



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

**UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID – TLEMCCEN**

# THÈSE LMD

Présentée à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

**DOCTORAT**

Spécialité: *Chimie Analytique et Environnement*

Par :

**Melle SEFROU Zeyneb**

Sur le thème

---

## **Séparation des ions de lanthane(III) par la technique de point de trouble. Optimisation expérimentale et statistique.**

---

Soutenue publiquement le 20/02/2020 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mr DIDI Mohamed Amine	Professeur	Université de Tlemcen	Président
Mr BAHMANI Abdellah	Professeur	Université d'Oran (USTO)	Examineur
Mr MORSLI Amine	Professeur	Université d'Oran (USTO)	Examineur
Mr BENGUELLA Belkacem	Professeur	Université de Tlemcen	Examineur
Mr BELKHOUCHE Nasr-Eddine	Professeur	Université de Tlemcen	Directeur de thèse

*Laboratoire des Technologies de Séparation et de Purification (LTSP)  
BP 119, 13000 Tlemcen - Algérie*

**Remerciements**

**Dédicaces**

**Liste des abréviations**

**Liste des figures**

**Liste des tableaux**

**Introduction générale..... 1**

### **PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE**

#### **Chapitre I: Aspects théoriques sur les terres rares et les métaux lourds**

I. Les terres rares.....	3
I. 1. Introduction.....	3
I. 2. La découverte des terres rares .....	4
I. 3. Principaux minerais.....	4
I. 4. Séparation et purification des terres rares.....	5
I. 5. Usages des terres rares.....	6
I. 6. Aspects théoriques sur le lanthane.....	7
I.6.1. Description générale.....	7
I. 6.2. Propriétés du lanthane.....	8
I. 6.3. Les minerais du lanthane.....	8
I.6.4. Utilisation du lanthane.....	9
I.6.5. Risques liés à l'utilisation de lanthane.....	10
II. Les métaux lourds.....	10
II.1. Introduction.....	10
II.2. Les sources.....	11
II.3. Impact toxicologique.....	11
II.4. Aspects théoriques sur le nickel.....	12
II.4.1. Généralité.....	12
II.4.2. Propriétés physico-chimiques .....	12
II.4.3. Les minerais de nickel.....	13

## Sommaire

---

II.4.3.1. Les minerais sulfurés.....	13
II.4.3.2. Les minerais oxydés.....	13
II.4.4. Utilisation du nickel.....	14
II.4.5. Risques liés à l'utilisation de nickel.....	15
II.5. Aspects théoriques sur le cobalt.....	16
II.5.1. Généralité.....	16
II.5.2. Propriétés physico-chimiques du cobalt.....	16
II.5.3. Les minerais de cobalt.....	17
II.5.4. Utilisation du cobalt.....	18
II.5.5. Risques liés à l'utilisation du cobalt.....	19
<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>20</b>

### Chapitre II : Les agents tensioactifs

I. Concepts généraux.....	22
I.1. Définition.....	22
I.2. Classification des tensioactifs.....	22
I.2.1. Les agents de surface anioniques.....	22
I.2.2. Les agents de surface cationiques.....	23
I.2.3. Les agents de surface amphotères.....	23
I.2.4. Les agents de surface non ioniques.....	23
I.3. Les propriétés des tensioactifs.....	24
I.3.1. Tension superficielle.....	24
I.3.2. Adsorption aux interfaces.....	25
I.3.3. Micellisation .....	25
I.3.4. Concentration micellaire critique CMC.....	27
I.3.5. Balance hydrophile lipophile (HLB).....	27
I.4. Solubilité des tensioactifs.....	29
I.4.1. La température de Krafft $T_k$ .....	29
I.4.2. La température de trouble.....	29

## Sommaire

---

I.5. Biodégradabilité.....	29
I.6. Domaines d'application des tensioactifs.....	30
II. Alcool polyéthoxylés.....	31
II.1. Introduction .....	31
II.2. Sources et effets des alcools éthoxylés.....	32
III. Alcool polyéthoxylé C <sub>13</sub> E <sub>10</sub> .....	33
<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>34</b>

### Chapitre III : Extraction par point de trouble

I. Introduction.....	36
II. Extraction par point de trouble (EPT).....	36
III. Principe de la technique (EPT).....	37
IV. Paramètres influençant l'extraction par point trouble.....	38
IV.1. Effet de la structure du tensioactif.....	38
IV.2. Effet des électrolytes.....	38
IV.3. Effet des solutés organiques sur le point de trouble.....	38
IV.4. Effet des tensioactifs sur le point trouble.....	39
V. Application de l'extraction par point de trouble.....	39
VI. Avantages de l'extraction par point de trouble.....	39
<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>41</b>

### Chapitre IV : Modélisation par les plans d'expériences

I. Introduction.....	43
II. Intérêts des plans d'expériences.....	43
III. Notion de bases des plans d'expériences.....	44
III.1. Réponses, facteurs, niveaux.....	44
III.2. Espace expérimental et domaine d'étude.....	44
IV. Notion de modélisation mathématique.....	45
V. Les contraintes particulières à la construction d'un plan.....	47
VI. Méthodologie des surfaces de réponse.....	47

## Sommaire

---

VI.1. Matrice de Doehlert.....	47
VI.2. Matrice de Box-Behnken.....	48
VI.2.1. Construction des plans de Box-Behnken.....	48
VI.2.2. Propriétés des plans de Box-Behnken.....	49
VI.2.3. Avantage des plans de Box-Behnken.....	49
VI.2.4. Calcul et raffinement du modèle.....	50
VI.2.4.1. Analyse statistique.....	50
VI.2.4.2. Analyse de la variance.....	50
VI.2.4.3. Probabilité P.....	50
VI.2.4.4. Coefficient de détermination ( $R^2$ , $R^2_{\text{ajusté}}$ ).....	50
VI.2.4.5. Validation du modèle.....	51
VI.2.4.6. Courbes des surfaces de réponses.....	53
VII. Plans d'expériences associés aux surfaces de réponse d'ordre 1.....	53
VII.1. Les plans de Taguchi.....	53
VII.2. Démarche.....	54
VII.3. Tables de Taguchi.....	54
VII.4. Intérêts d'un plan de Taguchi.....	56
VII.5. Les inconvénients.....	56
<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>57</b>
<hr/> <b>PARTIE EXPERIMENTALE</b> <hr/>	
I. Produits chimiques.....	59
II. Appareils et instruments de mesure.....	59
III. Extraction par la technique du point de trouble.....	59
1. Procédure d'extraction.....	59
IV. Dosage des ions métalliques.....	60
IV.1. Dosage par complexométrie visible du lanthane (III).....	60
IV.2. Dosage par spectrophotométrie d'absorption atomique à flamme du cobalt (II) et nickel (II).....	61
V. Extraction du lanthane (III) par la technique du point de trouble.....	61

## Sommaire

---

V.1. Détermination des conditions optimales de l'extraction.....	61
V.1.1. Effet de la concentration du tensioactif sur la température du point de trouble...	61
V.1.2. Effet du temps d'incubation.....	61
V.1.3. Effet du pH initial de la solution métallique.....	61
V.1.4. Effet de la concentration du tensioactif non ionique C <sub>13</sub> E <sub>10</sub> .....	61
V.1.5. Effet de la force ionique.....	61
V.1.6. Effet de la concentration initiale de la phase d'alimentation.....	62
V.1.7. Pré-concentration des ions de La (III).....	62
VI. Modélisation par les plans de Box Benhken et de Taguchi des ions de La(III).....	62
VII. Extraction des ions métalliques (La (III), Co (II) et Ni (II)) par la technique de point de trouble.....	64
VII.1. Détermination des conditions optimales de l'extraction.....	64
VII.1.1. Effet du temps d'incubation.....	64
VII.1.2. Effet du pH initial de la solution métallique.....	64
VII.1.3. Effet de la concentration de tensioactif non ionique C <sub>13</sub> E <sub>10</sub> .....	64
VII.1.4. Effet de la force ionique.....	65
VII.1.5. Effet de l'influence de chlorure de sodium sur la concentration de tensioactif non ionique C <sub>13</sub> E <sub>10</sub> .....	65
VII.1.6. Effet de la concentration initiale de la phase d'alimentation.....	65
VII.1.7. Pré-concentration des ions métalliques.....	65

## **RESULTATS ET DISCUSSIONS**

---

I. Etude de la prédominance des ions métalliques.....	66
II. Optimisation de dosage du La (III) par complexométrie-visible.....	69
III. Dosage des ions métalliques : La(III), Ni(II) et Co(II).....	70

### **Partie A : Etude d'extraction et de la pré-concentration du lanthane (III) par la technique de point de trouble**

I. Effet de la concentration du tensioactif sur la température du point de trouble.....	73
II. Effet du temps d'incubation.....	74
III. Effet du pH initial de la solution métallique.....	76
IV. Effet de la concentration de tensioactif non ionique C <sub>13</sub> E <sub>10</sub> .....	77
V. Effet de la force ionique.....	78

## Sommaire

---

VI. Effet de la concentration initiale de la phase d'alimentation.....	80
VII. Pré-concentration des ions métalliques La (III).....	81
<b>Partie B : Modélisation de l'extraction de La(III) par les plans de Box Benhken et de Taguchi</b>	
I. La modélisation de l'extraction de La (III) par les plans de Box Benhken.....	83
I.1. Calcul et raffinement du modèle.....	83
I.2. Optimisation des variables.....	94
II. Modélisation de l'extraction de La(III) par les plans de taguchi.....	95
II. 1. Calcul statistique.....	95
II. 1.1. Le rapport signal/bruit (S / N).....	95
II. 1.2. Analyse de la moyenne (ANOM).....	96
II. 1.3. Analyse de variance (ANOVA).....	100
II. 1.4. Etude de raffinement statistique réalisée par Design-Expert.....	102
II. 1. 5. Conditions optimales et le test de validation.....	104
<b>Partie C : Etude de la séparation de lanthane(III) du mélange (cobalt (II) et nickel (II)) par la technique de point de trouble</b>	
I. Effet du temps d'incubation.....	105
II. Effet du pH initial de la solution métallique.....	106
III. Effet de la concentration de tensioactif non ionique C <sub>13</sub> E <sub>10</sub> sur l'extraction.....	107
IV. Effet de la force ionique.....	109
V. Influence du sel de chlorure de sodium sur la concentration de tensioactif non ionique...	111
VI. Effet de la concentration initiale des ions métallique.....	113
VII. Pré-concentration des ions métalliques.....	113
<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>115</b>
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>118</b>

# Remerciements

Cette présente thèse a été réalisée au sein de laboratoire des Technologies de Séparation et de Purification (LTSP) à l'Université d'Abou Bekr Belaid Tlemcen.

Au terme de ces années de recherche, je souhaite exprimer ma profonde gratitude et mes sincères remerciements :

A Monsieur **BELKHOUCHE Nasr-Eddine**, Professeur à l'Université de Tlemcen, qui m'a fait l'honneur d'être mon directeur de thèse. Son expertise dans le domaine a été déterminante dans les orientations prises dans ce travail. Je tiens à le remercier pour sa grande disponibilité, pour son soutien, son aide dans les difficultés de cette thèse, et aussi surtout pour ses qualités humaines.

Que Monsieur **DIDI Mohamed Amine**, Professeur à l'Université de Tlemcen, trouve mes meilleurs remerciements de m'avoir accueillie au sein de son laboratoire et d'avoir accepté de présider le jury de la soutenance.

Mes sincères remerciements vont à Messieurs **BAHMANI Abdellah**, Professeur à l'Université d'Oran (USTO), **MORSLI Amine**, Professeur à l'Université d'Oran (USTO), et **BENGUELLA Belkacem**, Professeur à l'Université de Tlemcen, pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant d'examiner ce travail.

Je remercie également tous les collègues et amis du Laboratoire des Technologies de Séparation et de Purification (LTSP) pour leur sympathie en particulier «**Melle BENAOUDA Wafaa** » et «**Mr DJAB Mohamed** » pour leur aide tout le long de ce travail et les bons moments passés au laboratoire.

# *Dédicace*

*A l'aide de Dieu tout puissant, qui trace le chemin de ma vie j'ai pu arriver à réaliser ce modeste travail que je dédie à tous ceux qui me sont chers,*

*A la mémoire de mon père MOHAMED EL AMINE*

*Ce travail est dédié à mon père, décédé trop tôt, qui m'a toujours poussé et motivé dans mes études. Puisse Dieu, le tout puissant, l'avoir en sa sainte miséricorde.*

*A la femme la plus chère a mon cœur, ma mère FAIZA*

*Aucune dédicace ne saurait exprimer mon respect, mon amour éternel et ma considération pour les sacrifices que vous avez consenti pour mon instruction et mon bien être.*

*Je vous remercie pour tous le soutien et l'amour que vous me portez depuis mon enfance et j'espère que votre bénédiction m'accompagne toujours. Puisse Dieu, le tout puissant, vous accorder santé, bonheur et longue vie.*

*A mes chères sœurs : Wafa et Chaïmaa ghizlene*

*A mon cher frère : Ahmed Yacine*

*A mes grands parents*

*A mes tantes et mes oncles*

*A mes cousins et cousines*

*A mes deux chères copines : WAHIBA et SOUMIA*

## Liste des abréviations

TR : Les terres rares

MLTR : Les métaux légers des terres rares

MLTR : Les métaux lourds des terres rares

CPE : Cloud Point Extraction

EPT : L'extraction par point de trouble

TPT : La température de point de trouble

PT : Point de trouble

AE : Alcools polyéthoxylés

C<sub>13</sub>E<sub>10</sub> : Polyéthoxylés tel que le decaethylene glycol monotridecyl ether

SDS : Dodécylsulfate de sodium

CTAB : Bromure de cétyltriméthylammonium

CMC : La concentration micellaire critique

HLB : La balance hydrophile lipophile

M<sub>h</sub> : La masse moléculaire de la partie hydrophile de la molécule

M : La masse moléculaire de la molécule entière

H<sub>hi</sub> : valeur associée aux groupes hydrophiles

H<sub>li</sub> : valeur associée aux groupes lipophiles

m<sub>i</sub> : nombre de groupes hydrophiles

n<sub>i</sub> : nombre de groupes lipophiles

Y : La réponse

X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub>, ..., X<sub>n</sub> : Les facteurs

f : Fonction mathématique qui explique le mieux les variations de la réponse selon les différentes valeurs données au X<sub>n</sub>

X<sub>i</sub> : représente un niveau du facteur i

X<sub>j</sub> : représente un niveau du facteur j

a<sub>0</sub>, a<sub>i</sub>, a<sub>ij</sub>, a<sub>ii</sub> : Les coefficients du polynôme

X : Valeur codée

A : Valeur réelle

A<sub>0</sub> : Valeur réelle moyenne

pas : La variation entre la position moyenne de la variable et une extrémité du domaine

MSR : La méthodologie des surfaces de réponse

BB : Box-Behnken

**ANOVA** : **AN**alysis of **V**ariance

$\sigma_i$  : L'erreur expérimentale pure

$\Delta_i$  : L'erreur ajustement

ddl : Degrés de liberté

ppm : Particule par million (mg/l)

$I_0$  : Intensité du faisceau incident

$I$  : Intensité du faisceau émergent de la solution

$\varepsilon$  : coefficient d'extinction molaire ( $\text{l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ )

$L$  : Longueur du trajet optique (épaisseur de la cuve), cm

$C$  : Concentration de la solution à analyser

$E$  : Rendement d'extraction

$P$  : Taux de pré-concentration

$C_i$  : Concentration initial de la solution métallique avant l'extraction

$C_f$  : Concentration final de la solution métallique après l'extraction

$C_{\text{épuration}}$  : Concentration des ions La(III) en phase d'épuration

PEG : Polyéthylèneglycol

Std. Dev. : Deviation de Student

CV : Coefficient de variation

$n$  : Nombre de répétitions de chaque expérience

$E_i$  : Rendement d'extraction de La(III) pour l' $i$ th expérience

$\bar{E}$  : Rendement d'extraction moyen de La(III)

SSF : La somme des carrés du facteur

SST : La somme totale des carrés

SSE : L'erreur de la somme des carrés

VER : La variance de l'erreur

MS : La moyenne des carrés

## Liste des figures

- Figure 1.** Les terres rares dans la table de Mendeleïev
- Figure 2.** Cristal de bastnaésite
- Figure 3.** Cristal de monazite
- Figure 4.** Cristal de xénotime
- Figure 5.** Les oxydes de terres rares (Gadolinium, Samarium, Néodyme, Praséodyme, Lanthane)
- Figure 6.** Position du lanthane dans le tableau périodique avec son numéro atomique
- Figure 7.** Echantillon de lanthane
- Figure 8.** Echantillon de nickel
- Figure 9.** Minerai de nickel
- Figure 10.** Répartition de la consommation de nickel
- Figure 11.** Echantillon de cobalt
- Figure 12.** Exemple de minerais de cobalt : la cobaltite et l'erythrite
- Figure 13.** Représentation schématique d'une molécule de tensioactif
- Figure 14.** Exemples de tensioactifs anioniques
- Figure 15.** Exemple de tensioactif cationique
- Figure 16.** Exemple de tensioactif zwitterionique
- Figure 17.** Exemples de tensioactifs non ioniques
- Figure 18.** Représentation des forces subies par une molécule d'eau au sein du liquide et à l'interface air/eau
- Figure 19.** Adsorption de tensioactifs anioniques à l'interface eau-air
- Figure 20.** Types de micelles
- Figure 21.** Représentation schématique de diverses structures formées par les agents tensioactifs en solution aqueuse
- Figure 22.** Représentation typique de l'évolution de la tension de surface d'une solution aqueuse diluée en fonction de la concentration en tensioactif autour de la concentration micellaire critique
- Figure 23.** Structure chimique d'alcool polyéthoxylé  $C_{13}E_{10}$
- Figure 24.** Schéma du phénomène du point trouble (PT)
- Figure 25.** Principe de l'extraction par point de trouble d'un ion métallique
- Figure 26.** Schématisation d'un dispositif expérimental
- Figure 27.** Domaine de variation du « facteur », constitué de toutes les valeurs comprises entre le niveau bas et le niveau haut

**Figure 28.** Définition de l'espace expérimental. Chaque facteur est représenté par un axe gradué et orienté. Les axes des facteurs sont orthogonaux entre eux

**Figure 29.** Définition du domaine d'étude par l'expérimentateur

**Figure 30.** Plan de Doehlert pour deux facteurs

**Figure 31.** Plan de Box-Behnken pour trois facteurs

**Figure 32.** Courbes des surfaces de réponses

**Figure 33.** Graphes linéaires de Taguchi

**Figure 34.** Procédure d'extraction par point trouble

**Figure 35.** Prédominance des espèces de nitrate de lanthane en fonction du pH. Logiciel MEDUSA

**Figure 36.** Prédominance des espèces de nitrate de lanthane en fonction du pH. Logiciel CHEAQS

**Figure 37.** Prédominance des espèces de nitrate de nickel en fonction du pH. Logiciel MEDUSA

**Figure 38.** Prédominance des espèces de nitrate de cobalt en fonction du pH. Logiciel MEDUSA

**Figure 39.** Prédominance des espèces de nitrate de nickel en fonction du pH. Logiciel CHEAQS

**Figure 40.** Prédominance des espèces de nitrate de cobalt en fonction du pH. Logiciel CHEAQS

**Figure 41.** Structure du complexe (Az(III)-La)

**Figure 42.** Bande d'absorption visible des ions La(III)

**Figure 43.** Courbe d'étalonnage du La (III)

**Figure 44.** Courbe d'étalonnage du Co (II)

**Figure 45.** Courbes d'étalonnage du Ni (II)

**Figure 46.** Evolution de la température de trouble en fonction de la concentration du tensioactif C<sub>13</sub>E<sub>10</sub>

**Figure 47.** Evolution du rendement d'extraction de La (III) en fonction du temps

**Figure 48.** Evolution du rendement d'extraction de La (III) en fonction du pH

**Figure 49.** Effet de la concentration de tensioactif non ionique C<sub>13</sub>E<sub>10</sub> sur le rendement d'extraction du La (III) et sur la formation de la fraction du coacervat

**Figure 50.** Effet de la quantité de sel sur le rendement d'extraction du La (III) et sur la formation de la fraction du coacervat

**Figure 51.** Effet de la concentration d'alcool  $C_{13}E_{10}$  sur le rendement d'extraction du La (III) et sur la formation de la fraction du coacervat en présence du sel de chlorure de sodium

**Figure 52.** Evolution du rendement d'extraction de La (III) en fonction de la concentration initiale de la phase d'alimentation

**Figure 53.** Les courbes d'isoréponses pour les effets d'interaction. Concentration initiale de la phase d'alimentation avec la quantité de sel

**Figure 54.** Les courbes d'isoréponses pour les effets d'interaction. Concentration initiale de la phase d'alimentation avec la concentration de tensioactif non ionique  $C_{13}E_{10}$

**Figure 55.** Les courbes d'isoréponses pour les effets d'interaction. La concentration de tensioactif non ionique  $C_{13}E_{10}$  avec la quantité de sel

**Figure 56.** Les courbes d'isoréponses pour les effets d'interaction. La concentration de tensioactif non ionique  $C_{13}E_{10}$  avec le pH

**Figure 57.** Les courbes d'isoréponses pour les effets d'interaction. La quantité de sel avec le pH

**Figure 58.** Evolution des rendements moyens d'extraction de La (III) et des rapports S/N en fonction des facteurs expérimentaux

**Figure 59.** Evolution du rendement d'extraction des ions de La (III), Co (II), Ni (II) en fonction du temps d'incubation

**Figure 60.** Evolution du rendement d'extraction de La (III), Co (II), Ni (II) en fonction du pH

**Figure 61.** Evolution du rendement d'extraction de La (III), Co (II), Ni (II) en fonction de la concentration de tensioactif non ionique  $C_{13}E_{10}$  à pH=5,65

**Figure 62.** Evolution du rendement d'extraction de La (III), Co (II), Ni (II) en fonction de la concentration de tensioactif non ionique  $C_{13}E_{10}$  à pH=9,05

**Figure 63.** Evolution de la fraction du coacervat d'extraction de La (III), Co (II), Ni (II) en fonction de la concentration d'alcool  $C_{13}E_{10}$

**Figure 64.** Evolution du rendement d'extraction de La (III), Co (II), Ni (II) en présence du sel de chlorure de sodium

**Figure 65.** Evolution de la fraction du coacervat d'extraction de La (III), Co (II), Ni (II) en fonction de la masse de sel (NaCl)

**Figure 66.** Evolution du rendement d'extraction de La (III), Co (II), Ni (II) en fonction de la concentration de tensioactif non ionique  $C_{13}E_{10}$

**Figure 67.** Evolution de la fraction du coacervat d'extraction de La (III), Co (II), Ni (II) en fonction de la concentration de tensioactif non ionique  $C_{13}E_{10}$

**Figure 68.** Evolution du rendement d'extraction de La (III), Co (II), Ni (II) en fonction de la concentration du mélange

**Figure 69.** Evolution de la pré-concentration des ions La(III), Co (II), Ni (II) après leurs extractions par le tensioactif non ionique C<sub>13</sub>E<sub>10</sub>

## Liste des tableaux

- Tableau 1.** Propriétés physico-chimiques du lanthane
- Tableau 2.** Propriétés physico-chimiques du nickel
- Tableau 3.** Propriétés physico-chimiques du cobalt
- Tableau 4.** Classification des tensioactifs en fonction de la valeur de HLB
- Tableau 5.** Propriétés de quelques alcools polyéthoxylés
- Tableau 6.** Propriétés physico-chimiques de l'alcool C<sub>13</sub>E<sub>10</sub>
- Tableau 7.** Quelques applications de l'extraction au point de trouble
- Tableau 8.** ANOVA sur l'ajustement du modèle
- Tableau 9.** Table de Taguchi  $L_{27}(3^{13})$
- Tableau 10.** Différents niveaux des paramètres choisis par l'optimisation
- Tableau 11.** Matrice d'expérience donnée par le plan Box-Behnken
- Tableau 12.** Matrice d'expérience donnée par le plan de taguchi L<sub>9</sub>
- Tableau 13.** Conditions optimales de récupération de La (III) par C<sub>13</sub>E<sub>10</sub> en utilisant EPT
- Tableau 14.** Différents niveaux des paramètres choisis pour l'optimisation
- Tableau 15.** Matrice de Box-Behnken pour les expériences d'extraction du La (III). Valeurs expérimentales et prédites par le modèle quadratique
- Tableau 16.** ANOVA pour modèle quadratique de surface de réponse
- Tableau 17.** Valeurs expérimentales et prédites par le modèle cubique réduit
- Tableau 18.** ANOVA pour modèle cubique réduit
- Tableau 19.** Coefficient d'estimation pour un modèle cubique réduit
- Tableau 20.** Optimisation numérique du modèle cubique réduit
- Tableau 21.** Facteurs et signaux respectifs aux bruits dans la conception de Taguchi L<sub>9</sub> en fonction de la réponse moyenne
- Tableau 22.** ANOM des rapports signal et bruit
- Tableau 23.** ANOM des rendements moyens d'extraction de La (III)
- Tableau 24.** ANOVA pour l'extraction de La (III) par le tensioactif non ionique C<sub>13</sub>E<sub>10</sub> selon la conception de Taguchi L<sub>9</sub>
- Tableau 25.** ANOVA pour l'extraction de La (III) par le tensioactif non ionique C<sub>13</sub>E<sub>10</sub> selon la conception de Taguchi L<sub>9</sub> par le logiciel Design-Expert
- Tableau 26.** Conception de Taguchi L<sub>9</sub> pour les expériences d'extraction de La (III). Valeurs expérimentales et prédites pour le modèle (Design Expert 7)
- Tableau 27.** Conditions optimales d'extraction de La(III), Co (II) et Ni (II) par le tensioactif non ionique C<sub>13</sub>E<sub>10</sub> en utilisant EPT

# Introduction générale

## Introduction générale

---

Les terres rares (TR) ont acquis des demandes considérables dans de nombreux domaines de la science des matériaux avancés (Astronavigation, luminescence, énergie nucléaire, électronique et métallurgie) en raison de leurs propriétés physico-chimiques uniques et supérieures. La demande croissante des TR a conduit à un effort soutenu pour améliorer les techniques d'extraction basées sur des procédés d'hydrométallurgies dont l'efficacité repose sur celle de nombreux prétraitements. Dans le domaine de l'hydrométallurgie, la séparation et la purification des terres rares des impuretés comme les métaux lourds (nickel, cobalt,...etc.) constitue un défi et un enjeu économique importants.

