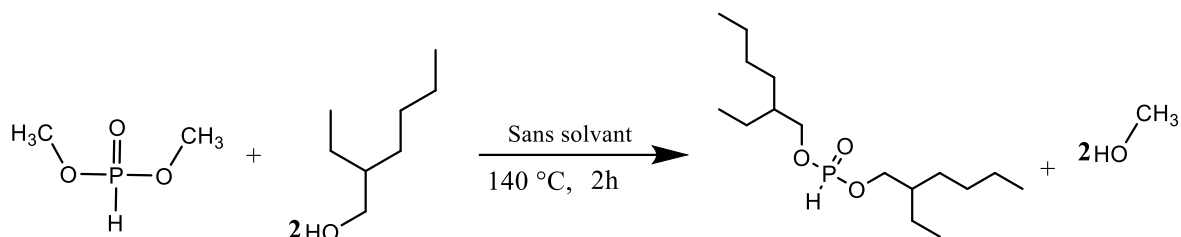


Figure 3-2 : Réaction de transestérification du DMP par le 2-EH.

Mécanistiquement (Figure 3-3), l'attaque de l'oxygène du 2-EH sur le phosphore du DMP forme un intermédiaire pentacoordonné (géométrie trigonal-bipyramidale) qui, après pseudorotation, place un méthoxy en position favorable à la rupture de la liaison P-O et stabilise la nouvelle liaison P-O-2-ethylhexyl. Le méthyl(2-éthylhexyl)phosphonate (M2EHP) est d'abord obtenu, puis, à la suite d'une seconde étape identique, le D2EHP est finalement produit (Troev 2006).

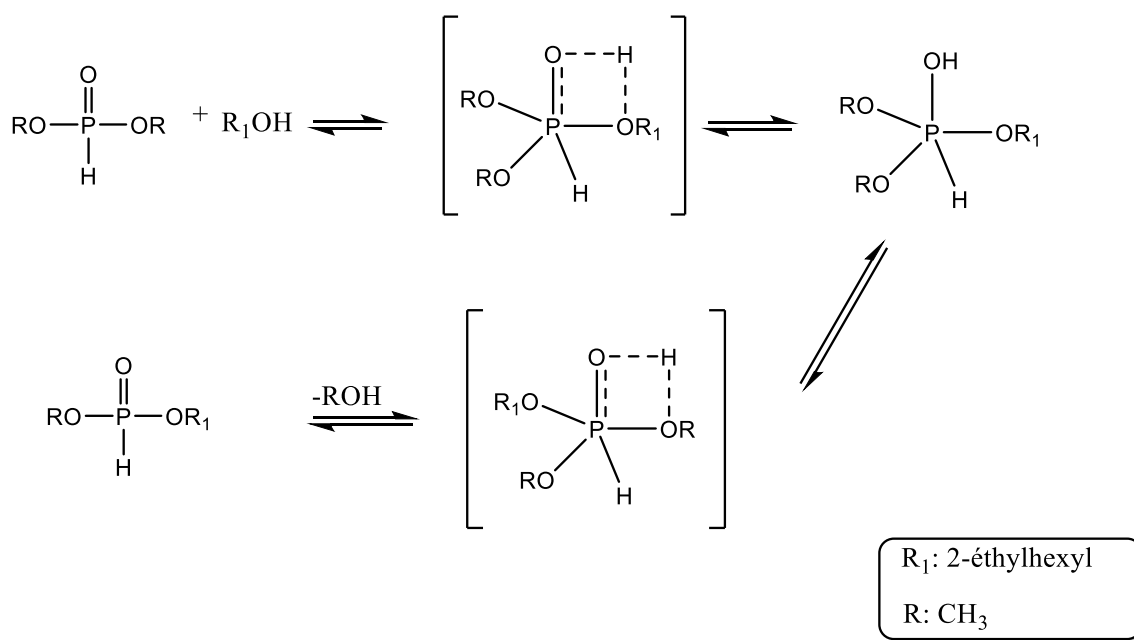


Figure 3-3 : Mécanisme de transestérification du DMP par le 2-EH.

L'analyse des spectres RMN ^1H et ^{31}P (Annexe 1) du produit brut attendu pour la transestérification du DMP (Sobkowski *et al.* 2014), a montré un mélange d'esters mono- et di-substitués : Le spectre RMN ^{31}P met en évidence trois signaux distincts, correspondant respectivement au D2EHP, au M2EHP et au (2-éthylhexyl)phosphonate (2EHP), L'intégration des

aires sous ces signaux permet d'estimer directement les proportions relatives des trois espèces : D2EHP $\approx$ 86 %, M2EHP $\approx$ 5 % et 2EHP $\approx$ 8 %.

Le signal le plus intense, observé à δ_P 8,25 ppm (dquin, $J = 688,8$ et $7,1$ Hz), correspond au D2EHP. Il apparaît sous la forme d'un doublet de quintuplet, caractéristique du fort couplage de l'hydrogène lié directement au phosphore ($^1J_{PH} = 688,8$ Hz) et du couplage avec les deux groupes OCH_2 voisins ($^3J_{PH} = 7,1$ Hz). Un second signal, de plus faible intensité, est observé à δ_P 9,16 ppm (dt, $J = 696,2$ et $8,08$ Hz) et attribué au 2EHP. La multiplicité de ce signal résulte du couplage du phosphore avec l'hydrogène auquel il est lié directement, ainsi qu'avec les protons du groupe OCH_2 adjacents. Un troisième signal, très peu intense, à δ_P 9,40 ppm (dm, $J = 693,8$ Hz), est assigné au M2EHP. La multiplicité de ce signal n'est pas clairement interprétable, mais il semble qu'elle corresponde à un doublet de sextuplets, résultant du couplage avec les groupes OCH_2 et OCH_3 de part et d'autre de l'atome de phosphore. Ces observations ont été confirmées par l'analyse du spectre 1H RMN (Annexe 1), fondée sur le proton lié directement au phosphore P–H, utilisé comme repère d'intégration. Ce signal distinctif apparaît à δ_H 6,79 ppm sous forme de doublet (d, $J = 695$ Hz). Les autres signaux sont un multiplet à δ_H 0,90 ppm (CH_3 terminaux et latéraux), des signaux centrés à δ_H 1,35 ppm (CH_2 aliphatiques), un heptuplet à δ_H 1,57 ppm (CH de ramification) et un multiplet à δ_H 3,97 ppm ($O-CH_2-P(=O)$).

La présence des impuretés s'explique par : (i) M2EHP résulte soit d'une première substitution non suivie d'une seconde, plus lente en raison de l'encombrement stérique du 2-EH et de la diminution de l'électrophilie du phosphore après la première substitution (Sobkowski *et al.* 2014), soit de la réversibilité partielle de la transestérification, le méthanol formé pouvant, s'il n'est pas totalement éliminé, ré-échanger sur le D2EHP pour régénérer l'ester mixte. (ii) 2EHP provient d'une légère hydrolyse du D2EHP ou du M2EHP en présence de traces d'eau.

Le 2EHP a été éliminé par un lavage à l'eau. L'analyse par CCM a révélé la présence de D2EHP et M2EHP (Figure 3-4).

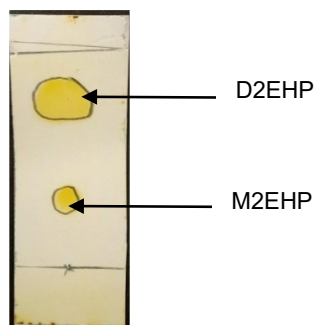


Figure 3-4 : CCM du mélange réactionnel après le lavage avec l'eau.

Afin d'obtenir un produit de pureté satisfaisante, une purification par chromatographie sur colonne a été réalisée sur une fraction représentative du mélange. La séparation a été réalisée sur gel de silice avec une élution en gradient de polarité croissante (hexane/acétate d'éthyle). À partir de 10,00 g de mélange brut soumis à la purification par chromatographie sur colonne, deux fractions principales ont été isolées. La première, majoritaire, correspond au D2EHP (9,25 g, 92,5 %) obtenu sous la forme d'un liquide huileux transparent, tandis que la seconde, minoritaire, correspond au M2EHP (0,612 g), qui est également un liquide transparent huileux. Une portion (1 g) du D2EHP purifié a ensuite été transférée dans un flacon propre, puis placée dans une étuve sous vide à 70 °C pendant 24 heures afin d'éliminer les traces résiduelles de solvant.

Le spectre $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (Annexe 2) confirme la pureté du composé : un seul signal est observé à δ_{P} 8,25 ppm, indiquant la présence unique du D2EHP. Les autres signaux décrit précédemment avec le produit brut sont visibles sur les spectres ^{31}P et ^1H du produit purifié. Avec le produit purifié, un spectre RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ a également été enregistré. Ce spectre (Annexe 2) présente des signaux à δ_{C} 67,76 ppm (O-CH₂-P(=O)), δ_{C} 40,14 ppm (CH de ramification), δ_{C} 29,93/29,15 ppm (CH₂ internes) et δ_{C} 23,30/22,96 ppm (CH₂ périphériques), δ_{C} 14,03/10,83 ppm (CH₃ terminal/latéral). Il est à noter que certains signaux (ex. 67,76, d, $J = 6,3$ Hz)) apparaissent sous forme de doublet en raison du couplage entre le ^{13}C et l'atome de phosphore. Ces résultats sont en accord avec la littérature (Troev 2006).

3.1.2 Synthèse du [N-méthyl-(2-éthylhexyl) morpholinium] [(2-éthylhexyl) phosphonate]

La deuxième étape de la synthèse du LI consiste en la quaternisation de NMM par le D2EHP commercial, réalisée sans solvant, sous atmosphère d'azote, à 120-160 °C. Le mécanisme suit une

substitution nucléophile bimoléculaire : l'atome d'azote de la NMM attaque le carbone α du groupe $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{P}$ du D2EHP, provoquant la rupture de la liaison $\text{C}-\text{O}$ et la formation du $[\text{MEHMOR}][2\text{EHP}]$ (Figure 3-5).

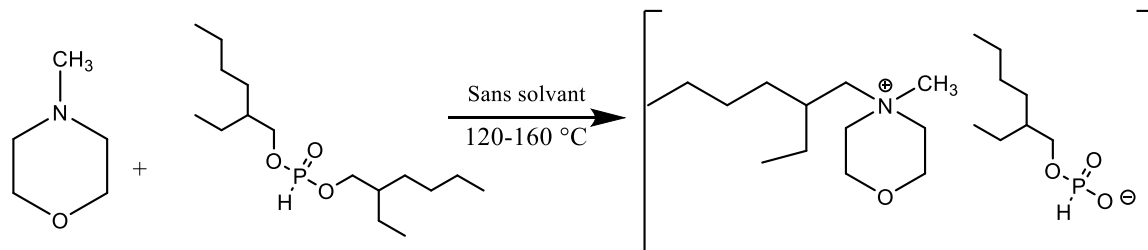


Figure 3-5 : Réaction d'alkylation de NMM par le D2EHP.

À partir du deuxième jour, un liquide jaune pâle a commencé à se former. Le suivi de la réaction a été réalisé par RMN ^{31}P (Annexe 3). Dès le début, le spectre ^{31}P révèle l'apparition d'un nouveau signal à δ_{P} 5,44 ppm (dt, $J = 640,3$ et $7,1$ Hz), correspondant à un doublet de triplets résultant du couplage du phosphore avec les protons des groupes OCH_2 adjacents. Comme pour l'analyse du D2EHP brute, la proportion du nouveau composé a été déterminée par intégration des aires sous les signaux ^{31}P . Au sixième jour de réaction, l'intégration relative du signal à 5,44 ppm représente environ 30 % de l'aire totale des signaux phosphorés, accompagné d'une diminution progressive du signal du D2EHP et de l'apparition de signaux mineurs attribués à d'autres impuretés phosphorées. À ce stade, il a été décidé d'interrompre la réaction et d'explorer une autre voie de synthèse du LI, qui sera développée dans la section suivante.

Il est important de souligner que cette tentative n'était pas la seule, et que plusieurs essais préalables avaient été menés avant d'abandonner cette voie de synthèse. Dans un premier temps, des essais réalisés avec le D2EHP synthétisé dans la section précédente avaient montré l'apparition de plusieurs composés phosphorés secondaires. Afin de vérifier si cette observation était liée à la qualité du réactif, un second essai a été entrepris en utilisant du D2EHP commercial. Toutefois, ce changement n'a pas permis d'améliorer la sélectivité : le produit brut contenait toujours une proportion significative d'espèces phosphorées. Par la suite, différentes conditions opératoires ont été modifiées, notamment la température, mais ces ajustements n'ont pas permis d'augmenter la proportion du composé désiré. Finalement, un changement de nucléophile a été tenté en remplaçant

la NMM par le 1-méthylimidazole. Cette modification a conduit à un résultat similaire à celui obtenu avec la NMM : formation partielle du même produit, accompagnée cette fois de l'apparition d'une espèce phosphorée supplémentaire.

3.1.3 Synthèse du (2-éthylhexyl) hydrogenophosphonate de sodium

Les essais menés selon la première voie de synthèse, fondée sur la réaction directe du D2EHP avec divers nucléophiles, n'ont pas permis d'obtenir le LI pur malgré l'optimisation des réactifs et des conditions. Pour dépasser ces limites, une seconde approche a été adoptée : d'abord générer l'anion 2EHP⁻ par hydrolyse basique du D2EHP, puis réaliser une métathèse ionique avec le [N₈₈₈₁]⁺Cl⁻.

L'hydrolyse du D2EHP a été réalisée à température ambiante dans un système biphasique eau/éther diéthylique, en présence d'une base forte (NaOH) (rapport molaire 1:1) (Figure 3-6). Après 20 h d'agitation, la phase aqueuse contenant le produit a été récupérée, lavée au chloroforme et lyophilisée, donnant un solide blanc hygroscopique, le rendement obtenu est de 87 %.

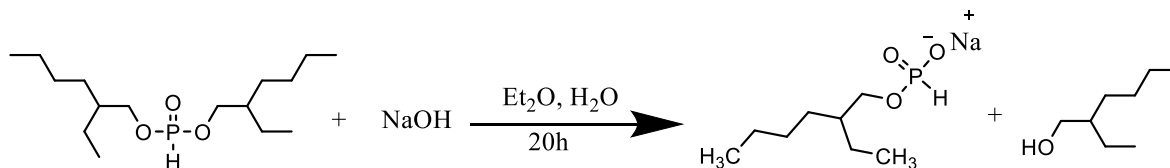


Figure 3-6 : Réaction d'hydrolyse de DEHP par le NaOH.

Le spectre RMN ¹H (Annexe 4) confirme l'hydrolyse d'une seule des deux chaînes alkoxyyles du D2EHP. Comme une seule chaîne subsiste, toutes les intégrations des protons du squelette alkyle sont divisées par deux par rapport au D2EHP, par exemple, le signal O-CH₂-P(=O) passe de 4H à 2H. Les signaux apparaissent dans les mêmes régions que pour le D2EHP, et les légères variations de déplacements chimiques proviennent essentiellement de la différence de solvants utilisés (D2EHP (CDCl₃) et 2EHP-Na (CD₃OD)).

Le spectre ³¹P RMN (Annexe 4) présente un signal à δ_P 5,14 ppm (dt, J = 610 et 7,1 Hz). La multiplicité de ce signal résulte du couplage du phosphore avec l'hydrogène auquel il est lié directement, ainsi qu'avec les protons du groupe OCH₂ adjacents.

3.1.4 Synthèse du trioctylméthylammonium de 2-éthylhexylhydrogenphosphonate

Le LI [N₈₈₈₁][2EHP] a été obtenu par réaction de métathèse anionique entre le 2EHP-Na et le [N₈₈₈₁]⁺Cl⁻ en milieu méthanolique, selon un rapport molaire 1:1, pendant 1 h. Cette réaction,

représentée à la figure 3-7, repose sur l'échange de l'anion chlorure par l'anion phosphite, conduisant à la formation du LI souhaité et à la précipitation du chlorure de sodium comme sous-produit.

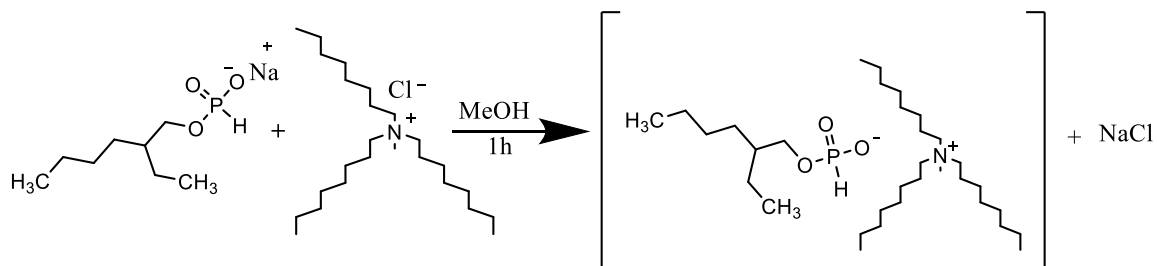


Figure 3-7 : Réaction de métathèse anionique entre le 2EHP-Na synthétisé et le [N₈₈₈₁]⁺Cl⁻.

Après évaporation du méthanol, le mélange réactionnel a fourni un liquide jaune accompagné d'un précipité blanc, vraisemblablement du NaCl. Ce dernier a été éliminé par dissolution du LI avec du dichlorométhane et une filtration sous vide, permettant d'isoler la phase organique contenant le LI brut. Une purification en plusieurs étapes a ensuite été effectuée pour éliminer les impuretés hydrophiles et organiques résiduelles. Trois lavages successifs de la solution LI/DCM à l'eau désionisée ont permis de retirer les traces de sels inorganiques, tandis que le séchage sur sulfate de sodium anhydre a éliminé les traces résiduelles d'eau. Un traitement au charbon actif sous atmosphère d'argon pendant 24 h a permis d'éliminer les impuretés colorées et oxydables. L'évaporation finale du solvant a conduit à un LI jaune très visqueux, avec un rendement de 76 %. Les données RMN (annexe 5) sont en accord avec la littérature (Mikkola *et al.* 2006; Sun *et al.* 2012). Le spectre ³¹P{¹H} RMN (CDCl₃) présente un seul signal à δ_P 4,99 ppm, confirmant la présence d'un seul atome de phosphore. Le spectre ³¹P, présente également un doublet de triplet (dt, *J* = 590,1 et 6,8 Hz), révélant le couplage du phosphore avec le proton auquel il est lié directement et au groupe OCH₂ adjacents. Sur le spectre RMN ¹H, le proton P-H se manifeste sous la forme d'un doublet à δ_H 6,87 (d, *J* = 590 Hz). Pour aider à l'assignation des autres positions, des spectres 2D COSY, HSQC et HMBC ont été enregistrés (Annexe 5). Grâce à l'examen attentif de ces spectres, il a été possible d'assigner le déplacement chimique de l'ensemble des positions du LI. Les données de cette assignation sont présentées au tableau 3.1.

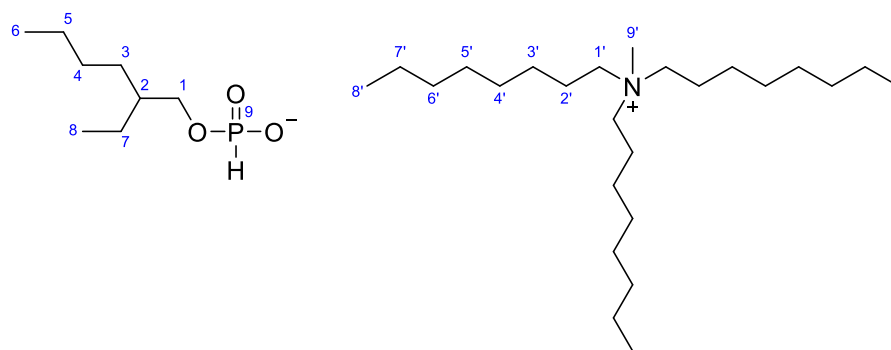


Figure 3-8 : le trioctylméthylammonium (2-éthylhexyl)hydrogenphosphonate ($[N_{8881}][2EHP]$)

Tableau 3.1 : Données RMN pour le liquide ionique $[N_{8881}][2EHP]$

Position	Données RMN : δ (mult ^a , J^b , int ^c)		
	¹³ C	³¹ P	¹ H
1	65,7 (d, 4,8)	—	3,70 (m, 2H)
2	40,5 (d, 7,2)	—	1,51 (m, 1H)
3	30,2	—	1,27 (m, 2H)
4	29,1 (s)	—	1,29 (m, 2H)
5	23,2 (s)	—	1,28 (m, 2H)
6	14,2 (s)	—	0,88 (m, 3H)
7	23,4 (s)	—	1,42 (m, 1H), 1,34 (m, 1H)
8	11,0 (s)	—	0,87 (m, 3H)
9	—	4,99 (dt, 590, 6,8)	6,88 (d, 590,0, 1H)
1'	61,3 (s)	—	3,39 (m, 6H)
2'	22,4 (s)	—	1,66 (m, 6H)
3'	26,3 (s)	—	1,37 (m, 6H)
4'	29,2 (s)	—	1,35 (m, 6H)
5'	29,0 (s)	—	1,28 (m, 6H)
6'	31,7 (s)	—	1,26 (m, 6H)
7'	22,6 (s)	—	1,29 (m, 6H)
8'	14,1 (s)	—	0,88 (m, 9H)
9'	48,9 (s)	—	3,28 (s, 3H)

^a La multiplicité et les constantes de couplage pour les signaux ¹³C représente les couplages ¹³C–³¹P, puisque les couplages ¹³C–¹H sont éliminés durant l'acquisition grâce au découplage par irradiation. Pour les deux autres types de signaux, les couplages rapportés sont de type ³¹P–¹H ou ¹H–¹H.

Le spectre infrarouge du LI $[N_{8881}][2EHP]$ révèle plusieurs bandes caractéristiques confirmant la structure chimique du composé synthétisé (Figure 3-9). Ces bandes permettent de confirmer la présence des groupes fonctionnels attendus pour le cation ammonium quaternaire et l'anion phosphite. En accord avec la littérature sur le cation $[N_{8881}]^+$, le spectre montre des bandes d'élongation $-CH_3/-CH_2$ à 2956, 2923 et 2856 cm^{-1} , caractéristiques des longues chaînes alkyles (Tran *et al.* 2020). Les signaux du groupe ammonium quaternaire ($-NR_4^+$) sont observés à 1460 cm^{-1} et 1378 cm^{-1} (Sun *et al.* 2012; Ouchn *et al.* 2023). Conformément aux plages rapportées pour les diesters H-phosphoniques, l'anion phosphite présente les pics suivants: 1246 cm^{-1} (P=O, attendu vers 1260–1310 cm^{-1}), 1052 cm^{-1} (P–O–C, attendu vers 1030–1090 cm^{-1}) (Troev 2006) et 2294 cm^{-1} (P–H, attendu vers 2270–2457 cm^{-1}) (Chittenden et Thomas 1965).

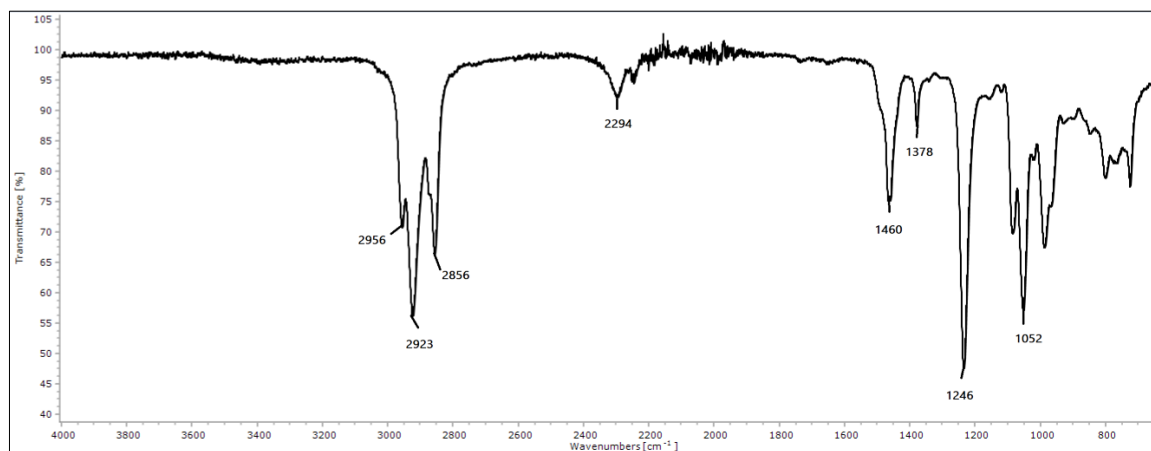


Figure 3-9 : Spectre FTIR du LI $[N_{8881}][2EHP]$.

3.2 Caractérisation physico-chimique du liquide ionique le $[N_{8881}][2EHP]$

3.2.1 Masse volumique du $[N_{8881}][2EHP]$

La masse volumique est un paramètre déterminant dans la séparation des phases après l'extraction du Nd. En effet, un écart de masse volumique important entre la phase LI et la phase aqueuse facilite la décantation par gravité et réduit le temps de désengagement des phases, tandis qu'une faible différence de masse volumique peut nécessiter des méthodes plus intensives (comme la centrifugation) et favoriser des phénomènes d'entraînement ou de coalescence lente (McQueen et Lai 2019).

La masse volumique du $[N_{8881}][2EHP]$ a été déterminée avec l'aide d'un pycnomètre en verre à 21,8 °C. Le pycnomètre a d'abord été calibré à l'eau distillée/désionisée ($\rho_{eau} = 0,997\,814\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ à 21,8 °C) (National Institute of Standards and Technology) Pour cela, cinq pesées ont été réalisées pour déterminer la masse du pycnomètre vide ($16,8261 \pm 0,0008\text{ g}$). Par la suite, des mesures ont été réalisées avec de l'eau afin de déterminer de manière précise le volume du pycnomètre grâce à la relation suivante :

$$V_{pycnomètre} = \frac{m_{eau}}{\rho_{eau}}$$

Où, $V_{pycnomètre}$ est le volume du pycnomètre (cm^3), m_{eau} est la masse d'eau contenue dans le pycnomètre (g) et ρ_{eau} est la masse volumique de l'eau ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$). Entre chaque mesure, le pycnomètre a été soigneusement nettoyé, rincé à l'acétone, puis séché à l'étuve. Toutes les mesures ont été réalisées à l'aide d'une balance analytique avec une précision de $\pm 0,0001\text{ g}$.

