

EXTRACTION DU LANTHANUM (III) PAR LE LIQUIDE IONIQUE ASCORBATE.

Y. BENMANSOUR, O. ABDERRAHIM, MOHAMED A. DIDI

Laboratoire des Technologies de Séparation et de Purification, Département de chimie, Faculté des Sciences, Université de Tlemcen, Algérie

Reçu le 17/05/2017 – Accepté le 15/01/2018

Résumé

Cette étude concerne l'extraction de La(III) par la technique d'extraction liquide-liquide en utilisant un liquide ionique modifié (LI) de l'Aliquat 336. La caractérisation du liquide ionique est faite par spectroscopie IRTF, test au AgNO₃, chromatographie couche mince et analyse thermogravimétrique. Les conditions optimales d'extraction de La(III) ont été déterminées par l'étude de divers paramètres comme: temps d'agitation, concentration initiale en ion La(III), concentration en LI, rapport volumique, acidité de la phase aqueuse, ajout de sel et température. Les paramètres thermodynamiques (ΔH° , ΔS° et ΔG°) calculés indiquent que le processus d'extraction est endothermique et spontané.

Mots clés : Lanthane(III), extraction liquide-liquide, liquide ionique, paramètres thermodynamiques.

Abstract

This study concern the extraction of Lanthanum (III) by liquid-liquid extraction, using a modified ionic liquid (LI) of Aliquat 336. Characterization of the ionic liquid is done by FTIR spectroscopy, AgNO₃ test, thin layer chromatography and thermogravimetric analysis. Optimal conditions for the extraction of La (III) were determined by studying the influence of the parameters: Stirring time, initial concentration of ion (III), concentration of LI, volume ratio, acidity of the aqueous phase, addition of salt and temperature. The thermodynamic parameters (ΔH° , ΔS° and ΔG°) calculated indicate that the extraction process is endothermic and spontaneous.

Keywords : Lanthanum (III), liquid-liquid extraction, ionic liquid, thermodynamic parameters.

المخلص

تتعلق هذه الدراسة إلى استخراج La (III) بواسطة تقنية استخراج السائل - السائل باستخدام السائل الأيونية المعدلة (LI) من Aliquat 336. توصيف السائل الأيونية أدلى به FTIR الطيفي، واختبار AgNO₃، رقيقة اللونية طبقة والتحليل الوزني الحراري. تم تحديد شروط استخراج أفضل من La(III) من خلال النظر في معايير مختلفة مثل: اثاره الوقت، تركيز أيون الأولي La(III)، وتركيز LI، نسبة الحجم والحموضة من المرحلة المائية، إضافة الملح ودرجة الحرارة. المعلمات الحرارية (ΔH° , ΔS° et ΔG°) المحسوب تشير إلى أن عملية الاستخراج ماص للحرارة وعفوية.

الكلمات المفتاحية: La (III)، الاستخراج سائل-سائل، السائل الأيونية، المعلمات الحرارية.

Introduction :

La similitude des propriétés chimiques des terres rares rend difficile leur séparation [1]. Le lanthane, de la famille des terres rares, possède des propriétés exceptionnelles qui le rend largement utilisé dans des domaines variés tels que : traceurs biologiques des ions Ca^{2+} , le traitement du cancer, fertilisant en agriculture, additif dans des alliages, la fabrication de certaines qualités de verres optiques, catalyseur en synthèse organique, le stockage de l'hydrogène et autres [2-4]. Parmi les procédés les plus utilisés pour son extraction est l'extraction liquide – liquide, par des extractants en phase organique, reste la méthode la plus efficace pour sa concentration et sa purification à partir de son minerai ou des eaux usées industrielles, dans lesquelles sa concentration peut être importante [5-8]. Les liquides ioniques constituent une alternative potentielle à l'utilisation d'extractants organiques très chers, difficiles à conserver et nuisibles à l'environnement [9-12].

Dans ce travail nous nous sommes intéressés à optimiser les conditions opératoires pour l'extraction liquide - liquide du cation métallique La(III) par un liquide ionique modifié (Aliquat 336–Ascorbate) solubilisé dans le dichlorométhane.