Lanthane correspond au groupe des métaux légers des terres rares (MLTR) avec des éléments tels que Sc, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd où le groupe des métaux lourds des terres rares (MLTR) comprend les huit autres éléments. La pureté du lanthane constitue sa valeur commerciale basée sur sa séparation effective des autres métaux de terres rares (TR). Le lanthane est extrait des minerais  $\text{FCO}_3$  de monazite (Ce, La, Y, Th) et de bastnäsite (La, Ce) en quantités appréciables [1, 2].

De nombreuses techniques de traitement ont été utilisées pour l'extraction de ces ions métalliques à partir des solutions aqueuses, tels que : l'extraction par solvant, la séparation par échange d'ion, la séparation par membrane, l'adsorption et la précipitation. Ces techniques peuvent être inefficaces en raison des contraintes d'ordres économiques, techniques et/ou écologiques.

L'extraction par point de trouble (Cloud Point Extraction ; CPE) pourra constituer une alternative attrayante à l'extraction liquide-liquide qui est largement utilisée à l'échelle industrielle. La technique CPE permet la séparation des ions métalliques grâce à la déshydratation des tensioactifs non ioniques causée par l'agrégation des micelles lors de l'augmentation de la température au-delà d'une température, appelée la température de point de trouble (TPT). Cette technique permet la récupération d'un ion, préalablement complexé, dans un faible volume (phase de coacervat). Cette capacité à séparer et à pré-concentrer, très recherchée dans le domaine environnemental, a été prouvée pour de nombreux contaminants d'intérêts dans diverses matrices environnementales.

Les agents de surface ou tensioactifs sont des substances naturelles ou synthétiques de structure particulière. Cette structure leur confère un certain nombre de propriétés particulières. Ces propriétés sont à l'origine de très nombreuses applications, dans plusieurs procédés chimiques et opérations de génie chimique.

Au cours de cette dernière décennie, les tensioactifs non ioniques (Alcools polyéthoxylés, AE, formule abrégée :  $\text{C}_i\text{E}_j$ ) suscitent beaucoup d'intérêt puisqu'ils présentent de nombreux

avantages dont notamment leur biodégradabilité, le caractère inoffensif, tant pour la santé que pour l'environnement.

En outre, les variations progressives de leur structure par insertion de groupes méthylène ou de chaînons oxyde d'éthylène en font une famille modèle dans laquelle il est facile d'envisager des applications à des usages divers (détergents, dispersants, émulsifiants, solubilisants). C'est pourquoi leurs applications sont de plus en plus nombreuses pour des usages domestiques, collectifs et industriels variés de la détergence aux opérations de génie des procédés.

L'objectif de cette étude englobe deux grandes parties. La première partie a pour but d'étudier l'extraction des ions métalliques de lanthane(III) en parallèle avec ceux de cobalt(II) et nickel(II) par la technique de point de trouble en utilisant les tensioactifs non ioniques polyéthoxylés tel que le decaethylene glycol monotridecyl ether ( $C_{13}E_{10}$ ) comme agent extractant. Tandis que la deuxième partie est consacrée à la modélisation de l'extraction du La(III) par les plans d'expériences en utilisant la méthodologie des plans de **Box-Behnken** et de **Taguchi** afin de raffiner l'optimisation expérimentale du procédé d'extraction mis en jeu.

Le manuscrit présenté se répartie comme suit :

- La première partie renferme quatre chapitres dont nous traitons les aspects théoriques relatifs aux : lanthane, cobalt et nickel, nous exposerons une étude bibliographique sur les tensioactifs, en particulier les tensioactifs non ioniques, avec leurs propriétés et leurs principales caractéristiques et nous rappellerons ensuite quelques généralités sur l'extraction par point de trouble et sur la modélisation par les plans d'expériences.
- La deuxième partie a pour but de présenter les produits utilisés, d'expliquer les méthodes et les techniques expérimentales auxquelles nous avons eu recours durant cette thèse.
- La dernière partie regroupe les résultats obtenus sur l'extraction des ions métalliques par la technique de point de trouble, et sur la modélisation par les plans d'expériences afin de déterminer les meilleures conditions de séparation.

Nous terminerons notre étude par une conclusion où ils sont récapitulés les principaux résultats obtenus.

# Partie Théorique

## I. Les terres rares

### I.1. Introduction

Les terres rares (TR) forment une famille très homogène de 17 éléments aux propriétés chimiques extrêmement voisines. Elles sont constituées du groupe des lanthanides (éléments 57 à 71), auxquels on ajoute l'yttrium et le scandium. En outre, elles sont souvent trouvées ensembles dans les minerais à de faibles concentrations [3].

Figure 1. Les terres rares dans la table de Mendeleïev. Le tableau périodique est présenté avec les terres rares (lanthanides et actinides) mises en évidence en rouge. Les lanthanides sont les éléments de numéros atomiques 57 à 71, et les actinides sont les éléments de numéros atomiques 87 à 103. Le scandium (Sc, 21) et l'yttrium (Y, 39) sont également inclus dans ce groupe. Les autres éléments du tableau sont en bleu clair.

Figure 1. Les terres rares dans la table de Mendeleïev

En raison de leur similarité chimique, les TR sont difficiles à séparer les unes des autres. Elles sont souvent divisées en deux groupes selon leur numéro atomique : les lanthanides de faible numéro atomique (Lanthane à Europium) sont donc qualifiés des terres rares légères, dites aussi terres cériques, et celles de numéro atomique élevé (Gadolinium à Lutétium plus Yttrium) de terres rares lourdes, aussi appelées terres yttriques [4].

Contrairement à ce que leur nom indique, les terres rares ne sont, ni des terres, ni rares. Elles se trouvent dans la croûte terrestre en quantité plus abondante que le cuivre ou le nickel.

Le terme « terre » est utilisé pour désigner les oxydes réfractaires au feu, et le terme « rare » a plus à voir avec la rareté des gisements contenant ces minéraux à des concentrations suffisamment élevées pour être économiques et de la difficulté à séparer les éléments les uns des autres en raison de leurs propriétés remarquablement similaires [4].

### I.2. La découverte des terres rares

Les terres rares ont été découvertes en 1787 en suède, le dernier élément à en être isolé étant le Lutétium en 1907. Au cours des années 50, l'extraction de ces métaux s'est déroulée en Inde, au Brésil, en Australie et aux États-Unis, mais la production totale était marginale : moins de quelques milliers de tonnes par an. Les États-Unis avaient dominé la production mondiale entre 1960 et 1980, puis se sont fait progressivement dépasser par la Chine.

Depuis les années 1980, la Chine a construit une véritable industrie des terres rares et elle produit aujourd'hui la majorité des terres rares (entre 90 à 97 % de la production mondiale). La Chine s'illustre surtout en matière de séparation et de purification des terres rares [3].

### I.3. Principaux minerais

Les minerais de terres contiennent généralement plusieurs de terres rares (et d'autres éléments). Il y'a aujourd'hui environ deux cent minéraux qui en contiendraient [4].

A ce jour, leur extraction se fait à partir de trois principaux minéraux auxquels s'ajoutent des argiles ioniques, soit :

✚ **La bastnaésite** : est un fluorocarbonate riche en terres rares légères, notamment du Ce, du La, du Pr et du Nd. La bastnaésite est exploitée aux États-Unis, dans le gisement de MountainPass, ainsi qu'en Chine dans le Bayan Obo. Le minerai est enrichi à 60% d'oxydes de terres rares par flottation [5].



Figure 2. Cristal de bastnaésite

✚ **La monazite** : minerai le plus abondant, est un orthophosphate de TR et de thorium. Elle comprend surtout des espèces Ce, La, Nd et Th. La monazite contient également de grandes proportions de thorium et d'uranium. La présence de ces éléments radioactifs représente un risque de contamination non négligeable. L'enrichissement effectué par séparation magnétique produit un concentré à 60% d'oxydes de TR [5]. Les gisements les plus importants se situent en Australie, et au Brésil [6].



**Figure 3.** Cristal de monazite

✚ **La xénotime** : est un orthophosphate de TR lourdes avec une teneur de 55% en oxydes de TR. On le trouve en Malaisie, comme sous-produits de la production d'étain [5].



**Figure 4.** Cristal de xénotime

✚ **Les argiles ioniques** : Ce sont des minerais chinois dites ioniques, constitués d'argiles contenant 0,2% d'oxydes de TR sous forme d'ions absorbés. Les TR sont récupérés généralement directement par l'hydrométallurgie [5].

### I.4. Séparation et purification des terres rares

En raison de leurs nombreuses utilisations, la demande des terres rares a augmenté ces dernières années [7]. Cette croissance a conduit à la mise au point de nouveaux procédés d'hydrométallurgies permettant la récupération des TR à partir de divers minerais [5].

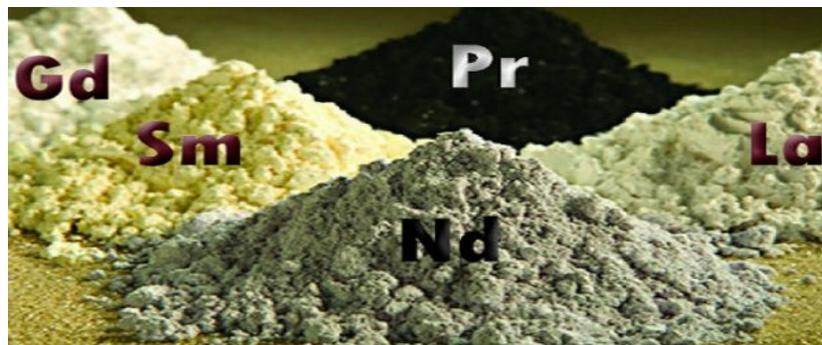
Chaque gisement de TR est unique. Toutefois, les différentes étapes d'extraction des TR sont les mêmes que celles utilisées pour la plupart des autres minerais. La séparation des TR est un long processus de traitement et coûteux [8].

Les trois étapes nécessaires pour obtenir les différents éléments sont :

- Le traitement du minerai
- L'isolement du groupe des terres rares
- La séparation des éléments du groupe.

La première étape consiste à écraser et à broyer le minerai pour rendre les TR plus accessibles puis un traitement à l'aide d'appareils à triage gravimétrique. Dans le traitement du minerai brut, la flottation est souvent la technique la plus utilisée. Le mélange obtenu est riche de 50 à 60% en Terres rares. Ensuite, le minerai est décomposé par une attaque chimique acide (acide chlorhydrique, nitrique, ou sulfurique) ou par une solution basique (soude ou carbonate). Dans cette étape, le mélange obtenu est enrichi de TR à environ 95%.

Après la décomposition des minerais, la concentration et la purification des TR se font par extraction liquide-liquide et échange ionique, tandis que leur récupération finale est souvent effectuée par précipitation ou par électrolyse avec plus de 99,99% de pureté [6].



**Figure 5.** Les oxydes de terres rares (Gadolinium, Samarium, Néodyme, Praséodyme, Lanthane)

### I. 5. Usages des terres rares

Les terres rares jouent un rôle important dans la vie moderne en raison de leurs propriétés exceptionnelles qui les rendent indispensables à de très nombreuses applications : optique, chimiques et structurales, mécaniques, magnétique, de la métallurgie, de la luminescence, de la catalyse, et de l'énergie nucléaire, etc [1,9].

Leurs propriétés magnétiques sont particulièrement appréciées. Certains de ces métaux servent en effet à la fabrication d'aimants permanents de type Néodyme-Fer-Bore (NdFeB).

Ils permettent, en alliage avec d'autres métaux, la miniaturisation d'aimants très performants, utilisés notamment dans les éoliennes, la téléphonie, les disques durs d'ordinateurs, et dans les moteurs de voitures hybrides et électriques.

L'utilisation des TR en métallurgie fait appel à des alliages, tels que le mischmétal (alliage de TR du groupe cériques) utilisé pour la fabrication des pierres à briquets et dans le traitement de l'acier ou de la fonte comme agent de renfort. Certains TR servent à faire des batteries Nickel-Métal hydride (NiMH) très utilisé dans le fonctionnement de nombreux produits électriques.

## Chapitre I : Aspects théoriques sur les terres rares (TR) et les métaux lourds

Les terres rares sont mises en jeu dans de nombreuses réactions catalytiques. Ces catalyseurs à base de TR sont essentiels au craquage pétrolier ainsi que pour les convertisseurs catalytiques utilisés dans l'industrie automobile. Les TR jouent un rôle très important dans ces processus où l'on cherche à diminuer le niveau d'émissions des polluants et d'assurer une combustion plus propre.

Les propriétés optiques des terres rares sont très utiles pour les nouvelles technologies, les technologies de communication ou encore la transmission des images. Les terres rares sont utilisées dans la composition des luminophores. Ce sont des matériaux luminescents. Les luminophores faits en TR ont permis de reproduire quasiment à l'identique la lumière du jour, en conjuguant de manière précise les couleurs primaire vert (Terbium), rouge et bleu (Europium) en fonction de leur degré d'oxydation. Ces luminophores à bases de TR permettent aussi d'obtenir des écrans plats à cristaux liquides (LCD), les écrans plasma...

En raison de leurs propriétés optiques, l'industrie de verre est très consommatrice de TR. Les terres rares peuvent colorer ou décolorer les verres, et permettent la modification d'indice de réfraction, et l'absorption des rayons Ultra-violet, etc. Les verres aux terres rares sont employés, en optique de précision, pour réaliser les lentilles ou les appareils photos numériques [4].

### I.6. Aspects théoriques sur le lanthane

#### I.6.1. Description générale

Le lanthane est un élément chimique de la famille des lanthanides (le premier de la série), de symbole La et de numéro atomique 57. L'appellation « lanthane » vient du mot grec « lanthanein » signifiant « cacher », parce qu'il est resté longtemps dissimulé dans l'oxyde de cérium. Le lanthane sous forme d'oxyde a été isolé en 1839 par le chimiste minéralogiste suédois **Carl Gustaf Mosander**. Le lanthane presque pur a été préparé pour la première fois en 1929 [10].

Le tableau périodique des éléments chimiques est présenté avec les groupes (IA à VIIIA) et les périodes (1 à 7) indiqués. Le lanthane (La) est situé dans la série des lanthanides, à la position 57. Les autres éléments de la série sont : Ce (58), Pr (59), Nd (60), Pm (61), Sm (62), Eu (63), Gd (64), Tb (65), Dy (66), Ho (67), Er (68), Tm (69), Yb (70) et Lu (71). Les éléments de la série des actinides sont également indiqués en bas du tableau.

Figure 6. Position du lanthane dans le tableau périodique avec son numéro atomique

Le lanthane est métal gris-blanc, ductile, doux et malléable, assez mou pour être couper au couteau.



**Figure 7.**Echantillon de lanthane

Dans la classification périodique des éléments, les lanthanides occupent, avec le lanthane, une seule et même case du tableau ; cette particularité résulte de leur structure électronique, qui est identique pour les couches extérieures et ne diffère d'un élément au suivant que par addition d'un électron dans la couche profonde 4f. Ceci explique la similarité des propriétés chimiques dans la famille des lanthanides de  $Z= 57$  à  $71$ [11].

### **I.6.2. Propriétés du lanthane**

Dans la croûte terrestre, le lanthane est le 28<sup>ème</sup> élément le plus abondant [2].

Le lanthane s'oxyde facilement lorsqu'il est exposé à l'air. Il réagit avec l'eau pour former hydroxyde de lanthane en donnant lieu à un dégagement d'hydrogène. C'est un métal réducteur (réagit avec les oxydants) et s'enflamme facilement. Sa structure électronique permet la formation d'ion trivalent  $La^{3+}$  de configuration électronique  $[Xe]5d^16s^2$ [11].

Les principales propriétés physico-chimiques sont regroupées dans le tableau 1[12].

### **I.6.3. Les minerais du lanthane**

Il n'existe pas de minerais contenant uniquement le lanthane comme composant métallique ; on le trouve dans les minéraux avec d'autres métaux des terres rares. Les principaux minerais dont il est extrait aujourd'hui en quantité appréciable sont : la monazite  $(Ce, La, Y, Nd, Th)PO_4$  et la bastnaésite  $(La, Ce)(CO_3)F$ , où le lanthane représente 25% et 38%, respectivement [2]. Sa séparation des autres terres rares est délicate.

Actuellement, les procédés d'hydrométallurgies tels que : la lixiviation, l'extraction par solvant et la précipitation sont le plus souvent utilisés pour la récupération du lanthane [2].

**Tableau 1.** Propriétés physico-chimiques du lanthane

Symbole	La
Nom	Lanthane
Etat ordinaire	Solide
Numéro atomique	57
Masse atomique	138,91 g.mol <sup>-1</sup>
Masse volumique	6,18 g.cm <sup>-3</sup> à 20 °C
Température de fusion	920 °C
Point d'ébullition	3464 °C
Rayon atomique	0,186 nm
Rayon ionique	0,104 nm (+3)
Energie de première ionisation	539 kJ.mol <sup>-1</sup>
Energie de deuxième ionisation	1098 kJ.mol <sup>-1</sup>
Energie de troisième ionisation	1840 kJ.mol <sup>-1</sup>
Potentiel standard	-2,52 V (La <sup>3+</sup> /La)

### I.6.4. Utilisation du lanthane

Les propriétés physiques et chimiques du lanthane permettent son utilisation dans de nombreux domaines tels que : la catalyse, la métallurgie, l'optique, et les industries électroniques.

Le lanthane se retrouve dans une variété d'alliages métalliques, tels que : le mischmétal utilisé pour la fabrication des pierres à briquet. Il s'applique dans la fabrication des batteries à hydrure métallique du Nickel-Lanthane (NiHM) (très utilisé dans les véhicules électriques hybrides, les ordinateurs et les caméras).

Le lanthane a également des applications importantes dans le craquage du pétrole.

Les propriétés optiques trouvent aussi une utilité dans l'industrie de verre. De nombreux produits, tels que les lentilles optiques ou les appareils photos numériques, contiennent du verre riche en lanthane.

Le lanthane est utilisé comme traceur des ions en biologie moléculaire.

Il est aussi présent dans les électrodes pour des intensités importantes. Les lampes à arc de carbone utilisent le lanthane avec un mélange de terres rares pour améliorer la qualité de la lumière[11].

Le carbonate de lanthane La<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> a été approuvé comme médicament (Forsécol LaCl<sub>3</sub>) pour absorber l'excès du phosphate en cas de l'insuffisance rénale chronique[12].

### I.6.5. Risques liés à l'utilisation de lanthane

Les effets du lanthane sur la santé et l'environnement, au même titre que les autres éléments appartenant à la famille de terres rares, sont encore relativement méconnus. Cependant, des études ont pu mettre en évidence un certain nombre d'effets.

#### ➤ Effets sur la santé

En milieu professionnel les risques paraissent évidents surtout lors du broyage du minerai. Certaines études ont mis en évidence que respirer des vapeurs de lanthane, en particulier pendant des durées d'expositions très longues, pouvait mener à des embolies pulmonaires. Par ailleurs, une fois absorbé, le lanthane a tendance à s'accumuler dans le foie [11].

#### ➤ Effets sur l'environnement

Pour ce qui est de l'impact sur l'environnement, le lanthane est susceptible d'être rejeté par certaines industries productrices d'essence (catalyseur pour craquage, additifs). Celui-ci va alors s'accumuler petit à petit dans les sols et les eaux.

Chez certains animaux vivants dans l'eau, on note notamment des effets sur la reproduction et le système nerveux ; il provoque aussi des dommages au niveau des membranes cellulaires des daphnies [11].

## II. Les métaux lourds

### II.1. Introduction

Dans la nature, les métaux lourds existent sous forme de minerai, et sont plutôt rares à l'état libre. Ils sont présents dans tous les compartiments de l'environnement, mais en général en quantité très faible (éléments en traces métalliques). Un métal lourd désigne un élément métallique du tableau périodique ayant un poids atomique élevé et un poids spécifique supérieur à 5 (densité supérieure à  $5000 \text{ kg.m}^{-3}$ )[13].

Ces métaux lourds comprennent certains éléments nutritifs ainsi que des métaux potentiellement polluants/toxiques pour les végétaux et les animaux tels que : plomb, mercure, nickel, cadmium, cobalt,...etc [14].

Un métal lourd est donc un élément chimique d'une partie mal définie des éléments de la table périodique qui représentent des propriétés métalliques. Il comprend principalement trois groupes : les métaux de transition, des métalloïdes, les lanthanides et les actinides[15].

### II.2. Les sources

Les sources de métaux lourds peuvent être d'origine naturelle et d'origine anthropique.

En effet, la plupart des métaux lourds sont des éléments constitutifs de la croûte terrestre.

Ainsi ils peuvent être mis en suspension dans l'atmosphère en plus ou moins grande quantité soit par érosion éolienne soit au cours d'éruptions volcaniques.

Les sources anthropiques les plus importantes sont les activités faisant appel à la combustion de fioul lourd ou de combustibles minéraux, les incinérations de déchets, les industries manufacturières de type fonderie, usines métallurgiques pour les métaux ferreux et non ferreux, et les déchets urbains (eaux usées, boues d'épuration, ordures ménagères), agricoles[16].