Après avoir déterminé le volume du pycnomètre, la masse volumique de l'eau et du LI ont été déterminées à la suite de 3 mesures indépendantes. Pour ce faire, la relation suivante a été considérée :

$$\rho = \frac{m}{V_{pycnomètre}}$$

Où, ρ est la masse volumique du liquide ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$), m la masse du liquide introduit dans le pycnomètre (g), et $V_{pycnomètre}$ le volume du pycnomètre déterminé à partir de l'eau (cm^3). Le résultat de ces mesures est donné dans le tableau ci-dessous :

Tableau 3.2 : Masses d'eau et de $[N_{8881}][2EHP]$ mesurées à l'aide du pycnomètre.

Type de mesure	Liquide	Masse du liquide ^a (g)
Calibration	Eau	10,2499
Calibration	Eau	10,2536
Calibration	Eau	10,2510
Calibration	Eau	10,2487
Calibration	Eau	10,2505
Moyenne	Eau	10,2508 ± 0,0018
Vérification	Eau	10,2453
Vérification	Eau	10,2527
Vérification	Eau	10,2446
Moyenne	Eau	10,2476 ± 0,0045
Mesure	$[N_{8881}][2EHP]$	9,4404
Mesure	$[N_{8881}][2EHP]$	9,4372
Mesure	$[N_{8881}][2EHP]$	9,4320
Moyenne	$[N_{8881}][2EHP]$	9,4366 ± 0,0042

^a La masse du liquide est calculée en déduisant la masse du pycnomètre vide de la masse totale du liquide et du pycnomètre.

En utilisant les premières mesures du tableau 3.2, on peut déduire que le volume du pycnomètre est de $10,273 \pm 0,002 \text{ cm}^3$. À partir de ce volume, la masse volumique de l'eau et du LI ont été calculées comme étant de $0,9978 \pm 0,0005$ et $0,9188 \pm 0,0004 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, respectivement. La masse volumique de l'eau obtenue expérimentalement s'est révélée parfaitement concordante avec la valeur de la littérature (Valves Instruments Plus Ltd nd), confirmant la fiabilité du volume déterminé.

La densité relative d du LI par rapport à l'eau a ensuite été calculée selon la relation :

$$d = \frac{\rho_{LI}}{\rho_{eau}}$$

Où, ρ_{LI} ($0,9188 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ à $21,8^\circ\text{C}$) et ρ_{eau} la masse volumique de l'eau ($0,9978 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ à $21,8^\circ\text{C}$). Le calcul conduit à une densité relative du LI de 0,92. En considérant une masse molaire de $561,92 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, le volume molaire correspondant atteint $611,6 \text{ cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$. Cette faible densité et ce volume molaire élevé résultent directement de la nature encombrée du cation ammonium quaternaire, constitué de trois longues chaînes *N*-octyle et d'un groupement méthyle, ainsi que de la ramification de l'anion 2-éthylhexyl-phosphite. Ces deux facteurs limitent l'empilement efficace des

ions et accroissent le volume molaire du liquide, un effet déjà bien documenté dans la littérature sur les LI volumineux et ramifiés (Tariq *et al.* 2009; Silva *et al.* 2020; Bakis *et al.* 2022).

La masse volumique de $[N_{8881}][2EHP]$ peut être comparée aux résultats de Oulego et al (2019), qui ont étudié une série de LI dérivés de l'Aliquat 336 avec des anions issus d'acides gras saturés et insaturés (FAILs). À 30 °C, les densités rapportées pour ces composés varient entre $0,8768 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ pour le methyltrioctylammonium laurate ($[N_{8881}][C_{12:0}]$) et $0,9233 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ pour le methyltrioctylammonium hexanoate ($[N_{8881}][C_6:0]$). Ainsi, la valeur obtenue pour $[N_{8881}][2EHP]$ s'inscrit parfaitement dans cette plage, confirmant que les LI basés sur le cation Aliquat 336 tendent à présenter des densités inférieures à $1 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

3.2.2 Viscosité du $[N_{8881}][2EHP]$

La viscosité constitue une propriété de transport essentielle dans les LI, car elle est directement liée à la mobilité ionique, à la diffusion des espèces et à la conductivité. Une viscosité élevée limite la diffusion et ralentit ainsi les processus de transport de masse, ce qui peut retarder l'atteinte de l'équilibre. À l'inverse, une viscosité plus faible favorise la mobilité des ions et améliore les performances dans les applications de séparation, où des transferts rapides sont nécessaires (Silva *et al.* 2020).

La viscosité dynamique η du LI $[N_{8881}][2EHP]$ a été mesurée dans une plage de température de 10 à 60 °C (Tableau 3.3).

Tableau 3.3 : Viscosité expérimentale de LI $[N_{8881}][2EHP]$ en fonction de la température.

Température (°C)	Viscosité (mPa·s)
10	2762,7
20	1066,7
30	516,0
40	277,3
50	168,0
60	112,0

Comme attendu pour les LI, la viscosité diminue fortement avec l'augmentation de la température, passant de 2762,7 mPa·s à 10 °C à seulement 112 mPa·s à 60 °C (Figure 3-10).

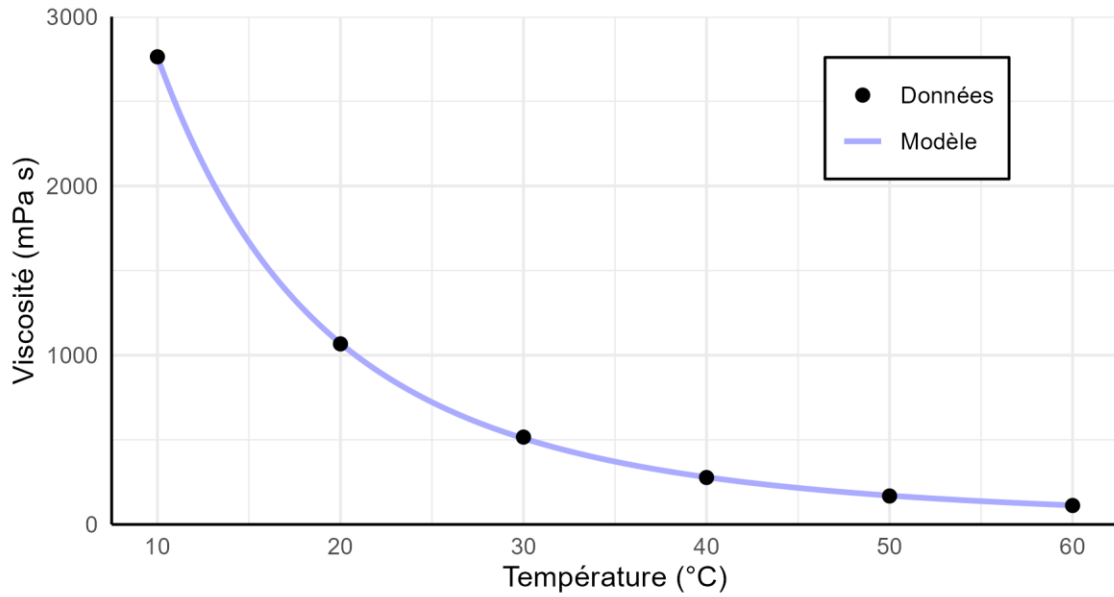


Figure 3-10 : Variation de la viscosité du LI [N₈₈₈₁][2EHP] en fonction de la température.

Pour décrire la variation de la viscosité en fonction de la température, les données expérimentales du LI [N₈₈₈₁][2EHP] ont été analysées selon le modèle de Vogel–Fulcher–Tammann (VFT), défini par l'équation :

$$\eta = \eta_0 e^{\left(\frac{B}{T-T_0}\right)}$$

Où, η est la viscosité dynamique, η_0 est la viscosité à haute température, B un paramètre empirique lié à l'énergie d'activation apparente, T la température absolue et T_0 la température de divergence, également appelée température de Vogel, ou la température idéale de transition vitreuse. Un modèle par la méthode des moindres carrés non-linéaire a été estimé grâce à la fonction nls du logiciel statistique R. La valeur des paramètres obtenus est présentée au tableau 3.4. Ce modèle a également été ajouté sous forme de courbe à la figure 3-10.

Tableau 3.4 : Paramètres estimés pour le modèle Vogel–Fulcher–Tammann de la viscosité.

Paramètre	Estimation	Erreur standard
η_0 (mPa.s)	1,07	0,24
B (K)	572	37
T_0 (K)	210,3	2,6

L'erreur standard associée aux paramètres du modèle VFT provient de l'ajustement non linéaire des données expérimentales et est calculée à partir de la matrice de covariance des paramètres estimés. Elle reflète l'incertitude sur leur détermination. Dans le cas du paramètre B, l'incertitude obtenue (± 37 K) reste modérée, ce qui indique qu'il est correctement contraint par les données expérimentales malgré le nombre limité de points. La valeur de B obtenue traduit des interactions ioniques importantes dans le liquide ionique, en accord avec sa viscosité élevée à basse température.

Comparativement aux LI imidazolium, tels que le 1-alkyl-3-methylimidazoliumbis(trifluorométhylsulfonyl)amide $[C_n\text{mim}][\text{NTf}_2]$, la viscosité de $[\text{N}_{8881}][2\text{EHP}]$ à 30 °C est nettement plus élevée. En effet, les viscosités dynamiques des imidazoliums mesurées à cette température varient de 27,8 mPa·s pour $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ à environ 118,7 mPa·s pour $[\text{C}_{12}\text{mim}][\text{NTf}_2]$, et restent inférieures à 150 mPa·s même pour $[\text{C}_{14}\text{mim}][\text{NTf}_2]$ (Tariq *et al.* 2011). Le LI $[\text{N}_{8881}][2\text{EHP}]$ présente une viscosité de 516 mPa·s, soit environ 4 à 18 fois supérieure à celle des imidazoliums. Cette différence significative peut s'expliquer par la nature plus encombrée du cation ammonium quaternaire $[\text{N}_{8881}]^+$ et par l'anion phosphite ramifié (2EHP^-), qui favorisent des interactions ioniques plus fortes et limitent la mobilité des ions (Silva *et al.* 2020). Ainsi, contrairement aux LI imidazolium qui sont modérément visqueux à 30 °C, $[\text{N}_{8881}][2\text{EHP}]$ se comporte comme un LI hautement visqueux à basse température. Toutefois, lorsque l'on compare cette valeur à d'autres LI possédant le même cation $[\text{N}_{8881}]^+$, des différences marquées apparaissent. En effet, les FAILs ($[\text{N}_{8881}][\text{C}_6:0]$, octanoate de méthyltriocylammonium $[\text{N}_{8881}][\text{C}_8:0]$, $[\text{N}_{8881}][\text{C}_{12}:0]$, etc.) rapportés par Oulego *et al.* (2019) présentent, à 30 °C, des viscosités dynamiques comprises entre 907 et 2542 mPa·s. Ainsi, $[\text{N}_{8881}][2\text{EHP}]$ est environ 2 à 5 fois moins visqueux que ces FAILs à 30 °C. Cette différence importante, malgré un cation identique, met clairement en évidence l'effet déterminant de l'anion : le groupement phosphite (2EHP^-), ramifié, volumineux et moins fortement coordonnant que les anions carboxylates linéaires ($\text{C}_6:0$, $\text{C}_8:0$, $\text{C}_{12}:0$...), réduit les interactions ioniques, diminue les forces de cohésion entre ions et confère ainsi une plus grande fluidité au LI. Cette tendance est encore plus évidente lorsque l'on compare $[\text{N}_{8881}][2\text{EHP}]$ à d'autres LI possédant toujours le même cation ($[\text{A336}]^+ = [\text{N}_{8881}]^+$), mais des anions de petite taille. Par exemple, $[\text{A336}][\text{NO}_3]$ et $[\text{A336}][\text{BH}_4]$

présentent des viscosités d'environ 630 à 650 mPa·s à 50 °C (Mikkola *et al.* 2006), alors que [N₈₈₈₁][2EHP] ne présente que 168 mPa·s à la même température.

3.2.3 Conductivité du [N₈₈₈₁][2EHP]

La conductivité ionique est une propriété clé des LI, car elle reflète la mobilité des ions et leur degré d'association. Une conductivité faible est généralement liée à une viscosité élevée ou à une forte association ionique, ce qui limite le transport des espèces. À l'inverse, une conductivité plus élevée indique une meilleure mobilité ionique et une moindre association entre les ions, des conditions favorables aux phénomènes de transport dans les systèmes à base de LI (Silva *et al.* 2020).

La conductivité ionique du LI [N₈₈₈₁][2EHP] a été étudiée dans une plage de température comprise entre 0 et 50 °C afin d'évaluer l'influence de la température sur la mobilité ionique. Les mesures ont été réalisées par EIS. La conductivité a été calculée à partir de la résistance mesurée en utilisant une constante de cellule $K = 0,373 \text{ cm}^{-1}$, déterminée à partir de la géométrie de la cellule électrochimique (voir section expérimentale). Il convient toutefois de rappeler que cette constante repose sur une estimation géométrique simplifiée et doit donc être considérée comme approximative.

En raison de la viscosité élevée du liquide ionique, celui-ci a été dilué à 1,5 % v/v dans le DCM afin de faciliter les mesures d'impédance. La résistance du mélange a été mesurée à différentes températures, puis la conductivité ionique correspondante (σ_{LI-DCM}) a été calculée. Un spectre de Nyquist représentatif obtenu pour le mélange [N₈₈₈₁][2EHP]-DCM à 50 °C est présenté à la Figure 3-11. Les données expérimentales ont été ajustées à l'aide d'un circuit équivalent de type R-Q, composé d'une résistance ohmique (R1) associée à un élément de phase constante (Q1). Le choix de ce circuit est cohérent avec le comportement principalement résistif du système accompagné d'une faible contribution capacitive non idéale (Vivier et Orazem 2022). Ce modèle a permis de reproduire adéquatement le comportement expérimental observé. La résistance extraite à partir de l'ajustement correspond à la résistance ohmique du mélange et a été utilisée pour le calcul de la conductivité ionique. Les résultats sont présentés dans le tableau 3.5.

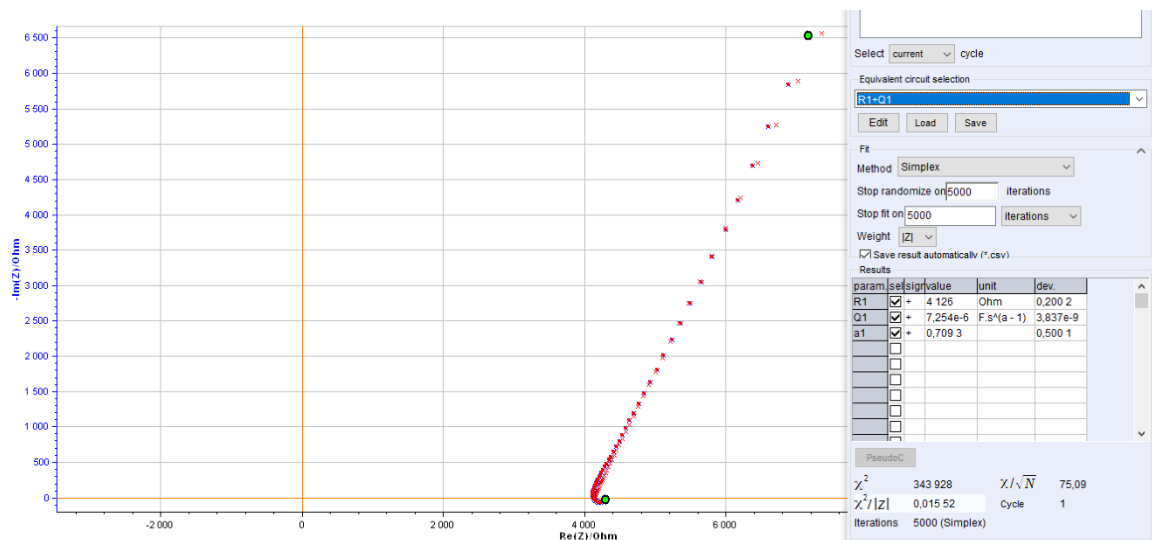


Figure 3-11 : Diagramme de Nyquist du mélange [N₈₈₈₁][2EHP]-DCM (1,5 % v/v) obtenu à 50 °C et ajusté à l'aide d'un circuit équivalent de type R-Q

Tableau 3.5 : Variation de la résistance (R) et de la conductivité ionique (σ) du mélange [N₈₈₈₁][2EHP]-DCM (1,5 % v/v) selon la température.

T (°C)	R (Ω)	σ_{LI-DCM} ($\mu S \cdot cm^{-1}$)
0	46465	8,0
10	26459	14,1
20	16090	23,2
30	9120	40,9
40	5511	67,7
50	4126	90,4

Il est d'abord important de préciser que la conductivité électrique du DCM pur est de 0,000043 $\mu S \cdot cm^{-1}$ (ACP Chemicals Inc 2016). En ajoutant le LI dans ce solvant, une solution légèrement conductrice est obtenue. Les résultats montrent une augmentation progressive de la conductivité ionique avec la température, passant de 8,0 $\mu S \cdot cm^{-1}$ à 0 °C à 90,4 $\mu S \cdot cm^{-1}$ à 50 °C. Cette évolution, représentée à la figure 3-12, met en évidence une tendance clairement croissante. Ce comportement est typique des LI visqueux : l'élévation de la température diminue la viscosité, favorise la dissociation partielle des paires d'ions et améliore leur mobilité, ce qui se traduit par une augmentation de la conductivité.

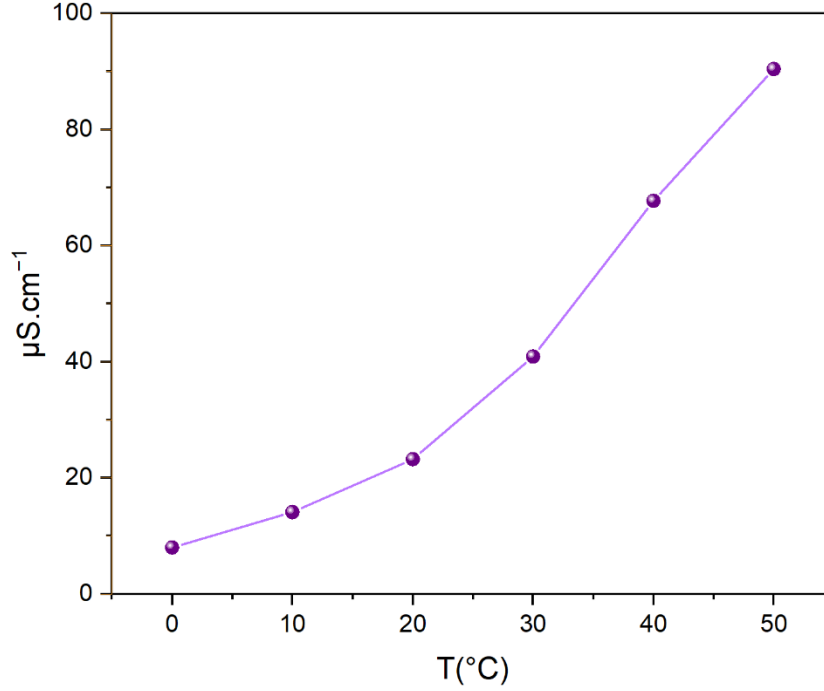


Figure 3-12 : Conductivité ionique en fonction de la température pour le LI [N₈₈₈₁][2EHP].

Pour mieux comprendre le mécanisme de transport, les données de conductivité ont été analysées selon le modèle d'Arrhenius, défini par l'équation :

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

σ est la conductivité ionique, σ_0 est le facteur préexponentiel, E_a est l'énergie d'activation, R est la constante des gaz parfaits, et T est la température absolue. La courbe $\ln(\sigma)$ en fonction de $\frac{1}{T}$, tracée à la figure 3-13, présente une excellente linéarité, avec un coefficient de corrélation de 0,997, ce qui indique que la conductivité suit un comportement de type Arrhenius. Cela démontre que la conductivité du liquide ionique est un processus activé par la chaleur, c'est-à-dire qu'elle augmente avec la température car le transport ionique nécessite de surmonter une barrière énergétique associée au déplacement des ions dans le milieu (Umaña *et al.* 2025). L'ajustement linéaire du tracé d'Arrhenius a conduit à l'équation suivante :

$$\ln(\sigma) = -4399,34 \left(\frac{1}{T}\right) + 18,19$$

Avec un coefficient de corrélation $R^2 = 0,997$

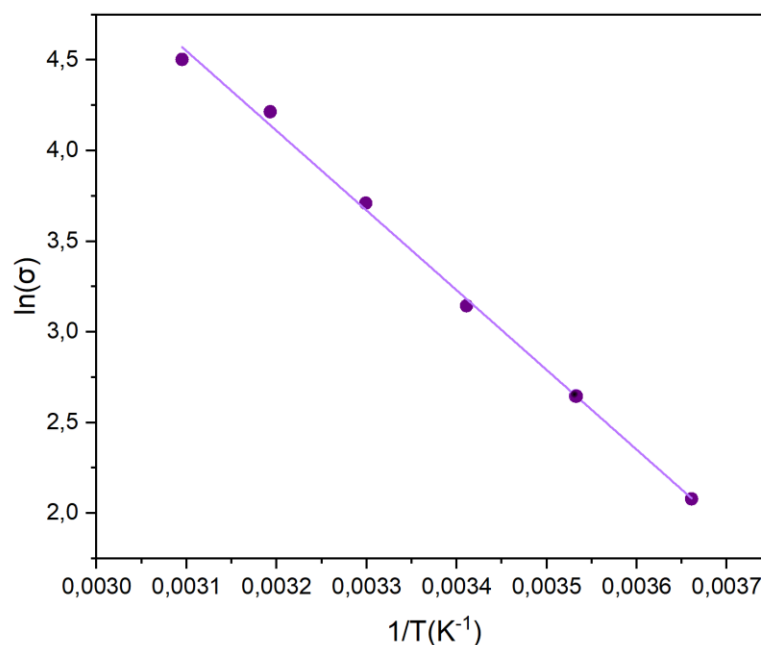


Figure 3-13 : Tracé de $\ln(\sigma)$ en fonction de $1/T$ pour $[N_{8881}][2EHP]$ dans la gamme de température 273,15 à 323,15 K.

À partir de la pente de cette droite, l'énergie d'activation pour le transport ionique a été estimée à $36,6 \pm 1,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Cette valeur relativement élevée est cohérente avec le comportement d'un liquide ionique relativement visqueux, dans lequel le déplacement des ions nécessite de surmonter une barrière énergétique liée aux interactions ioniques et à la mobilité limitée des espèces dans le milieu.

Dans l'étude de Litaïem et Dhahbi (2012), la conductivité ionique de mélanges préparés à partir d'Aliquat 336 (TOMAC), qui possède le même cation quaternaire $[N_{8881}]^+$ que le LI étudié dans ce travail, et du carbonate de diméthyle (DMC), un solvant organique faiblement polaire, a été mesurée à différentes fractions molaires et températures. À 318 K ($\approx 45^\circ\text{C}$), pour une faible fraction molaire de TOMAC ($x \approx 0,02$), une conductivité d'environ $20 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ a été rapportée. Bien que ce système diffère de celui étudié dans ce travail, notamment par la nature du solvant et les conditions de dilution, cette valeur montre que les systèmes à base d'Aliquat 336 demeurent relativement peu conducteurs en milieu organique faiblement polaire. Ce comportement est principalement attribué à la viscosité encore élevée du liquide ionique ainsi qu'à l'association ionique dans le milieu, qui limite la dissociation et la mobilité des ions. Toutefois, la comparaison directe entre les systèmes doit être

interprétée avec prudence, puisque la conductivité ionique dépend fortement de plusieurs facteurs tels que la nature du solvant, le degré de dilution, la viscosité du milieu et les interactions ioniques spécifiques au système étudié.

3.2.4 Propriétés thermiques du $[N_{8881}][2EHP]$

L'analyse thermique du LI $[N_{8881}][2EHP]$ a été réalisée par calorimétrie différentielle à balayage. Environ 5 mg d'échantillon ont été placés dans un creuset en aluminium scellé, avec un creuset vide comme référence. Le programme thermique comprenait un refroidissement de 30 à $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$, suivi d'un chauffage de -40 à $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ à une vitesse de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Le thermogramme obtenu (Figure 3-14) présente deux courbes : la courbe rouge correspond au refroidissement et la courbe verte au chauffage. Aucun pic de fusion ou de cristallisation net n'a été observé dans cette plage de température. Toutefois, la courbe de chauffage présente une variation de ligne de base autour de $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ environ, attribuable à une transition vitreuse apparente (T_g). Cette observation suggère que le LI $[N_{8881}][2EHP]$ présente un comportement amorphe et peut être considéré comme un liquide formant un verre, comportement fréquemment observé pour certains liquides ioniques fortement désorganisés (Gourari et Bendaoud 1993). Ce comportement est cohérent avec les propriétés de transport discutées précédemment, notamment la viscosité élevée et la conductivité limitée à basse température, qui traduisent une mobilité ionique réduite. Un nouvel échantillon a ensuite été soumis à un balayage thermique étendu de $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ à $400\text{ }^{\circ}\text{C}$. Un événement endothermique important est observé lors du chauffage du LI $[N_{8881}][2EHP]$, avec une température d'apparition (onset) d'environ $223,7\text{ }^{\circ}\text{C}$ et un maximum de pic situé à $246,7\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Figure 3-15). Le dégagement visible de vapeur observé dans cette région de température indique que cet événement correspond au début de la décomposition thermique du liquide ionique. En prenant cette valeur comme température de décomposition, il apparaît que le $[N_{8881}][2EHP]$ présente une stabilité thermique inférieure à celle rapportée pour d'autres LI dérivés du cation Aliquat 336, tels que $[A336][PF_6]$ ($274\text{ }^{\circ}\text{C}$), $[A336][BF_4]$ ($294\text{ }^{\circ}\text{C}$) et $[A336][NTf_2]$ ($\approx 400\text{ }^{\circ}\text{C}$). Selon Assenine et al (2021) cette différence confirme que la stabilité thermique dépend fortement de la nature de l'anion : les anions fluorés et délocalisés comme $[NTf_2]^-$ confèrent une stabilité plus élevée, tandis que les anions phosphites, plus polarisables et réactifs, entraînent une décomposition à plus basse température.