2. DETAILS EXPERIMENTAUX

2.1. Produits chimiques

Aliquat 336, $\text{C}_{25}\text{H}_{54}\text{NCl}$ (Aldrich Chemistry), Acide ascorbique (L (+)) $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ (Merck), Dichlorométhane, $\geq 99\%$, Acétone, $\geq 99\%$, Acétate d'éthyle, Ether diéthylique, Benzène, Ethanol technique, 96%, hydroxyde de sodium, 80%, Solution tampon à pH = 3,3, Acide chlorhydrique, 36,5-38 %, Acide nitrique, $\geq 69\%$, Acétate d'ammonium de Fluka, Nitrate de Lanthane $\{\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}$, (M: 433,02 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$), ArsenazoIII disodium, (M= 820,34 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$), Méthanol technique, Cyanure de potassium, Sulfate de sodium, Chlorure de sodium, Dithionite de sodium, Nitrate de sodium, Chlorure de potassium, 99,5% et Hexane de Merck.

2.2. Appareillage

L'ajustement du pH a été réalisé sur un pH-mètre muni d'une électrode en verre combinée de marque HANNA.

Le dosage du La (III) a été effectué par dosage spectrophotométrique Uv-Vis sur un spectrophotomètre SPECORD 210 plus. Des prélèvements de 100 μL de lanthane sont dosés par UV-Visible après l'ajout de 2 mL de tampon à pH = 3,3 et 100 μL d'Arzenazo III.

2.3. Méthodologie

Le liquide ionique obtenu par modification de l'Aliquat 336 et appliqué dans une extraction liquide-liquide de La(III) à partir de solution est obtenue par la

dissolution du nitrate de lanthane(III). Afin de déterminer les meilleures conditions opératoires, pour cette extraction, différents paramètres ont été étudiés.

- La modification de l'Aliquat 336 est réalisée en deux étapes: La 1^{ère} étape consiste à la neutralisation par une solution de NaOH l'acide ascorbique (3,9156 g) pour avoir l'ascorbate de sodium en solution (25 mL). Dans la 2^{ème} étape et dans un ballon tri-cols, un mélange d'ascorbate de sodium (solubilisé dans l'eau distillée) et d'Aliquat 336 (solubilisé le méthanol) dans un rapport molaire ascorbate de sodium/Aliquat 336 supérieure à 3 fois est porté à reflux. Pour éviter l'insolubilité de l'Aliquat 336 dans le mélange, le rapport volumique méthanol/eau est fixé à 3. Au cours du reflux la couleur du mélange a viré de l'incolore vers le jaune pâle. Après 8 heures de reflux, le maximum de solvant est évaporé pour récupérer le produit insoluble dans l'eau. La purification du liquide ionique est réalisée par une succession (3 fois) d'extraction liquide-liquide dans le dichlorométhane (15 mL). Le liquide ionique obtenu est plus visqueux que l'Aliquat 336 et de couleur marron clair. La caractérisation de ce liquide ionique est réalisée par les différentes méthodes analytiques: comparaison entre les spectres infrarouge avec transformé de Fourier des deux composés de bases l'ascorbate de sodium et l'Aliquat 336, comparaison entre les comportements de l'Aliquat 336 et le liquide ionique modifié en fonction d'un chauffage sous un courant d'azote (ATG) et la différence de solubilité.

- Les différents paramètres étudiés pour optimiser le procédé d'extraction sont: le temps d'agitation, la concentration initiale de La(III) en phase aqueuse, la concentration initiale du liquide ionique en phase organique, l'acidité du mélange réactionnel par l'ajout d'acide nitrique, la force ionique en phase aqueuse, le rapport volumique (aqueux/organique) et finalement la température. L'effet de chaque paramètre est réalisé on portant sous agitation magnétique constante le mélange des deux phases avec la variation d'un seul paramètre à la fois et en gardant les autres inchangés.

3. Résultats et Discussion

3.1. Identification du liquide ionique modifié

Le spectre IRTF du liquide ionique modifié présente l'ensemble des bandes caractéristique de l'ascorbate de sodium et de l'Aliquat, à savoir:

(i)- deux bandes entre 1670 et 1700 cm^{-1} caractéristique de la liaison C=O (ester), et celle entre 1730 et 1750 cm^{-1} caractéristique de la liaison C-O (ester) sur les deux spectres de l'acide ascorbique et du liquide ionique obtenu,

(ii) l'apparition des bandes à 2925 cm^{-1} et à 2960 cm^{-1} caractéristiques des liaisons C-H dans CH_2 et dans CH_3 de l'Aliquat 336) sur les deux spectres de l'Aliquat et du liquide ionique

L'analyse thermogravimétrique (ATG) des trois constituants à montré une différence dans leurs comportements. Dans l'intervalle de température $T < 206$ °C, l'Aliquat 336 est plus stable que le liquide ionique modifié alors qu'à $T > 206$ °C c'est le liquide ionique modifié qui devient plus stable (moins de perte de masse).