### II.3. Impact toxicologique

Chacun des métaux lourds peut avoir des conséquences différentes sur l'humain ou sur l'environnement. Ces métaux peuvent être dangereux s'ils sont en grande quantité, ou en petite quantité, dépendamment du nombre de fois que nous sommes exposés à la contamination.

#### ➤ Effets sur la santé

La dangerosité des métaux lourds repose sur le fait qu'ils ne peuvent être dégradés (ni chimiquement, ni biologiquement) et, en outre, ils ont tendance à se bio-accumuler et se bio-amplifier. C'est-à-dire qu'ils s'accumulent dans l'organisme et provoquent des effets toxiques à court et/ou à long terme. Chez l'homme, ils peuvent affecter le système nerveux, les fonctions rénales, hépatiques, respiratoires. Certains, comme le cadmium, l'arsenic, le nickel et le chrome sont cancérigènes[16].

#### ➤ Effets sur l'environnement

De nos jours, l'environnement devient de plus en plus important dans notre société. Les forêts, les océans, les champs et la biodiversité sont nécessaires et nous devons leur faire attention, ce qui est pourtant bien difficile. Les métaux lourds peuvent avoir de nombreuses conséquences négatives sur l'environnement s'ils sont mal utilisés.

Les dépôts de métaux lourds sur les surfaces (sols, eaux...) conduisent à une contamination de la chaîne alimentaire. Ils s'accumulent dans les organismes vivants et perturbent les équilibres et les mécanismes biologiques[16].

### II.4. Aspects théoriques sur le nickel

#### II.4.1. Généralité

Le nickel est connu depuis la haute antiquité. Il a été isolé en 1751 par le chimiste suédois **Axel Fredrik Cronstedt**.

Le nickel occupe la 22<sup>ème</sup> place dans l'ordre d'abondance des éléments minéraux de la croûte terrestre[15].

L'appellation « nickel » a été donnée par les mineurs saxons qui exploitaient du minerai de cuivres. Elle provient en partie de l'impossibilité d'extraire le cuivre de ce qu'on croyait à l'époque être apparemment du minerai de cuivre. Ils le nommèrent « kipfernichel » signifiant « cuivre du diable ». Dans les minerais, le nickel est souvent associé au fer, cuivre, chrome et cobalt[17].

#### II.4.2. Propriétés physico-chimiques

Le nickel est un élément chimique de la famille des métaux de transition (des éléments chimiques couvrant les périodes allant de IIIB à IIB dans la classification périodique), de symbole Ni et de numéro atomique 28. C'est un métal de couleur blanc-argenté, dur, malléable et ductile. Il peut être rendu brillant par polissage.

Il existe sous la forme de cinq isotopes stables :  $^{58}\text{Ni}$  (68,25 %),  $^{60}\text{Ni}$  (26,10 %),  $^{61}\text{Ni}$  (1,15 %),  $^{62}\text{Ni}$  (3,60 %),  $^{64}\text{Ni}$  (0,90 %) et 7 isotopes radioactifs identifiés[15].



**Figure 8.** Echantillon de nickel

Le nickel est stable à l'air et l'eau, il s'oxyde difficilement à l'air humide. Le métal nickel pulvérulent est un super-adsorbant de molécules gazeuses, comme l'hydrogène. Il est utilisé comme catalyseur de réactions d'hydrogénation (Nickel de Raney).

Ainsi, il est résistant à la corrosion et s'allie facilement avec d'autres métaux, d'où son usage majeur pour les aciers inoxydables très largement utilisé et divers alliages.

Le nickel est facilement dissout dans l'acide chlorhydrique, nitrique et sulfurique avec dégagement de gaz d'hydrogène. L'ion le plus répandu est l'ion  $\text{Ni}^{2+}$  de couleur verte[17]. Le tableau 2 résume quelques propriétés physico-chimiques du nickel[15].

**Tableau 2.** Propriétés physico-chimiques du nickel

Symbole	Ni
Nom	Nickel
Etat ordinaire	Solide
Numéro atomique	28
Masse atomique	58,71 g.mol <sup>-1</sup>
Masse volumique	8,9 g.cm <sup>-3</sup> à 20 °C
Température de fusion	1453 °C
Point d'ébullition	2732 °C
Rayon atomique	0,124 nm
Rayon ionique	0,069 nm (+2) ; 0,06 nm (+3)
Configuration électronique	[Ar] 3d <sup>8</sup> 4s <sup>2</sup>
Energie de première ionisation	735 kJ.mol <sup>-1</sup>
Energie de deuxième ionisation	1753 kJ.mol <sup>-1</sup>
Energie de troisième ionisation	3387 kJ.mol <sup>-1</sup>
Potentiel standard	-0,25 V

### II.4.3. Les minerais de nickel

Le nickel est souvent associé dans les minerais au fer, cobalt, cuivre et chrome. Il est extrait de deux principaux types de minerais : Les minerais sulfurés et les minerais oxydés.

#### II.4.3.1. Les minerais sulfurés

Les minerais sulfurés fournissent la plus grande partie de la production mondiale de nickel environ 65%. Ils ont des teneurs variant de 0,7 à 3%. En plus de nickel, ces minerais peuvent compter du cuivre, du cobalt, et des métaux précieux (or et platinoïdes). Les concentrés titrent 10 à 15% en masse de nickel. Ces minerais sont exploités au Canada [18].

#### II.4.3.2. Les minerais oxydés

Les minerais oxydés représentent 35% de la production de nickel. Ils sont exploités dans les mines à ciel ouvert en Nouvelle-Calédonie (le plus important gisement mondial de minerais

oxydés), en Indonésie, en République Dominicaine, en Colombie, au Brésil, en Australie et aux philippines.

Parmi les minerais oxydés, on distingue deux familles différentes :

- **Les minerais silicatés (sapolites) :** appelés aussi garniérites. Les sapolites constituent des gisements de nickel silicatés, riches en magnésium (Mg) et relativement riches en nickel 2 à 3%, avec des teneurs de 10 à 30% de fer et du cobalt.

- **Les minerais latéritiques (limonites) :** Les limonites constituent des gisements à teneurs basses en nickel (des minerais pauvres) ; ils contiennent de 1 à 1,5% de nickel, du fer (entre 40 à 50%), du cobalt (0,1 à 0,2%) et du chrome (2 à 5%)[18].

La demande croissante de nickel dans l'industrie, a conduit à un effort soutenu pour améliorer les techniques d'extraction pouvant permettre une production supplémentaire et ainsi faire face à cette demande.



**Figure 9.** Minerai de nickel

Les techniques d'hydrométallurgie et pyrométallurgie sont généralement combinées pour obtenir le nickel[19].

#### **II.4.4. Utilisation du nickel**

Le nickel est indispensable à notre vie courante. C'est l'un des principaux métaux de base de l'époque actuelle. Il est principalement utilisé dans de nombreux alliages avec d'autres métaux, comme les aciers inoxydables (représente aujourd'hui le principal débouché de consommation du nickel). Ainsi, on trouve du nickel dans les aciers de construction (utilisé pour la fabrication de machines-outils, matériels de transport, armements,...etc), et dans les superalliages (ce sont des matériaux de choix pour les industries aéronautiques, chimiques, électroniques,...etc).

Le nickel est utilisé pour faire des batteries rechargeables de téléphones, d'ordinateurs, d'automobile électrique, ainsi dans le verre (coloration verte), en bijouterie (or blanc), et comme couche protectrice sur d'autres métaux. Cette dernière opération, appelée nickelage, est appliquée sur les surfaces des pièces en métal oxydable afin de protéger de l'oxydation ou de la corrosion[18].

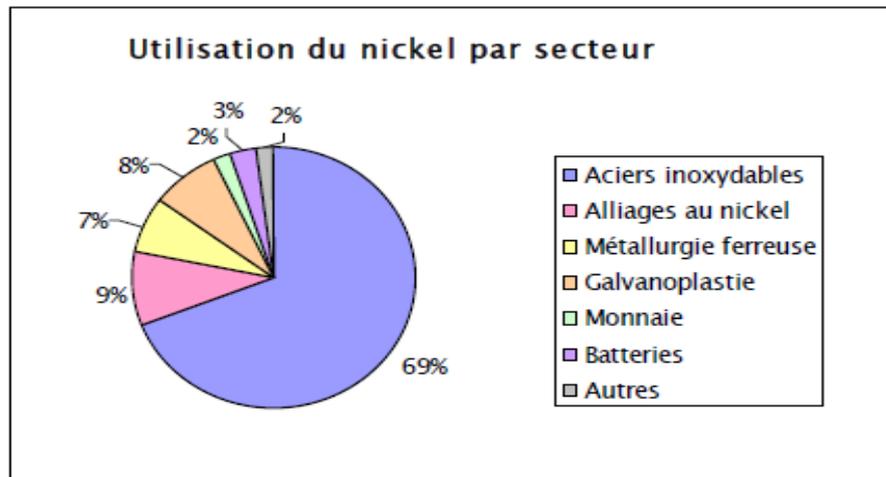


Figure 10. Répartition de la consommation de nickel

### II.4.5. Risques liés à l'utilisation de nickel

#### ➤ Effets sur la santé

L'homme utilise le nickel pour différentes applications, la plus commune est l'utilisation du nickel comme composants de l'acier ou d'autres produits métalliques. L'exposition aux composés du nickel est associée à une augmentation du risque de cancer du poumon et de la cavité nasale et à des fibroses du poumon. Le nickel et ses composés sont considérés comme un cancérigène à seuil.

L'homme peut être exposé au nickel en inhalant de la poussière, en consommant des aliments et de l'eau, en fumant des cigarettes, et en touchant certains objets, comme les pièces de monnaie et les bijoux. L'absorption de quantités trop importantes de nickel peut avoir des réactions allergiques telles que des éruptions cutanées et peut provoquer un eczéma des mains[15].

#### ➤ Effets sur l'environnement

Le nickel est présent dans l'air, dans les particules en suspension, après avoir été rejeté par les activités humaines (les centrales et les incinérateurs de déchets) ou des phénomènes naturels comme les éruptions volcaniques et les incendies des forêts. Il se dépose sur les sols ou retombe après réaction avec l'eau de pluie. La part la plus importante du nickel relâché dans

l'environnement est absorbée par les sédiments et les particules du sol et devient par conséquent mobile et il peut rejoindre les eaux souterraines.

Les hautes concentrations en nickel dans les sols sablonneux peuvent endommager les plantes. Ainsi, la présence du nickel dans les eaux de surface peut diminuer le taux de croissance des algues.

### II.5. Aspects théoriques sur le cobalt

#### II.5.1. Généralité

Le cobalt est connu dès l'antiquité, le bleu de cobalt était utilisé comme colorant dans la fabrication de verre en Egypte ou la porcelaine de Chine et en tant que pigment bleu dès le Moyen Age comme par exemple pour les vitraux de chartres[13]. Il se classe en 32<sup>ème</sup> position sur l'échelle d'abondance des échelles terrestres[20].

Kobold est le nom traditionnel que les mineurs saxons à la recherche de métaux précieux attribuent à ces dérivés trompeurs. Ils croyaient que ce minerai était l'œuvre du démon. En 1735, le chimiste suédois **Georg Brandt** a isolé et identifié un nouvel élément métallique qu'il a nommé « cobalt ». On le rencontre habituellement à l'état naturel en association avec le fer et au nickel[13].

#### II.5.2. Propriétés physico-chimiques du cobalt

Le cobalt est un métal de transition, de symbole Co et de numéro atomique 27. C'est un métal blanc bleuté brillant qui est à la fois dur et cassant. Il est ferromagnétique (sa dureté, son élasticité et ses caractéristiques d'usinage sont semblables à celles du fer et du nickel). Le cobalt peut se trouver sous deux formes allotropiques : hexagonal et cubique face centrée[13].



**Figure 11.** Echantillon de cobalt

A la température ordinaire, le cobalt résiste à l'air et à l'eau. À chaud, les halogènes, l'oxygène et les composés soufrés se combinent au cobalt. Il est principalement soluble dans les acides comme l'acide nitrique, sulfurique et chlorhydrique[20]. Le cobalt ne comporte

qu'un seul isotope stable  $^{59}\text{Co}$ . Parmi les sept isotopes radioactifs, l'isotope  $^{60}\text{Co}$  a une grande importance en médecine pour la radiothérapie. L'ion le plus répandu est le  $\text{Co}^{2+}$  de couleur bleu, utilisé en particulier pour colorer les verres en bleu.

Les principales propriétés physico-chimiques du cobalt sont réunies dans le tableau 3[13].

**Tableau 3.** Propriétés physico-chimiques du cobalt

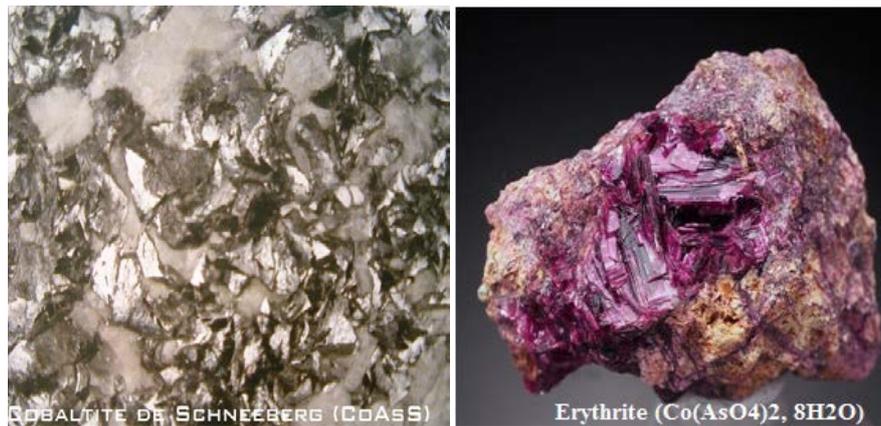
Symbole	Co
Nom	Cobalt
Etat ordinaire	Solide
Numéro atomique	27
Masse atomique	58,93 g.mol <sup>-1</sup>
Masse volumique	8,9 g.cm <sup>-3</sup> à 20 °C
Température de fusion	1495 °C
Point d'ébullition	2900 °C
Rayon atomique	0,125 nm
Rayon ionique	0,078 nm (+2) ; 0,063 nm (+3)
Configuration électronique	[Ar] 3d <sup>7</sup> 4s <sup>2</sup>
Energie de première ionisation	757 kJ.mol <sup>-1</sup>
Energie de deuxième ionisation	1666,3 kJ.mol <sup>-1</sup>
Energie de troisième ionisation	3226 kJ.mol <sup>-1</sup>
Potentiel standard	-0,28 V ( $\text{Co}^{2+}/\text{Co}$ ) ; +1,84 V ( $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ )

### II.5.3. Les minerais de cobalt

Le cobalt n'existe pas dans la nature sous forme de métal. Il est souvent associé avec les minéraux de cuivre, de nickel, d'argent, de plomb et de fer ; ou plutôt sous forme d'arséniures, de sulfures ou d'oxydes.

Les principaux minerais sont la carrolite ( $\text{Cu}(\text{Co},\text{Ni})_2\text{S}_4$ ), la cobaltite ( $\text{CoAsS}$ ), la smaltite ( $(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Ni})\text{As}_2$ ), la linnéite ( $\text{Co}_3\text{S}_4$ ) l'érythrite ( $\text{Co}(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) et l'hétérogénite[20].

Les minerais les plus exploités ou les plus prometteurs sont en Afrique, notamment en République démocratique du Congo et en Zambie, en Amérique du Nord, par exemple au Canada et aux États-Unis, mais aussi en Russie, en Australie et en Nouvelle-Calédonie.



**Figure 12.** Exemple de minerais de cobalt : la cobaltite et l'erythrite

Plusieurs méthodes de traitement ont été développées pour extraire le cobalt du cuivre et du nickel. Le traitement varie avec la nature du minerai et avec les régions où on l'exploite[13].

### II.5.4. Utilisation du cobalt

Actuellement, le cobalt est utilisé dans des domaines industriels très variés. Environ 30% de la consommation du cobalt est utilisé dans la production des accumulateurs du types accumulateur lithium-ion, une des électrodes est constituée de  $\text{LiCo}_2$ .

On le retrouve dans divers alliages, tels que :

- Les superalliages réfractaires à la corrosion, pour certaines pièces de réacteurs ou les turbines à gaz.
- Les alliages pour la fabrication d'aimants permanents.
- Les aciers spéciaux associés au molybdène ou au tungstène pour les outils de coupe ou des alliages comme les satellites.

Le cobalt est également utilisé dans la catalyse, notamment dans les réactions d'hydrocarbures.

Dans les organismes vivants, le cobalt est un constituant de la vitamine B12, nécessaire à la synthèse de l'ADN et à la division cellulaire. Il est indispensable à la vie des plantes et joue un rôle important dans la nutrition humaine et animale.

L'isotope radioactif le plus utilisé est  $^{60}\text{Co}$  (stérilisation des denrées alimentaires, gammagraphie et radiothérapie), en raison de sa demi-vie relativement courte (5,27 ans)[13].

### II.5.5. Risques liés à l'utilisation du cobalt

#### ➤ Effets sur la santé

Etant donné que le cobalt est très présent dans l'environnement, l'homme peut y être exposé en respirant l'air, en buvant l'eau ou en mangeant des aliments qui contiennent du cobalt.

Le cobalt présente certains bienfaits pour l'homme, c'est un des composants de la vitamine B12, qui est essentielle. Il est utilisé pour traiter l'anémie.

Cependant, des concentrations trop importantes de cobalt peuvent être nocives. Lorsqu'on respire des concentrations trop importantes de cobalt dans l'air, on peut avoir des problèmes pulmonaires tels que l'asthme ou la pneumonie. Ce type de problème se produit essentiellement chez les personnes travaillant avec le cobalt.

Les effets résultants d'une consommation de concentrations élevées de cobalt sont :

- Vomissement et nausées
- Problèmes de vision
- Problème de cœur
- Détérioration de la thyroïde.

Les effets sur la santé peuvent aussi être provoqués par les radiations des isotopes radioactifs du cobalt. Cela peut entraîner la stérilité, la chute de cheveux, des saignements, des diarrhées et le coma[20].

#### ➤ Effets sur l'environnement

Le cobalt est un élément présent naturellement dans l'environnement : dans l'air, l'eau, la terre, les roches, les plantes et les animaux. Les poussières soufflées par le vent peuvent se trouver dans l'air et l'eau et se déposer sur le sol. Le ruissellement des eaux de pluies à travers la terre et les roches contenant du cobalt peut apporter de cobalt dans les eaux de surfaces.

L'homme rejette de faible quantité de cobalt dans l'atmosphère lors de la combustion du charbon et de l'exploitation minière de minerais contenant du cobalt et, lors de la production et l'utilisation de produits chimiques à bases de cobalt.

Le cobalt n'est pas détruit une fois qu'il a pénétré dans l'environnement. Il peut réagir avec d'autres particules ou s'adsorber sur les particules du sol ou sur les sédiments dans l'eau où la plupart du cobalt finit.

D'autre part, les sols près des exploitations minières et des installations de fonte peuvent contenir de grandes quantités de cobalt et, la consommation des plantes par les animaux peut avoir des effets sur leur santé.

1. Panda, R., et al., Extraction of lanthanum and neodymium from leach liquor containing rare earth metals (REMs). *Hydrometallurgy*, 2016. 165: p. 106-110.
2. Sinha, S., et al., Metallurgical processes for the recovery and recycling of lanthanum from various resources—A review. *Hydrometallurgy*, 2016. 160: p. 47-59.
3. Champagne, K., Cadre de référence sur l'exploitation des terres rares au Québec selon le développement durable. *Maître en Environnement*, Université de Sherbrooke, 2014.
4. Ben Lahoucine, N., L'exploitation des terres rares au Groenland : Enjeux et risques pour l'environnement. *Mémoire de Master*, Université Libre de Bruxelles., 2014.
5. Alex, S.B., F., La séparation et la purification des terres rares: un beau casse-tête. *Chimiste et innovation.*, 2015.
6. Ramatoulaye, K., La Chine et les terres rares : un enjeu (géo)politique, social et environnemental. *Agence d'Objectifs de FO-IRES, étude n°2016-4*, 2017.
7. Zhu, Z., Y. Pranolo, and C.Y. Cheng, Separation of uranium and thorium from rare earths for rare earth production – A review. *Minerals Engineering*, 2015. 77: p. 185-196.
8. Bru, K., Christmann, P., Labbé, J.F., Lefebvre, G., Panorama mondial 2014 du marché des Terres Rares. *Rapport publicl. BRGM/RP-64330-FR.*, 2015. 193(58 fig., 32 tab).
9. Zhang, F., et al., Synergistic extraction and separation of lanthanum (III) and cerium (III) using a mixture of 2-ethylhexylphosphonic mono-2-ethylhexyl ester and di-2-ethylhexyl phosphoric acid in the presence of two complexing agents containing lactic acid and citric acid. *Hydrometallurgy*, 2014. 149: p. 238-243.
10. Bakiz, B., Étude de systèmes de matériaux évolutifs : interactions solides-gaz, propriétés catalytiques et électriques dans le cas d'hydroxycarbonates, carbonates et oxydes à base de terres rares (La, Ce, Lu). *Thèse de Doctorat*, Université du Sud-Toulon-Var France et Université Ibn Zohr Maroc, 2011.
11. Kaid, M., Synthèses d'acides phosphoniques et préparation de catalyseurs applications à la catalyse et l'extraction du Zn(II), Cu(II) et la(III). *Thèse de Doctorat*, Université Abou Bekr Belkaid-Tlemcen, 2009.
12. Benaissa, A., Optimisation des conditions opératoires de l'extraction de La(III), Cd(II) et Pb(II) par les résines Lewatit TP 207, 214 et 260. *thèse de Doctorat*, Université Abou Bekr Belkaid-Tlemcen, 2017.
13. Sekkal, Z., Etude paramétrique de la séparation de Co(II) et Ni(II) par la nanofiltration. *Mémoire de Master*, Université Abou Bekr Belkaid-Tlemcen, 2016.

14. Mesli, M., Séparation des ions de Pb(II) et Cu(II) par les techniques d'émulsion et au point trouble. Etude comparative et modélisation par les plans de Box-Benheken. Thèse de Doctorat, Université Abou Bekr Belkaid-Tlemcen, 2017.
15. Benhaddou, H., Séparation et pré-concentration du Ni(II) et du Co(II) par la technique de membrane liquide Volumique (MLV). Mémoire de Master, Université Abou Bekr Belkaid-Tlemcen, 2014.
16. Ghezri, F., Etude de la sorption du plomb(II) par la résine Lewatit TP 214. Mémoire de Master, Université Abou Bekr Belkaid-Tlemcen, 2014.
17. Eramet, L.s., Métallurgie du nickel. Techniques de l'ingénieur, traité Matériaux métalliques, 1996.
18. Baudchon, G., Mazzeo, F., Le nickel en Nouvelle-Calédonie. Institut de la statistique et des études économiques Nouvelle-Calédonie., 2002. ND N° 87, ISEE, IEOM.
19. Nkulu, W.N.G., Biolixiviation de la carrollite – Applications aux minerais sulfurés polymétalliques de l'Arc Cuprifère du Katanga en République Démocratique du Congo (RDC) (Cas des minerais de la mine de Kamoya/Kambove). Thèse de Doctorat, Université de Liège, 2012.
20. Hamani, L.S., H., Récupération et séparation d'ions métalliques par la méthode de membranes liquides émulsionnées. Mémoire de Master, Université A. Mira-Bejaia, 2016.

### I. Concepts généraux

#### I.1. Définition

Les tensioactifs ou agents de surfaces, sont des composés à caractère amphiphile, c'est-à-dire qu'ils représentent deux parties dont l'affinité avec l'eau est différente.