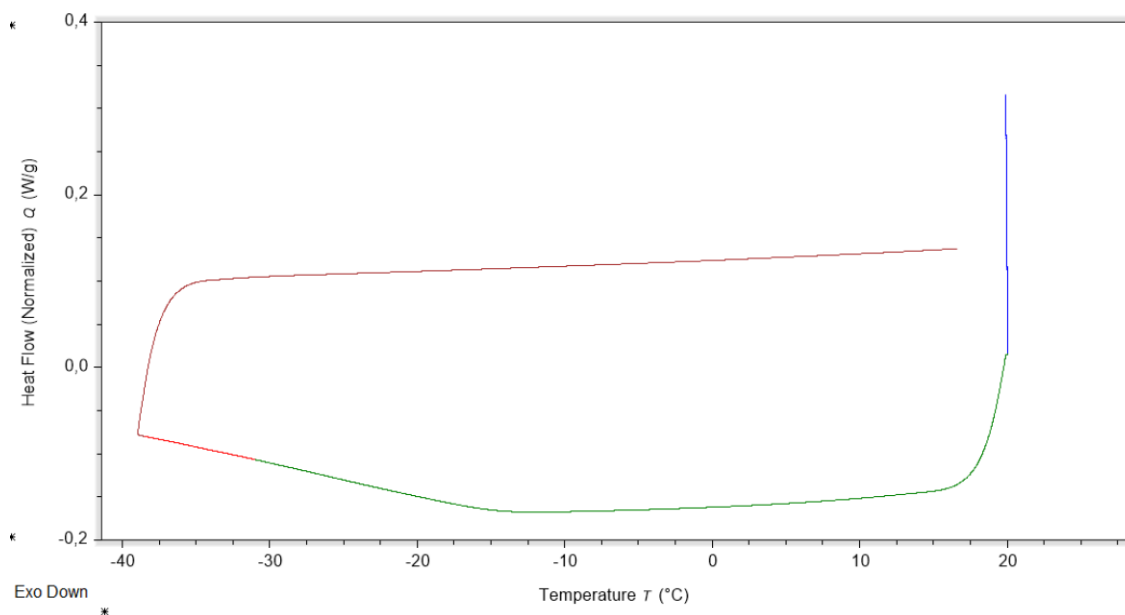


Figure 3-14 : Thermogramme DSC du LI $[N_{8881}][2EHP]$ entre -40 et 20 °C : rouge = refroidissement, vert = chauffage.

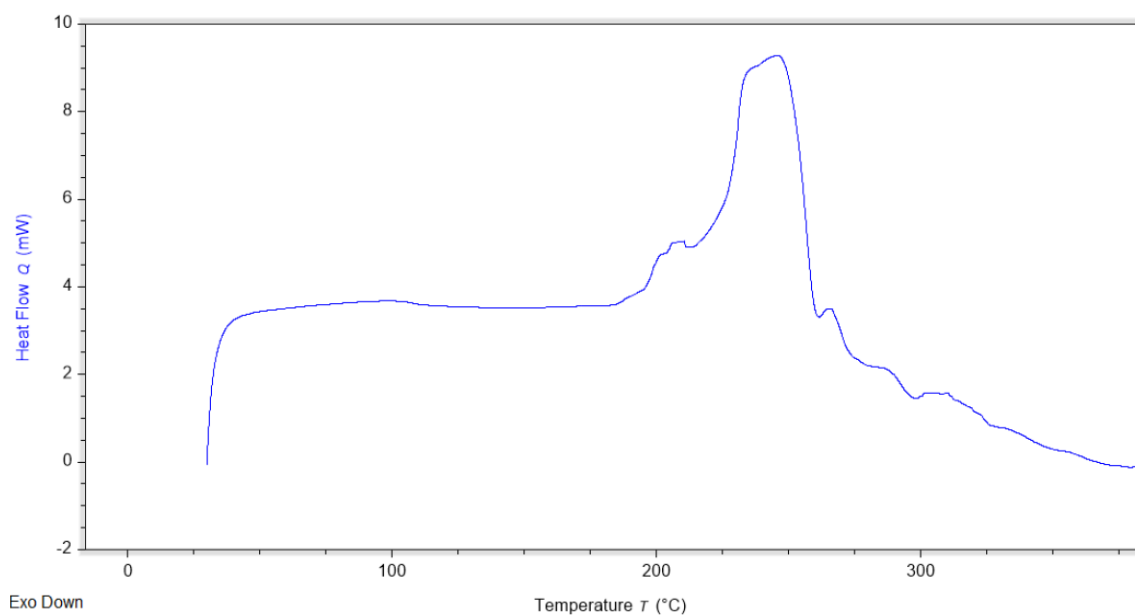


Figure 3-15 : Thermogramme DSC du LI $[N_{8881}][2EHP]$ lors du chauffage de 30 °C à 400 °C.

3.3 Extraction liquide-liquide du néodyme par le liquide ionique $[N_{8881}][2EHP]$

3.3.1 Mise en évidence visuelle du potentiel d'extraction

Afin d'évaluer qualitativement la capacité à extraire le Nd^{3+} du LI synthétisé, une première expérience a été réalisée à température ambiante. Une solution aqueuse de Nd^{3+} ($0,25$ M) dans 1 M

de HNO_3 a été mise en contact avec la phase organique composée du LI $[\text{N}_{8881}][2\text{EHP}]$ dilué dans le cyclohexane selon un rapport 1:1 (v/v), la dilution étant nécessaire en raison de la forte viscosité du LI. Les deux phases ont été utilisées en volumes égaux de 0,5 mL, maintenant ainsi un rapport volumique 1:1.

Le mélange a été agité pendant 1 minute dans des flacons de 15 mL disposés à l'horizontale sur un vortex. La séparation qui a suivi n'a révélé aucune formation d'émulsion (Figure 3-16). Avant l'extraction, la phase aqueuse acide inférieure présente initialement une coloration violet pâle, caractéristique des ions Nd^{3+} , tandis que la phase organique supérieure apparaît jaune clair. Après extraction, le transfert visible de la coloration violette vers la phase organique atteste de la migration des ions Nd^{3+} dans cette dernière. Cette observation simple mais directe confirme que le LI possède un réel potentiel pour extraire le Nd.

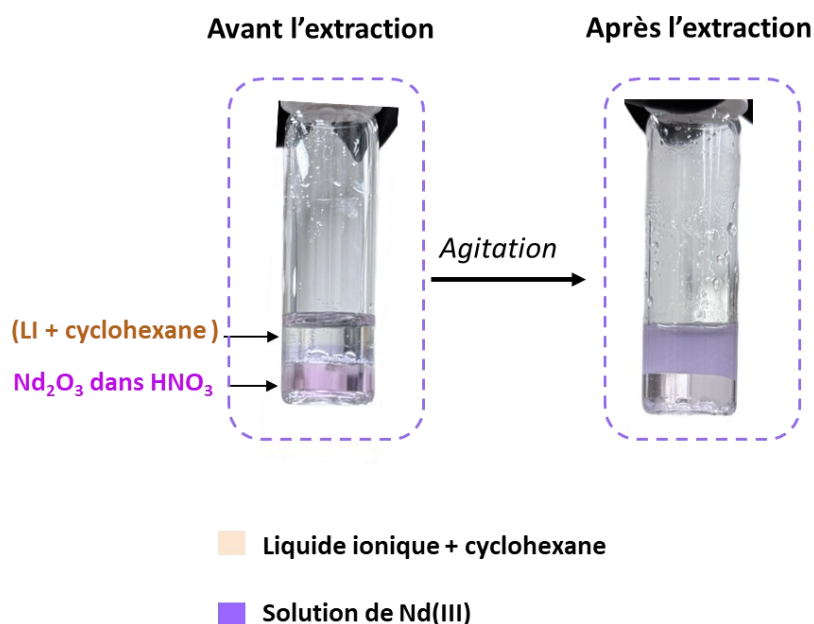


Figure 3-16 : Séparation des phases avant et après extraction du Nd^{3+} par le LI $[\text{N}_{8881}][2\text{EHP}]$ dilué dans le cyclohexane

3.3.2 Test quantitatif préliminaire d'estimation de l'efficacité d'extraction

Afin de quantifier cette première observation, un test préliminaire d'extraction a été réalisé à concentration réduite de Nd^{3+} , permettant une analyse précise par ICP-OES. L'expérience a été effectuée dans les mêmes conditions que l'essai visuel, en utilisant une solution aqueuse de Nd^{3+} à

7,0 mM dans 1 M HNO₃. Après agitation pendant 20 minutes, suivie d'une centrifugation de 20 minutes à 4000 tr/min, la phase aqueuse a été analysée par ICP-OES. La concentration du Nd³⁺ est passée de 7,0 mM à 2,55 mM, ce qui correspond à une efficacité d'extraction de :

$$\%E = 63,66$$

Ce premier essai quantitatif démontre que le LI présente déjà une capacité d'extraction notable, justifiant les optimisations qui seront réalisées dans les sections suivantes.

3.3.3 Optimisation du procédé d'extraction de Nd³⁺ par [N₈₈₈₁][2EHP]

Afin de maximiser l'efficacité d'extraction du Nd³⁺ à l'aide du LI [N₈₈₈₁][2EHP], trois paramètres clés ont été étudiés successivement : le rapport volumique entre le LI et le cyclohexane ($RV_{LI/chx}$), le temps de contact entre la phase organique et aqueuse ($t_{org/aq}$) et l'acidité de la phase aqueuse ($[HNO_3]_{aq}$). Toutes les expériences ont été réalisées à température ambiante. La concentration initiale en Nd³⁺ a été maintenue à 7 mM et les volumes des deux phases ont été fixés à 0,5 mL dans des flacons de 15 mL placés à l'horizontale, assurant un rapport volumique 1:1. Après extraction, chaque échantillon a été centrifugé pendant 20 minutes à 4000 tr/min pour permettre une séparation nette des phases.

L'analyse du Nd³⁺ résiduel dans la phase aqueuse a été réalisée par ICP-OES. Afin d'assurer une quantification fiable et pleinement comparable entre les différentes expériences, tous les échantillons aqueux prélevés après extraction ont été dilués à 5 ppm dans 0,5 M HNO₃, avant analyse. De plus, pour chaque expérience, un échantillon de référence correspondant à la solution aqueuse initiale a été préparé séparément et dilué à 5 ppm dans 0,5 M HNO₃, afin de vérifier la cohérence de la dilution et d'assurer la fiabilité des mesures. L'efficacité d'extraction a ensuite été calculée à partir des concentrations initiale et finale selon l'expression :

$$\%E = \frac{[Nd^{3+}]_i - [Nd^{3+}]_f}{[Nd^{3+}]_i} \times 100$$

Où $[Nd^{3+}]_i$ et $[Nd^{3+}]_f$ représentent les concentrations initiale et finale de Nd³⁺ dans la phase aqueuse.

Une unique gamme de solutions standards en Nd^{3+} de 0 à 10 ppm dans 0,5 M HNO_3 , a été préparée au début. Comme les séries expérimentales ont été réalisées à des jours différents, la gamme a été repassée à l'ICP-OES avant chaque série, afin d'obtenir une courbe d'étalonnage propre aux conditions instrumentales du jour. Pour chaque standard, une seule mesure d'intensité a été enregistrée. Les données utilisées pour les calibrations sont regroupées dans le tableau 3.6. Le modèle linéaire ajusté correspond à :

$$I = a + bC$$

Où, I est l'intensité mesurée (cps), C est $[\text{Nd}^{3+}]$ (ppm), a est l'ordonnée à l'origine et b est la pente de la droite, les paramètres calculés sont regroupés au tableau 3.6.

Tableau 3.6 : Intensités ICP-OES des solutions standards de Nd^{3+} (0–10 ppm) utilisées pour les différentes séries d'expériences.

$[\text{Nd}^{3+}]$ (ppm)	Intensité (cps)		
	Rapport volumique LI/Cyclohexane	Temps de contact	$[\text{HNO}_3]_{aq}$
0	-9,36	-11,62	-28,85
0,156	5,05	37,99	27,71
0,312	53,93	64,95	61,98
0,625	108,18	153,18	114,55
1,25	197,62	287,95	220,81
2,5	425,48	573,56	438,45
5	851,07	1078,32	805,65
10	1628,45	2004,54	1534,52
a	$-0,9 \pm 7,9$	23 ± 16	14 ± 12
b	$164,7 \pm 1,9$	$201,7 \pm 3,9$	$154,2 \pm 3,0$
R^2	0,999	0,998	0,998

3.3.3.1 Effet du rapport volumique LI $[\text{N}_{881}]$ [2EHP] dans le cyclohexane

Le rapport volumique entre le LI et le cyclohexane $RV_{LI/chx}$ a été étudié comme premier paramètre d'optimisation. Trois rapports ont été testés avec un temps de contact de 20 min, soit : 1:10, 1:5 et 1:2. Les concentrations mesurées et les efficacités d'extraction correspondantes sont

regroupées au tableau 3.7. L'évolution de l'efficacité d'extraction en fonction du rapport volumique est présentée à la figure 3-17.

Tableau 3.7 : Concentration résiduelle en $[\text{Nd}^{3+}]_f$ de la phase aqueuse (concentration initiale = 7,0 mM) et efficacité d'extraction en fonction du rapport volumique LI/cyclohexane.

Rapport volumique (LI/cyclohexane)	Échantillon $[\text{Nd}^{3+}]_f$ (mM)	%E
1:10	7,14	-0,1
1:5	4,53	55
1:2	1,42	80

Pour un rapport 1:10, l'efficacité d'extraction est quasi nulle. À 1:5, elle augmente de manière marquée pour atteindre environ 55 %. Avec un rapport 1:2, l'efficacité progresse encore pour atteindre environ 80 %. Ce comportement est cohérent avec ce qui est généralement observé dans les systèmes d'extraction liquide-liquide (Obón *et al.* 2017). L'augmentation de la proportion de LI améliore donc la capacité globale de la phase organique à extraire le métal.

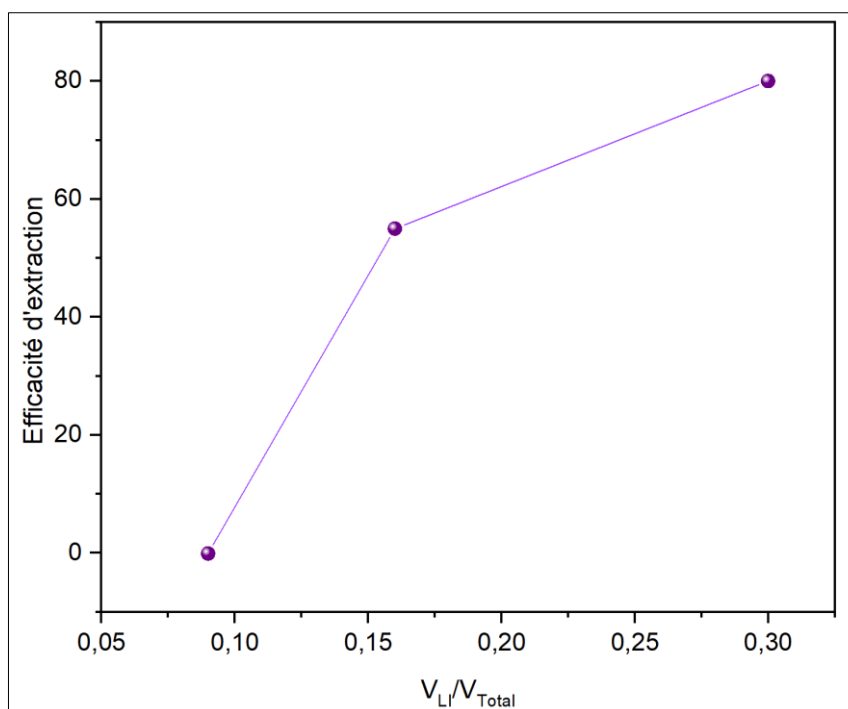


Figure 3-17 : Influence du rapport volumique (V_{LI}/V_{Total}) sur l'efficacité de l'extraction du Nd^{3+} par le LI $[\text{N}_{8881}][2\text{EHP}]$ ($T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $[\text{Nd}^{3+}] = 7\text{ mM}$, $[\text{HNO}_3] = 1\text{ M}$, temps de contact = 20 min).

Une seconde analyse expérimentale a été effectuée, incluant cette fois les rapports 1:1 et 1:2, avec un temps de contact de 31 minutes. Les concentrations résiduelles mesurées et les efficacités correspondantes sont présentées dans le tableau 3.8. Ces résultats démontrent que le rapport 1:1 est plus performant que le rapport 1:2, avec une efficacité d'environ 76 % contre 60 %. Cette comparaison directe confirme que le rapport 1:1 constitue la meilleure formulation, et il a été retenu pour les expérimentations subséquentes (temps de contact, effet de l'acidité).

Tableau 3.8 : Concentration résiduelle en $[\text{Nd}^{3+}]_f$ de la phase aqueuse (concentration initiale = 7,0 mM) et efficacité d'extraction en fonction du rapport volumique LI/cyclohexane (temps de contact : 31 min).

Rapport volumique (LI/cyclohexane)	Échantillon $[\text{Nd}^{3+}]_f$ (mM)	%E
1:2	2,80	60
1:1	1,66	76

3.3.4 Étude de la cinétique d'extraction

L'étude de la cinétique d'extraction est essentielle pour déterminer le temps nécessaire à l'établissement de l'équilibre (Deng *et al.* 2022). Afin d'évaluer l'effet du temps sur l'efficacité de l'extraction, les essais ont été réalisés en utilisant un rapport volumique LI/cyclohexane 1:1. Le temps de contact entre les deux phases a été varié entre 0 et 30 minutes. Les concentrations résiduelles mesurées ainsi que les efficacités d'extraction sont présentées au tableau 3.9. La courbe associée, montrant l'évolution de l'efficacité en fonction du temps, est illustrée à la figure 3-18.

Tableau 3.9 : Concentration résiduelle en $[\text{Nd}^{3+}]_f$ de la phase aqueuse (concentration initiale = 7,0 mM) et efficacité d'extraction obtenues pour différentes durées de contact.

Temps de contact (min)	Échantillon $[\text{Nd}^{3+}]_f$ (mM)	%E
0	6,29	10
0,5	1,56	78
1	1,73	75
5	1,70	76
10	1,49	79
20	1,75	75
30	1,63	77

Les résultats montrent que l'efficacité de l'extraction augmente très rapidement dès les premières secondes de contact. En effet, près de 78 % du Nd^{3+} est extrait après seulement 30 secondes. Au-delà de cette durée, l'efficacité d'extraction varie peu et reste comprise entre 75 et 79 % jusqu'à 30 min, indiquant l'atteinte rapide d'un état d'équilibre entre les phases aqueuse et organique. Ce comportement est typique des systèmes d'extraction liquide-liquide à base de liquides ioniques, pour lesquels le transfert de matière peut être très rapide en présence d'un fort gradient de concentration (Deng *et al.* 2022).

La stabilisation de l'efficacité d'extraction après 30 secondes correspond à l'établissement d'un équilibre thermodynamique entre les phases, limitant l'extraction à environ 75–80 % dans les conditions étudiées. La rapidité du processus suggère que les phénomènes de diffusion et les réactions interfaciales ne constituent probablement pas des étapes fortement limitantes dans ce système. Toutefois, l'absence de points expérimentaux à des temps inférieurs à 30 secondes ne permet pas de caractériser précisément la cinétique initiale du processus. Il est donc possible qu'une grande partie de l'extraction se produise durant les toutes premières secondes de contact. Cette cinétique rapide constitue néanmoins un avantage important dans une perspective d'application industrielle, puisqu'elle permettrait de réduire les temps de contact nécessaires lors des opérations d'extraction.

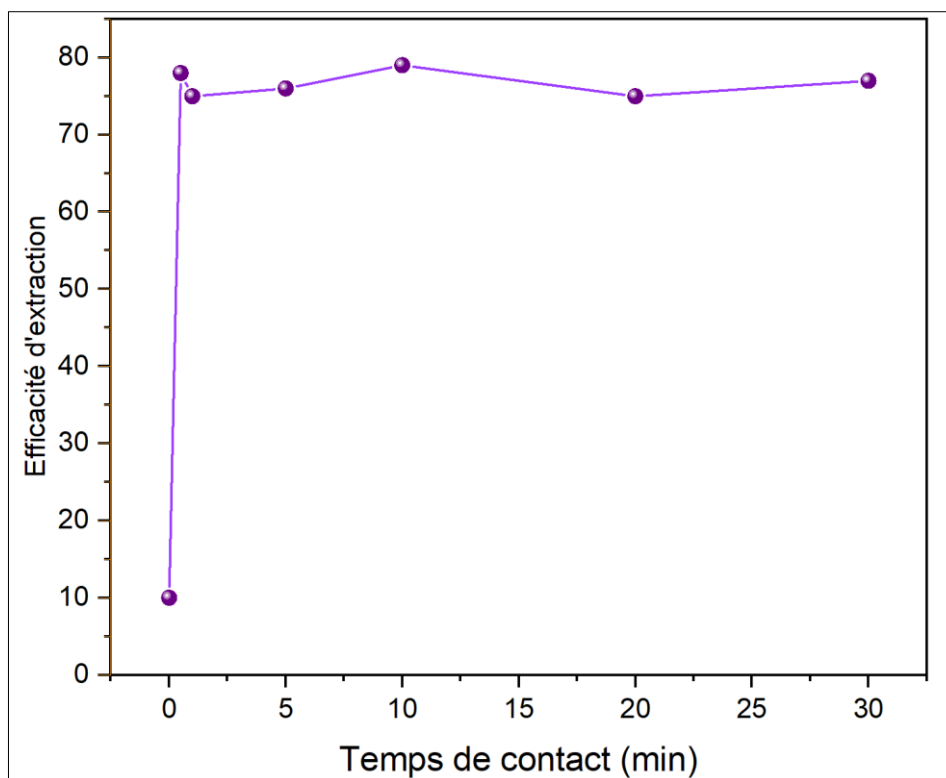


Figure 3-18 : Influence du temps d'équilibre sur l'efficacité de l'extraction du Nd^{3+} par le LI $[\text{N}_{8881}][2\text{EHP}]$ ($T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $[\text{Nd}^{3+}] = 7\text{ mM}$, $[\text{HNO}_3] = 1\text{ M}$, rapport volumique LI/cyclohexane = 1:1).

3.3.5 Effet de l'acidité de la phase aqueuse

L'acidité de la phase aqueuse a été étudiée comme troisième paramètre d'optimisation, en fixant le temps de contact à 2 minutes. Pour cette série d'essais, $[\text{HNO}_3]_{aq}$ a été variée dans une plage étendue allant de 1 M à 10 M, afin d'évaluer l'impact d'un milieu modérément acide à fortement acide sur le comportement extractif du LI $[\text{N}_{8881}][2\text{EHP}]$.

Les concentrations mesurées et les efficacités d'extraction correspondantes sont regroupées au tableau 3.10. L'évolution de l'efficacité d'extraction en fonction de la concentration en $[\text{HNO}_3]_{aq}$ est présentée à la figure 3-19.

Tableau 3.10 : Concentration résiduelle en $[\text{Nd}^{3+}]_f$ de la phase aqueuse (concentration initiale = 7,0 mM) et efficacité de l'extraction en fonction de l'acidité de la phase aqueuse.

$[\text{HNO}_3]_{\text{aq}}$ (M)	Échantillon $[\text{Nd}^{3+}]_f$ (mM)	%E
10	7,07	-1,0
9	6,96	0,6
8	6,80	2,9
7	6,23	11
6	5,77	18
5	5,11	27
4	4,29	39
3	3,61	48
2	2,62	63
1	0,51	93

L'efficacité d'extraction atteint un maximum à 1 M de HNO_3 , avec une valeur de 93 %. Au-delà de cette acidité, l'efficacité diminue rapidement. Cette tendance s'explique par la compétition entre les ions H^+ et Nd^{3+} pour la coordination au ligand extractant, ce qui défavorise la formation du complexe extractible en milieu fortement acide (Xue *et al.* 2022). À mesure que l'acidité diminue, cette compétition s'atténue, favorisant la complexation du Nd^{3+} et améliorant l'efficacité de l'extraction.

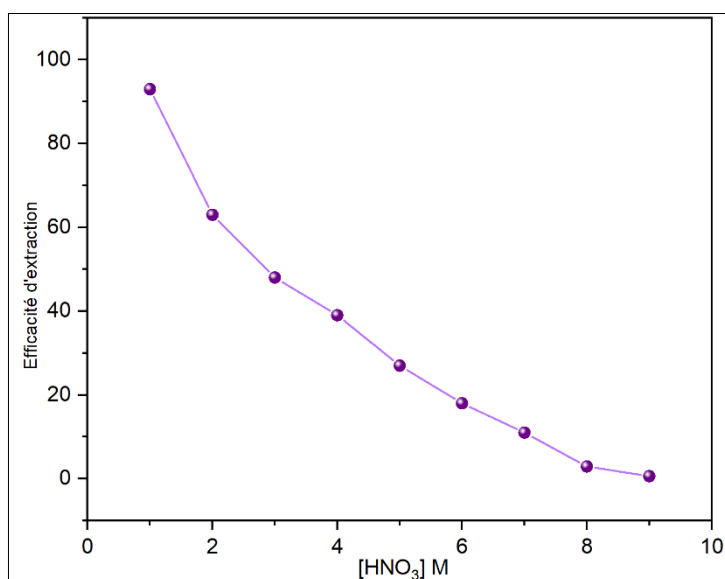


Figure 3-19 : Effet de la concentration en acide nitrique sur l'efficacité de l'extraction du Nd^{3+} par le LI $[\text{N}_{8881}][2\text{EHP}]$ ($T = 25^\circ\text{C}$, $[\text{Nd}^{3+}] = 7\text{ mM}$, Temps de contact = 2 min, rapport volumique LI/cyclohexane = 1:1).

Afin d'obtenir une interprétation plus quantitative des équilibres d'extraction, les rendements d'extraction ont été convertis en coefficients de distribution D, Le coefficient de distribution a été calculé à partir de l'expression générale suivante (Annexe 6) :

$$D = \frac{E\Phi}{1 - E}$$

Où E représente le rendement d'extraction sous forme fractionnaire et Φ le rapport volumique entre les phases aqueuse et organique. Dans les conditions expérimentales utilisées, les volumes des deux phases étant égaux ($V_w = V_{ch}$), le rapport volumique est égal à l'unité ($\Phi=1$). L'équation se simplifie donc comme suit :

$$D = \frac{E}{1 - E}$$

Cette relation est obtenue en considérant que la quantité de Nd transférée dans la phase organique correspond à la différence entre la concentration initiale et la concentration finale mesurée dans la phase aqueuse après extraction.

Le tracé de $\log D$ en fonction de $\log [H^+]$ est présenté à la Figure 3-20. Le point obtenu à 10 M n'a pas été pris en compte dans l'ajustement logarithmique en raison de la valeur négative du rendement d'extraction observé expérimentalement. L'ajustement linéaire conduit à l'équation :

$$\log D = -2,93 \log [H^+] + 1,30$$

Avec un coefficient de corrélation ($R^2 = 0,873$). La pente obtenue, proche de -3, indique une forte dépendance du coefficient de distribution vis-à-vis de la concentration en protons. Une telle valeur est compatible avec un mécanisme dans lequel trois protons interviennent dans l'équilibre global d'extraction (voir Annexe 6). La valeur expérimentale de -2,93, très proche de la valeur théorique attendue (-3), suggère ainsi qu'environ trois anions H-phosphonate pourraient être associés à chaque ion Nd^{3+} extrait. Cette interprétation est cohérente avec les mécanismes d'extraction de type échange cationique généralement observés pour les extractants phosphorés acides. Toutefois, cette interprétation doit être considérée avec précaution, l'acidité influençant

simultanément plusieurs paramètres du système, notamment la force ionique du milieu, les équilibres de protonation du ligand ainsi que la spéciation des nitrates. Ces différents phénomènes peuvent également contribuer à la valeur de la pente observée. Par conséquent, cette analyse fournit principalement des indications sur la stœchiométrie apparente du processus d'extraction et ne constitue pas, à elle seule, une preuve définitive du mécanisme réactionnel.