EXTRACTION DU LANTHANUM (III) PAR LE LIQUIDE IONIQUE ASCORBATE.

L'absence de l'ion chlorure sur le liquide ionique modifié est prouvée par l'ajout d'une solution de nitrate d'argent et l'absence de trouble ou précipité (AgCl).

En plus de ces constatations, les tests de solubilité ont montré que le liquide ionique modifié est insoluble dans l'hexane solvant qui solubilise bien l'Aliquat 336.

3.2. Extraction liquide –liquide de La (III)

L'extraction du La(III), à partir d'une solution de nitrate de lanthane $\text{La}(\text{NO}_3)_3$, est réalisée par une extraction liquide – liquide. L'extractant est le liquide ionique modifié. L'homogénéisation des mélanges, dans des tubes à essai avec bouchons de 10 mL, est faite par agitation magnétique.

3.2.1. Détermination du temps d'extraction

L'effet du temps de contact entre les deux phases est parmi les paramètres les plus importants dans une extraction. Le temps d'extraction est le temps nécessaire et suffisant d'échange de La^{3+} entre la phase aqueuse et la phase organique. Les résultats obtenus sont représentés dans la Figure 1.

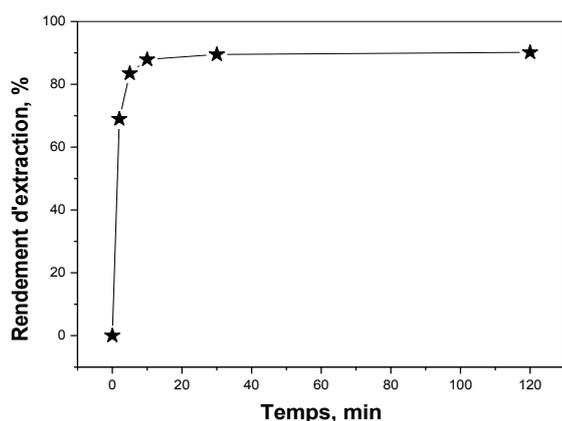


Figure 1. Evolution du rendement d'extraction en fonction du temps d'agitation, $V_{org} = 1,0 \text{ mL}$, $V_{aq} = 1,0 \text{ mL}$, $\text{pH} = 5,1$, $[\text{La}^{3+}] = 5,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{LI}] = 8,4 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, $T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$.

De la Figure 1, on remarque que la courbe obtenue peut être divisée en deux paliers:

- ❖ Le 1^{er} palier de $t = 0$ à $t = 10 \text{ mn}$, où le rendement d'extraction augmente rapidement de 0,0 à 87,9%,
- ❖ Le 2^{ème} palier de $t = 10$ à $t = 120 \text{ mn}$, où le rendement d'extraction augmente lentement de 87,9% à 90,2%,

De la courbe, on remarque que 30 minutes d'agitation est le temps suffisant pour atteindre l'équilibre.

3.2.2. Effet de la concentration initiale en La (III)

Dans cette étude, la concentration initiale en La^{3+} est variée et on garde constante la concentration de l'extractant à 84 mmol.L^{-1} . Les résultats obtenus sont présentés dans la Figure 2 suivante:

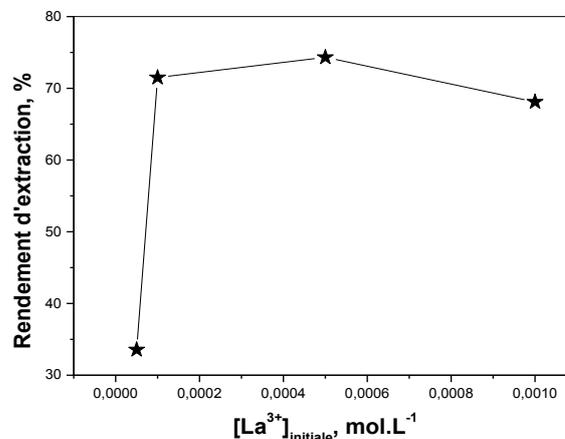


Figure 2. Evolution du rendement d'extraction en fonction de la concentration initiale en La(III), $V_{org} = 1,0 \text{ mL}$, $V_{aq} = 1,0 \text{ mL}$, $\text{pH} = 5,1$, $[\text{EX}] = 8,4 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, $t = 30 \text{ mn}$ et $T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$.