Une partie polaire et soluble dans l'eau est désignée comme « tête hydrophile » tandis que la partie apolaire hydrophobe (insoluble dans l'eau) est appelée « chaîne lipophile ». La Figure 13 schématise une molécule de tensioactif [1].



**Figure 13.** Représentation schématique d'une molécule de tensioactif

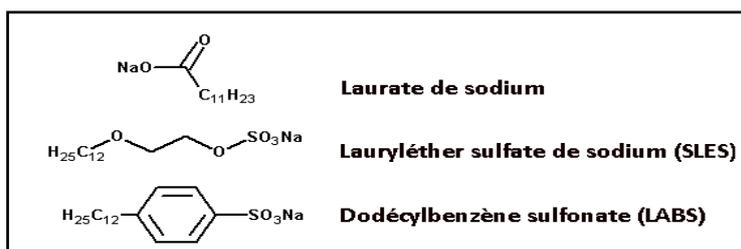
C'est cette structure particulière qui lui confère ses propriétés et toutes ses multiples applications (détergence, étalement, émulsification, dispersion, agent de moussage,...etc.)[1].

#### I.2. Classification des tensioactifs

Les tensioactifs sont généralement classés en fonction de la nature de leur tête hydrophile qui peut être cationique, anionique, zwitterionique ou non ionique [2].

##### I.2.1. Les agents de surface anioniques

Les tensioactifs anioniques s'ionisent en solution aqueuse pour fournir des anions organiques (un groupement acide déprotoné qui peut être carboxylate, sulfate, sulfonate...etc.) associés à des cations généralement de faible masse moléculaire, souvent un métal alcalin, un ammonium quaternaire ou une éthanolamine. Ces tensioactifs sont les premiers à avoir été synthétisés et les plus importants industriellement : elle représente environ 55 % de la production mondiale. Ils constituent de très bons agents moussants et détergents [3].



**Figure 14.** Exemples de tensioactifs anioniques

### I.2.2. Les agents de surface cationiques

Les tensioactifs cationiques sont caractérisés par une partie hydrophile chargée positivement. Le plus souvent ce sont des sels d'ammoniums quaternaires triméthylés ou des sels de pyridinium [4]. Ces tensioactifs sont les moins utilisés à l'échelle industrielle. Ils se trouvent principalement dans les adoucissants de textiles émulsionnants, bactéricides shampoings [5].

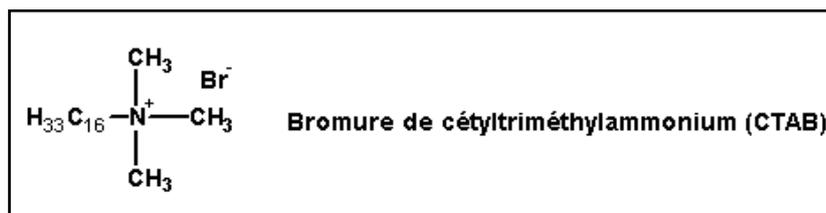


Figure 15. Exemple de tensioactif cationique

### I.2.3. Les agents de surface amphotères

Les tensioactifs amphotères, ou zwitterioniques, possèdent sur la partie hydrophile à la fois une charge positive et une charge négative [4]. Selon le pH de la solution dans laquelle ils sont solubilisés. On y trouve principalement : les bétaines, les sulfobétaines, les dérivés des aminoacides, etc [5]. Ils sont analogues aux phospholipides naturels et constituent une famille de produits peu irritants et peu agressifs sur le plan biologique [4].

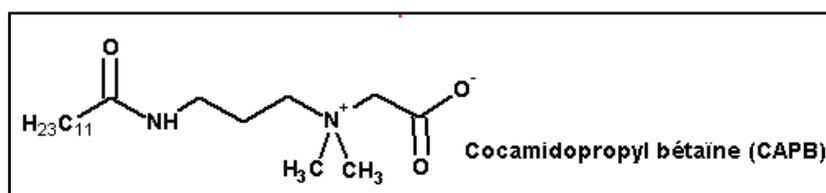


Figure 16. Exemple de tensioactif zwitterionique

### I.2.4. Les agents de surface non ioniques

D'autres catégories d'amphiphiles ont récemment pris beaucoup d'importance dans les applications domestiques et industrielles : ce sont les tensioactifs non ioniques [6]. Ils représentent aujourd'hui plus de 30% de la production mondiale [5]. Ces tensioactifs ne s'ionisent pas en solution aqueuse, leur solubilité est due à la présence de groupements polaires [4]. Dans cette classe de tensioactif, il existe plusieurs groupes tels que les alcools

polyéthoxylés, les alkyl-phénols polyéthoxylés, les esters d'acides gras et de polyéthylène-glycols, etc [5].

Dos nos jours, les produits qui dominent le marché sont les tensioactifs dont le groupe hydrophile est une chaîne d'oxyde d'éthylène généralement fixés sur une fonction hydroxyde. Ces tensioactifs, plus particulièrement, les alcools polyéthoxylés (AE) sont utilisés dans tous les domaines industriels (textile, domaine pharmaceutique et dans l'agriculture) [3].

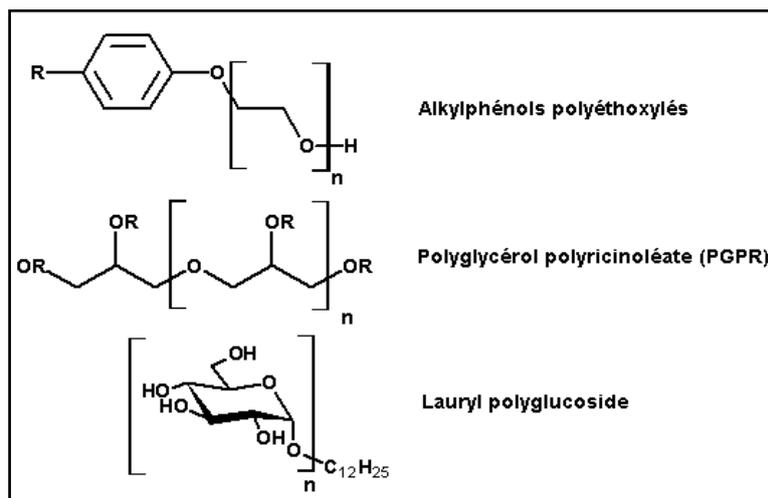


Figure 17. Exemples de tensioactifs non ioniques

Ces tensioactifs non ioniques ont plusieurs avantages tels que: une faible sensibilité à la présence d'électrolytes et au pH, une plus grande souplesse dans la structure moléculaire, un bon rapport coût/efficacité, une compatibilité avec toutes les autres classes de tensioactifs, et une activité biodégradable satisfaisante [4].

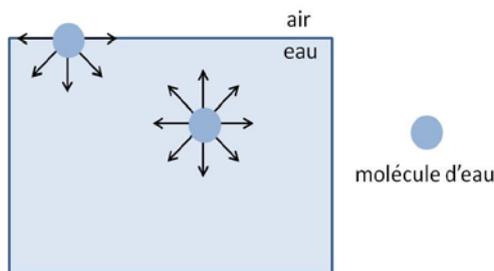
### I.3. Les propriétés des tensioactifs

Les propriétés physico-chimiques des tensioactifs, qui déterminent leurs applications potentielles, dépendent de plusieurs grandeurs physiques.

#### I.3.1. Tension superficielle

Tension superficielle ou tension de surface est la tension qui existe à l'interface entre un gaz et un liquide (eau-air) [7]. Au sein d'une phase liquide, la résultante des forces appliquées à une molécule est nulle. Ce qui permet aux molécules de se situer dans un état d'équilibre.

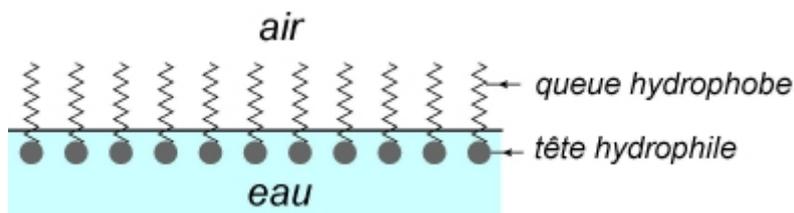
Au voisinage de la surface, par contre, apparaît une dissymétrie. La résultante des forces appliquées n'est pas nulle. Ces molécules ont donc tendance à être attirées vers l'intérieur pour minimiser le contact avec la surface (Figure 18) [8].



**Figure 18.** Représentation des forces subies par une molécule d'eau au sein du liquide et à l'interface air/eau

### I.3.2. Adsorption aux interfaces

De par leur structure amphiphile, les tensioactifs sont capables de s'adsorber et s'accumuler à l'interface de manière à ce que la tête hydrophile soit au contact avec l'eau et la chaîne hydrophobe soit à l'extérieur jusqu'à une concentration de saturation, formant à la surface de la solution une monocouche moléculaire à partir de laquelle la tension superficielle décroît linéairement (isotherme de Gibbs) [8].



**Figure 19.** Adsorption de tensioactifs anioniques à l'interface eau-air

### I.3.3. Micellisation

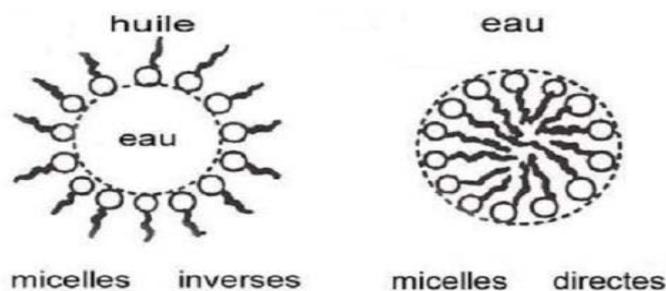
Dans un milieu aqueux, lorsque le seuil de la stabilité moléculaire est dépassé et donc à partir d'une concentration micellaire critique (CMC) ces molécules s'auto-associent pour former spontanément des agrégats nommés micelles [9].

Le phénomène de micellisation résulte d'un équilibre délicat entre plusieurs forces favorisant ou s'opposant à l'interaction. En particulier, la force principale résistante à l'agrégation est la répulsion électrostatique entre têtes polaires chargées quand ces dernières sont rassemblées à la périphérie de la micelle [10].

Selon la polarité du solvant, on distingue deux types de micelles :

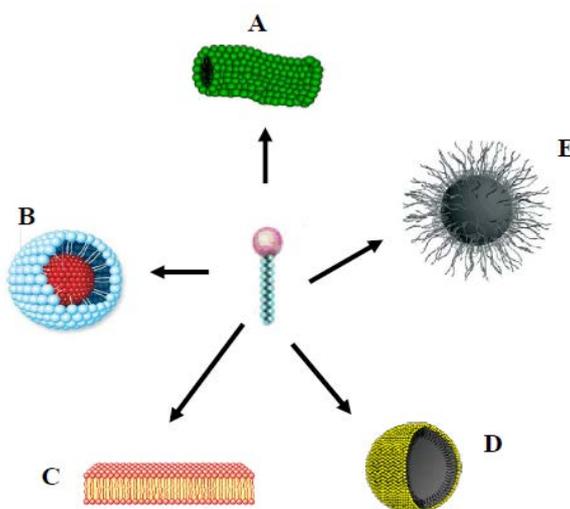
➤ Dans un solvant polaire (telle l'eau), les micelles sont dites directes : les queues hydrophobes sont dirigées vers l'intérieur de la micelle tandis que les têtes hydrophiles sont orientées vers la phase aqueuse.

➤ Dans un solvant apolaire (telle l'huile), les micelles sont dites inverses : les têtes hydrophiles constituent le cœur de la micelle et les queues hydrophobes sont en contact avec le solvant [9].



**Figure 20.** Types de micelles

L'organisation des structures formées dans une solution est fortement dépendante de la nature du tensioactif et sa concentration, de la nature du solvant et des propriétés physico-chimiques de la solution (concentration en sels, pH, température, etc) [9]. La figure 21 montre les différentes formes obtenues.

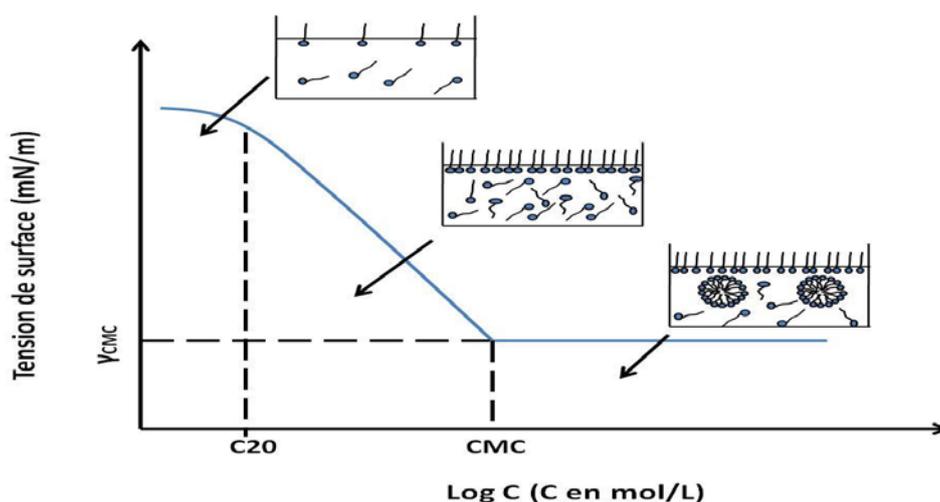


**Figure 21.** Représentation schématique de diverses structures formées par les agents tensioactifs en solution aqueuse : A- micelle cylindrique, B- micelle directe, C- micelle bicouche, D- micelle vésicule, E- micelle inverse

### I.3.4. Concentration micellaire critique CMC

La concentration micellaire critique (CMC) est une caractéristique essentielle du tensioactif, elle est définie comme étant la concentration à partir de laquelle la surface est saturée de tensioactif et que les molécules restantes se regroupent sous forme de micelles. La CMC dépend de la nature chimique du tensioactif ainsi que de certains facteurs externes tels que la concentration en électrolytes et la température [1].

A partir de cette dernière la solution est saturée en tensioactifs monomères. Ces molécules se regroupent au sein du liquide soit par leurs parties hydrophiles soit par leurs parties hydrophobes et forment des micelles. Au-delà de la CMC, l'augmentation de la concentration en tensioactifs n'influe plus sur la tension de la surface qui reste constante comme le montre la figure 22, du fait que la concentration en molécule non-associées reste généralement égale à la CMC c'est-à-dire à la limite de la solubilité du tensioactif libre [1].



**Figure 22.** Représentation typique de l'évolution de la tension de surface d'une solution aqueuse diluée en fonction de la concentration en tensioactif autour de la concentration micellaire critique

### I.3.5. Balance hydrophile lipophile (HLB)

La balance hydrophile lipophile (HLB) est une grandeur caractéristique d'un tensioactif. Cette méthode est proposée par **Griffin** en 1949, qui permet de chiffrer l'équilibre existant entre la partie hydrophile et la partie lipophile de la méthode de tensioactif, équilibre lié à la solubilité dans l'eau [11].

La valeur du HLB pour les tensioactifs non ioniques polyéthoxylés se calcule par l'équation suivante :

## Chapitre II : Les agents tensioactifs

$$\text{HLB} = \frac{\text{Nombre d'unités hydrophiles} \times \text{masse molaire de (OCH}_2\text{CH}_2)}{5 \times \text{masse totale du tensioactif}} \cdot 100 \quad (1)$$

$$\text{HLB} = \frac{20 \times M_h}{M} \quad (2)$$

$M_h$  : est la masse moléculaire de la partie hydrophile de la molécule ;

$M$  : est la masse moléculaire de la molécule entière,

L'échelle de valeurs de HLB varie de 0 à 20, d'un tensioactif très hydrophobe à un tensioactif très hydrophile (plus la valeur est élevée, plus la solubilité dans l'eau est grande).

Le tableau 4 résume ces valeurs caractéristiques.

**Tableau 4.** Classification des tensioactifs en fonction de la valeur de HLB

Propriété du tensioactif	Valeur de HLB	Solubilité
Antimoussant	1,5 – 3	↑ Lipophile
Emulsifiant eau dans huile	3 – 6	
Mouillant	7 – 9	
Emulsifiant huile dans eau	8 – 18	↓ Hydrophile
Détergent	13 – 15	
Peptisant – solubilisant	15 – 18	

En 1957, **Davies [2]** a développée une méthode incrémentielle dans laquelle la HLB est calculée par addition des incréments de valeurs correspondant à chaque groupe lipophile et à la nature des sites hydrophiles présents [2].

$$\text{HLB} = 7 + \sum m_i H_{hi} - \sum n_i H_{li} \quad (3)$$

$H_{hi}$  : valeur associée aux groupes hydrophiles ;

$H_{li}$  : valeur associée aux groupes lipophiles ;

$m_i$  : nombre de groupes hydrophiles ;

$n_i$  : nombre de groupes lipophiles ;

### I.4. Solubilité des tensioactifs

La solubilité des tensioactifs dans l'eau possède deux limites : une limite inférieure représentée par la température de Krafft ( $T_k$ ) et une limite supérieure caractérisée par la température de trouble.

#### I.4.1. La température de Krafft ( $T_k$ )

La température de Krafft ou le point de Krafft est un paramètre caractéristique des tensioactifs ioniques. Au-dessus de cette température, la solubilité des tensioactifs augmente rapidement et devient égale à la CMC.

En-dessous du point de Krafft, le tensioactif reste sous forme de monomère (faible concentration) ou sous forme cristalline (forte concentration) en solution aqueuse, sans jamais s'agréger. Si la température est supérieure à la température de Krafft, les monomères de tensioactifs s'organisent en micelles [8].

#### I.4.2. La température de trouble

Dans le cas des tensioactifs non ioniques polyéthoxylés, on observe une autre température caractéristique, connue sous le nom de température de trouble. Si on chauffe une solution micellaire qui contient un tensioactif polyéthoxylés, la chaîne hydrophile est partiellement déshydratée en rompant des liaisons d'hydrogène entre les molécules d'oxydes d'éthylène et l'eau, et conduit à une séparation en deux phases en équilibre : une phase riche en tensioactif (coacervat) et une phase diluée, dont la concentration en tensioactif est proche de la CMC [11].

### I.5. Biodégradabilité

La biodégradabilité des agents de surfaces est un paramètre important à prendre en compte pour l'évaluation des risques. Il est nécessaire d'avoir des informations concernant la biodégradabilité, la toxicité des tensioactifs dans différentes conditions environnementale ou d'usine de traitement [3].

Deux directions possibles des règles de biodégradabilité des tensioactifs, sont actuellement à l'étude :

- **La biodégradabilité primaire** des tensioactifs, c'est-à-dire leur capacité à être dégradés en milieu aérobie pour disparaissent certaines de ses propriétés sans qu'il soit totalement dégradé.

- **La biodégradabilité finale (ultime)**, c'est la dégradation complète et la substance du départ est transformée en milieu aérobie en gaz carbonique (CO<sub>2</sub>), eau, sels minéraux et des matières constitutives des micro-organismes.

Aujourd'hui, un grand nombre de réglementations de biodégradation de tensioactifs sont normalisées ou recommandées au niveau international. Ces réglementations sont utilisées en application des directives européennes pour le contrôle de la biodégradabilité primaire des tensioactifs anioniques et non ioniques, ainsi pour la classification, l'étiquetage et l'évaluation des risques pour l'homme et l'environnement.

De nouvelles directives ont été mises en place en vue d'un élargissement de leur champ d'application et d'un renforcement des critères de biodégradabilité [3].

### I.6. Domaines d'application des tensioactifs

Le volume mondial de production de tensioactifs est de plus de 10 millions de tonnes chaque année. Le caractère amphiphile et ces différentes propriétés (adsorption aux interfaces ou micellisation) font des tensioactifs des éléments essentiels dans des domaines d'applications industrielles très variés [8].

#### ➤ **Détergence**

Les tensioactifs représentent la matière première de base pour la formation des produits détergents (poudre ou liquide) ménagers et industriels (en moyenne 20% de la composition).

Les industries utilisatrices sont aussi bien l'agro-alimentaire, la pharmacie ou les travaux publics. Ces applications peuvent être séparées en deux groupes : le premier correspond aux opérations de nettoyage dans le domaine institutionnel (hôpitaux, écoles,...) le second aux usages industriels. Les détergents ménagers se classent en plusieurs catégories de produits tels que les lessives, les adoucissants, les produits de vaisselle et les produits d'entretien. Ainsi, ce secteur représente plus de 50% du marché mondial, c'est le plus gros consommateur de tensioactifs [12].

#### ➤ **Cosmétique**

Ce secteur regroupe deux grands domaines d'application : la cosmétique rincée et la cosmétique blanche. La cosmétique rincée concerne les produits d'hygiène lavants tels les shampooings, gels douches et dentifrices. Dans ce domaine, les tensioactifs sont utilisés pour leur propriété détergente. La cosmétique blanche englobe les produits de beauté en général (les crèmes, les laits, les maquillages et d'autres produits de soins). Le pouvoir adoucissant et émulsifiant est mis à profit principalement dans ce domaine [12].

### ➤ Industriels

Les tensioactifs entrent comme produits auxiliaires dans les procédés de fabrication de nombreux domaines industriels et agricoles. Ils sont utilisés dans le traitement de cuir (préparation de la peau au tannage), la synthèse et formulation de matières plastiques, le nettoyage et dégraissage des matériaux, l'extraction de minerais, la formulation des peintures (stabilisation des formulations, mouillage des pigments,...), les opérations de l'industrie pétrolière (du forage au rainage), la formations des produits phytosanitaires et d'engrais, et le traitement du textile (ensimage, lubrifications des fibres, opérations de lavage et teinture) [12].

Les applications pour lesquelles sont utilisés les tensioactifs dépendent évidemment d'une ou plusieurs des propriétés d'usages suivantes [2] :

✓ **Le pouvoir solubilisant** : Les tensioactifs peuvent également augmenter la solubilité de certains composés pratiquement insoluble dans l'eau. Ce phénomène est dû à l'incorporation de ces composés dans les micelles des tensioactifs.

✓ **Le pouvoir mouillant** : Il se définit par la possibilité d'étalement d'un liquide sur une surface et par son pouvoir de pénétration dans les pores des substances.

✓ **Le pouvoir émulsifiant** : Il s'agit de la dispersion des particules liquides dans une autre phase liquide non-miscible.

✓ **Le pouvoir dispersant** : Il augmente la solubilité de suspensions des petites particules solides dans un liquide en évitant leur agrégation.

✓ **Le pouvoir détergent** : La capacité d'un agent tensioactif à éliminer les souillures, salissures et leur dispersion dans l'eau.

## II. Alcools polyéthoxylés

### II.1. Introduction

La plupart des tensioactifs non ioniques sont obtenus par l'addition d'oxyde d'éthylène à une variété de fractions apolaires comprenant des chaînes alkyles (à partir d'alcools, d'acides gras ou d'amides), d'alkylbenzènes, des dérivés siliconés ou des chaînes de polyoxypropylène (la partie lipophile de la molécule). La partie hydrophile de la molécule tensioactive est le fragment polyoxyéthylène. Les éthers alkylques polyoxyéthyléniques non ioniques ont été synthétisés pour la première fois au début des années 1930 par la polymérisation supplémentaire d'oxyde d'éthylène et d'alcools linéaires [13].

Depuis lors, grâce à leurs propriétés (détergents, dispersants, émulsifiants et solubilisants), leurs propriétés toxicologiques, et leur coût favorable, les alcools polyéthoxylés constituent

une classe majeure de tensioactifs non ioniques largement utilisés dans tous les domaines industriels tels que les détergents, les cosmétiques, la formulation des pesticides et dans les industries du textile, du papier et du pétrole[13].