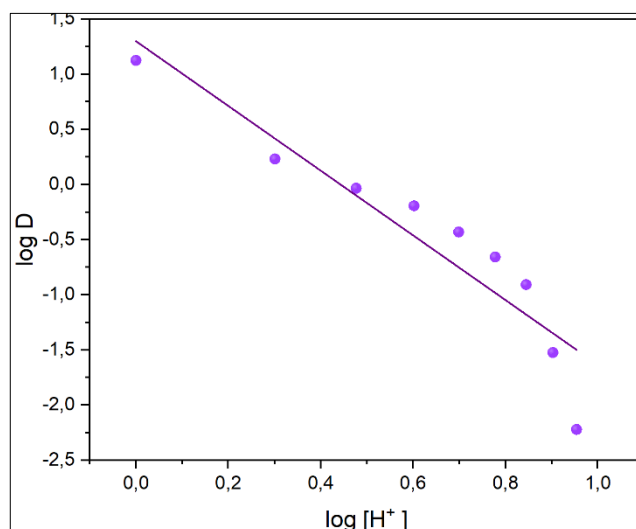


Figure 3-20 : Variation de log D en fonction de log [H⁺] pour l'extraction du Nd³⁺ par le LI [N₈₈₈₁][2EHP].

À des acidités plus faibles (0,5 M HNO₃), nous avons observé une légère opalescence ainsi qu'une perturbation visuelle du système (Figure 3-21). Cette observation pourrait être attribuée à la formation d'une émulsion ou à une instabilité du système biphasique, ce qui peut perturber la séparation des phases et affecter la mesure de l'efficacité d'extraction.

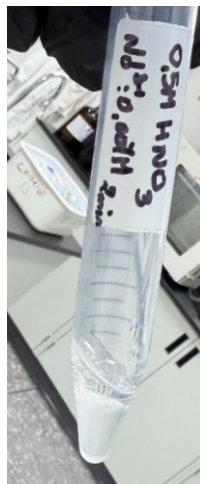


Figure 3-21 : Formation d'une émulsion observée à faible acidité (0,5 M HNO₃) lors de l'extraction du Nd³⁺ par le LI [N₈₈₈₁][2EHP] (T = 25 °C, [Nd³⁺] = 7 mM, Temps de contact = 2 min, rapport volumique LI/cyclohexane = 1:1).

3.4 UV-visible de néodyme en phase aqueuse avant extraction et en phase LI après extraction

Afin d'étudier le mécanisme d'extraction du Nd³⁺ par le LI, les spectres UV-visible de la phase aqueuse acide avant l'extraction (0,25 M en Nd³⁺ dans HNO₃ 1 M) et de la phase organique après extraction (LI dilué dans le cyclohexane, V/V = 1:1) ont été enregistrés. Il convient de noter que des lignes de base ont été enregistrées avec une solution aqueuse d'acide nitrique (1 M) ou avec le LI dilué dans le cyclohexane (v/v = 1:1). Les spectres (Figure 3-22) montrent trois pics entre 400 et 900 nm, qui peuvent être attribués à trois transitions électroniques de type 4f→4f du cation Nd³⁺. Les longueurs d'onde de ces trois maxima sont pratiquement à la même fréquence dans l'eau (582, 745 et 799 nm) ou dans le mélange LI/cyclohexane (576, 740 et 794 nm) (Deblonde 2021). Les similitudes des caractéristiques spectrales observées pour les deux phases montrent que le Nd³⁺ est effectivement transféré vers la phase LI, comme il a été visualisé dans la figure 3-22. Le léger décalage de la position des pics peut être attribué à l'interaction électrostatique entre le LI et le Nd³⁺ (Poormoghadam *et al.* 2015). Ces faibles déplacements spectraux suggèrent une modification de l'environnement de coordination du Nd³⁺ après extraction. En effet, les interactions entre le Nd³⁺ et les groupements phosphonates du liquide ionique peuvent modifier légèrement la sphère de coordination du métal, ce qui entraîne un déplacement des bandes d'absorption 4f→4f. Des

comportements similaires ont été rapportés dans la littérature pour des systèmes d'extraction de terres rares impliquant des liquides ioniques phosphorés (Matsumiya *et al.* 2014).

La conservation de ces bandes confirme clairement la présence du Nd^{3+} dans la phase organique après extraction. Les résultats UV-Visible montrent ainsi que le Nd conserve une structure électronique globale similaire après son transfert vers la phase organique, tout en subissant une légère modification de son environnement de coordination. Toutefois, les faibles déplacements observés restent insuffisants pour identifier précisément la nature du complexe extrait ou pour distinguer sans ambiguïté un mécanisme de solvation d'un mécanisme d'échange cationique.

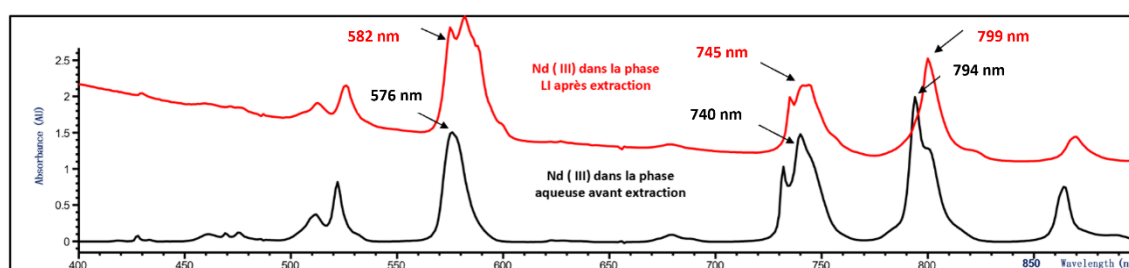


Figure 3-22 : Spectres UV-Visible du Nd^{3+} avant et après extraction par le LI $[\text{N}_{8881}][2\text{EHP}]$ dilué dans le cyclohexane, V/V = 1:1).

3.5 FT-IR de la phase organique chargée en Nd après extraction

Afin de déterminer les sites de liaison impliqués dans l'interaction entre le LI et le Nd^{3+} , la spectroscopie FT-IR a été réalisée à l'aide d'un spectrophotomètre en mode transmission. Pour l'analyse, le LI dilué dans le cyclohexane avant extraction, ainsi que le même le LI dilué dans le cyclohexane après extraction et donc chargé en Nd^{3+} , ont été déposés sous forme de film mince entre deux pastilles de KCl adaptées à l'infrarouge, puis placés dans le porte-échantillon. Comme l'illustre la comparaison des spectres (Figure 3-23), plusieurs bandes caractéristiques de 2EHP subissent des modifications notables après complexation avec le métal. Le pic de vibration d'élongation $\text{P}=\text{O}$ présente un déplacement vers les hautes fréquences, passant de 1219 cm^{-1} à 1226 cm^{-1} . Ce déplacement est accompagné d'une diminution notable de l'intensité de la bande, sans modification significative de sa forme. Ces changements suggèrent une perturbation de l'environnement électronique du groupement phosphoryle après interaction avec Nd^{3+} . Des études théoriques sur les complexes phosphorylés de lanthanides montrent en effet que la coordination

métal–ligand modifie la densité électronique et le caractère de la liaison P=O par transfert de charge ligand–métal (Gholivand *et al.* 2018). Toutefois, compte tenu du faible déplacement observé, il n'est pas possible d'attribuer avec certitude au seul groupement P=O le rôle principal dans la coordination du métal. Une bande supplémentaire apparaît à 1306 cm^{-1} pouvant être attribuée aux vibrations d'élongation asymétriques $\nu_{as}(\text{NO}_3^-)$. Cette position est cohérente avec la région caractéristique des nitrates coordonnés ($1280\text{--}1321\text{ cm}^{-1}$), suggérant la présence de nitrate engagé dans l'environnement de coordination du Nd^{3+} sous forme de ligand nitrato (Davletshina *et al.* 2023). Toutefois, la seule présence de cette bande ne permet pas de conclure à une coordination directe des ions nitrate au Nd^{3+} . Les nitrates peuvent également être présents dans l'environnement immédiat du complexe extrait ou provenir d'espèces coextraites dans la phase organique. Par ailleurs, l'analyse des équilibres d'extraction présentée à l'Annexe 6 ne met pas en évidence la nécessité d'une participation des ions nitrate dans la stœchiométrie principale de l'espèce extraite. La présence de cette bande en FT-IR doit donc être interprétée avec prudence et ne constitue pas, à elle seule, une preuve de la coordination des nitrates au néodyme. La bande associée aux vibrations d'élongation P–O–C subit un déplacement bathochrome, passant de 1053 cm^{-1} à 1032 cm^{-1} après extraction. Ce déplacement s'accompagne également d'une diminution de l'intensité de la bande, traduisant une perturbation de l'environnement électronique autour des fonctions phosphorées après complexation. Bien que les liaisons P–O–C soient généralement considérées comme peu impliquées directement dans la coordination des ions lanthanides, plusieurs études FT-IR montrent que les groupes phosphonates subissent des modifications vibrationnelles importantes après complexation, en raison de la redistribution électronique induite par la coordination métal–ligand (Davletshina *et al.* 2023). Cette variation peut ainsi être attribuée à une réorganisation électronique du ligand et à un couplage vibratoire au sein du système phosphoré après interaction avec Nd^{3+} . De même, la vibration d'élongation P–H montre un déplacement hypsochrome marqué, se déplaçant de 2331 cm^{-1} à 2399 cm^{-1} . Ce déplacement important traduit une modification globale de l'environnement électronique du ligand après interaction avec le métal. Bien que le groupement P–H ne soit vraisemblablement pas directement impliqué dans la coordination du Nd^{3+} , cette variation

suggère une redistribution électronique et une réorganisation structurale du liquide ionique à la suite du processus d'extraction.

Dans l'ensemble, les résultats FT-IR montrent que l'extraction du Nd^{3+} s'accompagne d'une perturbation significative des fonctions phosphorées du LI. Les déplacements spectraux ainsi que les diminutions d'intensité observés pour plusieurs bandes caractéristiques indiquent une implication des groupements phosphonates dans le processus de complexation et traduisent une modification de l'environnement électronique du ligand après interaction avec le métal. Les variations observées suggèrent que les oxygènes du système phosphoré jouent un rôle important dans la coordination, tout en induisant une redistribution électronique affectant également les groupements voisins. Toutefois, les données FT-IR seules ne permettent pas de déterminer avec certitude le mode exact de coordination du Nd^{3+} ni d'identifier précisément le site donneur principal. Bien que des bandes attribuées aux espèces nitratées soient également observées après extraction, les résultats FT-IR ne permettent pas d'établir avec certitude une coordination directe des ions nitrate au Nd^{3+} . Ces espèces pourraient être présentes dans l'environnement immédiat du complexe extrait ou correspondre à des espèces co-extraites dans la phase organique.

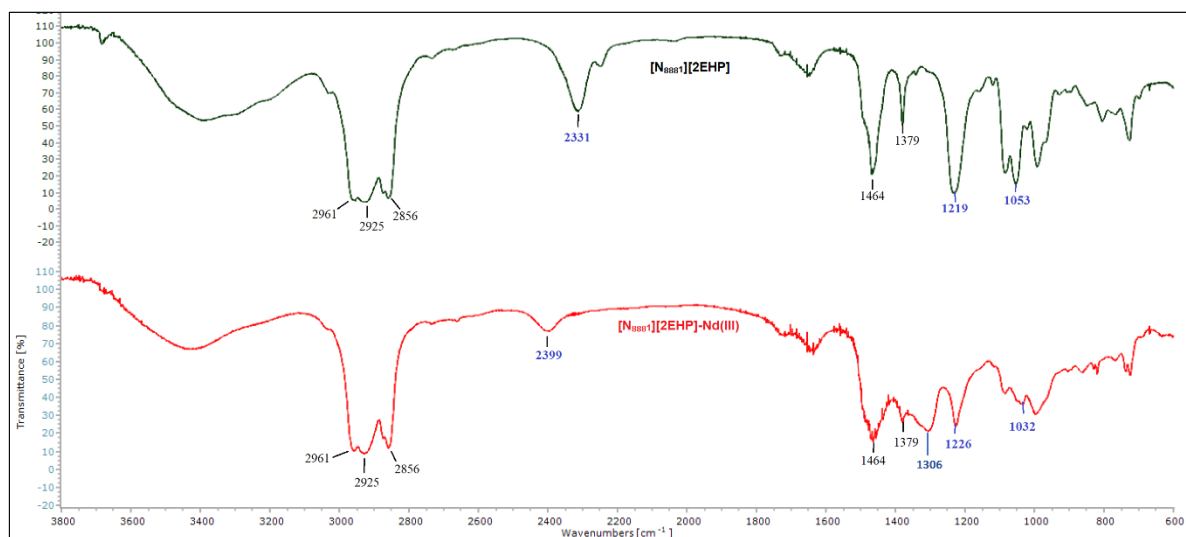


Figure 3-23 : Spectres FT-IR du LI $[\text{N}_{8881}][2\text{EHP}]$ dilué dans le cyclohexane, V/V = 1:1 avant et après extraction du Nd^{3+} .

3.6 Récupération du néodyme à partir de la phase organique chargée

À partir d'une solution LI/cyclohexane 1:1 chargée en néodyme, un essai de récupération du Nd a été effectuée par précipitation sous forme d'oxalate, à l'aide d'une solution d'acide oxalique à 10 %. Après agitation et séparation des phases, un précipité rose pâle s'est formé, puis a été lavé, filtré et calciné à 900 °C pendant 12 h, conduisant à l'obtention d'une poudre, de couleur bleu ciel.

Le spectre FT-IR de la figure 3-24 présente la caractérisation de l'oxyde de Nd commercial (courbe orange) et de la poudre bleu ciel récupérée après extraction (courbe bleu). Pour l'analyse, chaque échantillon a été mélangé à du KCl et compressé sous forme de pastille mince afin d'obtenir une transmission uniforme. Dans le cas de l'oxyde de Nd commercial, on observe un pic net à 670 cm^{-1} , attribué à la vibration Nd–O, caractéristique des oxydes de TR. La bande à 3611 cm^{-1} est due à la vibration OH, résultant de l'adsorption d'humidité atmosphérique. La zone comprise entre 1350 et 1590 cm^{-1} correspond aux bandes de carbonatation, fréquemment observées en raison de l'absorption du CO_2 de l'air (Saleem *et al.* 2025). En revanche, le spectre de la poudre récupérée après calcination suggère la formation d'une phase différente de Nd_2O_3 . En effet, le spectre révèle une région particulièrement significative entre 550 et 700 cm^{-1} , où apparaissent trois bandes distinctes. Cette signature est caractéristique de la structure monoclinique de type monazite du NdPO_4 , formée après déshydratation et réorganisation structurale. Ces trois bandes témoignent de la distorsion des tétraèdres PO_4^{3-} , liée à la coordination à neuf du Nd^{3+} dans la phase monazite. Dans la région $900\text{--}1250\text{ cm}^{-1}$, la bande ν_1 (étirement P–O symétrique) apparaît vers 995 cm^{-1} , tandis que les étirements antisymétriques ν_3 (P–O) se manifestent sous forme d'un multiplet étendu entre ~ 1030 et 1200 cm^{-1} , ce qui confirme la présence du groupe PO_4^{3-} . Enfin, l'absence des bandes caractéristiques du carbonate (~ 1400 et $\sim 870\text{ cm}^{-1}$) indique qu'aucune phase oxycarbonate de type $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ n'est présente. De plus, la disparition de la bande OH (~ 1630 et $\sim 3600\text{ cm}^{-1}$) confirme une calcination complète et l'élimination de l'eau structurale (Assaaoudi *et al.* 2001; Onoda *et al.* 2002; Anfimova *et al.* 2014).

Ces observations démontrent que la poudre obtenue ne correspond pas à Nd_2O_3 , mais bien au phosphate de néodyme NdPO_4 . L'identification proposée repose principalement sur les signatures vibrationnelles FT-IR observées ainsi que sur leur concordance avec les données rapportées dans

la littérature. Afin de confirmer définitivement la nature et la pureté de la phase formée, des analyses complémentaires telles que la diffraction des rayons X (DRX) et une analyse élémentaire seraient toutefois nécessaires.

La formation apparente de NdPO_4 constitue un résultat particulièrement intéressant puisqu'elle suggère qu'une fraction des espèces phosphorées associées au LI pourrait demeurer fortement liée au Nd^{3+} au cours des étapes de précipitation et de calcination. Cette observation est cohérente avec les modifications observées dans les spectres FT-IR de la phase organique chargée, qui indiquent une implication des fonctions phosphorées dans le processus d'extraction. Toutefois, la formation de NdPO_4 ne constitue pas une preuve directe du mécanisme d'extraction. Elle pourrait également résulter de la présence résiduelle d'espèces phosphorées adsorbées ou co-précipitées avec le Nd lors des étapes de récupération. Ainsi, bien que ces résultats renforcent l'hypothèse d'une interaction forte entre le Nd^{3+} et les espèces phosphorées du LI, des analyses complémentaires seraient nécessaires pour établir avec certitude l'origine du phosphore observé dans le solide final.

Afin de confirmer l'identification de la phase obtenue après calcination, le spectre FT-IR expérimental a été comparé à un spectre de référence du NdPO_4 monoclinique de type monazite rapporté dans la littérature (Figure 3-25) (Anfimova *et al.* 2014). Une bonne concordance entre les signatures vibrationnelles observées renforce l'attribution de la phase formée au phosphate de néodyme NdPO_4 .

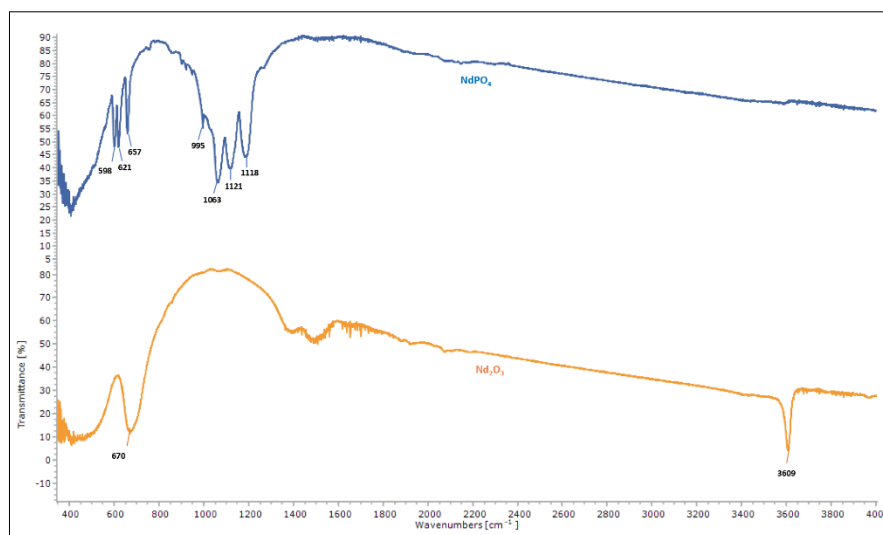


Figure 3-24 : Analyse FT-IR comparative du Nd_2O_3 commercial et de la poudre récupérée après calcination.

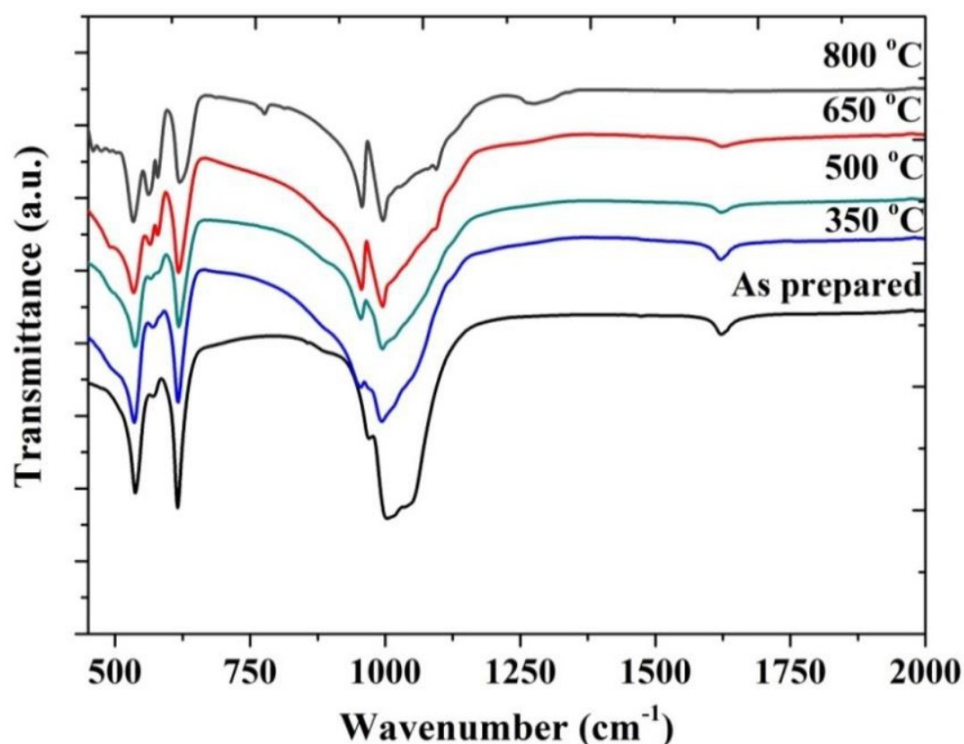


Figure 3-25 : Spectres FT-IR typiques du phosphate de néodyme $\text{NdPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Les températures de traitement thermique sont indiquées (Anfimova *et al.* 2014).

Les résultats expérimentaux obtenus suggèrent que l'extraction du Nd^{3+} par le LI $[\text{N}_{8881}][2\text{EHP}]$ est dominée par des interactions entre le Nd^{3+} et les fonctions phosphorées du LI. Les analyses UV-Visible confirment le transfert du Nd^{3+} vers la phase organique tout en montrant que le métal conserve une structure électronique globalement similaire après extraction. Les analyses FT-IR mettent en évidence des modifications significatives des bandes associées aux groupements phosphorés, indiquant une perturbation de leur environnement électronique et suggérant leur implication dans la coordination du métal. L'étude de l'influence de l'acidité sur l'extraction montre une dépendance de $\log D$ vis-à-vis de $\log [\text{H}^+]$ caractérisée par une pente de $-2,93$. Cette valeur est très proche de la pente théorique attendue pour un mécanisme impliquant trois anions H-phosphonate par ion Nd^{3+} extrait (Annexe 6). Cette observation constitue un argument important en faveur d'un mécanisme d'échange cationique impliquant principalement les anions H-phosphonate du LI. Bien qu'une bande attribuée à des espèces nitratées soit observée dans les spectres FT-IR de la phase organique chargée, les résultats obtenus ne permettent pas de démontrer leur participation directe à la

stœchiométrie principale du complexe extrait. La présence de nitrates pourrait correspondre à des espèces présentes dans l'environnement du complexe ou à des espèces co-extraites dans la phase organique. Ainsi, les données actuellement disponibles suggèrent que l'espèce extraite est majoritairement associée aux fonctions phosphorées du LI, sans exclure totalement la présence d'espèces secondaires contenant des nitrates. Par ailleurs, l'identification d'une phase compatible avec NdPO_4 après récupération et calcination constitue un argument supplémentaire en faveur d'une interaction forte entre le Nd^{3+} et les espèces phosphorées du système. Toutefois, cette observation ne permet pas à elle seule de démontrer le mécanisme d'extraction et nécessite des investigations complémentaires. Afin d'approfondir la compréhension du mécanisme proposé et de confirmer la nature des espèces formées, plusieurs analyses complémentaires pourraient être envisagées. Une analyse RMN ^1H de la phase aqueuse après extraction permettrait notamment de détecter une éventuelle migration des cations ammonium issus du liquide ionique vers la phase aqueuse. Des analyses RMN ^1H et ^{31}P des espèces récupérées avant calcination pourraient également fournir des informations supplémentaires sur la nature des interactions entre le Nd^{3+} et les groupements phosphorés. Une analyse par diffraction des rayons X (DRX) ainsi qu'une analyse élémentaire du solide obtenu après calcination permettraient de confirmer définitivement l'identification de la phase NdPO_4 . Enfin, des études complémentaires de type log D en fonction de la concentration du LI ou de la concentration en nitrate permettraient de préciser davantage la stœchiométrie des espèces extraites ainsi que le rôle éventuel des nitrates dans le système.

CHAPITRE 4

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Ce mémoire s'inscrit dans un contexte de forte croissance des déchets d'équipements électriques et électroniques et de dépendance accrue aux TR, en particulier le Nd, élément stratégique pour la fabrication des aimants permanents NdFeB. Face aux limites environnementales, techniques et économiques des procédés conventionnels de recyclage, ce travail avait pour objectif de proposer une approche alternative visant à réduire certains impacts environnementaux des procédés conventionnels fondée sur le développement et l'utilisation de LI non fluorés pour l'extraction sélective du Nd. Dans ce cadre, un nouveau LI hydrophobe à base d'anion (2-éthylhexyl)phosphonate et de cation trioctylméthylammonium, $[N_{8881}][2EHP]$, a été synthétisé avec succès par métathèse anionique, puis caractérisé de manière approfondie par RMN, FT-IR et par l'étude de ses propriétés physico-chimiques. Les résultats obtenus montrent que ce LI présente une bonne stabilité thermique, une viscosité compatible avec des opérations d'extraction liquide-liquide et une forte affinité pour le Nd. Les essais d'extraction ont été réalisés sur des solutions synthétiques contenant uniquement Nd^{3+} afin d'évaluer le comportement fondamental du LI dans des conditions contrôlées et de mieux comprendre ses interactions avec le métal ciblé. Les essais d'extraction en milieu nitrique ont mis en évidence une cinétique particulièrement rapide, ainsi qu'un rendement d'extraction élevé atteignant 93 % à une acidité modérée. Les analyses spectroscopiques UV-Visible et FT-IR ont confirmé le transfert du Nd vers la phase organique et ont démontré l'implication directe de l'anion H-phosphonate dans le mécanisme de complexation. Le Nd extrait a ensuite été récupéré sous forme solide par précipitation oxalique, puis transformé par calcination en une phase phosphate de type monazite ($NdPO_4$), démontrant ainsi la faisabilité d'une chaîne de valorisation complète. L'ensemble de ces résultats met en évidence le potentiel des LI non fluorés à base d'anions organophosphonates comme alternative prometteuse aux extractants organophosphorés conventionnels. Dans la continuité de ce travail, des études complémentaires seront nécessaires afin d'évaluer le mécanisme d'extraction de manière plus approfondie, d'étudier la sélectivité du système en présence d'autres métaux, et d'analyser la recyclabilité du LI sur plusieurs cycles. L'application

du procédé à des lixiviats réels issus d'aimants NdFeB en fin de vie constituera également une étape clé pour valider son potentiel dans des conditions plus représentatives. À plus long terme, l'intégration de ce système dans une chaîne complète de traitement hydrométallurgique pourrait contribuer au développement de procédés de récupération plus performants pour les terres rares, dans une logique d'optimisation des ressources secondaires issues des DEEE.