De la Figure 2, on remarque que le rendement d'extraction augmente de 33,6 à 74,3 % dans le premier intervalle de concentration de lanthane 0,05 à 0,5 mmol.L^{-1} , puis il diminue, il est donc inutile de dépasser la concentration de 0,5 mmol.L^{-1} .

3.2.3. Effet de la concentration initiale en liquide ionique :

L'effet de la concentration de l'extractant (LI) dans la phase organique est étudié en faisant varier la concentration de l'extractant dans la phase organique de 0,5 à 200 mmol.L^{-1} et en gardant constants tous les autres paramètres (concentration du La(III) dans la phase aqueuse, pH, temps d'agitation, ...). Les résultats de cette étude sont présentés dans la Figure 3 suivante:

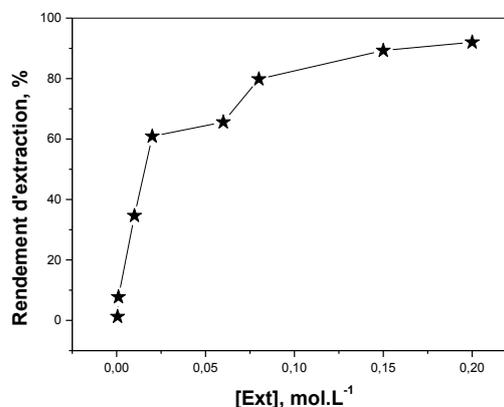


Figure 3. Evolution du rendement d'extraction en fonction de la concentration initiale en extractant, $V_{org} = 1,0 \text{ mL}$, $V_{aq} = 1,0 \text{ mL}$, $\text{pH} = 5,1$, $[\text{La}^{3+}] = 5,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, $t = 30 \text{ mn}$, $T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$.

La Figure 3 montre que le rendement d'extraction augmente avec l'augmentation de la concentration du liquide ionique dans la phase organique, le meilleur rendement est atteint (92,0%) à une concentration égale à 200 mmol.L⁻¹ avec une concentration en lanthane (III) égale à 0,5 mmol.L⁻¹. On remarque que la courbe trouvée peut être divisée en deux paliers: Lorsque la concentration en liquide ionique varie de 0,5 à 20 mmol.L⁻¹, le rendement d'extraction augmente rapidement de 1,20 à 60,9%. Ce dernier rendement correspond à un rapport molaire LI/La(III) = 40. Lorsque la concentration en liquide ionique varie de 20 à 200 mmol.L⁻¹, le rendement d'extraction augmente de 60,9 à 92,0%.

Pour l'étude des effets des autres paramètres, la concentration en liquide ionique est fixée à 20 mmol.L⁻¹.

3.2.4. Effet de l'ajout d'acide nitrique à la phase aqueuse :

L'acidité de la phase aqueuse est un facteur important au cours de n'importe quel type d'extraction. Le pH agit simultanément sur la prédominance des espèces de La(III) présentes en solution aqueuse et sur la forme protonée ou ionisée de notre extractant (LI). L'étude de l'ajout de l'acide nitrique sur le rendement de l'extraction du La(III) est réalisée en variant la concentration de l'acide dans la phase aqueuse entre 0 et 0,07 mol.L⁻¹. Les résultats de cette étude sont présentés dans la Figure 4:

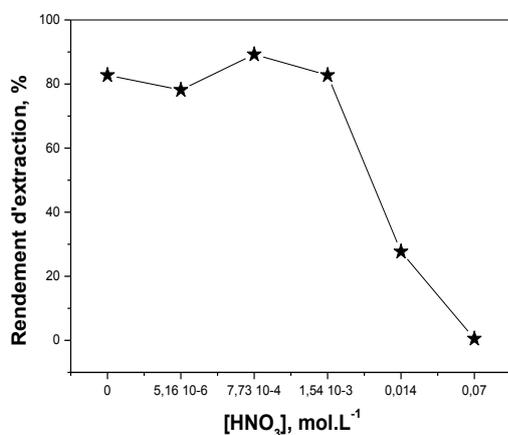


Figure 4. Evolution du rendement d'extraction en fonction de la concentration de l'acide nitrique dans la phase aqueuse, $V_{org} = 1,0 \text{ mL}$, $V_{aq} = 1,0 \text{ mL}$, $t = 30 \text{ mn}$, $[La^{3+}] = 5,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ [EX] = $2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, $T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$.