Les alcools polyéthoxylés, de structure chimique générale  $H(CH_2)_n(OCH_2CH_2)_mOH$ , désignée par  $C_nH_m$  avec « n » les groupes méthylène et « m » les unités oxyéthylène (la partie hydrophile) sont des tensioactifs non ioniques principalement utilisés dans le processus d'extraction des ions métalliques par le point de trouble en raison de leur activité biodégradable satisfaisante[14,15]. Au-dessus d'une température appelée « température de trouble », les solutions aqueuses de la plupart des tensioactifs non ioniques (les alcools polyéthoxylés) deviennent troubles et se séparent en deux phases : une phase coacervat riche en tensioactif, et une phase diluée[13].

Le tableau 5 représente quelques propriétés des alcools polyéthoxylés choisis en fonction de leur point de trouble et du temps de décantation des phases (coacervat et phase diluée).

**Tableau 5.** Propriétés de quelques alcools polyéthoxylés

Tensioactifs	Point de trouble		
	(°C, à 1% massique dans l'eau)	Masse molaires (g/mol)	HLB
NW342 (C <sub>10</sub> E <sub>3</sub> P <sub>4</sub> E <sub>2</sub> )	22	560	11,0
T150CT (C <sub>10</sub> E <sub>3</sub> )	5	290	9,0
C <sub>13</sub> E <sub>10</sub>	69	640,88	14,1
C <sub>12</sub> E <sub>10</sub>	97	626,9	12,0

### II.2. Sources et effets des alcools éthoxylés

Les alcools éthoxylés « AE » sont devenus des composés omniprésents dans l'industrie comme dans la vie domestique. Il est important de préciser que les AE ne sont pas des produits chimiquement purs, mais plutôt des substances synthétisées. En raison de leurs utilisations massives dans les domaines industriels, les AE vont être relargués dans l'environnement (milieu aquatique en particulier) via les eaux usées. En effet, les détergents forment la source principale d'émissions dans l'environnement. Les stations d'épuration jouent un rôle important dans la dégradation de ces substances avant leur pénétration dans l'environnement. Toutefois, cette transformation chimique donne des composés qui sont plus persistants et toxiques. Étant plus lipophiles que les AE dont ils découlent, ils tendent à être

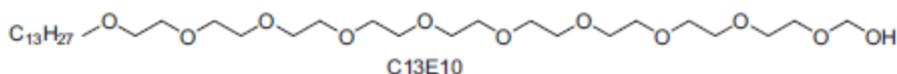
adsorbés dans les boues des usines de traitement des eaux usées et peuvent rejoindre les écosystèmes terrestres par le biais de l'épandage agricole [2].

### III. Alcool polyéthoxylé C<sub>13</sub>E<sub>10</sub>

Le C<sub>13</sub>E<sub>10</sub> (figure 23) est le nom commercial de la molécule polyoxyéthylène (10) tridécyl éther de formule brute C<sub>13</sub>H<sub>27</sub>(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub>OH. Le C<sub>13</sub>E<sub>10</sub> est un alcool polyéthoxylé « AE » (tensioactif non ionique) biodégradable se présentant sous forme liquide incolore et visqueux.

La température du point de trouble est de 69°C à 1% m/m dans l'eau avec un paramètre de HLB égale à 14,1.

Le tableau 6 résume quelques propriétés physico-chimiques de tensioactif non ionique C<sub>13</sub>E<sub>10</sub>.



**Figure 23.** Structure chimique d'alcool polyéthoxylé C<sub>13</sub>E<sub>10</sub>

**Tableau 6.** Propriétés physico-chimiques de l'alcool C<sub>13</sub>E<sub>10</sub>

Propriétés	Valeurs
Nom	Polyoxythylene (10) tridécyléther
Synonyme	C <sub>13</sub> E <sub>10</sub>
Forme	Liquide, visqueux
Masse molaire	640,88 g/mol
Point d'ébullition	≥ 150 °C a 1,013 hPa
Point de rupture	≥110 °C
Densité	0,98 g/cm <sup>3</sup>
Température de trouble	69 °C à 1% m/m dans l'eau
HLB	14,1

1. Naous, M., Effet de la longueur de la chaîne sur les propriétés Physico-chimiques d'un système tensioactif mixte Cationique non/ ionique. Mémoire de Magister, Université d'Oran, 2010.
2. Mesli, M., Séparation des ions de Pb(II) et Cu(II) par les techniques d'émulsion et au point trouble. Etude comparative et modélisation par les plans de Box-Benheken. Thèse de Doctorat, Université Abou Bekr Belkaid-Tlemcen, 2017.
3. Nogueira, D., Extraction à deux phases aqueuses à l'aide d'alcools polyéthoxylés en vue de l'élimination de polluants organiques et d'ions métalliques. Thèse de Doctorat, Ecole doctorale : Sciences des procédés., 2005.
4. Sefrou, Z., Etude de la formulation d'émulsion dans l'extraction du Pb(II) par membrane liquide. Mémoire de Master, Université Abou Bekr Belkaid-Tlemcen, 2012.
5. Yettou, M., Extraction du lanthane d'une solution synthétique contenant des métaux de transition. Optimisation du procédé. Mémoire de Master, Université Abou Bekr Belkaid-Tlemcen, 2018.
6. Talbi, Z., Extraction de pollution organique et métallique par tensioactifs biodégradables et liquides ioniques. . Thèse de Doctorat, Université USTO, 2017.
7. Benhamza, M., E., Nouvelles formulations pour peintures, résines et adjuvants à base de tensioactifs biodégradables. Projet PNR, Université 08 Mai 1945 Guelma.
8. Huiling, L., Contribution à l'étude des relations structure-propriétés de molécules amphiphiles à tête sucre. Thèse de Doctorat, Université de Technologie de Compiègne., 2016.
9. Benkhedja, H., Extraction au point de trouble de substances organiques et d'électrolytes à l'aide de mélangeurs-décanteurs. Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, 2015.
10. Sadri, A., Effet de la nature de la chaîne hydrophobe sur les propriétés d'un système mixte non ionique fluoré/cationique. Mémoire de Magister, Université d'Oran, 2009.
11. Ludot, C., Développement de méthodologies de synthèses de tensioactifs glycosidiques à partir de biomasse lignocellulosique. Thèse de Doctorat, Université de Reims Champagne-Ardenne., 2013.
12. Hadj Mohammed, A., Etude des propriétés thermodynamiques d'un surfactant. Mémoire de Master, Université Abou Bekr Belkaid-Tlemcen, 2013.
13. Berthod, A., S. Tomer, and J.G. Dorsey, Polyoxyethylene alkyl ether nonionic surfactants: physicochemical properties and use for cholesterol determination in food. *Talanta*, 2001. 55(1): p. 69-83.
14. Rim, S.A., et al., Removal of chromium (III) by two-aqueous phases extraction. *J Hazard Mater*, 2009. 167(1-3): p. 896-903.

15. Inoue, T., H. Ohmura, and D. Murata, Cloud point temperature of polyoxyethylene-type nonionic surfactants and their mixtures. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2003. 258(2): p. 374-382.

### I. Introduction

Le problème de la pollution de l'environnement reste toujours d'actualité car de multiples activités humaines en sont responsables de cette dernière et la principale source est d'origine industrielle (métallurgie, tannerie, galvanisation, ...etc) [1].

Afin de préserver l'environnement, divers procédés de dépollution et de récupération de métaux à partir des matrices environnementales ou artificielles, tels que : l'extraction par solvant, la séparation par échange d'ions, la séparation par membrane, l'adsorption et la précipitation, sont actuellement utilisés dans les techniques de traitement [2]. Ces techniques posent certains problèmes, tels qu'une utilisation importante de solvants organiques toxiques et inflammables, une vitesse d'extraction lente et une faible efficacité de concentration du soluté [3]. Pour cette raison, de nouvelles méthodes de séparation sont en cours de développement [4].

L'extraction par point de trouble (EPT) est largement utilisée en hydrométallurgie, ce qui constitue une alternative intéressante à l'extraction liquide-liquide [5].

### II. Extraction par point de trouble (EPT)

L'extraction par point de trouble, nommée également extraction par coacervat ou extraction à deux phases aqueuses, est l'un des procédés de séparation les plus efficaces [6].

La première application d'EPT à la séparation / concentration des ions métalliques a été réalisée par **Watanabe** et **Tanaka** en 1978 [7]. L'extraction par point de trouble à base de tensioactifs non ioniques et ioniques, ainsi que l'extraction aqueuse biphasique sont utilisées pour la pré-concentration, la séparation et la purification par extraction des solutés présents dans la phase non miscible à l'eau après la séparation des phases [8]. En général, le processus d'extraction par point de trouble exploite une propriété particulière du tensioactif non ionique qui forme des micelles en solution aqueuse et devient trouble lorsqu'il est chauffé à la température de point de trouble (TPT) appropriée. Au-dessus de cette température, la solution homogène se sépare en deux phases non miscibles : une phase riche en tensioactif (coacervat) et une phase diluée, dans laquelle la concentration en tensioactif est proche de sa concentration critique en micelles (CMC) [9].

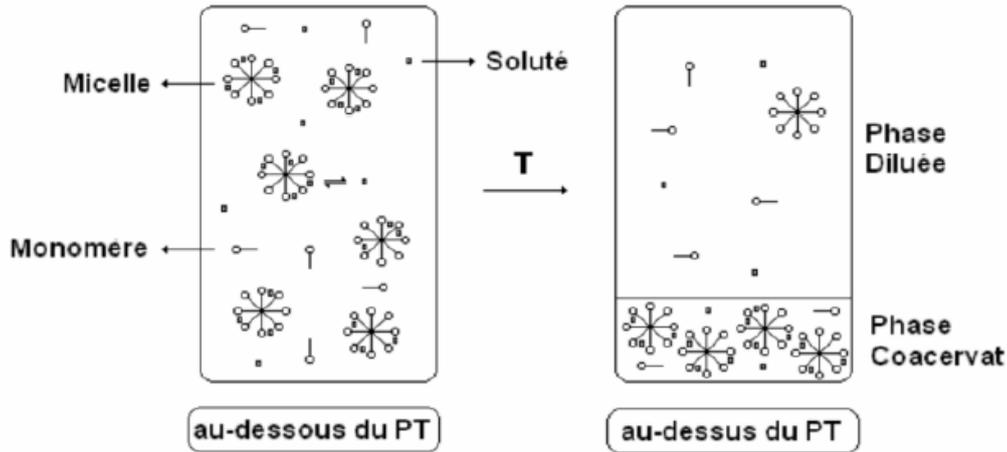


Figure 24. Schéma du phénomène du point de trouble (PT)

### III. Principe de la technique (EPT)

Grâce aux phénomènes de solubilisation et de point de trouble des alcools polyéthoxylés (AE), une extraction par point de trouble peut être réalisée et appliquée à des opérations de dépollution d'effluents industriels ou de concentration de produits de la chimie fine en vue de leur valorisation [10].

Le point de trouble est une propriété des tensioactifs non ioniques ; c'est la température à laquelle les solutions aqueuses de ses tensioactifs, initialement limpide, deviennent turbides.

Au-dessous de cette température une seule phase existe, appelée souvent « pseudo phase », et au-delà de point de trouble la solution se sépare en deux phases, une phase contenant la plupart du tensioactif appelée « coacervat » et une autre phase diluée dans laquelle la concentration du tensioactif est proche de la concentration micellaire critique [11].

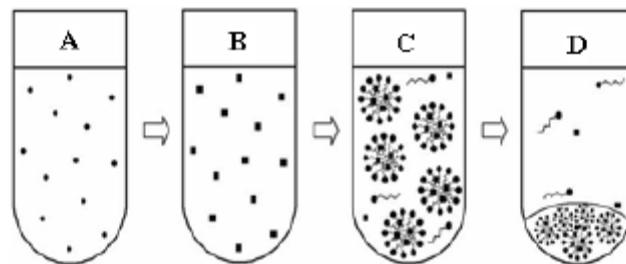


Figure 25. Principe de l'extraction par point de trouble d'un ion métallique. (A) solution métallique ; (B):formation de complexes métalliques après ajout d'agent complexant ; (C):Piégeage des complexes à l'intérieur des micelles ; (D): séparation de phases suite à l'élévation de la température [12]

### IV. Paramètres influençant l'extraction par point de trouble

Parmi les facteurs qui vont influencer la température de trouble, la structure de tensioactif non ionique, l'ajout des tensioactifs, de sels ou encore de molécules organiques sont les plus communs.

#### IV.1. Effet de la structure du tensioactif

La longueur de la chaîne hydrophobe et le nombre des groupes oxyde d'éthylène des tensioactifs non ioniques sont des facteurs majeurs qui influence drastiquement la température de trouble. La solubilité des tensioactifs en milieu aqueux augmente lorsque le nombre de chaînons d'oxyde d'éthylène dans les alcools polyéthoxylés augmente, il en résulte une augmentation de la température de trouble.

En revanche, la baisse de solubilité induite par l'allongement de la chaîne hydrocarbonée d'un tensioactif (tensioactif non ionique de type alcools poléthoxylés) augmente son caractère hydrophobe et se traduit par une diminution de la température de trouble [1].

#### IV.2. Effet des électrolytes

L'addition des électrolytes à une solution aqueuse surfactive diminue le point de trouble de la plupart des agents tensioactifs. Cet effet est naturellement beaucoup moins prononcé pour les tensioactifs non ioniques. L'abaissement du point de trouble du tensioactif nonionique en présence des électrolytes peut être attribué à un phénomène de relargage « salting-out » sur les différents groupements hydrophobes du tensioactif. L'électrolyte a tendance à affaiblir la liaison hydrogène entre la molécule d'eau et la tête polaire du tensioactif en raison de la solvation des ions. La nature du contre ion peut intervenir sans le changement du point de trouble, où par exemple, ce dernier diminue en fonction de l'électronégativité des éléments ( $F^- > Cl^- > Br^- > I^-$ ) [13].

#### IV.3. Effet des solutés organiques sur le point de trouble

Les composés organiques, selon leur nature chimique, ont une influence assez importante sur le point de trouble. L'addition de certains composés organiques polaires tels que les alcools, peuvent abaisser le point de trouble en milieu aqueux. Ces composés organiques influencent l'interaction hydrophobe et la répulsion entre les têtes polaires des tensioactifs non ioniques [13]. Différentes études ont montré que les alcanes élèvent le point de trouble (Hüttenrauch et Klotz, 1963) contrairement au phénol, qui abaisse le point de trouble [14].

### IV.4. Effet des tensioactifs sur le point de trouble

L'utilisation de mélanges d'agents tensioactifs peut se révéler avantageuse par rapport à l'utilisation d'un seul composé. L'addition d'une faible quantité d'un tensioactif anionique ou cationique provoque une augmentation importante du point de trouble des tensioactifs nonioniques. **Gu** et **Galera** ont étudié le système mixte constitué de 1,25mM de dodécylsulfate de sodium (SDS) ou de bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB) et une solution 1% massique de TritonX-114, ils démontrent l'existence de micelles mixtes et notent également une augmentation du point de trouble de 50°C (de 25°C à 75°C), avec la présence d'interaction répulsive entre les micelles.

D'autre part, l'ajout d'un autre tensioactif polyéthoxylé de température de trouble supérieure peut élever le point de trouble d'un agent non ionique [15].

### V. Application de l'extraction par point de trouble

L'extraction par point de trouble est une technique efficace et peu coûteuse, elle a fait l'objet de plusieurs études et améliorations portant sur la séparation et la pré-concentration des constituants d'un mélange aqueux par le biais d'emploi des agents tensioactifs de types non ioniques [13]. Elle est très employée dans divers domaines surtout ces dernières années, tels que [16] :

- Extraction des métaux lourds ;
- Traitement des eaux usées et des hydrocarbures ;
- Détermination de la qualité de pesticides dans l'eau et dans les sols.

L'extraction par point de trouble est d'une grande importance aussi bien que la valorisation éléments extraits que pour la protection de l'environnement.

Le tableau 7 résume quelques exemples d'application [13].

### VI. Avantages de l'extraction par point de trouble

L'extraction par point de trouble est une bonne alternative aux techniques classiques d'extraction, et cela pour ses divers avantages qu'elle présente par rapport aux autres opérations, citons quelques principaux de ses avantages :

- Facilité de mise en œuvre (peu d'étapes pour faire l'extraction d'un analyte) ;
- Une méthode simple et rapide ;

### Chapitre III : Extraction par point de trouble

- Une technique peu coûteuse et elle est considérée comme « verte » puisque les tensioactifs utilisés sont moins dangereux que les solvants organiques. Ils sont ni volatils, ni inflammables. Ils sont biodégradables ;
- Pour certains tensioactifs utilisés, la séparation ou la pré-concentration peut se faire à des températures basses [16] ;
- Applications à de grandes concentrations d'analytes de nature diverse et à de faibles concentrations ou même à des traces [12].

**Tableau 7.** Quelques applications de l'extraction au point de trouble

Analyte	Echantillon	Agent complexant	Tensioactif
Ag	Naturel, eaux usées	Dithizone	Tritonx-114
Cd	Eau de rivière, de mer, du robinet	1-(2-thiazolylazo)-2-naphtol	Tritonx-114
Cu	Pluie, eau potable, sang humain, cheveux	DDTP (acide o, o-diethyldithiophosphorique)	Triton X-100
Fe	Vins	APDC (pyrrolidinedithiocarbamate d'ammonium)	Triton X-100 ou Triton X-45
Ni	Rivière, mer, eau du robinet, eaux usées	T1-nitroso-2-naphtol	PONPE 7,5

1. Sekkal, A.R., Extraction par membranes liquides supportées et par point de trouble du chrome (III). Optimisation des procédés. Thèse de Doctorat, Université Abou Bekr Belkaid-Tlemcen, 2009.
2. Parhi, P.K., et al., Liquid-liquid extraction and separation of total rare earth (RE) metals from polymetallic manganese nodule leaching solution. *Journal of Rare Earths*, 2015. 33(2): p. 207-213.
3. Didi, M.A., A.R. Sekkal, and D. Villemin, Cloud-point extraction of bismuth (III) with nonionic surfactants in aqueous solutions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2011. 375(1-3): p. 169-177.
4. Favre-Reguillon, A., et al., Cloud point extraction: an alternative to traditional liquid-liquid extraction for lanthanides(III) separation. *Talanta*, 2004. 63(3): p. 803-6.
5. Rim, S.A., et al., Removal of chromium (III) by two-aqueous phases extraction. *J Hazard Mater*, 2009. 167(1-3): p. 896-903.
6. Mustafina, A., et al., Solution behavior of mixed systems based on novel amphiphilic cyclophanes and Triton X100: aggregation, cloud point phenomenon and cloud point extraction of lanthanide ions. *J Colloid Interface Sci*, 2010. 346(2): p. 405-13.
7. Mustafina, A., et al., Cloud point extraction of lanthanide(III) ions via use of Triton X-100 without and with water-soluble calixarenes as added chelating agents. *Talanta*, 2006. 68(3): p. 863-8.
8. Ohashi, A., et al., Cloud point extraction equilibrium of lanthanum(III), europium(III) and lutetium(III) using di(2-ethylhexyl)phosphoric acid and Triton X-100. *Talanta*, 2007. 73(5): p. 893-8.
9. De, S., Surfactant based separation processes: Liquid membranes: fundamentals and modeling Micellar enhanced separation processes Cloud point extraction K. Department of Chemical Engineering Indian Institute of Technology, Editor.
10. Mackay, R.A., Solubilization, in *Nonionic Surfactants: Physical Chemistry*; Shick, M.J.; ed. par Surfactant Science Series 23;. Marcel Dekker: New York, 1987. chap. 6.
11. Mehdaoui, S., Extraction par point de trouble des matériaux employés dans les procédés catalytiques de dégradation de pollution organique. Mémoire de Magister, Université d'Oran, 2013.
12. Nait Tahar, S., Extraction par cocervat de polluants inorganiques:  $\text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$  et  $\text{La}^{3+}$ / optimisation du procédé. Thèse de Doctorat, Université Abou Bekr Belkaid-Tlemcen, 2016.

13.Mesli, M., Séparation des ions de Pb(II) et Cu(II) par les techniques d'émulsion et au point trouble. Etude comparative et modélisation par les plans de Box-Benheken. Thèse de Doctorat, Université Abou Bekr Belkaid-Tlemcen, 2017.

14.Kumbasar, R.A., Extraction and concentration of cobalt from acidic leach solutions containing Co–Ni by emulsion liquid membrane using TOA as extractant. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2010.

15.Canselier, J.P.; Chemat, F.; Petrisans, M.; Gautier, F., Model dishwasher rinse aid including an anionic polymer and non-ionic surfactant. Tenside surfactant detergents, 1997. 34(4): p. 272-277.

16.Semmoud, R., Extraction du cuivre (II) par coacervat. Mémoire de Master, Université Abou Bekr Belkaid-Tlemcen, 2016.

### I. Introduction

L'expérimentateur, quel que soit son domaine d'étude, effectue des expériences et teste la validité d'une hypothèse, en reproduisant un phénomène et en faisant varier les paramètres les uns après les autres. Mais, il est toujours confronté au problème difficile de l'organisation optimale de ses essais. L'expérience coûte cher en temps, en moyen matériels à mettre en œuvre.

La planification expérimentale regroupe un ensemble de techniques statistiques destinées à analyser le comportement d'un système expérimental dans le but d'en comprendre et d'en tirer le maximum d'informations pour la suite des expériences. Parmi ces techniques, on distingue : « la méthodologie des plans d'expériences » [1].

La notion de plan d'expérience est ancienne mais l'utilisation systématique de protocoles d'expérience définis à l'avance dans l'industrie en particulier dans l'industrie chimique est chose récente. Cette notion reviendra à **Ronald Fisher** (début de vingtième siècle) [2].

Les plans d'expériences permettent d'optimiser le choix des essais et de celui de leur enchaînement au cours de l'expérimentation. Ils sont utilisés dans les recherches scientifiques ou des études industrielles. Ils interviennent dans de nombreux domaines industriels tels que : les industries chimiques, les industries mécaniques, et les industries métallurgiques [3].

La mise en œuvre des plans d'expériences comporte trois étapes :

- a. Postuler un modèle de comportement du système (avec des coefficients pouvant être inconnus) ;
- b. Définir une série d'essai permettant d'identifier les coefficients du modèle ;
- c. Conclure.

### II. Intérêts des plans d'expériences

Les avantages bien connus des plans d'expériences sont [1]:

- La minimisation du nombre nécessaire d'expériences (gain en temps et en coût financier) ;
- La possibilité d'étudier un grand nombre de facteurs ;
- La détection des interactions entre les facteurs ;
- La modélisation des réponses étudiées ;
- Une précision optimum des résultats.

La méthode des plans d'expériences permet une interprétation rapide et sans équivoque en fournissant un modèle expérimental précis du système étudié.

### III. Notion de bases des plans d'expériences

#### III.1. Réponses, facteurs, niveaux

Un expérimentateur qui lance une étude s'intéresse à comprendre comment réagit un système délivrant une grandeur à chaque essai. Cette grandeur s'appelle la **réponse**. La réponse du système dépend d'un ou de plusieurs **facteurs** [4].

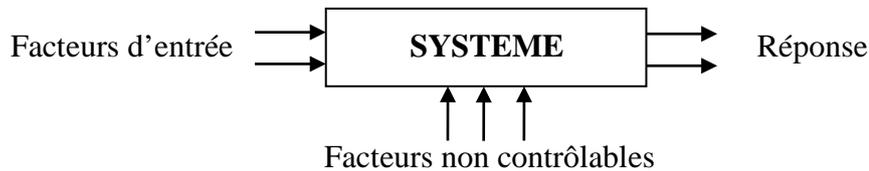


Figure 26. Schématisation d'un dispositif expérimental

Les facteurs étudiés dans le plan expérience sont bien entendu les facteurs d'entrée. Un facteur est une grandeur que l'on fait varier au cours des essais. Les valeurs possibles que l'on attribue à un facteur sont appelées **niveaux**. En général, il y'a deux niveaux : le niveau bas (la borne inférieure) et le niveau haut (la borne supérieure) sont respectivement notés -1 et +1 (ou, parfois, 1 et 2) (figure 27). Lorsqu'il y a trois niveaux ou plus, on utilise généralement les valeurs 1, 2, 3...