Références bibliographiques

- ACP Chemicals Inc. 2016. Methylene chloride – safety data sheet. ACP Chemicals Inc., Montreal, Quebec, Canada, 7 p.
- Aggarwal VK, Emme I et Mereu A. 2002. Unexpected side reactions of imidazolium-based ionic liquids in the base-catalysed Baylis–Hillman reaction. *Chemical Communications*, 1612–1613.
- Ahirwar R et Tripathi AK. 2021. E-waste management: a review of recycling process, environmental and occupational health hazards, and potential solutions. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 15 : 100409.
- Alguacil FJ et Robla JI. 2023. Recent work on the recovery of rare earths using ionic liquids and deep eutectic solvents. *Minerals*, 13 : 1288.
- Ambrose D, Sprake CHS et Townsend R. 1974. Thermodynamic properties of organic oxygen compounds XXXIII. The vapour pressure of acetone. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 6 : 693–700.
- Anfimova T, Li Q, Jensen JO et Bjerrum NJ. 2014. Thermal stability and proton conductivity of rare earth orthophosphate hydrates. *International Journal of Electrochemical Science*, 9 : 2285–2300.
- Anton Paar GmbH. (s. d.). Viscosity of flower honey (blended) – viscosity table and viscosity chart. Consulté le 23 novembre 2025, <https://wiki.anton-paar.com/en/flower-honey-blended/>
- Assaaoudi H, Ennaciri A et Rulmont A. 2001. Vibrational spectra of hydrated rare earth orthophosphates. *Vibrational Spectroscopy*, 25 : 81–90.
- Assenine MA, Haddad B, Paolone A, Brandán SA, Goussem M, Villemin D, Boumediene M, Rahmouni M et Bresson S. 2021. Synthesis, thermal properties, vibrational spectra and computational studies of Trioctylmethylammonium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ionic liquid. *Journal of Molecular Structure*, 1232 : 130085.
- Atanassova M. 2021a. Solvent extraction of metallic species in ionic liquids: an overview of s-, p- and d-elements. *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*, 56 : 443-466.
- Atanassova M. 2021b. Solvent extraction chemistry in ionic liquids: an overview of f-ions. *Journal of Molecular Liquids*, 343 : 117530.

- Bakis E, Goloviznina K, Vaz ICM, Sloboda D, Hazens D, Valkovska V, Klimenkovs I, Padua A et Costa Gomes M. 2022. Unravelling free volume in branched-cation ionic liquids based on silicon. *Chemical Science*, 13 : 9062–9073.
- Barbieri M. 2023. Searching patent information on the recovery of rare earth metals from electronic waste. *Qeios*, p. 1-15.
- Berthod A, Ruiz-Ángel MJ et Carda-Broch S. 2008. Ionic liquids in separation techniques. *Journal of Chromatography A*, 1184 : 6–18.
- Binnemans K, Jones PT, Blanpain B, Van Gerven T, Yang Y, Walton A et Buchert M. 2013. Recycling of rare earths: a critical review. *Journal of Cleaner Production*, 51 : 1–22.
- Bonhôte P, Dias A-P, Papageorgiou N, Kalyanasundaram K et Grätzel M. 1996. Hydrophobic, highly conductive ambient-temperature molten salts. *Inorganic Chemistry*, 35 : 1168–1178.
- Chittenden RA et Thomas LC. 1965. Characteristic infra-red absorption frequencies of organophosphorus compounds—IV. *Spectrochimica Acta*, 21 : 861–876.
- Davletshina NY, Ermakova E, Dolgova D, Davletshin R, Ivshin K, Fedonin A et Cherkasov R. 2023. Structure and FT-IR spectroscopic analyses of complexes phosphorylated betaines with rare earth metal ions. *Inorganica Chimica Acta*, 545 : 121245.
- Deblonde GJ-P. 2021. Spectrophotometric methods to probe the solution chemistry of lanthanide complexes with macromolecules. Dans : Cotruvo JA Jr. éd. *Rare-Earth Element Biochemistry: Characterization and Applications of Lanthanide-Binding Biomolecules. Methods in Enzymology*, vol. 651. Academic Press, Cambridge (MA), p. 1-22.
- Deng Y, Zhang Y et Ding Y. 2022. Recovery of rare earths in different media with novel dicarboxylate based ionic liquid and application to recycle SmCo magnets. *Hydrometallurgy*, 210 : 105844.
- Earle MJ, Esperança JMSS, Gilea MA, Canongia Lopes JN, Rebelo LPN, Magee JW, Seddon KR et Widegren JA. 2006. The distillation and volatility of ionic liquids. *Nature*, 439 : 831–834.
- Ebin B et Isik MI. 2016. Pyrometallurgical processes for the recovery of metals from WEEE. Dans : *WEEE Recycling*. Elsevier, p. 107–137.
- El Bouchtioui L. 2017. Le recyclage est-il l'unique solution pour une gestion durable des DEEE ? étude de l'incidence du contexte réglementaire et des politiques publiques sur les filières développées en France. *Environnement, Ingénierie & Développement*, N°75-décembre 2017 : 7771.

- Endres F et Zein El Abedin S. 2006. Air and water stable ionic liquids in physical chemistry. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 8 : 2101.
- European Commission. Directorate General for Internal Market, Industry, Entrepreneurship and SMEs. 2020. Critical raw materials for strategic technologies and sectors in the EU :a foresight study. Publications Office, LU.
- European Commission. Directorate General for Internal Market, Industry, Entrepreneurship and SMEs. 2023. Study on the critical raw materials for the EU 2023: final report. Publications Office, LU.
- Ferreira G et Critelli J. 2022. China's global monopoly on rare-earth elements. *The US Army War College Quarterly: Parameters*, 52 : 57–72.
- Forti V, Baldé CP, Kuehr R et Bel G. 2020. The Global E-waste Monitor 2020: Quantities, flows and the circular economy potential. United Nations University (UNU) / United Nations Institute for Training and Research (UNITAR) – SCYCLE Programme; International Telecommunication Union (ITU); International Solid Waste Association (ISWA), Bonn / Geneva / Rotterdam.
- Freire MG, Cláudio AFM, Araújo JMM, Coutinho JAP, Marrucho IM, Lopes JNC et Rebelo LPN. 2012. Aqueous biphasic systems: a boost brought about by using ionic liquids. *Chemical Society Reviews*, 41 : 4966.
- Gholivand K, Kahnouji M, Maghsoud Y, Masumian E et Hosseini M. 2018. A theoretical study on the coordination behavior of some phosphoryl, carbonyl and sulfoxide derivatives in lanthanide complexation. *Journal of Molecular Modeling*, 24 : 328.
- Ghorbani Y, Ilankoon IMSK, Dushyantha N et Nwaila GT. 2025. Rare earth permanent magnets for the green energy transition: bottlenecks, current developments and cleaner production solutions. *Resources, Conservation and Recycling*, 212 : 107966.
- Goodenough KM, Wall F et Merriman D. 2018. The rare earth elements: demand, global resources, and challenges for resourcing future generations. *Natural Resources Research*, 27 : 201–216.
- Gourari A et Bendaoud M. 1993. Mise en évidence d'une transition liquide-liquide dans les polyméthacrylates par des mesures de courants stimulés thermiquement. *Journal de chimie physique*, 90 : 2007-2020.
- Hajipour AR et Rafiee F. 2015. Recent progress in ionic liquids and their applications in organic synthesis. *Organic Preparations and Procedures International*, 47 : 249–308.

- Heim JW et Vander Wal RL. 2023. NdFeB Permanent magnet uses, projected growth rates and Nd plus Dy demands across end-use sectors through 2050: a review. *Minerals*, 13 : 1274.
- Inman G, Nlebedim IC et Prodius D. 2022. Application of ionic liquids for the recycling and recovery of technologically critical and valuable metals. *Energies*, 15 : 628.
- Işıldar A, Van De Vossenberg J, Rene ER, Van Hullebusch ED et Lens PNL. 2016. Two-step bioleaching of copper and gold from discarded printed circuit boards (PCB). *Waste Management*, 57 : 149–157.
- Işıldar A, Van Hullebusch ED, Lenz M, Du Laing G, Marra A, Cesaro A, Panda S, Akcil A, Kucuker MA et Kuchta K. 2019. Biotechnological strategies for the recovery of valuable and critical raw materials from waste electrical and electronic equipment (WEEE) – a review. *Journal of Hazardous Materials*, 362 : 467–481.
- Itakura T, Sasai R et Itoh H. 2006. Resource recovery from Nd–Fe–B sintered magnet by hydrothermal treatment. *Journal of Alloys and Compounds*, 408–412 : 1382–1385.
- Jia W, Wen J, Yan W, Ning P et Cao H. 2022. Evaluation of ionic species contribution in critical metal extraction: a case study of high-purity vanadium production. *Journal of Cleaner Production*, 343 : 130967.
- Kaim V, Rintala J et He C. 2023. Selective recovery of rare earth elements from e-waste via ionic liquid extraction: a review. *Separation and Purification Technology*, 306 : 122699.
- Kaksonen AH, Deng X, Bohu T, Zea L, Khaleque HN, Gumulya Y, Boxall NJ, Morris C et Cheng KY. 2020. Prospective directions for biohydrometallurgy. *Hydrometallurgy*, 195 : 105376.
- Klemettinen A, Adamski Z, Leśniewicz A et Rycerz L. 2023. Semicontinuous process of rare earths recovery from end-of-life NdFeB magnets on a large laboratory scale. *Minerals*, 13 : 862.
- Koel M. 2009. *Ionic liquids in chemical analysis*. CRC Press, Boca Raton.
- Korson L, Drost-Hansen W et Millero FJ. 1969. Viscosity of water at various temperatures. *The Journal of Physical Chemistry*, 73 : 34–39.
- Kraikaew J, Srinuttrakul W et Chayavadhanakur C. 2005. Solvent extraction study of rare earths from nitrate medium by the mixtures of TBP and D2EHPA in kerosene. *Journal of Metals, Materials and Minerals*, 15 : 89-95.

- Kubota F, Baba Y et Goto M. 2012. Application of ionic liquids for the separation of rare earth Metals. Solvent Extraction Research and Development, Japan, 19 : 17–28.
- Kumari A, Sinha MK, Pramanik S et Sahu SK. 2018. Recovery of rare earths from spent NdFeB magnets of wind turbine: leaching and kinetic aspects. Waste Management, 75 : 486–498.
- Larsson K et Binnemans K. 2014. Applying ionic liquids to rare-earth separations. KU Leuven, Milos, Grèce, p. 278–290.
- Lee C-H, Chen Y-J, Liao C-H, Popuri SR, Tsai S-L et Hung C-E. 2013. Selective leaching process for neodymium recovery from scrap Nd-Fe-B magnet. Metallurgical and Materials Transactions A, 44 : 5825–5833.
- Li W et Achal V. 2020. Environmental and health impacts due to e-waste disposal in china – a review. Science of The Total Environment, 737 : 139745.
- Liang B, Gu J, Zeng X, Yuan W, Rao M, Xiao B et Hu H. 2024. A review of the occurrence and recovery of rare earth elements from electronic waste. Molecules, 29 : 4624.
- Liaw H-J, Chen K-Y, Chen H-Y et Liu S-N. 2014. Effect of heating temperature on the flash point of ionic liquids. Procedia Engineering, 84 : 293–296.
- Litaïem Y et Dhahbi M. 2012. Measurements and correlations of viscosity, conductivity and density of an hydrophobic ionic liquid (Aliquat 336) mixtures with a non-associated dipolar aprotic solvent (DMC). Journal of Molecular Liquids, 169 : 54–62.
- Liu Y, Jeon HS et Lee MS. 2014. Solvent extraction of Pr and Nd from chloride solution by the mixtures of Cyanex 272 and amine extractants. Hydrometallurgy, 150 : 61–67.
- MacFarlane DR, Pringle JM, Johansson KM, Forsyth SA et Forsyth M. 2006. Lewis base ionic liquids. Chemical Communications, 1905.
- Makanyire T, Sanchez-Segado S et Jha A. 2016. Separation and recovery of critical metal ions using ionic liquids. Advances in Manufacturing, 4 : 33–46.
- Marra A, Cesaro A, Rene ER, Belgiorno V et Lens PNL. 2018. Bioleaching of metals from WEEE shredding dust. Journal of Environmental Management, 210 : 180–190.
- Matic A et Scrosati B. 2013. Ionic liquids for energy applications. MRS Bulletin, 38 : 533–537.

- Matsumiya M, Kikuchi Y, Yamada T et Kawakami S. 2014. Extraction of rare earth ions by tri-n-butylphosphate/phosphonium ionic liquids and the feasibility of recovery by direct electrodeposition. *Separation and Purification Technology*, 130 : 91-101.
- McQueen L et Lai D. 2019. Ionic liquid aqueous two-phase systems from a pharmaceutical perspective. *Frontiers in Chemistry*, 7 : 135.
- Mikkola J-P, Virtanen P et Sjöholm R. 2006. Aliquat 336®—a versatile and affordable cation source for an entirely new family of hydrophobic ionic liquids. *Green Chemistry*, 8 : 250.
- Mohammadi M, Forsberg K, Kloo L, Martinez De La Cruz J et Rasmuson Å. 2015. Separation of Nd(III), Dy(III) and Y(III) by solvent extraction using D2EHPA and EHEHPA. *Hydrometallurgy*, 156 : 215–224.
- Nakashima K, Kubota F, Maruyama T et Goto M. 2005. Feasibility of ionic liquids as alternative separation media for industrial solvent extraction processes. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44 : 4368–4372.
- Ngo HL, LeCompte K, Hargens L et McEwen AB. 2000. Thermal properties of imidazolium ionic liquids. *Thermochimica Acta*, 357–358 : 97–102.
- National Institute of Standards and Technology (NIST). Thermophysical properties of fluid systems: water. Consulté le 10 mars 2026, <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C7732185>
- Obón E, Fortuny A, Coll MT et Sastre AM. 2017. Experimental and modelling studies of neodymium solvent extraction from chloride media with methyl-tri(octyl/decyl)ammonium oleate ionic liquid diluted in kerosene. *Hydrometallurgy*, 174 : 216–226.
- Ohno H, Yoshizawa-Fujita M et Kohno Y. 2019. Functional design of ionic liquids: unprecedented liquids that contribute to energy technology, bioscience, and materials sciences. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 92 : 852–868.
- Önal MAR, Borra CR, Guo M, Blanpain B et Van Gerven T. 2015. Recycling of NdFeB magnets using sulfation, selective roasting, and water leaching. *Journal of Sustainable Metallurgy*, 1 : 199–215.
- Onoda H, Nariai H, Moriwaki A, Maki H et Motooka I. 2002. Formation and catalytic characterization of various rare earth phosphates. *Journal of Materials Chemistry*, 12 : 1754–1760.
- Ouchn R, Chaouqi Y, Louafy R, Avci AH, Curcio E, Santoro S, Cherkaoui O et Hlaibi M. 2023. Polymer Inclusion membranes with long term-stability in desalination via membrane distillation. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, 191 : 109442.

- Oulego P, Faes J, González R, Viesca JL, Blanco D et Battez AH. 2019. Relationships between the physical properties and biodegradability and bacteria toxicity of fatty acid-based ionic liquids. *Journal of Molecular Liquids*, 292 : 111451.
- Paiva AP et Nogueira CA. 2021. Ionic liquids in the extraction and recycling of critical metals from urban mines. *Waste and Biomass Valorization*, 12 : 1725–1747.
- Parlement européen et Conseil de l'Union européenne. 2012. Directive 2012/19/UE du parlement européen et du conseil du 4 juillet 2012 relative aux déchets d'équipements électriques et électroniques (DEEE).
- Perry A et Van Veen K. 2024. Recovering rare earth elements from e-waste: potential impacts on NdFeB magnet supply chains and the environment. *Journal of International Commerce and Economics*, 1-41.
- Pheasey C et Angeli P. 2025. Intensified extraction of Nd from a Nd/Fe mixture in small channels for NdFeB magnet recycle. *Chemical Engineering Science*, 318 : 122073.
- Plechkova NV et Seddon KR. 2008. Applications of ionic liquids in the chemical industry. *Chemical Society Reviews*, 37 : 123-150.
- Poormoghadam P, Larki A et Rastegarzadeh S. 2015. Ion pair-based dispersive liquid–liquid microextraction combined with UV-Vis spectrophotometry as a circuitous assay for nitrite. *Analytical Methods*, 7 : 8655–8662.
- Prusty S, Pradhan S et Mishra S. 2021. Ionic liquid as an emerging alternative for the separation and recovery of Nd, Sm and Eu using solvent extraction technique-a review. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 21 : 100434.
- Rabatho JP, Tongamp W, Takasaki Y, Haga K et Shibayama A. 2013. Recovery of Nd and Dy from rare earth magnetic waste sludge by hydrometallurgical process. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 15 : 171–178.
- Rautela R, Arya S, Vishwakarma S, Lee J, Kim K-H et Kumar S. 2021. E-waste management and its effects on the environment and human health. *Science of The Total Environment*, 773 : 145623.
- Riaño S et Binnemans K. 2015. 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 Chemistry*, 17 : 2931–2942.
- Rogers RD et Seddon KR. 2003. Ionic liquids-solvents of the future?. *Science*, 302 : 792–793.

- Rousis K, Moustakas K, Stylianou M, Papadopoulos A et Loizidou M. 2008. Management of waste from electrical and electronic equipment: the case of television sets and refrigerators. *Journal of Environmental Engineering and Science*, 7 : 105–114.
- Rout A et Binnemans K. 2014. solvent extraction of neodymium(III) by functionalized ionic liquid trioctylmethylammonium dioctyl diglycolamate in fluorine-free ionic liquid diluent. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53 : 6500–6508.
- Rout A et Binnemans K. 2015. Influence of the ionic liquid cation on the solvent extraction of trivalent rare-earth ions by mixtures of Cyanex 923 and ionic liquids. *Dalton Transactions*, 44 : 1379–1387.
- Rout A, Kotlarska J, Dehaen W et Binnemans K. 2013. Liquid–liquid extraction of neodymium(iii) by dialkylphosphate ionic liquids from acidic medium: the importance of the ionic liquid cation. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15 : 16533.
- Saleem MH, Ali S, Farrukh MA et Gillani SSA. 2025. Investigating the properties of cubic and hexagonal Nd₂O₃ nanoparticles for optics & energy storage material: experimental and DFT approach. *Solid State Communications*, 397 : 115836.
- Sikander A, Kelly S, Kuchta K, Sievers A, Willner T et Hursthouse AS. 2022. Chemical and microbial leaching of valuable metals from PCBs and tantalum capacitors of spent mobile phones. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 19 : 10006.
- Silva W, Zanatta M, Ferreira AS, Corvo MC et Cabrita EJ. 2020. Revisiting ionic liquid structure-property relationship: a critical analysis. *International Journal of Molecular Sciences*, 21 : 7745.
- Smiglak M, Reichert WM, Holbrey JD, Wilkes JS, Sun L, Thrasher JS, Kirichenko K, Singh S, Katritzky AR et Rogers RD. 2006. Combustible ionic liquids by design: is laboratory safety another ionic liquid myth?. *Chemical Communications*, 2554.
- Sobkowski M, Kraszewski A et Stawinski J. 2014. Recent advances in H-Phosphonate chemistry. Part 1. H-phosphonate esters: synthesis and basic reactions. Dans : Montchamp J-L éd. *Phosphorus Chemistry II*. Springer International Publishing, Cham, p. 137–177.
- Stein RT, Kasper AC et Veit HM. 2022. Recovery of rare earth elements present in mobile phone magnets with the use of organic acids. *Minerals*, 12 : 668.
- Sun X, Luo H et Dai S. 2012. Solvent extraction of rare-earth ions based on functionalized ionic liquids. *Talanta*, 90 : 132–137.

- Swatloski RP, Holbrey JD et Rogers RD. 2003. Ionic liquids are not always green: hydrolysis of 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate. *Green Chemistry*, 5 : 361.
- Tariq M, Forte PAS, Gomes MFC, Lopes JNC et Rebelo LPN. 2009. Densities and refractive indices of imidazolium- and phosphonium-based ionic liquids: effect of temperature, alkyl chain length, and anion. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 41 : 790–798.
- Tariq M, Carvalho PJ, Coutinho JAP, Marrucho IM, Lopes JNC et Rebelo LPN. 2011. Viscosity of (C2–C14) 1-alkyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide ionic liquids in an extended temperature range. *Fluid Phase Equilibria*, 301 : 22–32.
- Tran TT, Azra N, Iqbal M et Lee MS. 2020. Synthesis of succinimide based ionic liquids and comparison of extraction behavior of Co(II) and Ni(II) with bi-functional ionic liquids synthesized by Aliquat336 and organophosphorus acids. *Separation and Purification Technology*, 238 : 116496.
- Traoré Y. 2012. Perspective nouvelle pour la récupération de l'indium issu des e-déchets par électrodéposition dans les liquides ioniques à température ambiante. Thèse de doctorat en chimie, Université de Grenoble, Grenoble, France, 255 p.
- Troev KD. 2006. Chemistry and application of H-phosphonates. Elsevier, Amsterdam-Boston, 285 p.
- Turanov AN, Karandashev VK et Baulin VE. 2008. Extraction of rare-earth elements from nitric acid solutions with bidentate neutral organophosphorus compounds in the presence of 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate. *Radiochemistry*, 50 : 266–273.
- Umaña JE, Cashen RK, Zavala VM et Gebbie MA. 2025. Uncovering ion transport mechanisms in ionic liquids using data science. *Digital Discovery*, 4 : 1423–1436.
- Valves Instruments Plus Ltd. nd. Density of liquid water from 0°C to 100°C. Valves Instruments Plus Ltd, Manchester, UK.
- Van Yken J, Boxall NJ, Cheng KY, Nikoloski AN, Moheimani NR et Kaksonen AH. 2021. E-waste recycling and resource recovery: a review on technologies, barriers and enablers with a focus on oceania. *Metals*, 11 : 1313.
- Venkatesan P, Vander Hoogerstraete T, Hennebel T, Binnemans K, Sietsma J et Yang Y. 2018a. Selective electrochemical extraction of REEs from NdFeB magnet waste at room temperature. *Green Chemistry*, 20 : 1065–1073.

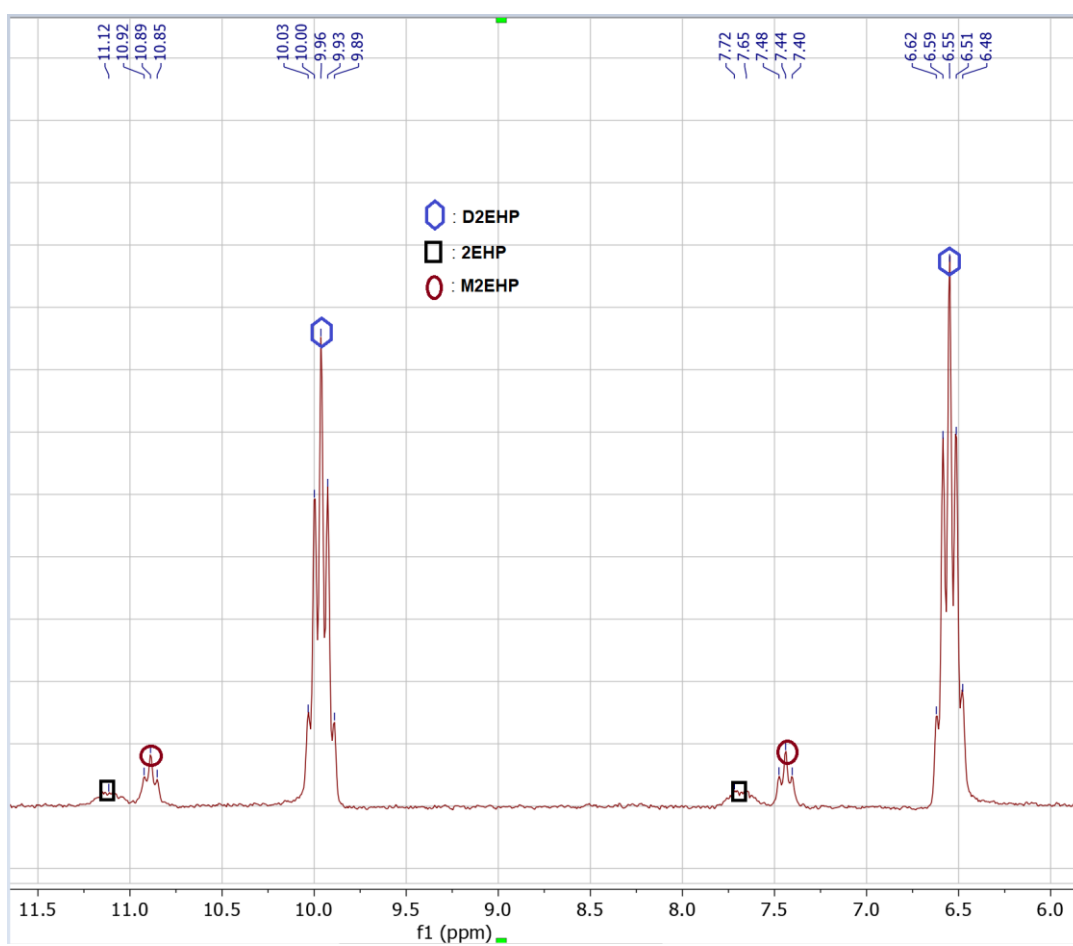
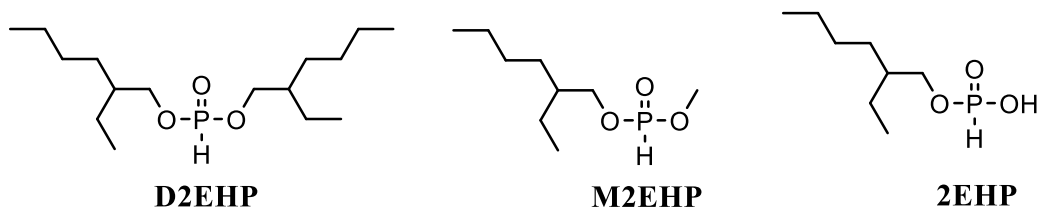
- Venkatesan P, Vander Hoogerstraete T, Binnemans K, Sun Z, Sietsma J et Yang Y. 2018b. Selective extraction of rare-earth elements from NdFeB magnets by a room-temperature electrolysis pretreatment step. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 6 : 9375–9382.
- Villagrán C, Deetlefs M, Pitner WR et Hardacre C. 2004. Quantification of halide in ionic liquids using ion chromatography. *Analytical Chemistry*, 76 : 2118–2123.
- Vivier V et Orazem ME. 2022. Impedance analysis of electrochemical systems. *Chemical Reviews*, 122 : 11131–11168.
- Wang K, Adidharma H, Radosz M, Wan P, Xu X, Russell CK, Tian H, Fan M et Yu J. 2017. Recovery of rare earth elements with ionic liquids. *Green Chemistry*, 19 : 4469–4493.
- Wang W, Yang H, Cui H, Zhang D, Liu Y et Chen J. 2011. Application of bifunctional ionic liquid extractants [A336][CA-12] and [A336][CA-100] to the lanthanum extraction and separation from rare earths in the chloride medium. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50 : 7534–7541.
- Watling H. 2016. Microbiological advances in biohydrometallurgy. *Minerals*, 6 : 49.
- Welton T. 1999. Room-temperature ionic liquids. solvents for synthesis and catalysis. *Chemical Reviews*, 99 : 2071–2084.
- Welton T. 2018. Ionic liquids: a brief history. *Biophysical Reviews*, 10 : 691–706.
- Widegren JA, Laesecke A et Magee JW. 2005. The effect of dissolved water on the viscosities of hydrophobic room-temperature ionic liquids. *Chemical Communications*, 1610.
- Won SW, Kotte P, Wei W, Lim A et Yun Y-S. 2014. Biosorbents for recovery of precious metals. *Bioresource Technology*, 160 : 203–212.
- Xiao F, Hu W, Zhao J et Zhu H. 2023. Technologies of recycling REEs and iron from NdFeB scrap. *Metals*, 13 : 779.
- Xie F, Zhang TA, Dreisinger D et Doyle F. 2014. A critical review on solvent extraction of rare earths from aqueous solutions. *Minerals Engineering*, 56 : 10–28.
- Xue W, Liu R, Liu X, Wang Y, Lv P et Yang Y. 2022. Selective extraction of Nd(III) by novel carboxylic acid based ionic liquids without diluent from waste NdFeB magnets. *Journal of Molecular Liquids*, 364 : 119919.