De la Figure 4, on remarque que le rendement d'extraction du La(III) diminue lorsque la concentration de l'acide nitrique dépasse 0,773 mmol.L⁻¹. A des concentrations inférieures, le rendement change peu. Ce résultat est attribué soit au comportement du La(III) et/ou au comportement du liquide ionique en présence de plus d'acide nitrique.

La spéciation des espèces de lanthane (La³⁺) en phase aqueuse et en fonction du pH, est donnée dans la Figure 5:

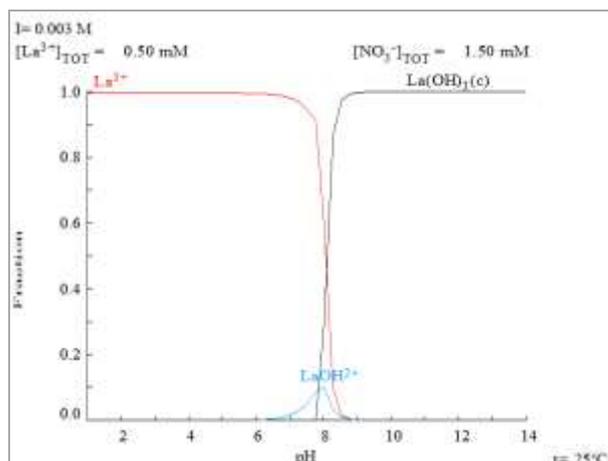


Figure 5. Diagramme de prédominance des espèces de La(III) en phase aqueuse en fonction du pH donné par le logiciel MEDUSA

De la Figure 5, on remarque que le lanthane se trouve à 100% comme cation libre (La³⁺) dans un milieu acide (présence de l'acide fort HNO₃), donc l'ajout de l'acide agit exclusivement sur le comportement du liquide ionique et l'évolution du rendement d'extraction peut être attribuée à:

- ❖ Dans un milieu acide, les atomes d'oxygène de l'anion (ascorbate) du liquide ionique peuvent être protonés. Ainsi les sites complexants du liquide ionique vont être bloqués et le rendement d'extraction chutera.

- ❖ La protonation des sites actifs du liquide ionique lui confère une charge positive qui rendra l'approche des cations La(III) difficile (répulsion électrostatique).

3.2.5. Effet de l'ajout de sels :

Afin d'étudier l'effet de la présence d'autres sels que le nitrate de lanthane, en phase aqueuse, sur l'efficacité de l'extraction du lanthane (III), on a ajouté des quantités mesurées de différents sels tels que le: KCN, Na₂SO₄, NaCl, Na₂S₂O₄, NaNO₃ et KCl dans la phase aqueuse et nous avons réalisé notre extraction. Les résultats obtenus sont présentés dans la Figure 6.

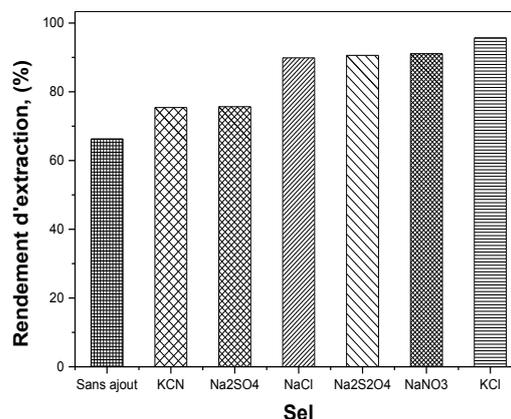


Figure 6. Evolution du rendement d'extraction du La(III) en présence de différents sels, $V_{org} = 1,0 \text{ mL}$, $V_{aq} = 1,0 \text{ mL}$, [Ex] = $2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, $[La^{3+}] = 5,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, [Sel] = $1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$, $pH=5,1$, $t = 30 \text{ mn}$, $T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$.

EXTRACTION DU LANTHANUM (III) PAR LE LIQUIDE IONIQUE ASCORBATE.