Le **domaine du facteur** est l'ensemble de toutes les valeurs que peut prendre le facteur entre le niveau bas et le niveau haut (figure 27) [3].

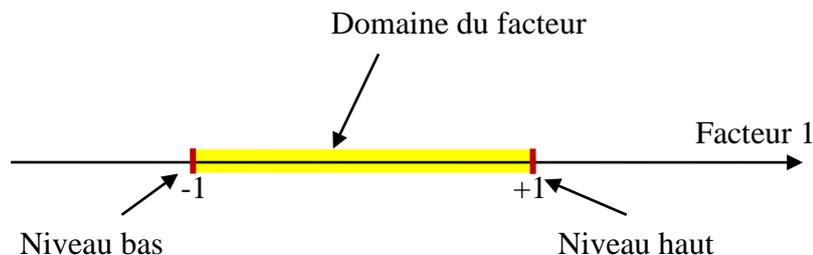


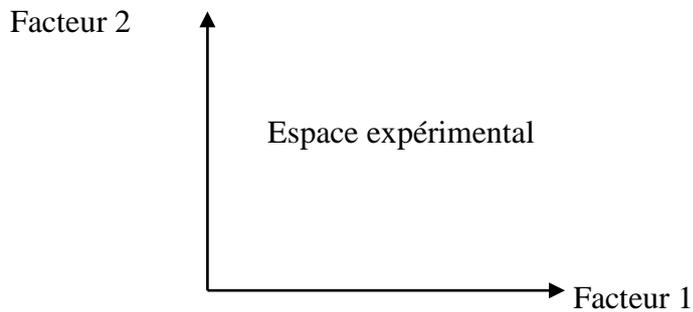
Figure 27. Domaine de variation du « facteur », constitué de toutes les valeurs comprises entre le niveau bas et le niveau haut

#### III.2. Espace expérimental et domaine d'étude

##### ➤ Espace expérimental

Pour présenter l'espace expérimental, on utilise un espace à deux dimensions. Si l'expérimentateur cherche à connaître l'influence de deux facteurs sur la réponse, les deux facteurs sont représentés par des axes gradués et orientés. Le premier axe d'un système d'axes cartésiens est attribué au facteur 1 et le second au facteur 2. L'**espace expérimental**

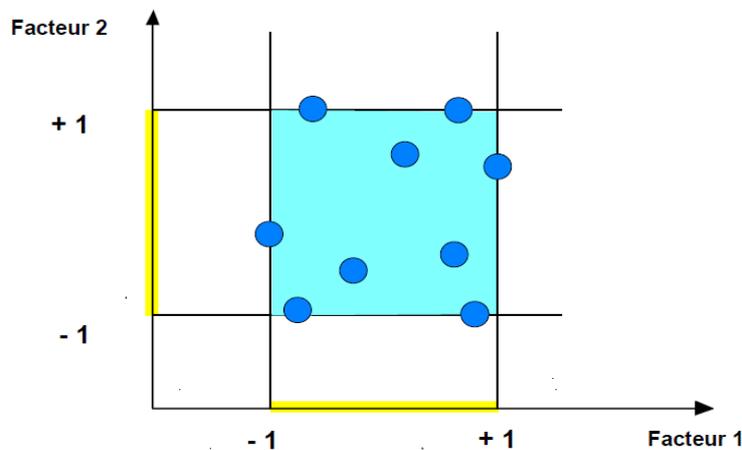
comprend tous les points du plan « facteur 1 x facteur 2 » et chacun d'eux représente une expérience (figure 28) [3].



**Figure 28.** Définition de l'espace expérimental. Chaque facteur est représenté par un axe gradué et orienté. Les axes des facteurs sont orthogonaux entre eux

### ➤ Domaine d'étude

L'expérimentateur sélectionne une partie de l'espace expérimental pour réaliser ses essais. Cette zone particulière de l'espace expérimental est le **domaine d'étude** (figure 29). Ce domaine est défini par tous les points de la surface délimitée par les niveaux bas et haut de chaque facteur [3].



**Figure 29.** Définition du domaine d'étude par l'expérimentateur. Les points expérimentaux sont disposés dans le domaine d'étude

## IV. Notion de modélisation mathématique

Un phénomène peut toujours être mis sous une forme mathématique qui relie la réponse aux facteurs [5].

$$Y=f(X_1, X_2, \dots, X_n) \quad (4)$$

Où :

- Y : La réponse ;
- $X_1, X_2, \dots, X_n$  : Les facteurs ;
- f : Fonction mathématique qui explique le mieux les variations de la réponse selon les différentes valeurs données au  $X_n$ .

Cette fonction est trop générale. On adopte un développement limité de la série de Taylor-Mac Laurin. Si les dérivées sont considérées comme des constantes, le développement prend la forme d'un polynôme [3]:

$$Y = a_0 + \sum a_i X_i + \sum a_{ij} X_i X_j + \sum a_{ii} X_i^2 + \dots \quad (5)$$

Avec :

- Y : La réponse (la grandeur d'intérêt) ;
- $X_i$  : représente un niveau du facteur i ;
- $X_j$  : représente un niveau du facteur j ;
- $a_0, a_i, a_{ij}, a_{ii}$  : Les coefficients du polynôme.

Ce modèle est postulé a priori [3].

### Variables codées ou variables centrées réduites

L'utilisation des variables codées présente l'intérêt d'obtenir un plan d'expérience à réaliser quels que soient les facteurs ou les domaines d'études retenus. Remplacer les variables réelles par les variables codées va permettre d'avoir pour chaque facteur le même domaine de variations (entre -1 et +1) et de pouvoir ainsi comparer entre eux l'effet des facteurs [1].

Le passage des variables réelles aux variables codées, et inversement, est donnée par la formule suivante (équation 6):

$$X = \frac{A - A_0}{\text{pas}} \quad (6)$$

Avec :

- X : Valeur codée ;
- A : Valeur réelle ;
- $A_0$  : Valeur réelle moyenne ;
- pas : La variation entre la position moyenne de la variable et une extrémité du domaine.

### V. Les contraintes particulières à la construction d'un plan

Il y a deux types de contraintes à l'élaboration d'un plan d'expérience [1]:

- **Les essais interdits** : il peut y avoir des incompatibilités physiques d'association de niveaux entre différents facteurs ou tout autre raison qui puisse faire qu'un essai ne peut être réalisé.
- **Les essais obligatoires** : si nous savons qu'un essai peut être très représentatif, il faut absolument le prévoir. De la même manière, si nous avons déjà réalisé des essais nous pouvons les intégrer ou comparer les résultats avec de nouveaux essais.

### VI. Méthodologie des surfaces de réponse

La méthodologie des surfaces de réponse (MSR) constitue le second volet de la méthode des plans d'expériences.

La MSR est une technique statistique empirique qui a pour but de déterminer les variations de la fonction réponse vis-à-vis des facteurs d'influence significative impliquées dans une expérience [6]. La représentation graphique de la réponse d'un processus à des variables stimuli s'appelle surface de réponse. Au cours des années 1950, le concept de surface de réponse a été développé par les chimistes **Box** et **Wilson** [7].

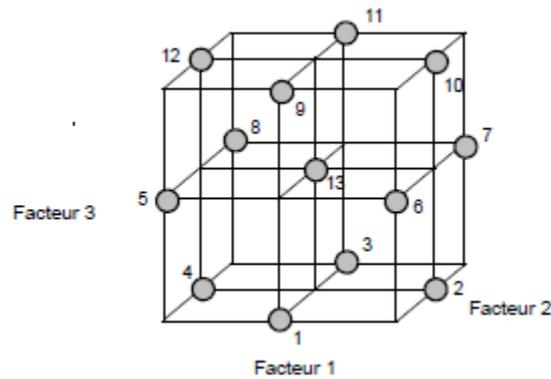
La méthodologie des surfaces de réponse ou plan de second degré, utilise un modèle à polynôme de second degré. Pour deux facteurs, on a [3]:

$$Y = a_0 + a_1X_1 + a_2X_2 + a_{12}X_1X_2 + a_{11}X_1^2 + a_{22}X_2^2 + e \quad (7)$$

#### VI.1. Matrice de Doehlert

La caractéristique principale des plans de **Doehlert** (1970) est d'avoir une répartition uniforme des points expérimentaux dans l'espace expérimental. La disposition de ces points pour un plan à deux facteurs (essais 1 à 7) est donnée dans la figure 30. Tous les points sont à la même distance du centre du domaine d'étude et sont situés sur le cercle trigonométrie. Ils forment un hexagone régulier [1].





**Figure 31.** Plan de Box-Behnken pour trois facteurs

Les coordonnées des points au centre d'une arête sont :  $0, \pm 1, \pm 1$ . La construction du plan suit le principe suivant : deux facteurs décrivent un carré (4 essais d'un plan  $2^2$ ) tandis que les coordonnées du troisième facteur = 0.

### VI.2.2. Propriétés des plans de Box-Behnken

Les plans de **Box-Behnken** possèdent les propriétés suivantes [1]:

- Ils nécessitent 3 niveaux pour chacun des facteurs ;  $-1, 0$  et  $+1$  pour assurer la condition d'orthogonalité ;
- Ils possèdent la propriété de séquentialité ;
- Les plans du **Box-Behnken** pour 4 et 7 facteurs sont isovariants et les autres sont presque isovariants ;
- Ils peuvent respecter le critère de presque orthogonalité, si on met 4 points au centre pour le plan à 3 facteurs et 12 points au centre pour le plan à 4 facteurs ;
- Les erreurs de prédiction sur les réponses calculées sont plus faibles que les erreurs expérimentales ;
- Les plans d'expériences de **Box-Behnken** sauf pour  $m = 3$  et  $m = 11$  peuvent être partitionnés en blocs orthogonaux.

### VI.2.3. Avantage des plans de Box-Behnken

Ces plans de BB ont toutefois l'avantage d'être économique et donc particulièrement utile lorsque les essais expérimentaux à réaliser sont coûteux. Ils exigent relativement peu d'essais [1]. Leur principal avantage réside à éviter que les points d'expériences ne soient aux sommets d'un cube ou un hypercube, mais placés à la même distance du centre du domaine.

### VI.2.4. Calcul et raffinement du modèle

#### VI.2.4.1. Analyse statistique

L'analyse statistique permet de déduire aisément les caractéristiques essentielles de cette modélisation et d'évaluer la qualité du modèle mathématique [11].

Cette technique permet ainsi de connaître [11]:

- Les réponses dans tous les domaines d'étude, pour effectuer les analyses de variance, pour tracer les courbes d'isoreponses, pour construire les surfaces de réponses et pour déterminer les zones d'intérêt.
- Les coefficients associés aux différents monômes du modèle.
- Les résidus traduisant les écarts entre les valeurs mesurées et celle calculées

#### VI.2.4.2. Analyse de la variance

L'analyse de la variance (**ANOVA** ou **AN**alysis of **V**ariance) est un outil essentiel dans la détermination de la signification d'un effet ou d'un modèle mathématique. L'analyse de la variance permet de calculer l'écart total entre les différentes mesures  $Y_i$  du plan d'expériences et la moyenne de ces mesures [11].

Cet écart se décompose en deux composantes :

- **L'écart de régression** : est modélisable par le modèle mathématique.
- **L'écart résiduel** : n'est pas modélisable.

Celui-ci est considéré comme une erreur, il permet de comparer la réponse calculée expérimentalement et la même réponse modélisée. Cet écart est la somme de deux composantes, l'erreur expérimentale pure  $\sigma_i$  et l'erreur ajustement  $\Delta_i$ .

Le tableau 8 résume l'ensemble de l'analyse de la variance et les différentes relations.

#### VI.2.4.3. Probabilité P

La probabilité P est la valeur la plus importante dans le tableau de l'analyse de la variance. Sa valeur varie entre 0 et 1. On dit que l'effet est significatif, si la valeur est inférieure à 0,05 et si elle est inférieure à 0,01, le facteur est hautement significatif [11].

#### VI.2.4.4. Coefficient de détermination ( $R^2$ , $R^2_{ajusté}$ )

Le coefficient de détermination ( $R^2$ , soit le carré du coefficient de corrélation linéaire R) est un indicateur qui permet de savoir si le modèle explique bien l'ensemble des résultats. Il mesure l'adéquation entre le modèle et les données observées [1].

**Tableau 8.** ANOVA sur l'ajustement du modèle

	Somme des carrés (notée SS)	Degré de liberté (noté $\nu$ )	Variance (%) notée (V)	F	P
Ecart total	$SS_{tot} = \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{Y})^2$	$\nu_{tot} = n-1$	$V_{tot} = \frac{SS_{tot}}{\nu_{tot}}$	•	•
Ecart résiduel	$SS_{res} = \sum_{i=1}^n (\eta_i - y_i)^2 = \sum_{i=1}^n e_i^2$	$\nu_{res} = n - \nu_{modèle}$	$V_{res} = \frac{SS_{res}}{\nu_{res}}$	F <sub>1</sub>	P <sub>1</sub>
Ecart de régression	$SS_{reg} = SS_{tot} - SS_{res}$	$\nu_{reg} = p-1$	$V_{reg} = \frac{SS_{reg}}{\nu_{reg}}$		
Ecart expérimental pur	$SS_{exp} = \sum_{i=1}^n (y_i^o - \bar{Y}^o)^2$	$\nu_{exp} = n_0 - 1$	$V_{exp} = \frac{SS_{exp}}{\nu_{exp}}$	F <sub>2</sub>	P <sub>2</sub>
Ecart d'ajustement	$SS_{aju} = SS_{res} - SS_{exp}$	$\nu_{aju} = \nu_{res} - \nu_{exp}$	$V_{aju} = \frac{SS_{aju}}{\nu_{aju}}$		

Ce coefficient est donné par la relation ci-dessous :

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (\eta_i - \bar{Y})^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{Y})^2} \quad (8)$$

Le coefficient de détermination varie entre 0 et 1. Si le  $R^2$  est proche de 1, le modèle est capable de déterminer les valeurs des réponses mesurées. Si le  $R^2$  est nul, cela signifie que le modèle utilisé n'explique rien [11].

Le coefficient de détermination ajusté  $R^2_{aju}$  est une version modifiée du  $R^2$ , la valeur de  $R^2_{aju}$  représente la fraction de la variation de la réponse qui est expliquée par le modèle seul, relativement aux degrés de liberté correspondants Il est défini par [11]:

$$R^2_{aju} = 1 - \frac{N-1}{N-L} (1 - R^2) \quad (9)$$

#### VI.2.4.5. Validation du modèle

Pour la validation du modèle, il existé trois méthodes :

- Test de signification globale de la régression (test de validation 1) ;
- L'analyse du manque d'ajustement (test de validation 2) ;
- L'utilisation de points tests.

#### Test de validation 1

La qualité globale du modèle mathématique ajusté permet d'identifier si le modèle correspond le mieux aux résultats des essais du plan d'expérience. Le test de **Fisher-**

**Snedecor** ( $F_1$ ) peut être également utilisé pour comparer la variance attribuable à la régression de la variance résiduelle [11].

La formule du test de **Fisher** est :

$$F_1 = \frac{SS_{reg}/v_{reg}}{SS_{res}/v_{res}} \quad (10)$$

Avec:

$Y$  : valeur moyenne des réponses mesurées ;

$v_{reg}$ : nombre de degrés de liberté (ddl) associé à la somme des carrés des écarts à la moyenne de la régression ;

$v_{res}$ : nombre de degrés de liberté associé à la somme des carrés des résidus.

Pour que la régression soit significative, il faut que la valeur de ce rapport doit être supérieure à la valeur critique de **Fisher** à un niveau de confiance supérieur à 95% ( $F_{0,05}(v_{reg}, v_{res})$ ).

### ✚ Test de validation 2

Une analyse de la variance est nécessaire afin d'évaluer et comparer entre elles les variances du manque d'ajustement, expérimentales et résiduelles. Ces variances sont données par les expressions suivantes [11]:

- Variance résiduelle :  $SS_{res}/v_{reg}$
- Variance expérimentale :  $SS_{exp}/v_{exp}$
- Variance du manque d'ajustement :  $SS_{aju}/v_{aju}$

On calcule la somme des carrés de la variance due au manque d'ajustement ( $SS_{aju}$ ) et le nombre de degré de liberté ( $v_{aju}$ ), qui lui est associé, par les relations suivantes :

$$SS_{aju} = SS_{res} - SS_{exp} \quad (11)$$

$$v_{aju} = v_{res} - v_{exp} \quad (12)$$

Si la variance due au manque d'ajustement est non significative, donc le modèle est validé ; c'est-à-dire la valeur du rapport  $F_2$  est inférieure à la valeur critique de **Fisher** :  $F_{0,05}(v_{aju}, v_{exp})$ .

La valeur de  $F_2$  est défini par :

$$F_2 = \frac{SS_{aju}/v_{aju}}{SS_{exp}/v_{exp}} \quad (13)$$

### ✚ Validation par les points tests

C'est la réalisation des expériences supplémentaires en des points situés à l'intérieur du domaine d'étude, et à comparer les valeurs mesurées à celles calculées à partir du modèle. Si

les différences ( $y_i - \eta_i$ ) entre les valeurs mesurées  $y_i$  et calculées  $\eta_i$  ne sont pas statistiquement significatives, donc le modèle est validé [11].

Meilleur est l'ajustement du modèle si :

- ✓  $R^2$  proche de 1
- ✓  $R^2$  maximum
- ✓  $\text{Prob}F_1 < 5\%$   $F_2$  le plus petit possible
- ✓  $\text{Prob}F_2 > 5\%$   $F_1$  le plus grand possible.

### VI.2.4.6. Courbes de surfaces de réponses

Après la validation du modèle, les résultats sont représentés sous forme graphique.

Pour tracer les courbes d'isoréponses en 2D (figure 32a), on choisit à chaque fois, deux variables à étudier et on fixe les niveaux des autres variables. Pour indiquer les valeurs de la réponse, on ajoute une 3<sup>ème</sup> dimension au graphe des courbes d'isoréponses, on obtient une surface de réponses (figure 32b) illustrant l'évolution de la réponse en fonction des niveaux des deux facteurs choisis [11].

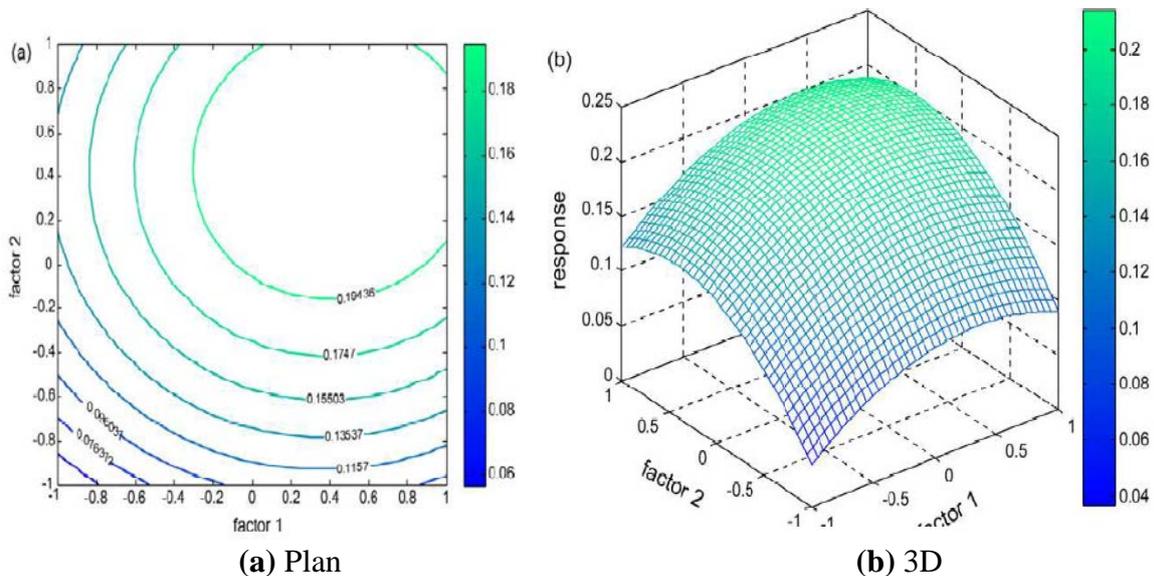


Figure 32. Courbes de surfaces de réponses

## VII. Plans d'expériences associés aux surfaces de réponse d'ordre 1

### VII.1. Les plans de Taguchi

La méthode de **Taguchi**, inventée par **Gen'ichi Taguchi**, est une méthode statistique pour réaliser des plans d'expériences. Sa contribution majeure a consisté à combiner les techniques

de l'ingénierie et les statistiques pour obtenir une amélioration rapide des coûts et de la qualité.

La méthode de **Taguchi** a connu, dans un premier temps, un succès dans l'industrie, en particulier, dans le domaine agroalimentaire, puis elle a suscité l'intérêt de la communauté de statisticiens pour un développement et une étude assez larges. Cette méthode a apporté une amélioration considérable aux plans factoriels complets et fractionnaires [12].

L'optimisation du processus par les plans de **Taguchi** est réalisé par l'étude d'une série de variables indépendantes, appelées ; facteurs. Ces facteurs peuvent être à la fois contrôlables et incontrôlables. Les facteurs incontrôlables sont appelés facteurs de bruit. Les plans de **Taguchi** essaient d'identifier les facteurs contrôlables qui minimisent l'effet des facteurs de bruit [13,14].

Cette méthode statistique étudie les effets principaux et les effets d'interaction du processus sur la base des informations quantitatives pouvant être collectées à partir de quelques essais expérimentaux, fournies par les tableaux orthogonaux (plan fractionnaire complet).

Chaque table peut être identifiée par la forme  $L_g(p^f)$ .

Avec :

-  $g$  : nombre de lignes

-  $p$  : nombre de modalités (niveau des facteurs) pour l'ensemble des facteurs

-  $f$  : nombre de colonnes (nombre de facteurs + interactions).

### VII.2. Démarche

La méthode de **Taguchi** repose sur l'expérimentation. Elle se décompose en six étapes [15]:

1. Définition des caractéristiques à mesurer et des modalités de mesure ;
2. Sélection des facteurs et leurs valeurs, à tester ;
3. Sélection de la matrice d'expérience à utiliser en fonction des tables de **Taguchi** ;
4. Essais, avec mesure des résultats ;
5. Analyse des résultats et recherche de configuration d'optimisation ;
6. Essai de validation.

### VII.3. Tables de Taguchi

Une table de **Taguchi** se présente sous forme d'une table orthogonale associée à un ou plusieurs graphes linéaires et un triangle des interactions, comme sur la figure 33.

## Chapitre IV : Modélisation par les plans d'expériences

Il existe 18 tables orthogonales qui permettent de répondre à un bon nombre de problème industriel dans le contrôle de la qualité [12].

On distingue trois groupes :

- Interactions impossibles :  $L_{12}(2^{11})$  et  $L_{36}(2^{11}x3^{12})$ ,
- Interactions limitées :  $L_{18}(2^1x3^7)$ ,  $L_{32}(2^1x4^9)$ ,  $L_{50}(2^1x5^{11})$ ,
- Interactions possibles :  $L_4(2^3).L_8(2^7)$ ,  $L_{16}(2^{15}).L_{32}(2^{31})$ ,  $L_{64}(2^{63})$ ,  $L_9(3^4).L_{27}(3^{13})$ ,  $L_{81}(3^{40})$ ,  $L_{36}(2^3x3^{13})$ ,  $L_{54}(2^1x3^{25})$ ,  $L_{16}(4^5).L_{64}(4^{21})$ ,  $L_{25}(5^6)$ .