- Yang Y, Walton A, Sheridan R, Güth K, Gauß R, Gutfleisch O, Buchert M, Steenari B-M, Van Gerven T, Jones PT et Binnemans K. 2017. REE Recovery from end-of-life NdFeB permanent magnet scrap: a critical review. *Journal of Sustainable Metallurgy*, 3 : 122–149.
- Yoon H-S, Kim C-J, Chung K-W, Kim S-D, Lee J-Y et Kumar JR. 2016. Solvent extraction, separation and recovery of dysprosium (Dy) and neodymium (Nd) from aqueous solutions: waste recycling strategies for permanent magnet processing. *Hydrometallurgy*, 165 : 27–43.
- Yoshizawa M, Xu W et Angell CA. 2003. Ionic liquids by proton transfer: vapor pressure, conductivity, and the relevance of $\Delta p K_a$ from aqueous solutions. *Journal of the American Chemical Society*, 125 : 15411–15419.
- Zhang S, Lu X, Zhou Q, Li X, Zhang X et Li S. 2009. *Ionic liquids: physicochemical properties*. Elsevier, Amsterdam-Boston-London, 478 p.
- Zhang Y, Gu F, Su Z, Liu S, Anderson C et Jiang T. 2020. Hydrometallurgical recovery of rare earth elements from NdFeB permanent magnet scrap: a review. *Metals*, 10 : 841.
- Zhao T-Y, Li W-L, Kelebek S, Choi Y, Wu C-Q, Zhang W-J, Wang C-Y, Zhao Z-W et Sadri F. 2025. A comprehensive review on rare earth elements: resources, technologies, applications, and prospects. *Rare Metals*, 44 : 7011–7040.
- Zhou B, Li Z et Chen C. 2017. Global potential of rare earth resources and rare earth demand from clean technologies. *Minerals*, 7 : 203.
- Zuo Y, Liu Y, Chen J et Li DQ. 2008. The separation of cerium(IV) from nitric acid solutions containing thorium(IV) and lanthanides(III) using pure $[C_8mim]PF_6$ as extracting phase. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47 : 2349–2355.

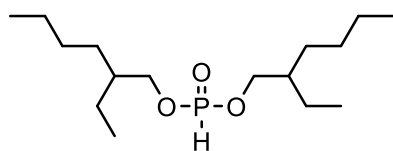
ANNEXES

ANNEXE 1: Spectres RMN ^1H et ^{31}P du D2EHP brut

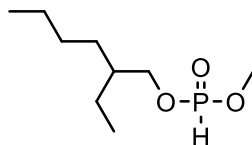
✚ Spectre RMN ^{31}P du D2EHP brut (202 MHz, CDCl_3)



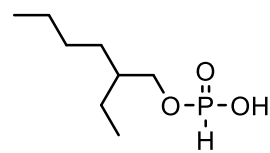
🌈 Spectre RMN ^1H du D2EHP brut (500 MHz, CDCl_3)



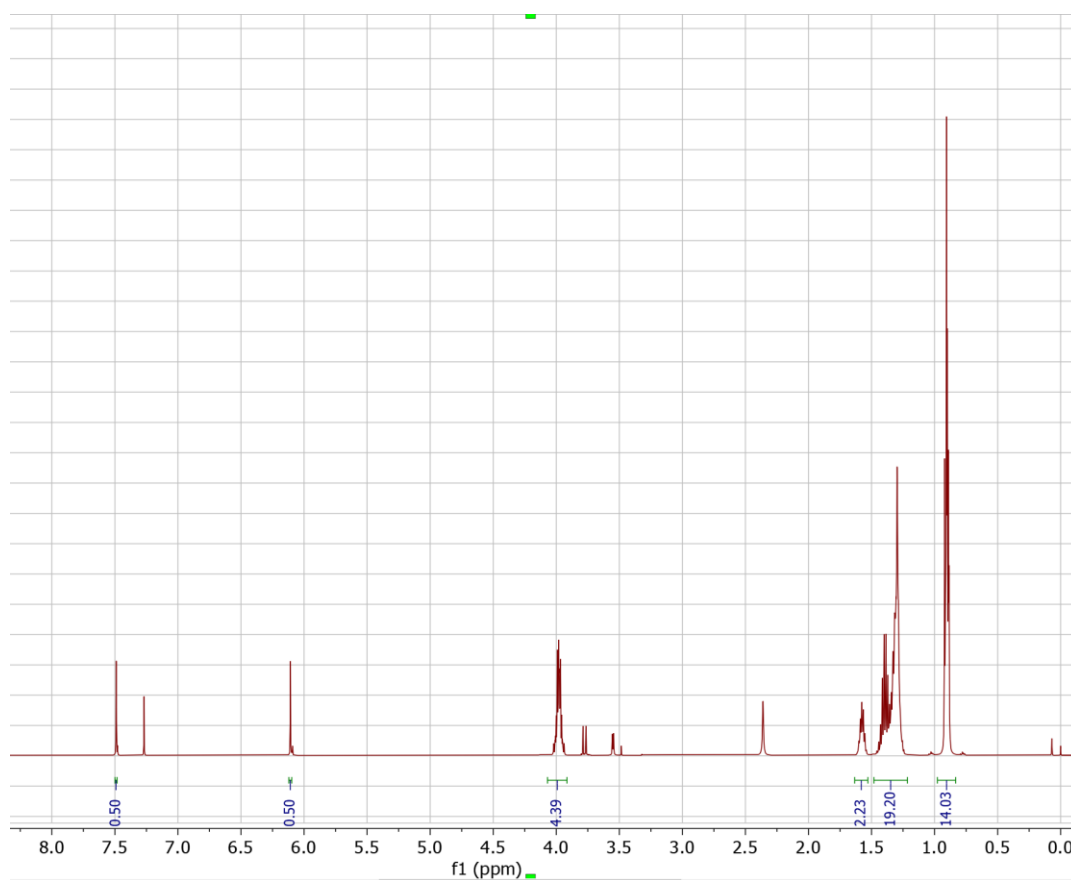
D2EHP



M2EHP

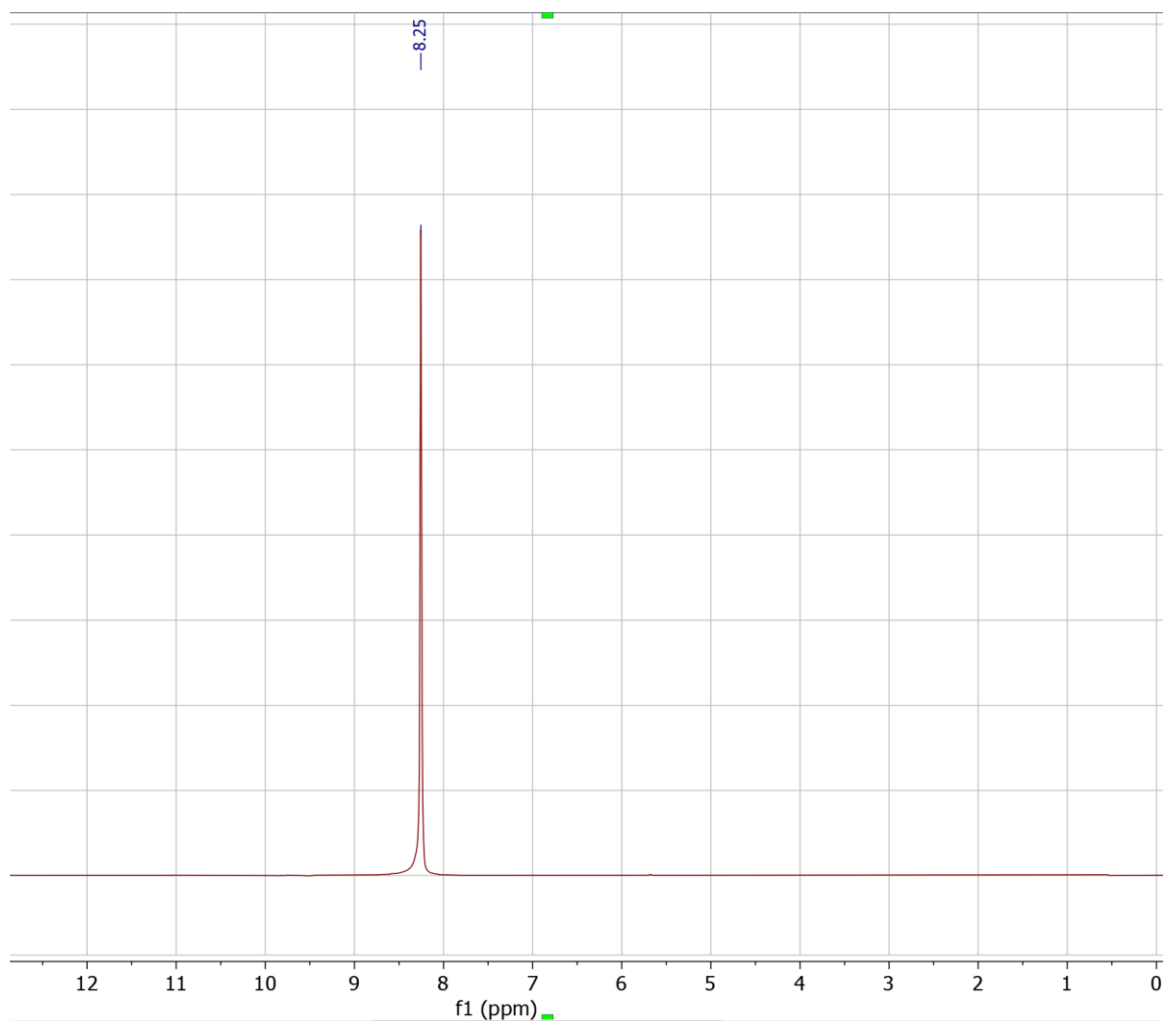
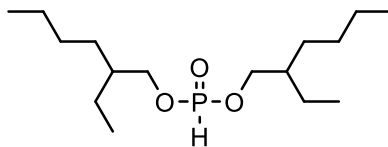


2EHP

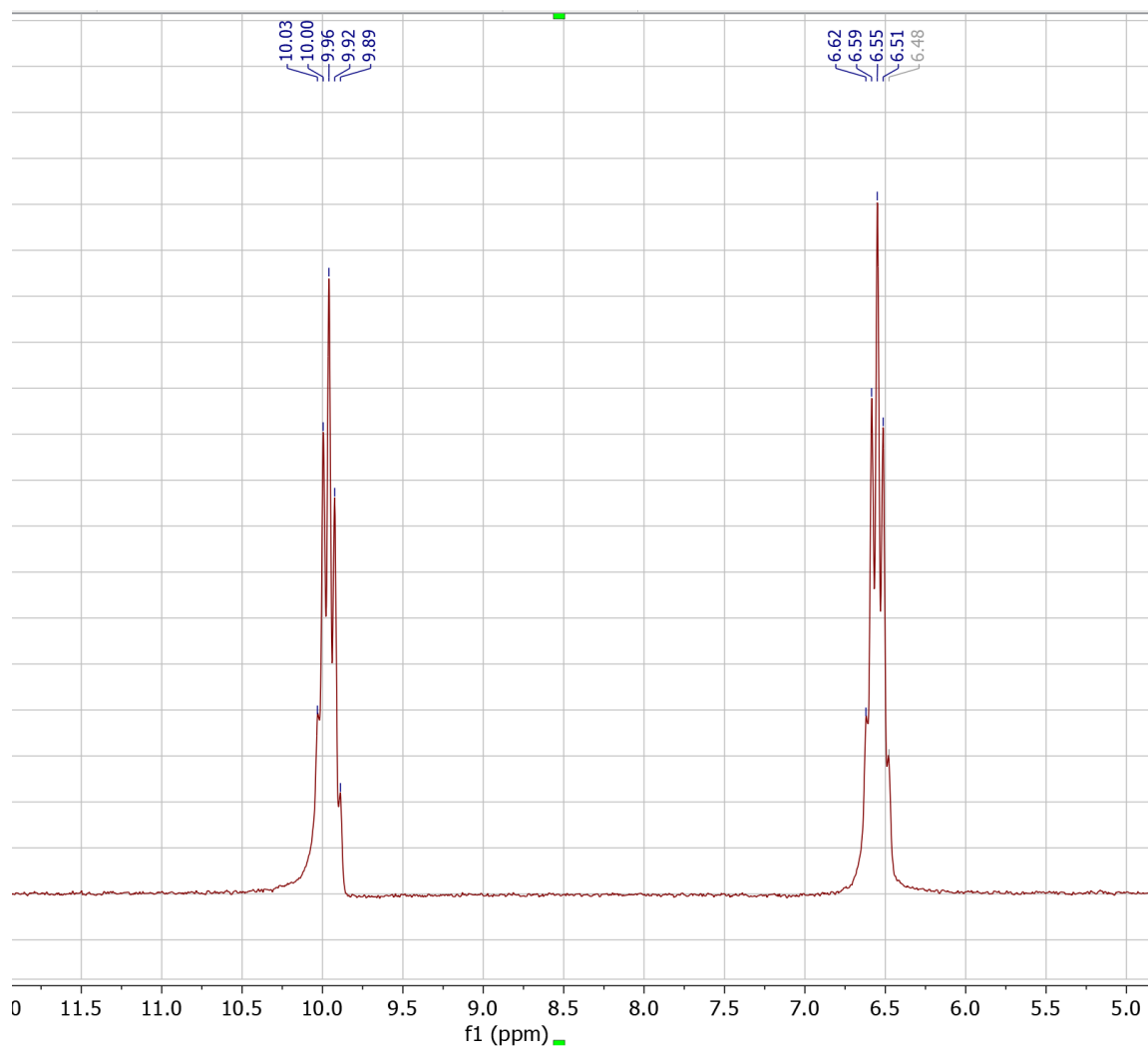
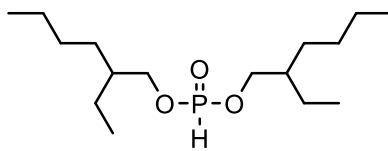


ANNEXE 2: Spectres RMN ^1H , $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ et $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ du D2EHP pure

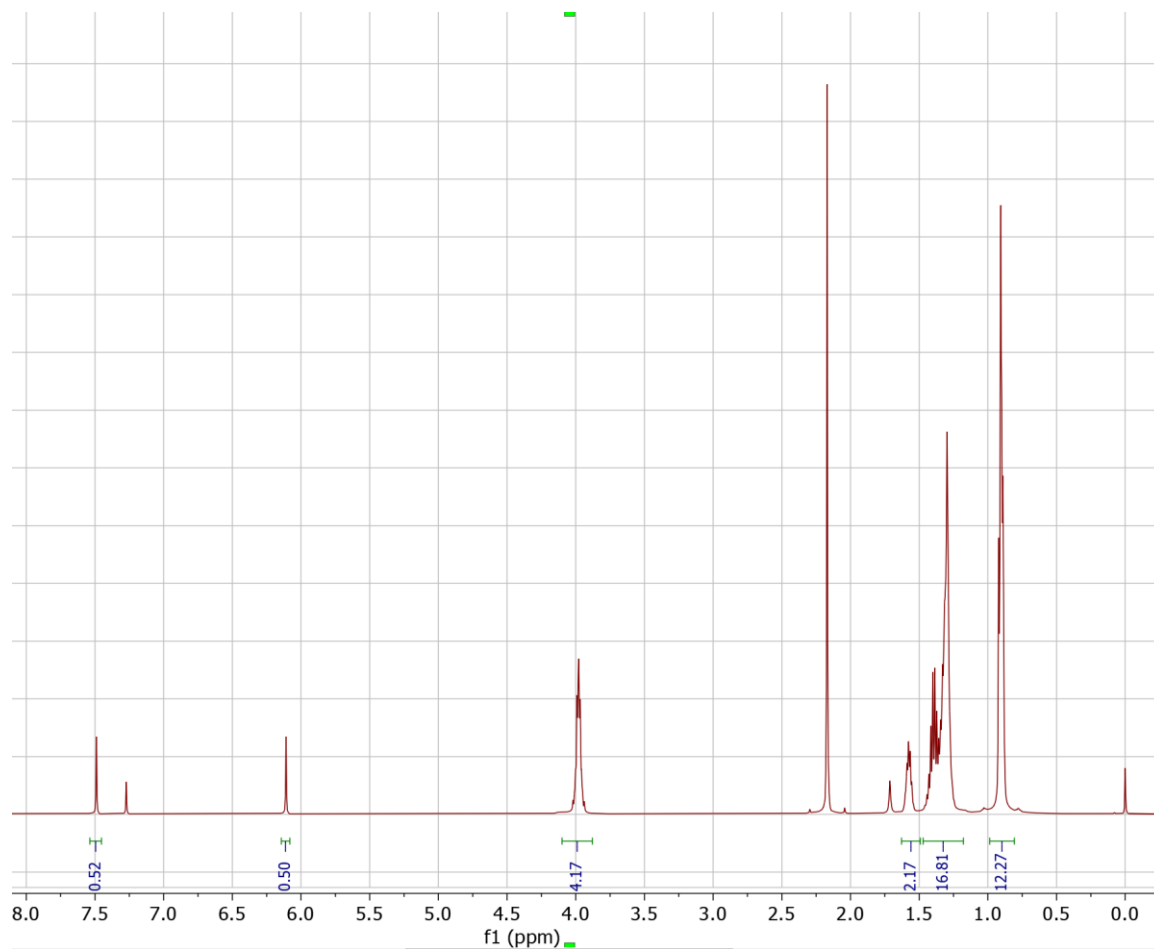
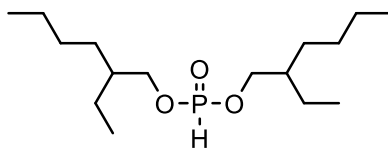
➤ Spectre RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ du D2EHP pure (202 MHz, CDCl_3)



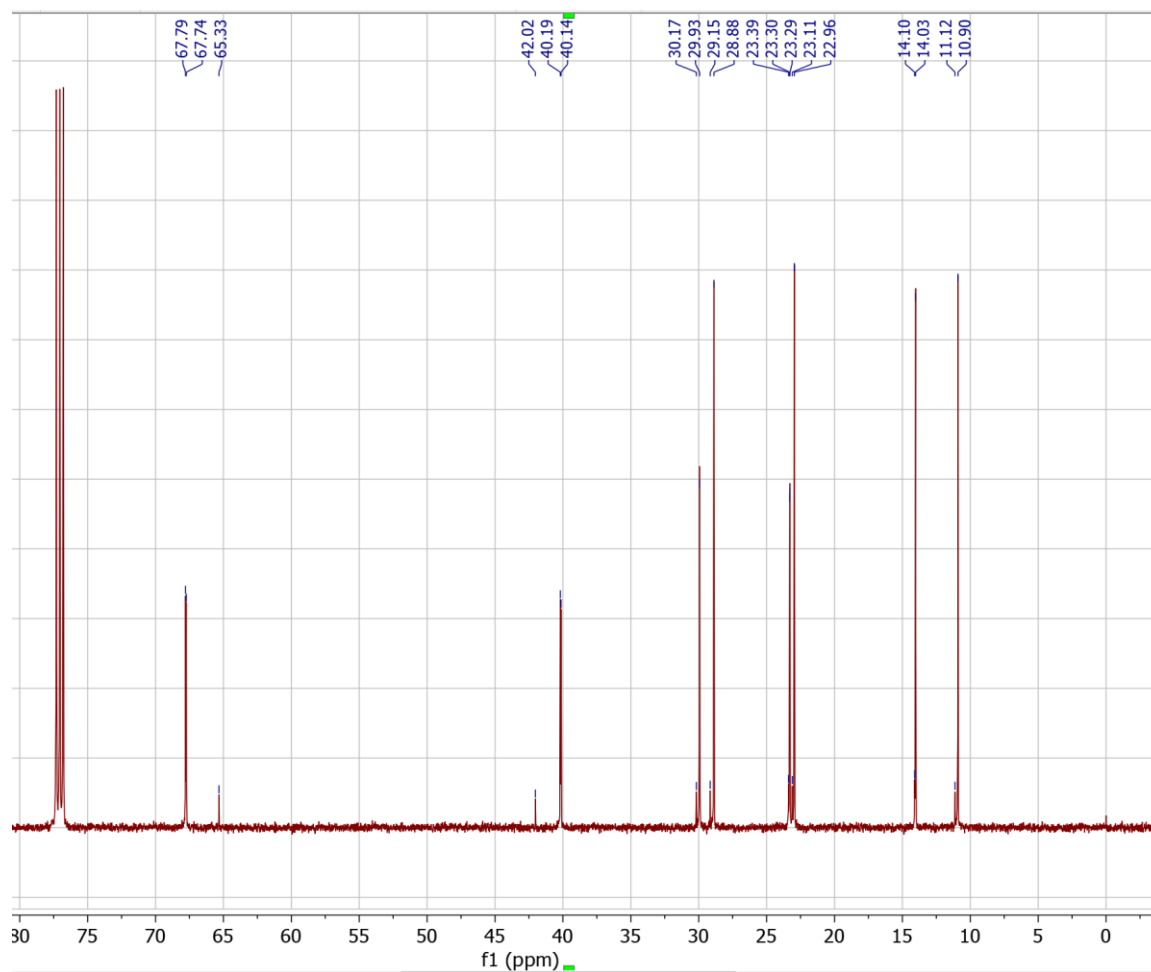
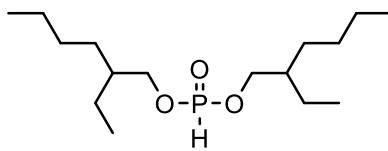
🚦 Spectre RMN ^{31}P du D2EHP pure (202 MHz, CDCl_3)



🚦 Spectre RMN ^1H du D2EHP pure (500 MHz, CDCl_3)

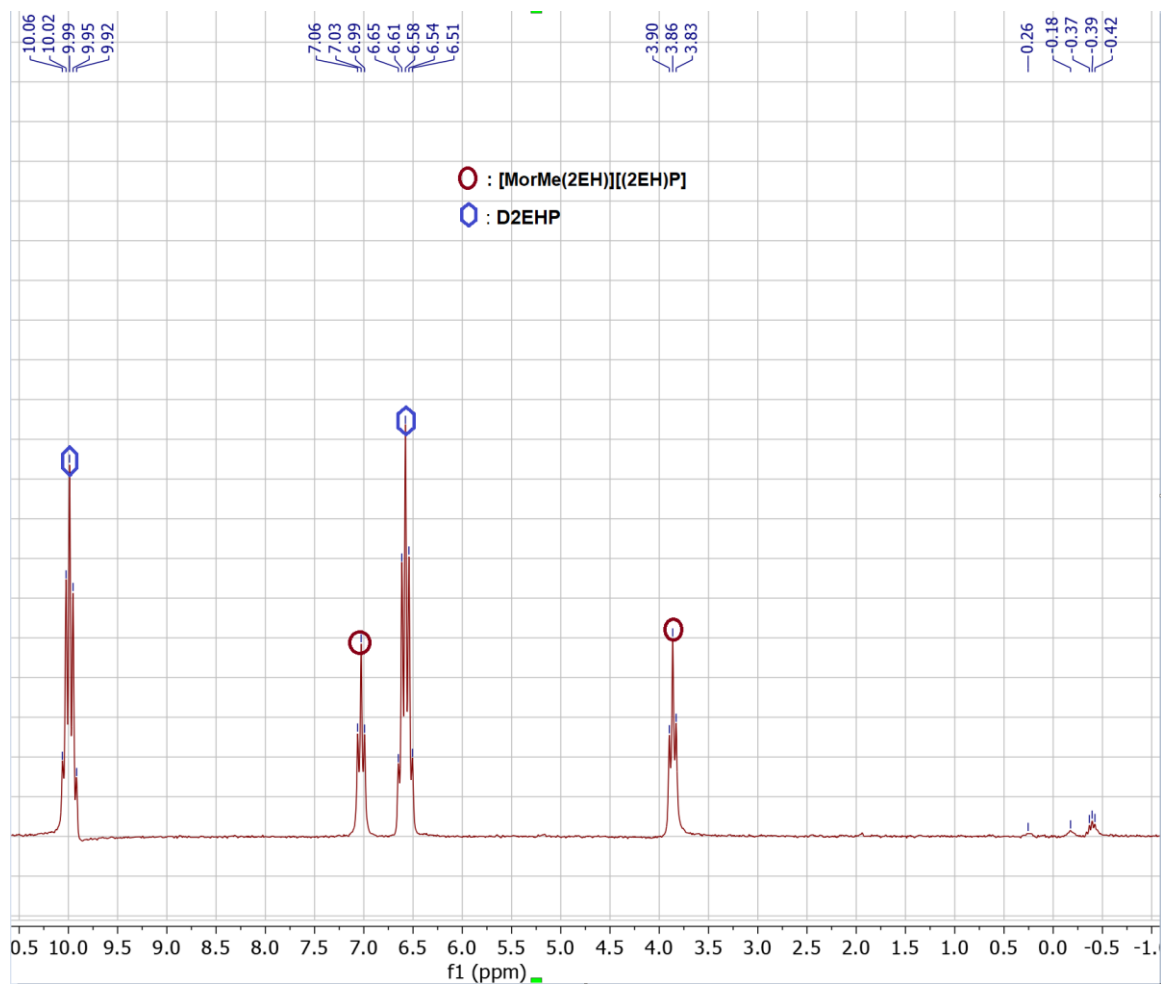



 Spectre RMN ^{13}C du D2EHP pure (125 MHz, CDCl_3)