D'après la Figure 6, on remarque que l'ajout d'un sel a un effet positif sur l'extraction du La(III). L'apport positif des sels choisis diffère d'un sel à un autre et on peut classer ces sels par effet positif croissant suivant: KCN (75,5%) < Na₂SO₄ (75,7%) < NaCl (89,9%) < Na₂S₂O₄(90,6%) < NaNO₃(91,1%) < KCl (95,7%).

3.2.6. Effet du rapport volumique aqueux/organique :

Le rapport du volume de la phase aqueuse et le volume de la phase organique est très important dans une extraction liquide – liquide. C'est ce facteur qui agit sur l'apparition ou non d'émulsion et c'est grâce à cette étude qu'on peut minimiser les quantités de solvants organiques utilisées. Les résultats de cette étude sont résumés dans la Figure 7 suivante :

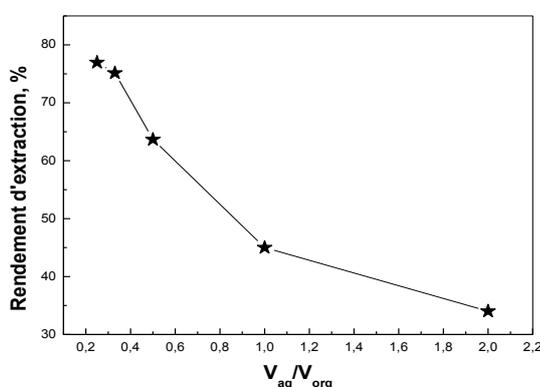


Figure 7. Effet du rapport volumique sur le rendement d'extraction du La(III) par le LI. [Ex] = 2,0.10⁻² mol.L⁻¹, [La³⁺] = 5,0.10⁻⁴ mol.L⁻¹, pH=5,1, t = 30 mn, T = 22 °C.

Les résultats présentés dans la figure 7 montrent la variation du rendement d'extraction avec le rapport volumique des deux phases aqueuse et organique. Les résultats montrent qu'un rapport volumique V_{aq}/V_{org} égal à 0,25, correspond au meilleur rendement d'extraction (76,9%).

3.2.7. Effet de la température :

L'effet de la température sur l'extraction du lanthane(III) a été étudié à quatre températures différentes : (20, 25, 30 et 35) ± 1 °C. Les résultats obtenus sont présentés dans la Figure 8 suivante :

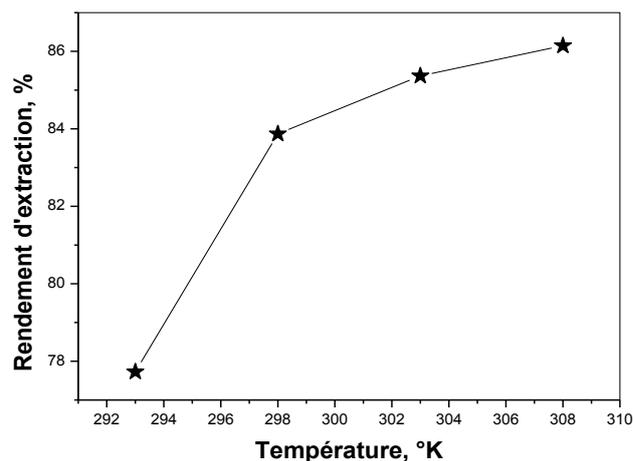


Figure 8. Evolution du rendement d'extraction du La(III) en fonction de la température, V_{org} = 1,0 ml, V_{aq} = 1,0 ml, [Ex] = 2,0.10⁻² mol.L⁻¹, [La³⁺] = 5,0.10⁻⁴ mol.L⁻¹, pH = 5,1, t = 30 mn.

De la Figure 8, on remarque que la courbe montre qu'une augmentation de la température fait augmenter le rendement d'extraction. Ce résultat prédit un processus endothermique pour l'extraction.