**Tableau 9.** Table de Taguchi  $L_{27}(3^{13})$

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
2	1	1	1	1	2	2	2	2	2	2	2	2	2
3	1	1	1	1	3	3	3	3	3	3	3	3	3
4	1	2	2	2	1	1	1	2	2	2	3	3	3
5	1	2	2	2	2	2	2	3	3	3	1	1	1
6	1	2	2	2	3	3	3	1	1	1	2	2	2
7	1	3	3	3	1	1	1	3	3	3	2	2	2
8	1	3	3	3	2	2	2	1	1	1	3	3	3
9	1	3	3	3	3	3	3	2	2	2	1	1	1
10	2	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
11	2	1	2	3	2	3	1	2	3	1	2	3	1
12	2	1	2	3	3	1	2	3	1	2	3	1	2
13	2	2	3	1	1	2	3	2	3	1	3	1	2
14	2	2	3	1	2	3	1	3	1	2	1	2	3
15	2	2	3	1	3	1	2	1	2	3	2	3	1
16	2	3	1	2	1	2	3	3	1	2	2	3	1
17	2	3	1	2	2	3	1	1	2	3	3	1	2
18	2	3	1	2	3	1	2	2	3	1	1	2	3
19	3	1	3	2	1	3	2	1	3	2	1	3	2
20	3	1	3	2	2	1	3	2	1	3	2	1	3
21	3	1	3	2	3	2	1	3	2	1	3	2	1
22	3	2	1	3	1	3	2	2	1	3	3	2	1
23	3	2	1	3	2	1	3	3	2	1	1	3	2
24	3	2	1	3	3	2	1	1	3	2	2	1	3
25	3	3	2	1	1	3	2	3	2	1	2	1	3
26	3	3	2	1	2	1	3	1	3	2	3	2	1
27	3	3	2	1	3	2	1	2	1	3	1	3	2
	a	b	a b	a b <sup>2</sup>	c	a c	a c <sup>2</sup>	b c	a b c	a b <sup>2</sup> c <sup>2</sup>	b c <sup>2</sup>	a b <sup>2</sup> c	a b c <sup>2</sup>

### Graphes linéaires associés à un modèle

Les graphes linéaires précisent les modèles avec lesquels la table peut être utilisée. Les sommets représentent les facteurs, les symboles donnent une indication sur la fréquence de modification de leurs niveaux. Plus le cercle est rempli, plus cette fréquence est élevée et plus on a donc intérêt à associer un facteur facilement modifiable à ce sommet. Les arcs, quant à eux, représentent les interactions entre deux facteurs ; les interactions d'ordre supérieur à 2 ne sont pas prises en compte. Les numéros sur les graphes linéaires sont ceux des colonnes associées aux facteurs et interactions [12].

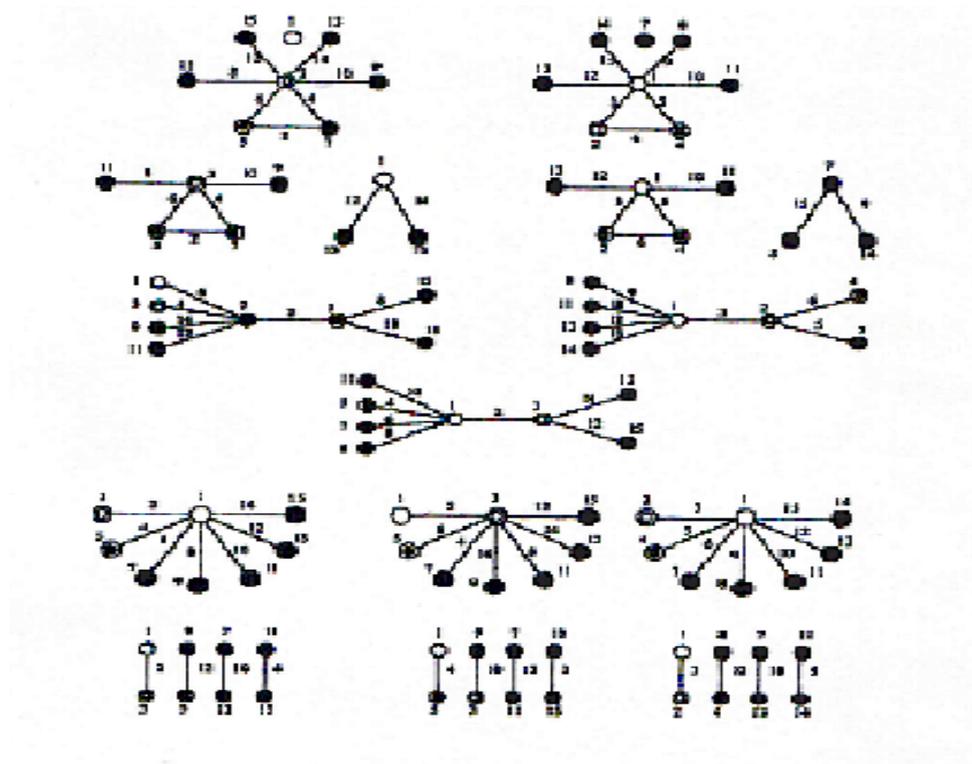


Figure 33. Graphes linéaires de Taguchi

### VII.4. Intérêts d'un plan de Taguchi

Un plan de **Taguchi** présente plusieurs intérêts :

- La simplicité de la mise en œuvre ;
- Un faible nombre d'essais ;
- Il conduit aux solutions techniques les plus économiques ;
- Il favorise l'analyse graphique et évite l'analyse complexé des résultats.

### VII.5. Les inconvénients

De nombreux statisticiens ont critiqué la méthode de **Taguchi**, surtout sur les plans d'expériences orthogonaux (matrices orthogonales).

Le problème se pose dans la trop grande simplification apporté aux expériences, ce qui oblige certains utilisateurs non avertis à modifier leur problème en fonction d'un plan cité.

Les plans proposés ne sont pas toujours optimaux (résolution faible).

1. Mesli, M., Séparation des ions de Pb(II) et Cu(II) par les techniques d'émulsion et au point trouble. Etude comparative et modélisation par les plans de Box-Benheken. Thèse de Doctorat, Université Abou Bekr Belkaid, 2017.
2. Goupy, J., Les plans d'expériences. Techniques de l'ingénieur, traité Analyse et Caractérisation, 1997.
3. Goupy, J., Les plans d'expériences. Revue MODULARD, 2006.
4. Dumoulin, J., Soleil, P., Application d'un plan d'expériences pour l'optimisation de la synthèse industrielle du polystyrène expansible (PSE). Revue scientifique des ISILF n°22, 2008.
5. Gendre, L., Savary, A., Soulier, B., Les plans d'expériences. ENS Cachan, 2009.
6. Halhal, Y., Hadroug, S., Optimisation par le plan d'expérience Box-Behnken de la production d'une pectinase à partir des écorces d'agrumes. Mémoire de Master, Université A. Mira-Bejaia, 2017.
7. Rguig, M., Méthodologie des surfaces de réponse pour l'analyse en fiabilité des plates-formes pétrolières offshore fissurées. Thèse de Doctorat, Ecole doctorale : 'Mécanique, Thermique et Génie Civil' Université de Nantes, 2005.
8. Souza, A.S., dos Santos, W. N.L., Ferreira, S. L.C., Application of Box–Behnken design in the optimisation of an on-line pre-concentration system using knotted reactor for cadmium determination by flame atomic absorption spectrometry. Spectrochimica Acta Part B 60, 737–742., 2005.
9. Govaerts, B., Simar, L., Planification expérimentale. Eli-Lilly, Mont-Saint-Guibert, Belgique, 1996.
10. Feinberg, M., Optimisation de la réponse, La validation des méthodes d'analyse – Une approche chimiométrique de l'assurance qualité du laboratoire. Masson, Paris, France, 1996.
11. Bouzaouit Boudjeniba, N., Optimisation de la synthèse enzymatique d'esters de sucres par la méthodologie des plans d'expériences. Thèse de Doctorat, université Badji Mokhtar-Annaba, 2016.
12. Kimouche, K., Etude de quelques plans d'expériences associées aux surfaces de réponse. Mémoire de Magister, Université Mentouri Constantine., 2008.
13. Chary, G.H.V.C., Dastidar, M.G., Optimization of experimental conditions for recovery of coking coal fines by oil agglomeration technique, Fuel 9 2010: p. 2317–2322.
14. Nayl, A.A., Extraction and separation of Co(II) and Ni(II) from acidic sulfate solutions using Aliquat 336. J. Hazard. Mater. , 2010. 173: p. 223–230.

15. Chauveau, J.C., Chassaing, J.P., Introduction à la méthode des plans d'expériences par la méthode Taguchi. C.N.E.D Génie Electrotechnique.

# Partie expérimentale

Le présent chapitre est consacré à la description de l'ensemble des expériences effectuées le long de notre travail y compris les réactifs chimiques et les instruments d'analyse utilisés.

### I. Produits chimiques

Les réactifs et solvants utilisés dans les différentes étapes de cette étude sont :

- L'alcool decaethylene glycol monotridecylether ( $C_{13}E_{10}$ ), acide nitrique (69%), éthanol absolu, hydroxyde de sodium et l'acide chlorhydrique, fournis par Sigma-Aldrich;
- Nitrates de lanthane(III) hexahydraté, nitrate de cobalt(II) hexahydraté, nitrate de nickel(II) hexahydraté, chlorure de sodium et Arsenazo(III), fournis par Carlo Erba.
- Acétate d'ammonium a été fourni par Biochem.

### II. Appareils et instruments de mesure

- Les pesées sont faites avec une balance analytique électronique type OHAUS.
- Les mesures de pH ont été effectuées avec un pH-mètre HANNA instruments type 2210, utilisant une électrode combinée.
- L'appareil utilisé pour le chauffage est une étuve de type Memmert d'une précision de +/- 0,5°C.
- Un spectrophotomètre d'absorption UV-Visible type Lambda 80 SPECORD<sup>®</sup>210<sub>plus</sub>, a été fourni par Analytik Jena, utilisé pour le dosage du lanthane(III).
- Un spectrophotomètre d'absorption atomique type Perkin Elmer PinAAcle 900H a été utilisé pour l'analyse des ions métalliques de cobalt(II) et nickel(II).

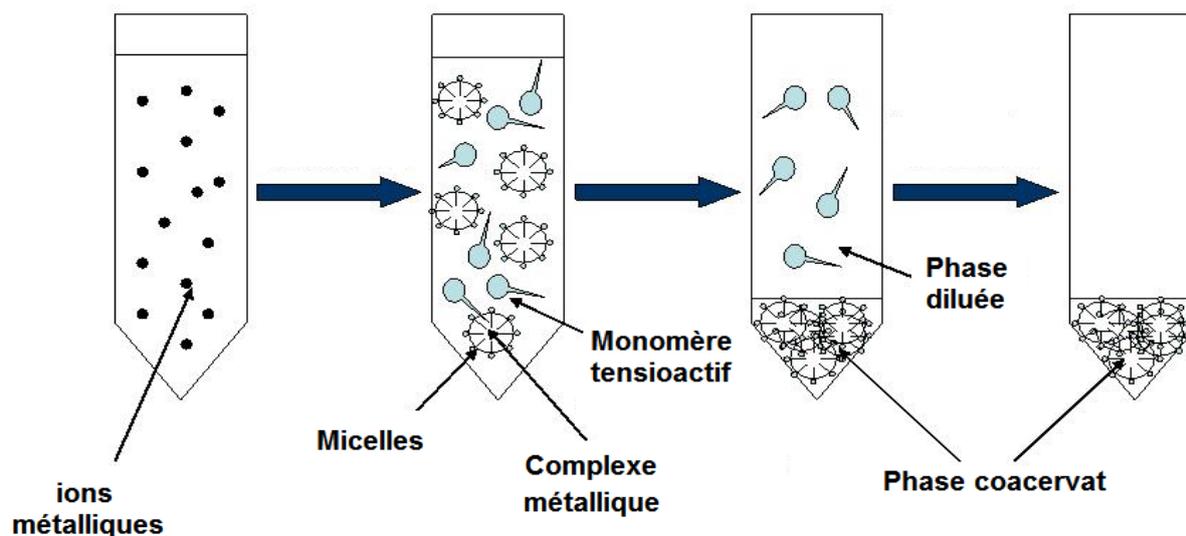
### III. Extraction par la technique de point de trouble

#### 1. Procédure d'extraction

Les expériences d'extraction des ions métalliques en milieu aqueux par la technique de point de trouble ont été réalisées dans des tubes à essai. Différentes concentrations de tensioactif non ionique  $C_{13}E_{10}$  ont été mises en contact avec 10 ml de la solution aqueuse en présence de sel de chlorure de sodium qui a été ajouté de manière séquentielle à ce mélange.

Après cela, les tubes à essai ont été mis sous chauffage à 69°C dans une étuve pendant un certain temps. Après l'écoulement de ce temps, on distingue la phase aqueuse (phase diluée) de la phase coacervat (phase riche en tensioactif).

Puis, on dose le métal présent dans la phase diluée par la technique spectrophotométrie UV-Visible (lanthane(III)) et par spectrophotométrie absorption atomique (cobalt(II) et nickel(II)).



**Figure 34.** Procédure d'extraction par point de trouble

### IV. Dosage des ions métalliques

Des solutions diluées du mélange équimolaire de La(III), Co(II) et Ni(II) nitrate ont été préparées avec de l'eau distillée pour le dosage des différents métaux.

#### IV.1. Dosage par complexométrie visible du lanthane(III)

Le protocole est comme suit :

1- On commence par la préparation des solutions nécessaires au dosage des ions de La(III) par l'arsenazo(III). Pour cela, on introduit dans une fiole jaugée de 100 ml, 0,0790 g d'arsenazo(III) et on complète avec de l'eau distillée afin d'obtenir une concentration de  $10^{-3}$  mol. L<sup>-1</sup>.

2- La solution tampon est préparée en dissolvant une quantité de 77,080 g d'acétate d'ammonium dans 500 ml d'eau distillée, au-quel on ajoute de l'acide chlorhydrique à 5 M pour avoir un pH tampon égal à 3,3 puis on complète avec de l'eau distillée jusqu'à 1000 ml.

3- On prélève 100  $\mu$ l de la solution métallique La(III) qui est conduit à l'analyse tout en lui ajoutant 100  $\mu$ l d'arsenazo(III). ( $10^{-3}$  mol. L<sup>-1</sup>) et 2 ml de la solution tampon à pH=3,3.

4- Le complexe Arsenazo-lanthane absorbe à 660 nm.

- Avant le commencement du dosage, la ligne de base de l'appareil est corrigée en utilisant l'eau distillée où les solutions de tampon et d'Arsenazo(III) sont mises respectivement dans les cuvettes de référence et de travail.

- Le dosage de lanthane(III) par complexométrie au Visible, a été optimisé antérieurement [1].

### **IV.2. Dosage par spectrophotométrie d'absorption atomique à flamme du cobalt(II) et nickel(II)**

La quantification de cobalt(II) et nickel(II), à partir du mélange équimolaire synthétique, a été réalisée par spectrophotométrie d'absorption atomique.

### **V. Extraction du lanthane(III) par la technique du point de trouble**

#### **V.1. Détermination des conditions optimales de l'extraction**

##### **V.1.1. Effet de la concentration du tensioactif sur la température du point de trouble**

La température de point de trouble a été étudiée en variant la concentration du tensioactif non ionique C<sub>13</sub>E<sub>10</sub> de 0,0 à 25% (m/m). La température de point de trouble de C<sub>13</sub>E<sub>10</sub> est de l'ordre 69°C. Ce paramètre a été étudié et discuté à partir des résultats de travaux antérieurs [2].

##### **V.1.2. Effet du temps d'incubation**

L'influence du temps de contact sur le rendement d'extraction des ions métalliques La(III) en utilisant l'alcool polyéthoxylé C<sub>13</sub>E<sub>10</sub> comme tensioactif a été étudié pour différents temps allant de 0 à 240 min tout en gardant la teneur en tensioactif à 5,0% (m/m) ainsi que la concentration de la phase d'alimentation La(III) à 100 ppm et à pH=5,84 (pH de l'eau distillée).

##### **V.1.3. Effet du pH initial de la solution métallique**

L'expérience consiste à varier le pH de la solution de La(III) en dessous de leurs pH de précipitation. L'ajustement du pH est fait par l'ajout de l'acide nitrique ou l'hydroxyde de sodium. Le temps d'agitation est maintenu à 210min. Les autres conditions d'extraction sont maintenues.

##### **V.1.4. Effet de la concentration du tensioactif non ionique C<sub>13</sub>E<sub>10</sub>**

Les expériences de l'influence de la concentration de tensioactif non ionique C<sub>13</sub>E<sub>10</sub> sur l'extraction du La(III) ont été étudiées pour différentes concentration allant de 0,5 à 20% (m/m). Les autres conditions sont fixées.

##### **V.1.5. Effet de la force ionique**

Dans le but d'accélérer la séparation des deux phases, l'ajout d'un électrolyte est nécessaire. Pour cela, différentes quantités de sel de chlorure de sodium allant de 0,05 à 3 g,

ont été ajoutées à la phase d'alimentation. Les conditions optimisées précédemment ont été maintenues constantes.

**V.1.6. Effet de la concentration initiale de la phase d'alimentation**

L'étude de l'influence de la concentration initiale des ions de La(III) sur le rendement de l'extraction, a été réalisée dans l'intervalle allant de 50 à 500 ppm, Les autres paramètres sont fixés.

**V.1.7. Pré-concentration des ions de La(III)**

L'étude de la pré-concentration des ions de La(III) a été réalisée sur la base des conditions optimales d'extraction obtenues précédemment. La solution aqueuse d'acide nitrique à  $10^{-1}M$  a été utilisée comme phase d'épuration pour l'élution des ions de La(III). Le rapport des volumes entre la phase d'épuration et la phase coacervat est constant.

**VI. Modélisation par les plans de Box Behnken et de Taguchi des ions de La(III)**

La modélisation de l'extraction des ions de La(III), par la technique de point de trouble est réalisée par l'étude des plans factoriels à quatre facteurs (la concentration initiale de La(III) (A), la concentration de tensioactif non ionique ( $C_{13}E_{10}$ ) (B), la quantité de chlorure de sodium (C) et le pH de la solution aqueuse (D)), et à trois niveaux (-1, 0, +1). Ceci a eu lieu en fonction des résultats préliminaires de l'extraction. Le rendement d'extraction est pris comme réponse.

Les niveaux bas, moyen et haut de chaque variable sont représentés dans le tableau suivant :

**Tableau 10.** Différents niveaux des paramètres choisis par l'optimisation

Niveau	Valeur codée	Facteurs			
		A (ppm)	B (g)	C (g)	D
Niveau bas	-1(1)	50	0,05	0,0	1
Niveau moyen	0(2)	100	0,775	1,0	3,4
Niveau haut	+1(3)	150	1,5	2,0	5,8

1, 2, 3 : Suivant Taguchi

La matrice d'expérience du plan **Box-Behnken** est représentée dans le tableau qui suit :

## Partie expérimentale

**Tableau 11.** Matrice d'expérience donnée par le plan Box-Behnken

N° Std	N° Exp	Facteurs			
		A	B	C	D
1	21	-1,00	-1,00	0,00	0,00
2	9	1,00	-1,00	0,00	0,00
3	2	-1,00	1,00	0,00	0,00
4	19	1,00	1,00	0,00	0,00
5	22	0,00	0,00	-1,00	-1,00
6	17	0,00	0,00	1,00	-1,00
7	26	0,00	0,00	-1,00	1,00
8	7	0,00	0,00	1,00	1,00
9	8	-1,00	0,00	0,00	-1,00
10	15	1,00	0,00	0,00	-1,00
11	25	-1,00	0,00	0,00	1,00
12	18	1,00	0,00	0,00	1,00
13	23	0,00	-1,00	-1,00	0,00
14	5	0,00	1,00	-1,00	0,00
15	12	0,00	-1,00	1,00	0,00
16	11	0,00	1,00	1,00	0,00
17	4	-1,00	0,00	-1,00	0,00
18	24	1,00	0,00	-1,00	0,00
19	3	-1,00	0,00	1,00	0,00
20	16	1,00	0,00	1,00	0,00
21	13	0,00	-1,00	0,00	-1,00
22	20	0,00	1,00	0,00	-1,00
23	14	0,00	-1,00	0,00	1,00
24	6	0,00	1,00	0,00	1,00
25	10*	0,00	0,00	0,00	0,00
26	27*	0,00	0,00	0,00	0,00
27	1*	0,00	0,00	0,00	0,00

## Partie expérimentale

Le tableau 12 représente la matrice d'expérience du plan de **Taguchi** L<sub>9</sub>:

**Tableau 12.** Matrice d'expérience donnée par le plan de taguchi L<sub>9</sub>

N° Std	N° Exp	A	B	C	D
1	7	1	1	1	1
2	4	1	2	2	2
3	3	1	3	3	3
4	8	2	1	2	3
5	9	2	2	3	1
6	2	2	3	1	2
7	5	3	1	3	2
8	1	3	2	1	3
9	6	3	3	2	1

### VII. Extraction du mélange des ions métalliques (La(III), Co(II) et Ni(II)) par la technique de point de trouble

#### VII.1. Détermination des conditions optimales de l'extraction

##### VII.1.1. Effet du temps d'incubation

L'étude consiste à suivre l'influence du temps de chauffage sur l'extraction d'un mélange équimolaire synthétique des ions de (La(III), Co(II), Ni(II)) nitrates à une concentration de 100 ppm et à un pH=5,84 (pH de l'eau distillée), en utilisant le tensioactif non ionique (C<sub>10</sub>E<sub>13</sub>) à 5,0% (m/m). L'intervalle des temps a été varié de 50 à 240 min. La température de point de trouble était égale à 69°C.

##### VII.1.2. Effet du pH initial de la solution métallique

Les expériences de l'influence de pH initial du mélange métallique (La(III), Co(II), Ni(II)) sur l'extraction ont été réalisées en le variant en dessous de leurs pH de précipitation. L'ajustement du pH a été fait par l'ajout de l'acide nitrique ou l'hydroxyde de sodium. Les autres conditions d'extraction ont été maintenues constantes.

##### VII.1.3. Effet de la concentration de tensioactif non ionique C<sub>13</sub>E<sub>10</sub>

L'étude consiste à suivre l'influence de la concentration de tensioactif non ionique C<sub>13</sub>E<sub>10</sub> sur le rendement d'extraction des ions métalliques (La(III), Co(II), Ni(II)) à partir de

leur mélange équimolaire. La concentration de tensioactif non ionique  $C_{13}E_{10}$  a été variée de 0,5 à 20% (m/m) tout en maintenant les autres paramètres. Les expériences ont été faites pour le pH=5,65 (pH d'eau distillée) et pH=9,05 durant un temps de 210 min.

### VII.1.4. Effet de la force ionique

L'ajout du sel à la phase d'alimentation joue un rôle très important dans la séparation des deux phases, donc il est nécessaire d'étudier l'influence de ce paramètre sur l'extraction du mélange métallique (La(III), Co(II), Ni(II)). Pour cela, le chlorure de sodium a été utilisé comme sel à différentes quantités allant de 0,25 à 3g. Les conditions optimisées précédemment ont été maintenues constantes.