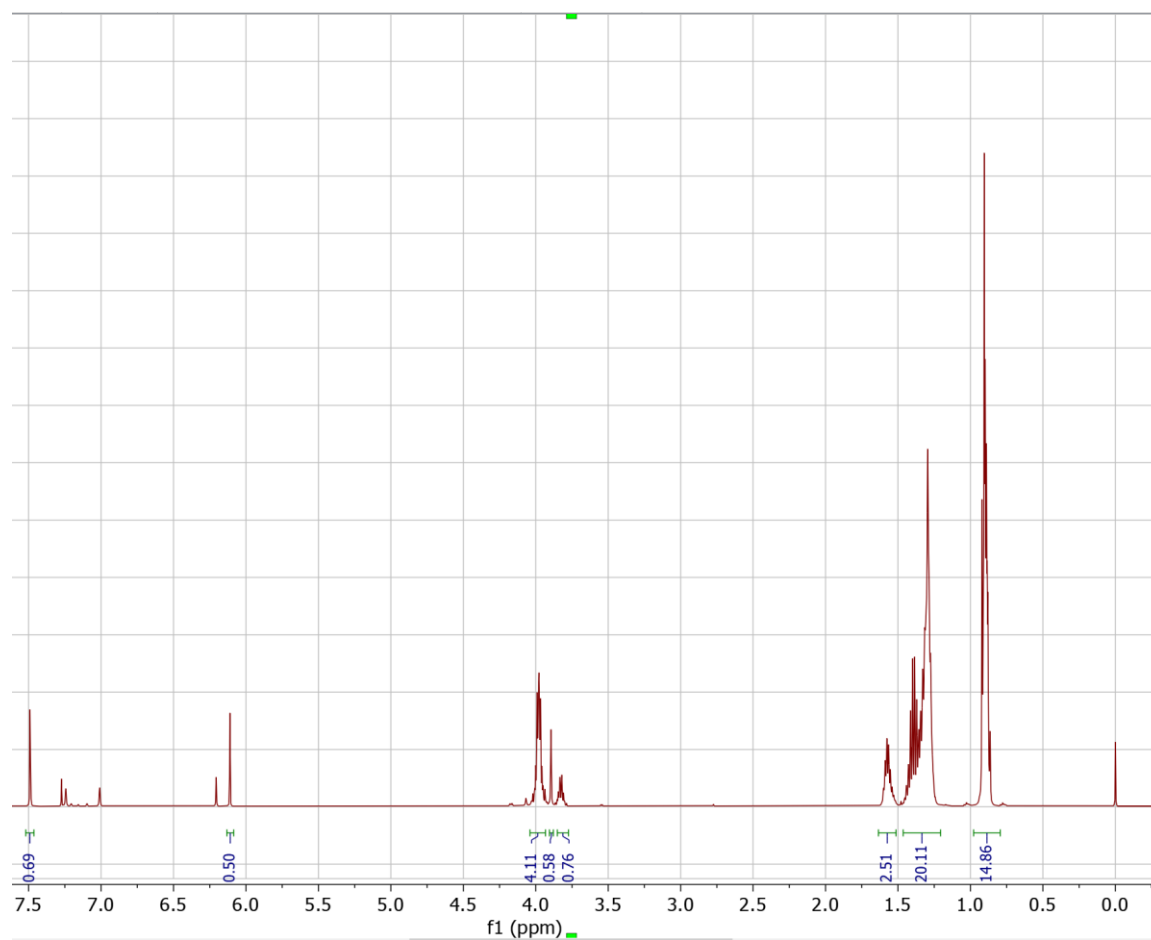


ANNEXE 3: Spectres RMN ^1H et $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ du mélange X

 Spectre RMN ^{31}P du mélange X (202 MHz, CDCl_3)

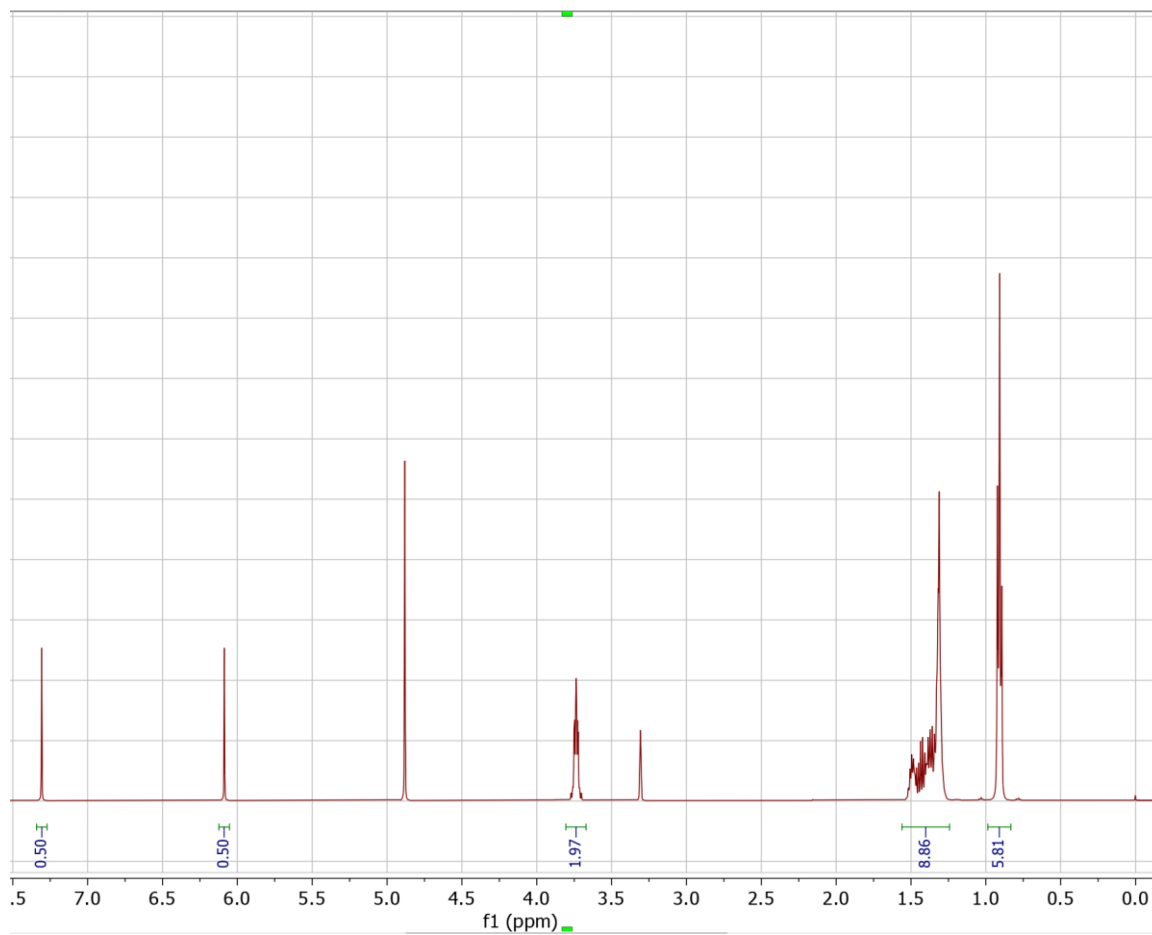
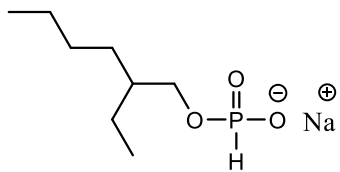


🚦 Spectre ^1H RMN du mélange X (500 MHz, CDCl_3)

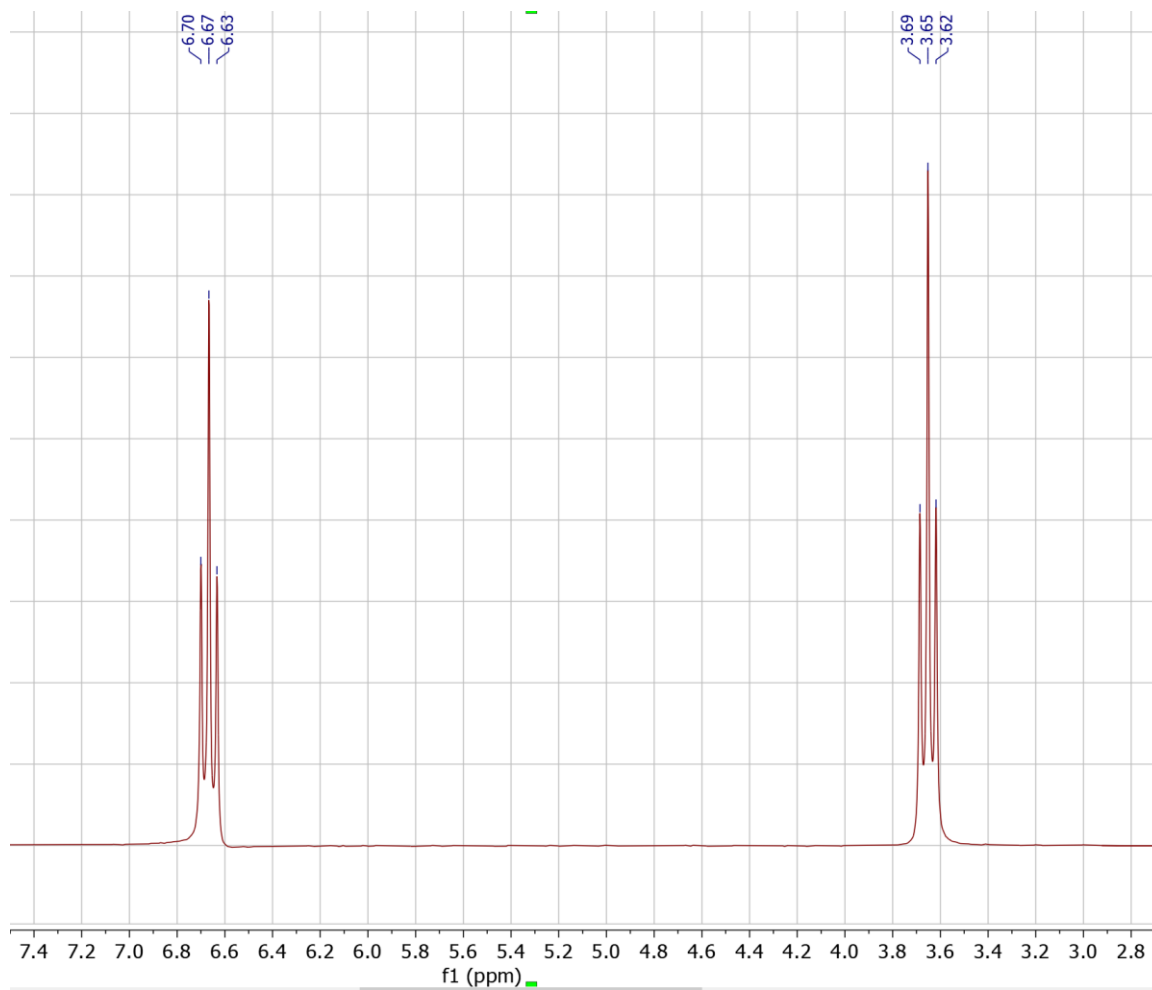
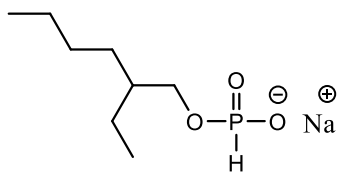


ANNEXE 4: Spectres RMN ^1H , ^{31}P et $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ du 2EHP-Na

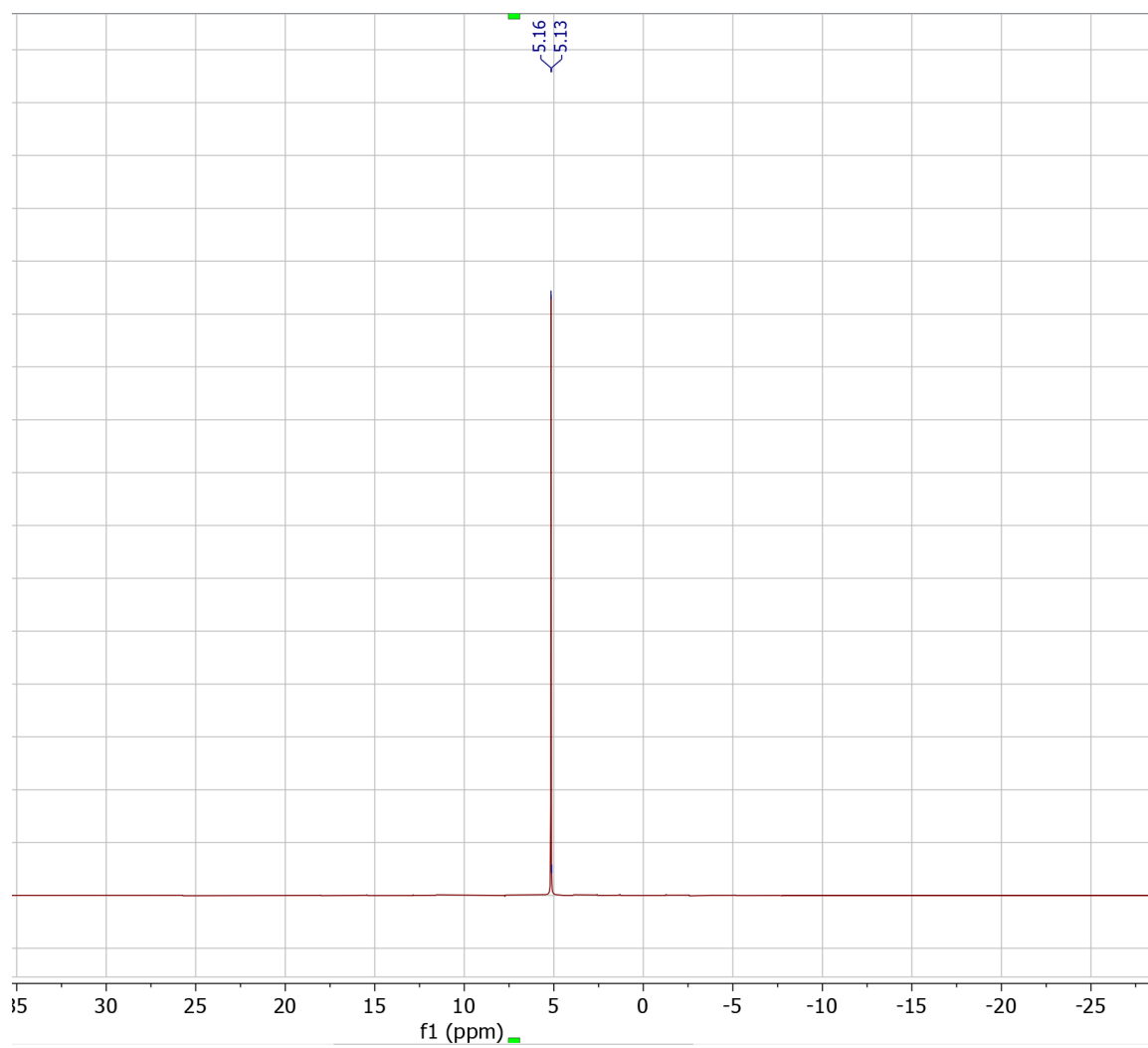
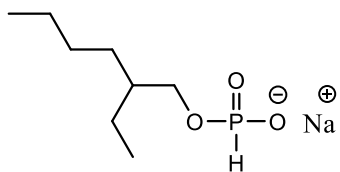
🌈 Spectre RMN ^1H du 2EHP-Na (500 MHz, MeOD- d_4)



➤ Spectre RMN ^{31}P du 2EHP-Na (202 MHz, MeOD- d_4)

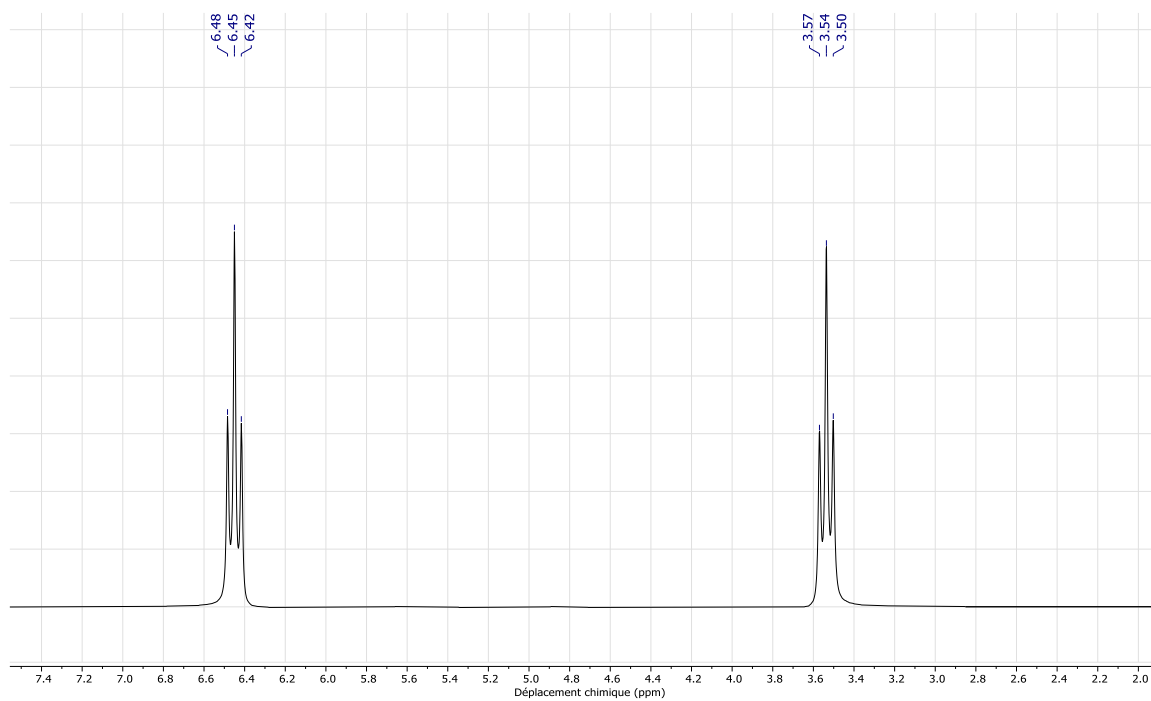
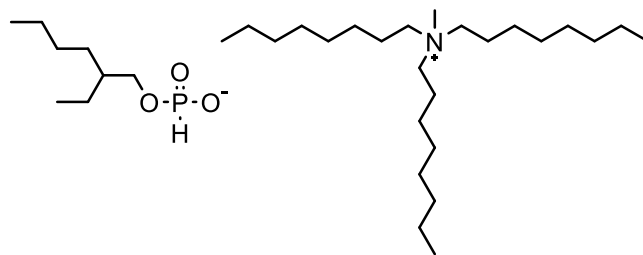


🚦 Spectre RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ du 2EHP-Na (202 MHz, MeOD-d_4)

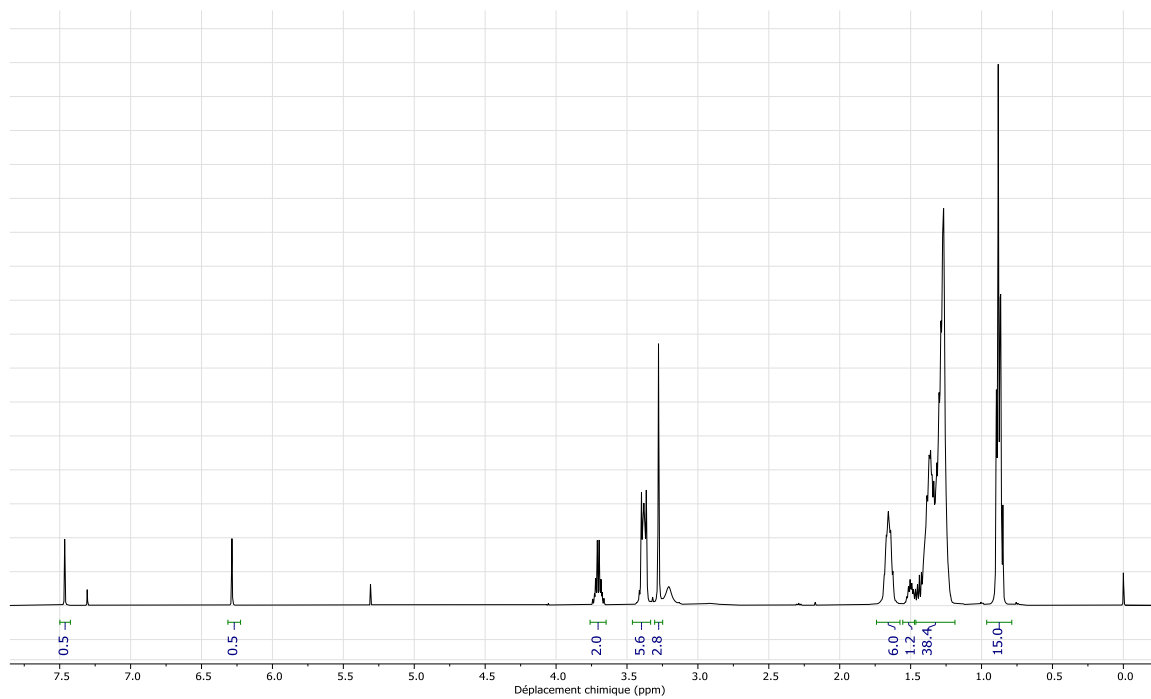
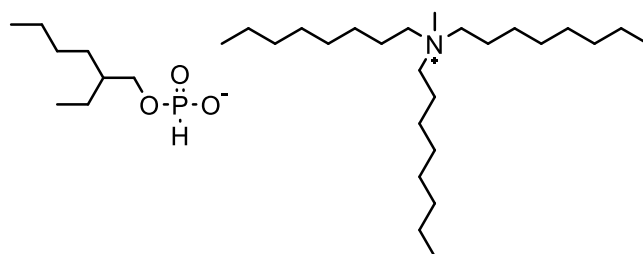


ANNEXE 5. Spectres RMN ^{31}P , ^1H , ^{13}C , DQF-COSY, HSQC et HMBC du $[\text{N}_{8881}][\text{(2EHP)}]$

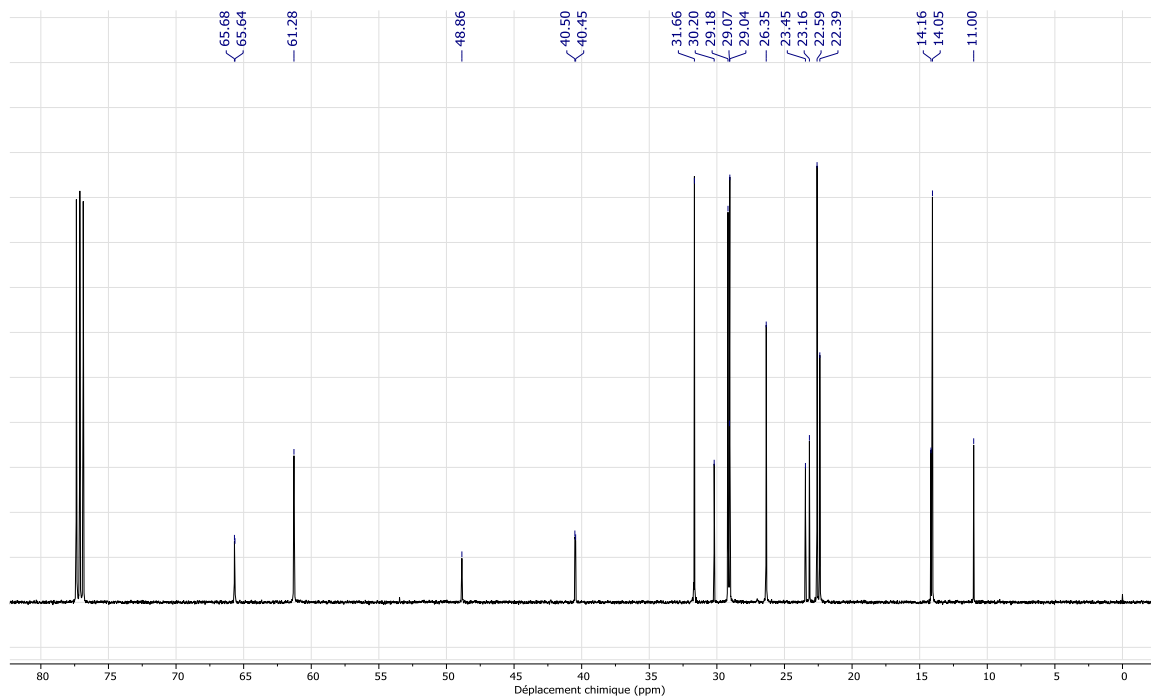
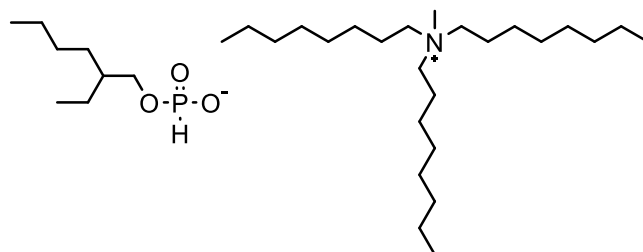
 **Spectres RMN ^{31}P du $[\text{N}_{8881}][\text{(2EHP)}]$ (202 MHz, CDCl_3)**