3.2.8. Détermination des paramètres thermodynamiques :

L'étude de l'effet de la température permet aussi de déterminer les paramètres thermodynamiques de l'extraction tels que, l'enthalpie (ΔH°), l'entropie (ΔS°) et l'enthalpie libre (ΔG°). Ces paramètres thermodynamiques sont calculés en utilisant les équations suivantes:

$$\Delta G^0 = -RTL \ln D \quad (1)$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (2)$$

De ces deux équations, on tire l'équation suivante (3), qui nous permettra de calculer ΔH° et ΔS° en traçant la courbe qui donne l'évolution de la constante D en fonction de la température.

$$\ln D = -\Delta H^0 / RT + \Delta S^0 / R \quad (3)$$

D, T et R sont respectivement: le coefficient de partage de l'ion La³⁺ entre les deux phases à l'équilibre, la température (K) et la constante des gaz parfaits (R = 8,314 J. mol⁻¹ K⁻¹). Le coefficient de partage est défini par l'expression suivante:

$$D = \frac{[La^{3+}]_{org}}{[La^{3+}]_{aq}} \quad (4)$$

[La³⁺]_{org} et [La³⁺]_{aq} sont respectivement la concentration du Lanthane dans la phase organique et la concentration du lanthane restante dans la phase aqueuse à l'équilibre.

Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 1 et la Figure 9.

Tableau 1: Evolution de Ln K en fonction de (1/T)

T, °C	20	25	30	35
(1/T), K	0,003411	0,003354	0,003298	0,003245
LnK	2,32281	2,42952	2,52798	2,58267

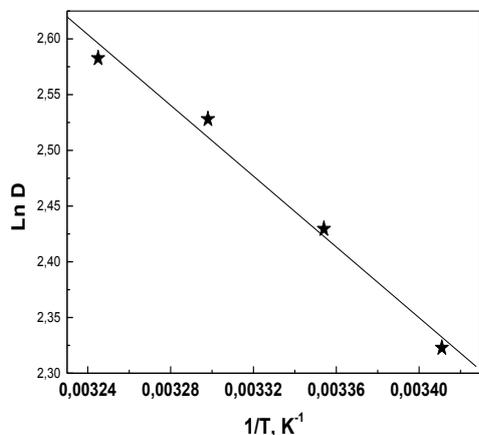


Figure 9. Evolution de LnD en fonction de l'inverse de la température (K⁻¹)

La courbe obtenue est une droite avec un coefficient de corrélation, R = 0,993 et d'équation :

$$LnD = -1588,06477 / T + 7,74923 \quad (5)$$

La comparaison entre les deux relations (3) et (5), donne :

$$\Delta S^0 = 7,74923 \cdot 8,314 = +64,42 J / K$$

$$\Delta H^0 = 1588,06477 \cdot 8,314 = +13,20 KJ / mol$$

Les valeurs calculées de ΔH^0 , ΔS^0 et ΔG^0 sont résumées dans le Tableau 2:

Tableau 2: Evolution des paramètres thermodynamiques en fonction de la température

T, (K)	ΔG^0 , (KJ/mol)	ΔH^0 , (KJ/mol)	ΔS^0 , (J/K)	R
293	-5,675			
398	-5,997	+13,20	+64,42	0,993
303	-6,319			
308	-6,641			

De ce tableau on remarque que:

- ❖ Le processus d'extraction est endothermique ($\Delta H^0 > 0$). L'énergie nécessaire est communiquée au système grâce à l'agitation,
- ❖ L'augmentation de l'entropie ($\Delta S^0 > 0$) montre la formation de plus d'espèces instables dans le milieu de l'extraction,
- ❖ Le processus d'extraction est spontané ($\Delta G^0 < 0$) et favorisé par le chauffage car on remarque que ΔG^0 décroît lorsque la température augmente.

CONCLUSIONS

La recherche des conditions optimales pour l'extraction de l'ion La(III) par le liquide ionique modifié (Aliquat 336-Ascorbate) a montré que:

- 30 minutes d'agitation est le temps suffisant pour atteindre l'équilibre d'extraction,
- Le rendement d'extraction augmente de 33,6 à 74,3 % lorsque la concentration de lanthane varie de 0,05 à 0,5 mmol.L⁻¹, puis il diminue.
- Le rendement d'extraction augmente avec l'augmentation de la concentration du liquide ionique dans la phase organique, le meilleur rendement est atteint (92,0%) à une concentration égale à 2,0.10⁻¹ mol.L⁻¹ avec une concentration en lanthane égale à 0,5 mmol.L⁻¹.
- Le rendement d'extraction du La(III) diminue lorsque la concentration de l'acide nitrique dépasse 7,73 10⁻⁴ mol.L⁻¹. A des concentrations inférieures, le rendement d'extraction ne change que peu.
- un rapport volumique V_{aq}/V_{org} égal à 0,25, correspond au meilleur rendement d'extraction (76,9%).
- L'ajout des sels KCN, Na₂SO₄, NaCl, Na₂S₂O₄, NaNO₃ et KCl, à la concentration 0,1 mol.L⁻¹, a un effet positif sur l'extraction du La(III). L'apport positif de ces sels est donné comme suit, dans un ordre croissant:
KCN (75,4%) < Na₂SO₄ (75,7%) < NaCl (89,9%) < Na₂S₂O₄ (90,6%) < NaNO₃ (91,1%) < KCl (95,7%)
- L'augmentation de la température d'extraction dans le domaine [20 °C – 35 °C] fait augmenter le rendement d'extraction.

RÉFÉRENCES

- [1] Belyouci O., Didi M. A., "Sorption and separation study of Praseodymium and Cadmium by Magnetic bentonite. Factorial design optimization", Desalination and water treatment, Vol 68, (2017), pp. 199–210.
- [2] Villemin D., Didi M. A., "Extraction of rare earth and heavy metals, using ionic solvents as extraction medium (A Review)", Oriental Journal of Chemistry, Vol. 29 (4), (2013), pp. 1267-1284.
- [3] Jichang Lu, Xiaofeng Li, Sufang He, Caiyun Han, Gengping Wan, Yanqiu Lei, Ran Chen, Pan Liu, Kezhen Chen, Lei Zhang, Yongming Luo, « Hydrogen production via methanol steam reforming over Ni-based catalysts: Influences of Lanthanum (La) addition and supports », International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 42 (6), (2017), pp. 3647-3657.
- [4] Carlos A. Díaz-Moreno, Yu Ding, Chunqiang Li, Jorge Portelles, J. Heiras, A. Hurtado-Macias, J.R. Farias, J. González-Hernández, M.J. Yacamán, Jorge López, « Relaxor ferroelectricity, ferromagnetic and optical second harmonic properties in lanthanum lithium niobate (La_{0.05}Li_{0.85}NbO₃) nanoparticles », Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Vol. 433 (1), (2017), pp. 262-270.
- [5] Villemin D., Didi M. A., « Aminomethylenephosphonic Acids. Syntheses and Applications (A Review) »,

EXTRACTION DU LANTHANUM (III) PAR LE LIQUIDE IONIQUE ASCORBATE.

- Oriental Journal of Chemistry, Vol 31 (2015), pp.1-18 (Special Issue1).
- [6] Villemin D., Monteil C., Bar N., Didi M. A., "Phosphonated Polyethyleneimines (PEIP) as Multi-Use Polymers". Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, Vol 190 (5-6), (2015), pp. 879-890.
- [7] Amara-Rekkab A., Didi M. A., Villemin D., "Samarium(III) removal by liquid-liquid and solid phase extraction. Kinetics and thermodynamics aspects", European Chemical Bulletin, 4(4), (2015), pp. 190-195.
- [8] Guezzen B., Didi M. A., "Removal of Zn(II) from aqueous acetate solution using di (2-ethylhexyl) phosphoric acid & Tributylphosphate", International Journal of Chemistry, Vol.4 (3), (2012), pp. 32- 42.
- [9] Naït-Tahar S., Didi M. A., "Cloud Point Extraction of Uranyl ions using TX-100 with N-butyl N'-triethoxy methyl imidazolium/D2EHPA-H ionic liquid in acetate media", Current Physical Chemistry, Vol 6, (2016), pp-114-122.
- [10] Naït-Tahar S., Didi M. A., Villemin D., «CPE OF URANIUM (VI) USING IONIC LIQUID". Scientific Study & Research - Chemistry & Chemical Engineering, Biotechnology, Food Industry, Vol XVII (2), (2016), pp. 211-218.
- [11] Makhoukhi B., Villemin D., Didi M. A., "Synthesis of Bisimidazolium-Ionic Liquids: Characterization, Thermal Stability and Application for Bentonite intercalation". Journal of Taibah University for Science. Vol 10(1), (2016), pp. 168-180.
- [12] Guezzen B., Didi M. A., "Highly Efficient Extraction of Cadmium(II) in nitrate medium by quaternary ammoniums", American Journal of Analytical Chemistry, Vol. 6 (11), (2015), pp. 898-910.