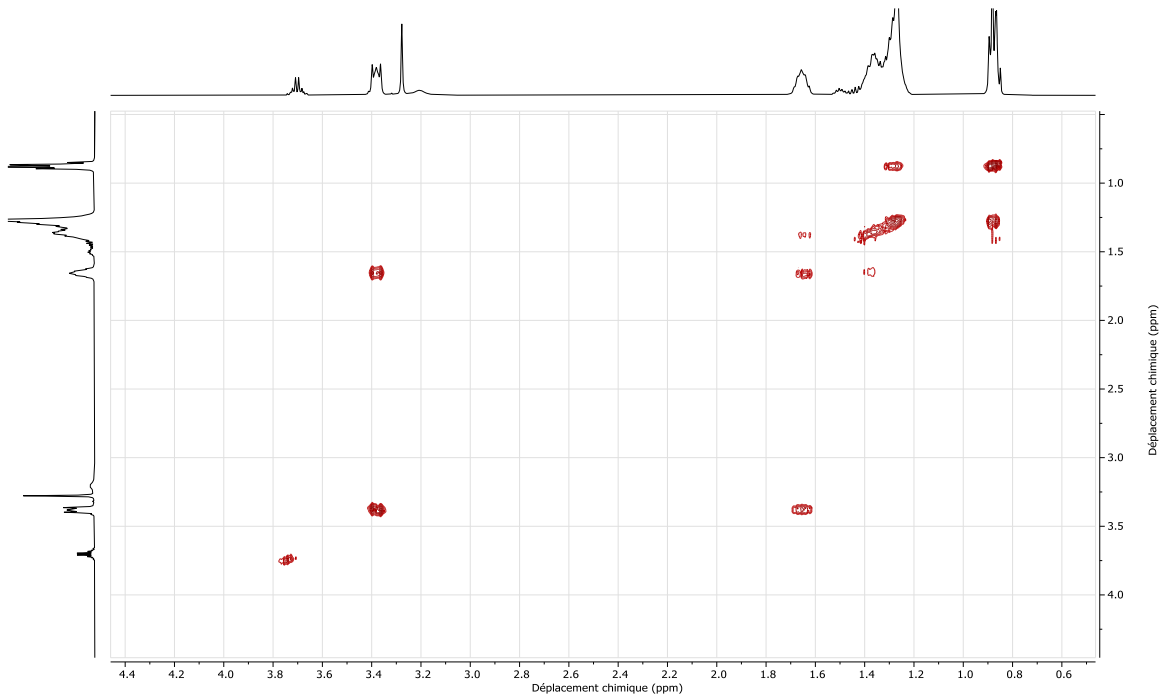
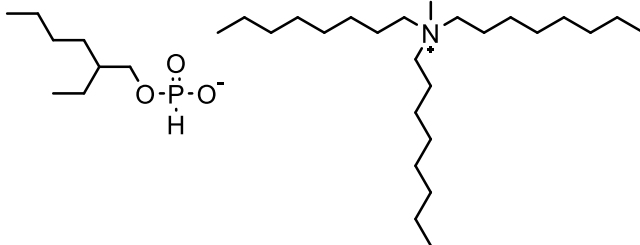


 Spectre RMN ^1H du $[\text{N}_{8881}][(\text{2EHP})]$ (500 MHz, CDCl_3)

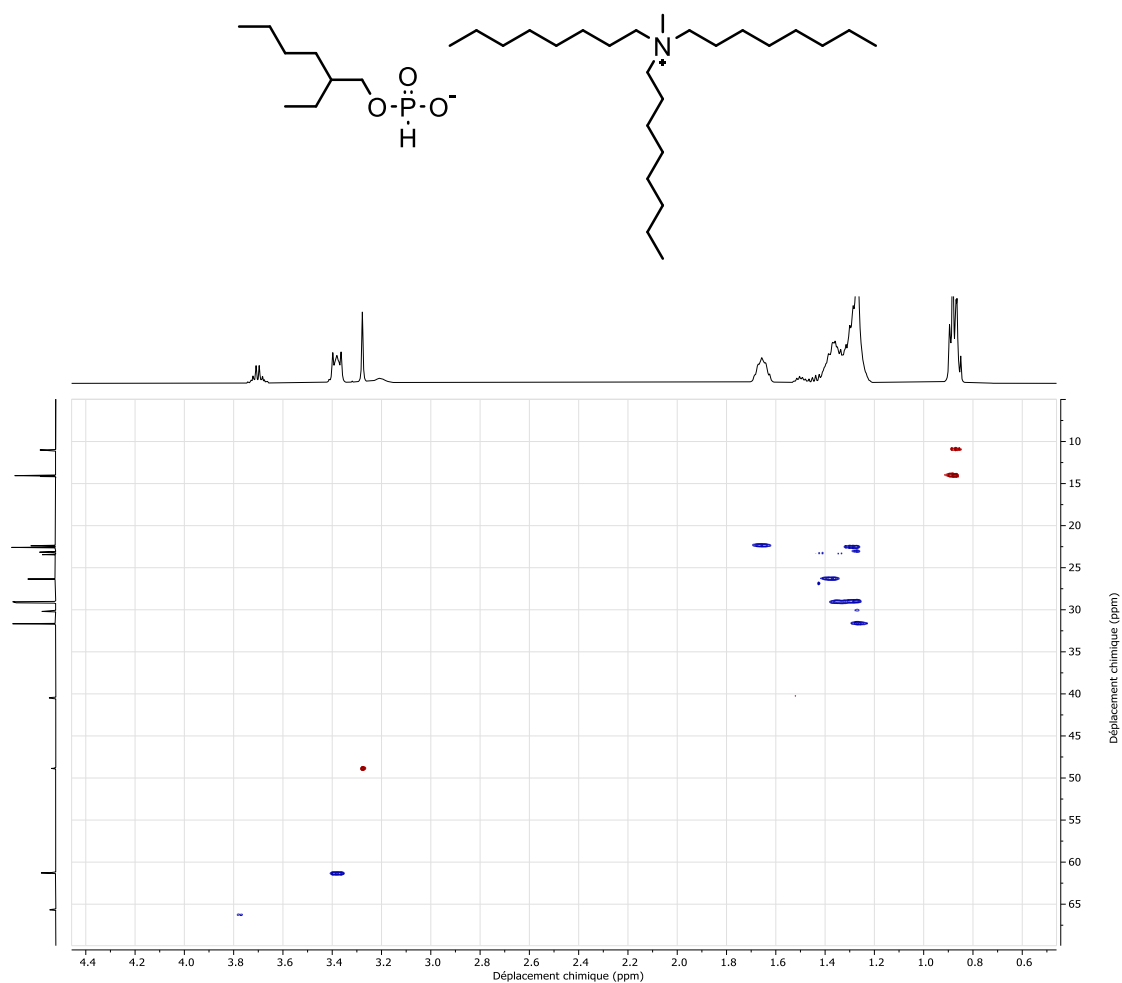


Spectre RMN ^{13}C du $[\text{N}_{8881}][(\text{2EHP})]$ (125 MHz, CDCl_3)

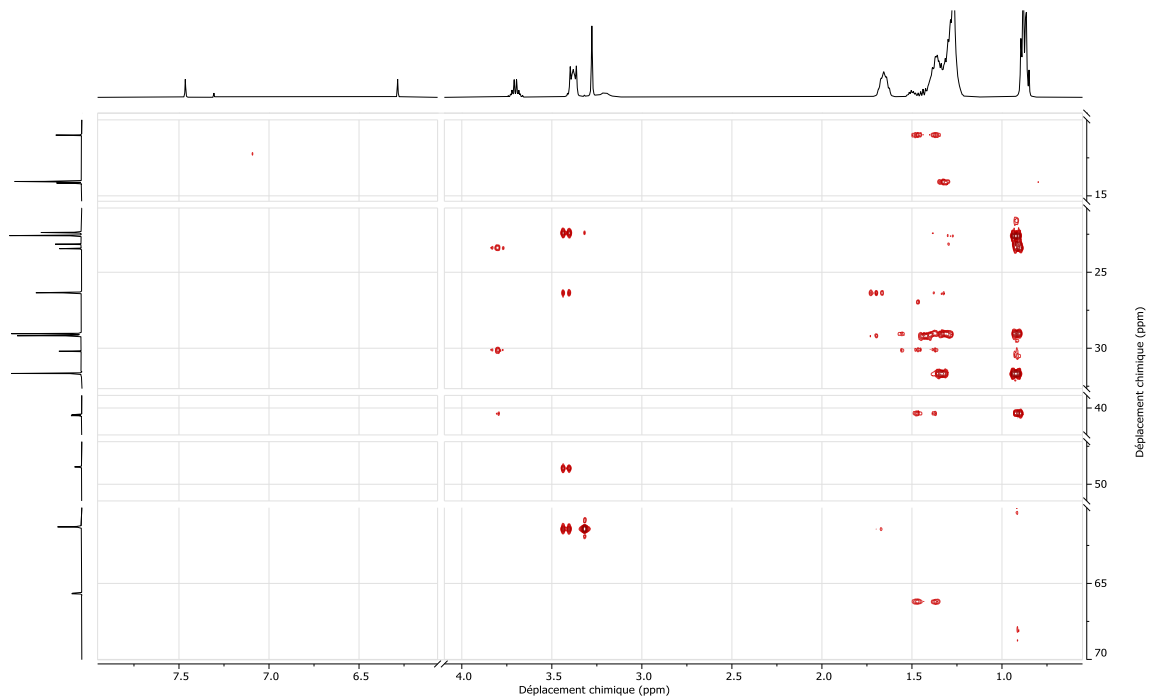
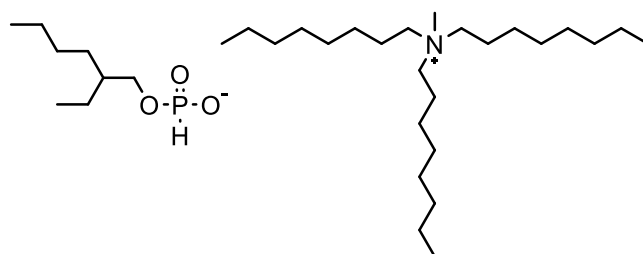




 Spectre RMN HSQC du [N₈₈₈₁][(2EHP)] (125 MHz, CDCl₃)




Spectre RMN HMBC du [N₈₈₈₁][(2EHP)] (125 MHz, CDCl₃)



ANNEXE 6. Développement théorique du mécanisme d'extraction

Détermination du coefficient de distribution D

L'efficacité de l'extraction est calculée à partir des concentrations de néodyme mesurées par ICP-EOS :

$$E = \frac{c_i - c_f}{c_i}$$

Où c_i est la concentration initiale (avant l'extraction) de néodyme dans l'eau et c_f est la concentration à l'équilibre (après l'extraction). Cette efficacité peut être exprimé en % en multipliant E par 100 :

$$\%E = E \times 100$$

On peut réarranger E pour calculer le rapport des concentrations de néodyme dans l'eau avant, et après l'extraction :

$$E = \frac{c_i - c_f}{c_i} = \frac{c_i}{c_i} - \frac{c_f}{c_i} = 1 - \frac{c_f}{c_i}$$

$$\frac{c_f}{c_i} = 1 - E$$

$$\frac{c_i}{c_f} = \frac{1}{1 - E}$$

Le coefficient de distribution est le rapport des concentrations de l'espèce dans chacune des deux phases (ch = cyclohexane/LI, et w = eau) à l'équilibre :

$$D = \frac{[Nd^{3+}]_{ch}}{[Nd^{3+}]_w}$$

Ainsi, la concentration à l'équilibre du néodyme dans l'eau correspond à la concentration finale mesurée par ICP :

$$[Nd^{3+}]_{aq} = c_f$$

Quant à la concentration du néodyme dans la phase organique, elle peut être déduite à partir des concentrations de néodyme dans l'eau avant et après l'extraction, ainsi que des volumes des deux phases :

$$[Nd^{3+}]_{ch} = \frac{(c_i - c_f)V_w}{V_{ch}}$$

Nous verrons plus loin que le néodyme dans le cyclohexane est en fait lié aux anions di-2-éthylhexylhydrogénophosphate (DEHP) et sera désigné :

$$[\text{Nd}^{3+}]_{ch} = [\text{NdP}_3(ch)]$$

Aussi, le rapport volumique est défini par la variable Φ :

$$\Phi = \frac{V_w}{V_{ch}}$$

Donc :

$$[\text{NdP}_3(ch)] = (c_i - c_f)\Phi$$

Le coefficient de distribution devient :

$$D = \frac{[\text{NdP}_3(ch)]}{[\text{Nd}^{3+}]_w} = \frac{(c_i - c_f)\Phi}{c_f}$$

On peut réarranger cette expression comme suit :

$$D = \Phi \left(\frac{c_i}{c_f} - 1 \right)$$

$$D = \Phi \left(\frac{1}{1-E} - 1 \right) = \Phi \left(\frac{1 - (1-E)}{1-E} \right)$$

$$D = \Phi \left(\frac{E}{1-E} \right)$$

En résumé,

$$D = \frac{E\Phi}{1-E}$$

Proposition d'un mécanisme d'extraction impliquant uniquement les anions H-phosphonate

Afin d'interpréter l'influence de l'acidité sur l'extraction du Nd^{3+} , un modèle d'équilibre simplifié a été proposé. Dans ce modèle, les deux espèces constitutives du liquide ionique $[\text{N}_{8881}][2\text{EHP}]$ sont notées respectivement N^+ pour le cation trioctylméthylammonium (N_{8881}^+) et P^- pour l'anion di(2-éthylhexyl)hydrogénophosphonate (DEHP^-).

Le mécanisme proposé repose sur les étapes suivantes : le liquide ionique est partiellement transféré de la phase organique vers la phase aqueuse, où il se dissocie en ses ions constitutifs. L'anion P^- peut ensuite soit être protoné par les ions H^+ présents en solution, soit se coordonner au Nd^{3+} . Lorsque trois anions P^- se coordonnent à un ion Nd^{3+} , une espèce électriquement neutre est formée,

ce qui favorise son transfert vers la phase organique. La Figure 4-1 illustre de manière simplifiée les différents équilibres pris en compte dans le modèle proposé.

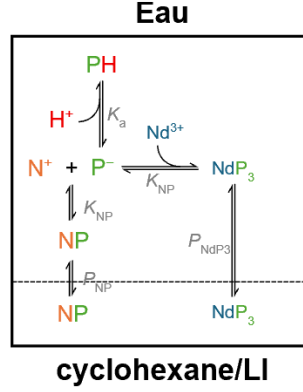


Figure 4-1 : Schéma simplifié des équilibres chimiques impliqués dans l'extraction du Nd^{3+} par le liquide ionique $[\text{N}_{8881}][2\text{EHP}]$.

Les équations d'équilibre ainsi que les constantes associées sont présentées ci-dessous :

a.	$3\text{NP}(\text{ch}) \rightleftharpoons 3\text{NP}(\text{aq})$	$P_{\text{NP}} = \frac{[\text{NP}(\text{aq})]^3}{[\text{NP}(\text{ch})]^3}$
b.	$3\text{NP}(\text{aq}) \rightleftharpoons 3\text{N}^+(\text{aq}) + 3\text{P}^-(\text{aq})$	$K_{\text{NP}} = \frac{[\text{N}^+(\text{aq})]^3 [\text{P}^-(\text{aq})]^3}{[\text{NP}(\text{aq})]^3}$
c.	$\text{P}^-(\text{aq}) + \text{H}^+(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{PH}(\text{aq})$	$1/K_a = \frac{[\text{PH}(\text{aq})]}{[\text{P}^-(\text{aq})][\text{H}^+(\text{aq})]}$
d.	$3\text{P}^-(\text{aq}) + \text{Nd}^{3+}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{NdP}_3(\text{aq})$	$K_{\text{NdP}} = \frac{[\text{NdP}_3(\text{aq})]}{[\text{P}^-(\text{aq})]^3 [\text{Nd}^{3+}(\text{aq})]}$
e.	$\text{NdP}_3(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{NdP}_3(\text{ch})$	$P_{\text{NdP}} = \frac{[\text{NdP}_3(\text{ch})]}{[\text{NdP}_3(\text{aq})]}$

L'anion P^- peut se lier à deux espèces, soit le néodyme, ce qui permettra un transfert d'une espèce neutre vers la phase organique, ou les cations H^+ . Ces deux processus peuvent être résumés en combinant les équations a+b+d+e ou a+b+c :

f.	$3\text{NP}(\text{ch}) + \text{Nd}^{3+}(\text{aq}) \rightleftharpoons 3\text{N}^+(\text{aq}) + \text{NdP}_3(\text{ch})$	$K_f = P_{\text{NP}} K_{\text{NP}} K_{\text{NdP}} P_{\text{NdP}}$ $K_f = \frac{[\text{N}^+(\text{aq})]^3 [\text{NdP}_3(\text{ch})]}{[\text{NP}(\text{ch})]^3 [\text{Nd}^{3+}(\text{aq})]}$
g.	$\text{NP}(\text{ch}) + \text{H}^+(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{N}^+(\text{aq}) + \text{PH}(\text{aq})$	$K_g = \frac{\sqrt[3]{P_{\text{NP}} K_{\text{NP}}}}{K_a}$ $K_g = \frac{[\text{N}^+(\text{aq})][\text{PH}(\text{aq})]}{[\text{NP}(\text{ch})][\text{H}^+(\text{aq})]}$

Les deux expressions d'équilibre peuvent être réarrangées et combinées ainsi :

$$K_f = \frac{[\text{N}^+(\text{aq})]^3 [\text{NdP}_3(\text{ch})]}{[\text{NP}(\text{ch})]^3 [\text{Nd}^{3+}(\text{aq})]}$$

$$\frac{K_f[\text{Nd}^{3+}(\text{aq})]}{[\text{NdP}_3(\text{ch})]} = \frac{[\text{N}^+(\text{aq})]^3}{[\text{NP}(\text{ch})]^3}$$

$$\frac{[\text{N}^+(\text{aq})]}{[\text{NP}(\text{ch})]} = \sqrt[3]{\frac{K_f[\text{Nd}^{3+}(\text{aq})]}{[\text{NdP}_3(\text{ch})]}}$$

et

$$K_g = \frac{[\text{N}^+(\text{aq})][\text{PH}(\text{aq})]}{[\text{NP}(\text{ch})][\text{H}^+(\text{aq})]} = \frac{[\text{PH}(\text{aq})]}{[\text{H}^+(\text{aq})]} \sqrt[3]{\frac{K_f[\text{Nd}^{3+}(\text{aq})]}{[\text{NdP}_3(\text{ch})]}}$$

$$K_g^3 = \frac{[\text{PH}(\text{aq})]^3}{[\text{H}^+(\text{aq})]^3} \cdot \frac{K_f[\text{Nd}^{3+}(\text{aq})]}{[\text{NdP}_3(\text{ch})]}$$

$$\frac{[\text{NdP}_3(\text{ch})]}{[\text{Nd}^{3+}(\text{aq})]} = \frac{K_f[\text{PH}(\text{aq})]^3}{K_g^3[\text{H}^+(\text{aq})]^3}$$

Le coefficient de distribution peut être intégré à l'expression précédente :

$$\frac{[\text{NdP}_3(\text{ch})]}{[\text{Nd}^{3+}(\text{aq})]} = D = \frac{K_f[\text{PH}(\text{aq})]^3}{K_g^3[\text{H}^+(\text{aq})]^3}$$

$$\log D = \log \left(\frac{K_f[\text{PH}(\text{aq})]^3}{K_g^3[\text{H}^+(\text{aq})]^3} \right)$$

$$\log D = \ln \left(\frac{K_f[\text{PH}(\text{aq})]^3}{K_g^3} \right) - \log([\text{H}^+(\text{aq})]^3)$$

$$\log D = -3 \log([\text{H}^+(\text{aq})]) + \log \left(\frac{K_f[\text{PH}(\text{aq})]^3}{K_g^3} \right)$$

On peut réintégrer les constantes d'équilibres de base :

$$\log D = -3 \log([\text{H}^+(\text{aq})]) + \log(K_{\text{NdP}} P_{\text{NdP}} K_a^3 [\text{PH}(\text{aq})]^3)$$

Ces constantes sont inconnues. Cependant, lorsqu'on trace la droite des logarithmes du coefficient de distribution et de la concentration des cations H^+ , on trouve une valeur de 2,93, ce qui est très proche du facteur 3 de l'équation précédente.

🚦 Évaluation de l'hypothèse d'une participation des ions nitrate

Une seconde hypothèse considère la participation éventuelle des ions nitrate dans la sphère de coordination du Nd^{3+} .

Si on prend en considération la possibilité de la participation de groupes nitrates dans la complexation du néodyme, les équations deviennent :

a.	$n\text{NP}(ch) \rightleftharpoons n\text{NP}(aq)$	$P_{\text{NP}} = \frac{[\text{NP}(aq)]^n}{[\text{NP}(ch)]^n}$
b.	$n\text{NP}(aq) \rightleftharpoons n\text{N}^+(aq) + n\text{P}^-(aq)$	$K_{\text{NP}} = \frac{[\text{N}^+(aq)]^n [\text{P}^-(aq)]^n}{[\text{NP}(aq)]^n}$
c.	$\text{P}^-(aq) + \text{H}^+(aq) \rightleftharpoons \text{PH}(aq)$	$1/K_a = \frac{[\text{PH}(aq)]}{[\text{P}^-(aq)][\text{H}^+(aq)]}$
d.	$n\text{P}^-(aq) + (3-n)\text{NO}_3^-(aq) + \text{Nd}^{3+}(aq) \rightleftharpoons \text{NdP}_n(\text{NO}_3)_{3-n}(aq)$	$K_{\text{NdP}} = \frac{[\text{NdP}_n(\text{NO}_3)_{3-n}(aq)]}{[\text{P}^-(aq)]^n [\text{NO}_3^-(aq)]^{3-n} [\text{Nd}^{3+}(aq)]}$
e.	$\text{NdP}_n(\text{NO}_3)_{3-n}(aq) \rightleftharpoons \text{NdP}_n(\text{NO}_3)_{3-n}(ch)$	$P_{\text{NdP}} = \frac{[\text{NdP}_n(\text{NO}_3)_{3-n}(ch)]}{[\text{NdP}_n(\text{NO}_3)_{3-n}(aq)]}$

Les équations globales deviennent :

f.	$n\text{NP}(ch) + (3-n)\text{NO}_3^-(aq) + \text{Nd}^{3+}(aq) \rightleftharpoons n\text{N}^+(aq) + \text{NdP}_n(\text{NO}_3)_{3-n}(ch)$	$K_f = \frac{K_{\text{NP}} K_{\text{NP}} K_{\text{NdP}} P_{\text{NdP}}}{[\text{N}^+(aq)]^n [\text{NdP}_n(\text{NO}_3)_{3-n}(ch)]}$ $K_f = \frac{[\text{N}^+(aq)]^n [\text{NdP}_n(\text{NO}_3)_{3-n}(ch)]}{[\text{NP}(ch)]^n [\text{NO}_3^-(aq)]^{3-n} [\text{Nd}^{3+}(aq)]}$
g.	$\text{NP}(ch) + \text{H}^+(aq) \rightleftharpoons \text{N}^+(aq) + \text{PH}(aq)$	$K_g = \frac{\sqrt[n]{P_{\text{NP}} K_{\text{NP}}}}{K_a}$ $K_g = \frac{[\text{N}^+(aq)][\text{PH}(aq)]}{[\text{NP}(ch)][\text{H}^+(aq)]}$

$$K_f = \frac{[\text{N}^+(aq)]^n [\text{NdP}_n(\text{NO}_3)_{3-n}(ch)]}{[\text{NP}(ch)]^n [\text{NO}_3^-(aq)]^{3-n} [\text{Nd}^{3+}(aq)]}$$

$$\frac{K_f [\text{NO}_3^-(aq)]^{3-n} [\text{Nd}^{3+}(aq)]}{[\text{NdP}_n(\text{NO}_3)_{3-n}(ch)]} = \frac{[\text{N}^+(aq)]^n}{[\text{NP}(ch)]^n}$$

$$\frac{[\text{N}^+(aq)]}{[\text{NP}(ch)]} = \sqrt[n]{\frac{K_f [\text{NO}_3^-(aq)]^{3-n} [\text{Nd}^{3+}(aq)]}{[\text{NdP}_n(\text{NO}_3)_{3-n}(ch)]}}$$

$$K_g = \frac{[\text{N}^+(aq)][\text{PH}(aq)]}{[\text{NP}(ch)][\text{H}^+(aq)]} = \frac{[\text{PH}(aq)]}{[\text{H}^+(aq)]} \cdot \sqrt[n]{\frac{K_f [\text{NO}_3^-(aq)]^{3-n} [\text{Nd}^{3+}(aq)]}{[\text{NdP}_n(\text{NO}_3)_{3-n}(ch)]}}$$

$$\frac{K_g^n [\text{H}^+(aq)]^n}{K_f [\text{PH}(aq)]^n [\text{NO}_3^-(aq)]^{3-n}} = \frac{[\text{Nd}^{3+}(aq)]}{[\text{NdP}_n(\text{NO}_3)_{3-n}(ch)]} = \frac{1}{D}$$

$$\log D = \log \left(\frac{K_f [\text{PH}(aq)]^n [\text{NO}_3^-(aq)]^{3-n}}{K_g^n [\text{H}^+(aq)]^n} \right)$$

$$\log D = -n \log([\text{H}^+(aq)]) + (3-n) \log([\text{NO}_3^-(aq)]) + \log \left(\frac{K_f [\text{PH}(aq)]^n}{K_g^n} \right)$$

Comme les ions H^+ et NO_3^- sont ajoutés ensemble, leur concentration est pratiquement identique.

Ainsi, l'équation précédente devient :

$$\log D = \log \left(\frac{K_f [\text{PH}(aq)]^n [\text{H}^+(aq)]^{3-n}}{K_g^3 [\text{H}^+(aq)]^n} \right)$$

$$\log D = \log \left(\frac{K_f [\text{PH}(aq)]^n [\text{H}^+(aq)]^{3-2n}}{K_g^n} \right)$$

$$\log D = (3 - 2n) \log([\text{H}^+(aq)]) + \log \left(\frac{K_f [\text{PH}(aq)]^n}{K_g^n} \right)$$

Étant donné que le coefficient a été calculé à 2,93, on peut déduire n :

$$3 - 2n = -2,93$$

$$-2n = -5,93$$

$$n = 2,97$$

La valeur obtenue ($n = 2,97$) est très proche de 3. Dans le cadre du modèle considéré, ce résultat indique que l'espèce majoritairement extraite est formée d'environ trois anions H-phosphonate par ion Nd^{3+} . La participation des ions nitrate à la stœchiométrie principale du complexe extrait apparaît donc négligeable. Cette conclusion est cohérente avec les résultats expérimentaux présentés dans le manuscrit, qui mettent en évidence une implication dominante des groupements phosphonates dans le processus d'extraction.