### VII.1.5. Effet de l'influence de chlorure de sodium sur la concentration de tensioactif non ionique $C_{13}E_{10}$

Les expériences de l'évolution du rendement d'extraction des ions métalliques en fonction de la concentration de tensioactif non ionique  $C_{13}E_{10}$  en présence de chlorure de sodium ont été réalisées en changeant la concentration de tensioactif non ionique  $C_{13}E_{10}$  et en maintenant la quantité du sel à sa valeur optimisée dans l'étude précédente. Les conditions optimisées précédemment ont été fixées.

### VII.1.6. Effet de la concentration initiale de la phase d'alimentation

L'étude consiste à varier la concentration du mélange métallique (La(III), Co(II), Ni(II)) équimolaire allant de 25 à 500 ppm tout en maintenant les conditions optimisées précédemment.

### VII.1.7. Pré-concentration des ions métalliques

Une fois les conditions d'extraction ont été optimisées, une étude de pré-concentration du mélange métallique (La(III), Co(II), Ni(II)) a été réalisée en utilisant l'acide nitrique à  $10^{-1}M$  comme phase d'épuration. L'élution des ions métallique (La(III), Co(II), Ni(II)) a été faite à plusieurs étapes avec un rapport des volumes constants entre la phase d'épuration et la phase coacervat.

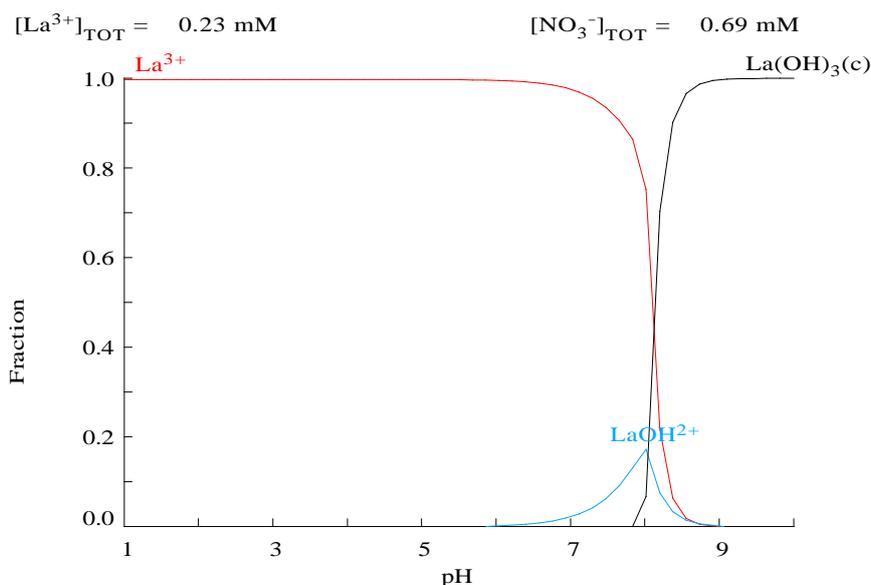
# Partie résultats et discussions

### I. Etude de la prédominance des ions métalliques

Ce chapitre a pour but d'étudier le comportement des espèces chimiques des ions de lanthane(III), nickel(II) et cobalt(II) susceptibles d'être formées, en milieu aqueux nitré à différent pH afin de déceler d'éventuelles informations sur leur extraction par le tensioactif non ionique C<sub>13</sub>E<sub>10</sub> en utilisant la technique de point de trouble. La gamme du pH d'étude est de 1 à 10 alors que la concentration de chaque ion métallique était maintenue à 100 ppm.

Les données bibliographiques de la prédominance de nos ions métalliques sont comparés avec ceux établis par des logiciels semi-empiriques tels que : MESDUSA (Make Equilibrium Diagrams Using Sophisticated Algorithms, 2013) et ChEAQs Pro.3 (Chemical Equilibria in Aquatic Systems, 2013). Les résultats tirés par le logiciel MEDUSA montrent que :

Le lanthane se présente sous sa forme libre (La<sup>3+</sup>) dans les domaines de pH allant de 1 à 7. Au-delà de ce dernier le lanthane(III) se dépose sous forme de La(OH)<sub>3</sub> où un composé hydrosoluble (La(OH)<sup>2+</sup>) apparaît à pH=8 (Figure 35).

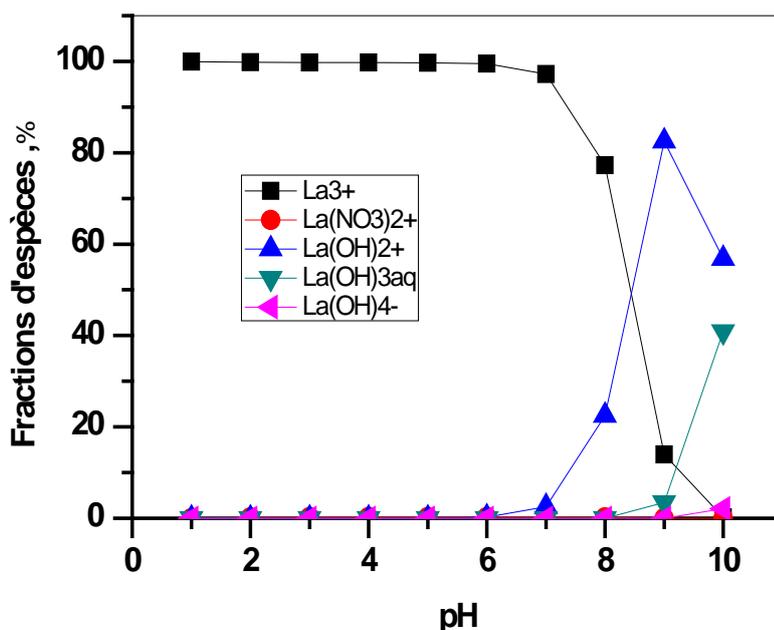


**Figure 35.** Prédominance des espèces de nitrate de lanthane en fonction du pH.

Logiciel MEDUSA. [La<sup>3+</sup>] = 100 ppm

En comparant les résultats de prédominance des ions métalliques trouvés par le logiciel MEDUSA avec ceux calculés en utilisant le logiciel CHEAQS, nous remarquons que CHEAQS a fait apparaître plusieurs espèces pour chaque métal contrairement au MEDUSA, et ce en variant le pH dans le même domaine.

Suivant le logiciel CHEAQS, le lanthane est toujours présent sous sa forme libre ( $\text{La}^{3+}$ ) dans les domaines de pH allant de 1 à 7. Ceci est en accord avec les résultats donnés par MEDUSA. On retrouve le composé  $\text{La}(\text{OH})_3$  à un pH de 9. Egalement, le  $\text{La}(\text{OH})^{2+}$  est présent à un pH égal à 6. Le nitrate de lanthane ( $\text{LaNO}_3$ ) $^{2+}$  fait apparition à un pH de 2 à 8 (Figure 36).



**Figure 36.** Prédominance des espèces de nitrate de lanthane en fonction du pH.

Logiciel CHEAQS.  $[\text{La}^{3+}] = 100 \text{ ppm}$

La recherche bibliographique sur la prédominance des ions métalliques cobalt(II) et nickel(II) en fonction du pH a montré que :

Les ions de nickel et cobalt se présentent sous leur forme libre ( $\text{Ni}^{2+}$  et  $\text{Co}^{2+}$ ) dans les milieux aqueux jusqu'à un pH de 7,5. Au-delà de ce dernier, ces ions se précipitent sous la forme d'hydroxyde métalliques ;  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  et  $\text{Co}(\text{OH})_2$  [3].

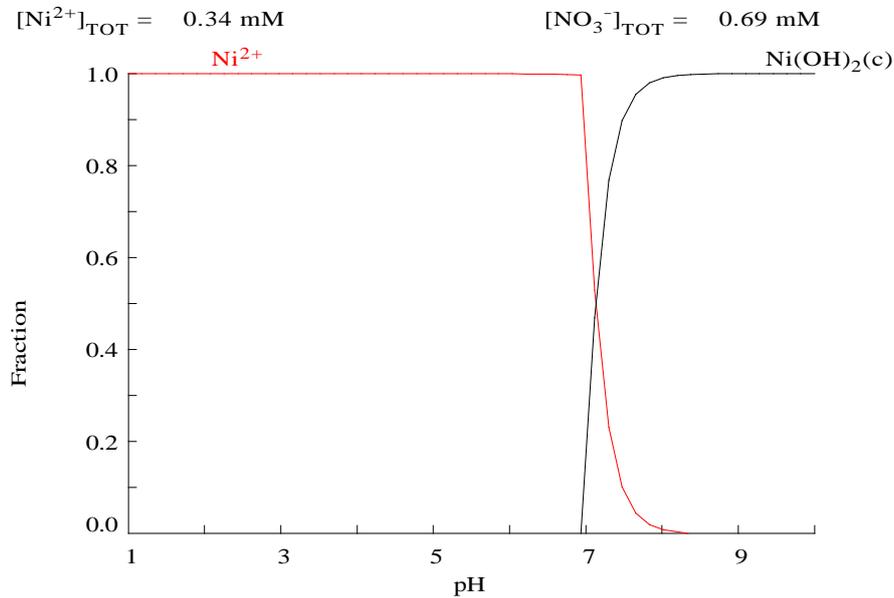
Suivant le logiciel CHEAQS, le nickel est sous sa forme libre ( $\text{Ni}^{2+}$ ) dans des solutions aqueuses nitré de pH entre 1 à 7. Il se dépose sous forme de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  à un pH supérieur à 8 (Figure 37).

De même le cobalt est sous sa forme libre ( $\text{Co}^{2+}$ ) jusqu'à un pH égal à 8. Il se précipite à un pH=9 où il apparait la formation un composé hydrosoluble ( $\text{Co}(\text{OH})^+$ ) dans un intervalle de pH entre 7 et le début de précipitation (Figure 38).

La prédominance des espèces de nickel et cobalt par le logiciel CHEAQS a montré que les ions de Co(II) et Ni(II) se trouvent sous leur forme libre ( $\text{Ni}^{2+}$  et  $\text{Co}^{2+}$ ) dans le même domaine

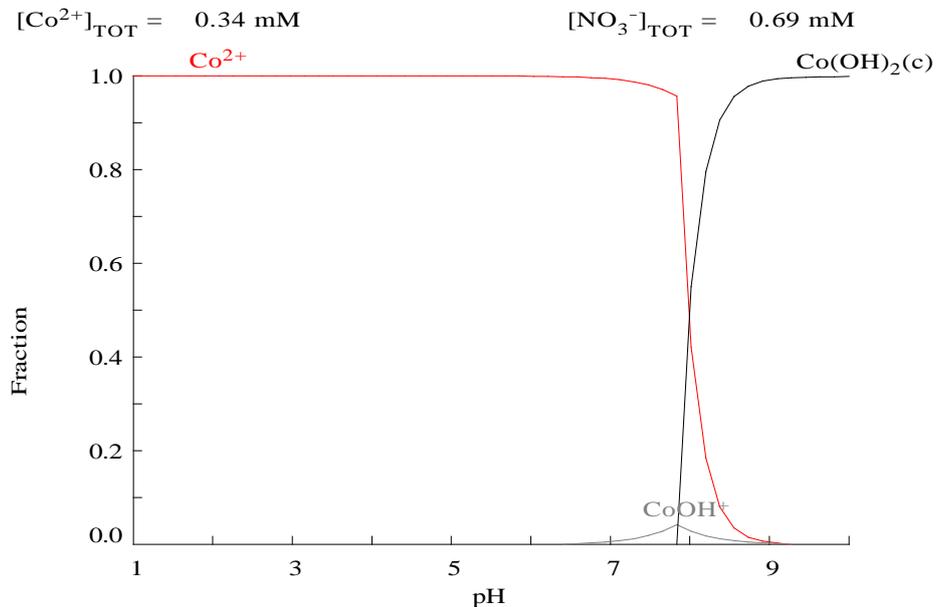
## Résultats et discussions

de pH, allant de 1 à 8 (Figures 39 et 40). D'autres espèces métalliques apparaîtront telles que :  $\text{NiNO}_3^+$  (pH=2-9),  $\text{NiOH}^+$  (pH=7-10),  $\text{Ni}_4\text{OH}_4^{4+}$  (pH=9-10),  $\text{NiOH}_3^-$  (pH=10) et  $\text{CoOH}_3^-$  (pH=10) (Figures 39 et 40).



**Figure 37.** Prédominance des espèces de nitrate de nickel en fonction du pH.

Logiciel MEDUSA.  $[\text{Ni}^{2+}] = 100 \text{ ppm}$



**Figure 38.** Prédominance des espèces de nitrate de cobalt en fonction du pH.

Logiciel MEDUSA.  $[\text{Co}^{2+}] = 100 \text{ ppm}$

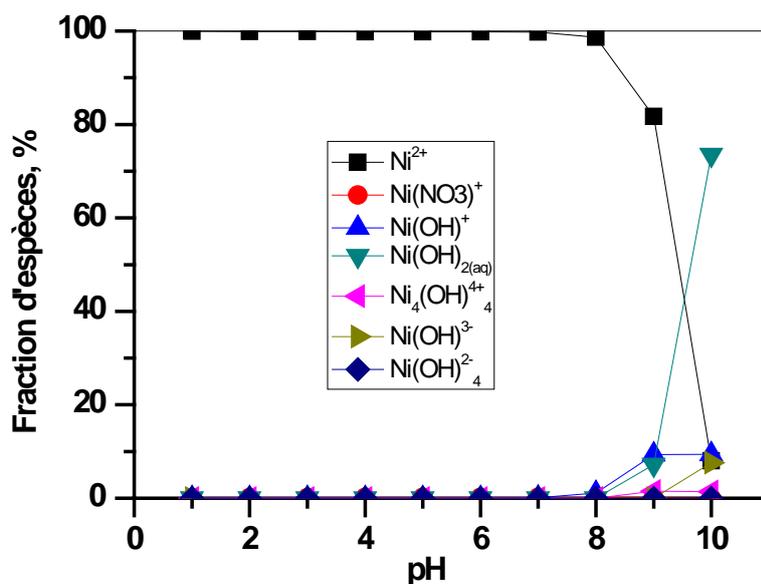


Figure 39. Prédominance des espèces de nitrate de nickel en fonction du pH.

Logiciel CHEAQS. [Ni<sup>2+</sup>] = 100 ppm

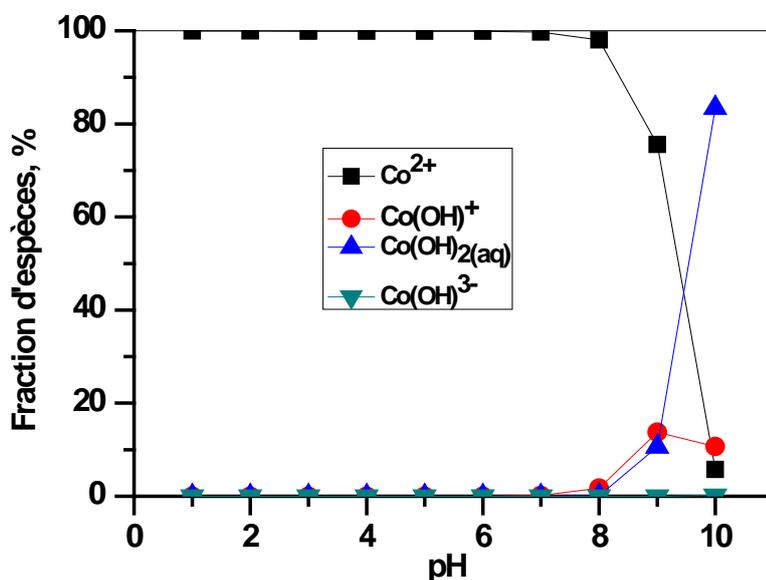


Figure 40. Prédominance des espèces de nitrate de cobalt en fonction du pH.

Logiciel CHEAQS. [Co<sup>2+</sup>] = 100 ppm

## II. Optimisation de dosage du La(III) par complexométrie-visible

L'Arsenazo(III) est un complexant très connu. Il est généralement utilisé dans le dosage spectrophotométrique de plusieurs ions métalliques [4] y compris le lanthane(III). La figure

41 montre la structure du complexe formé (Az(III)-La) de couleur mauve. L'Arsenazo(III) forme un complexe stable avec l'ion La(III), à pH=3,3, en absorbant à une longueur d'onde maximale de 660 nm [1] (voir figure 42).

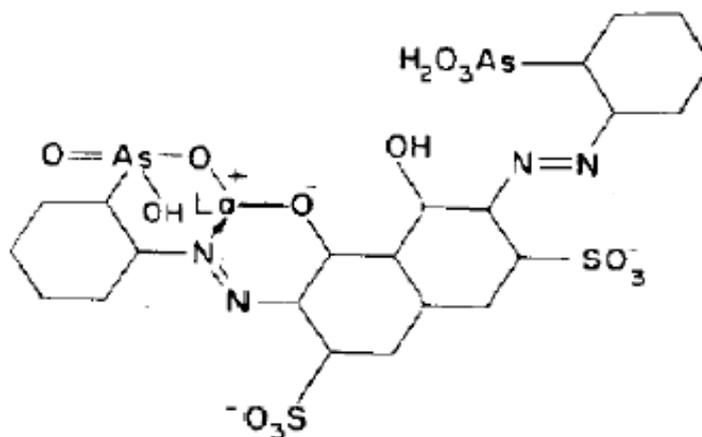


Figure 41. Structure du complexe (Az(III)-La)

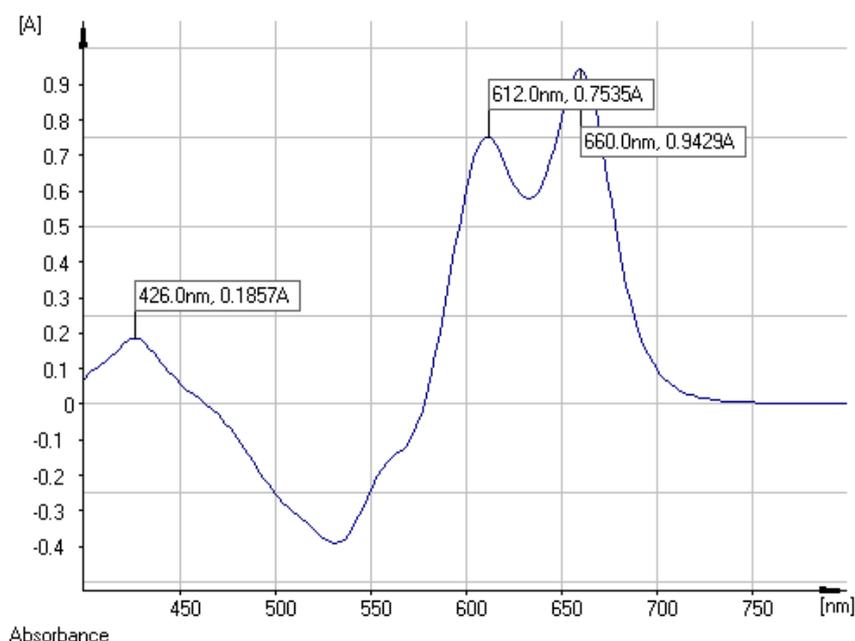


Figure 42. Bande d'absorption visible des ions La(III)

### III. Dosage des ions métalliques : La(III), Ni(II) et Co(II)

Différentes concentrations en lanthane(III), cobalt(II) et Nickel(II) ont été utilisées pour tracer les courbes d'étalonnage correspondantes (figures 43-45). La quantification du La(III) est faite par la technique de spectrophotométrie d'absorption Visible, et ce au moyen d'un

## Résultats et discussions

dosage par complexométrie en utilisant l'Arsenazo(III). Par contre, la détermination du Co(II) et Ni(II) est faite par la technique d'absorption atomique.

Le domaine de linéarité de Beer-Lambert est entrepris entre ces concentrations.

$$\text{Absorbance} = \text{Log} \frac{I_0}{I} = \varepsilon L C \quad (14, 15)$$

Où :

**I<sub>0</sub>** : Intensité du faisceau incident ;

**I** : Intensité du faisceau émergent de la solution ;

**ε** : coefficient d'extinction molaire ( $\text{l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ) ;

**L** : Longueur du trajet optique (épaisseur de la cuve), cm ;

**C** : Concentration de la solution à analyser.

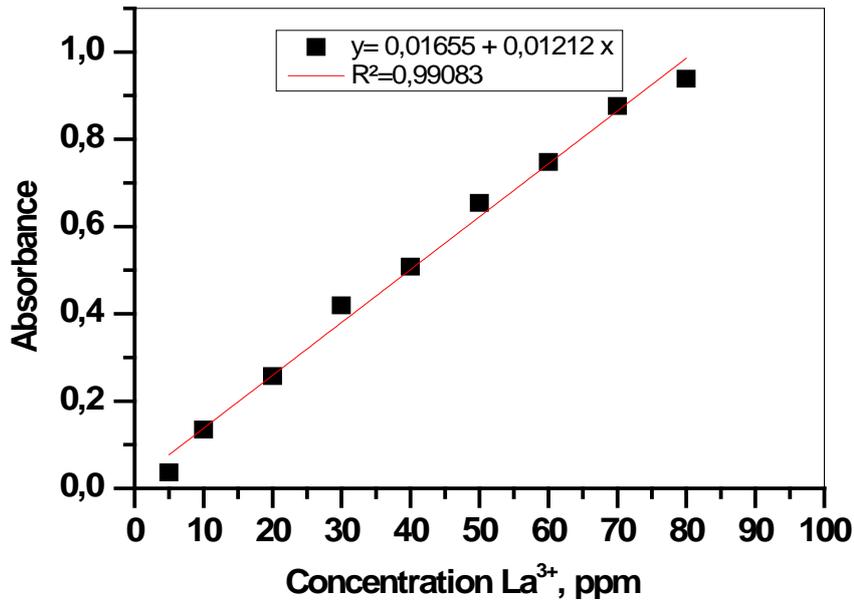


Figure 43. Courbe d'étalonnage du La(III)

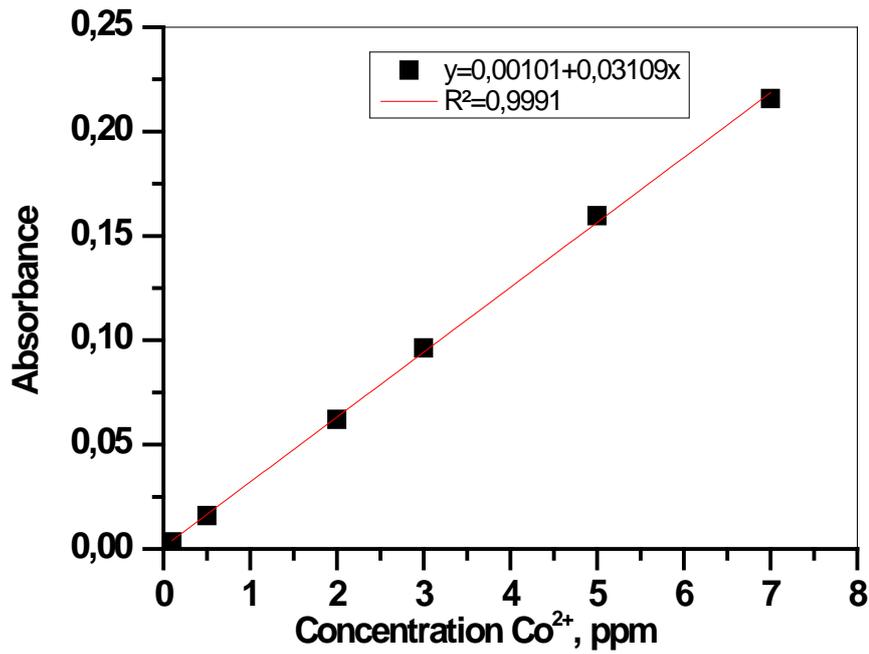


Figure 44. Courbe d'étalonnage du Co(II)

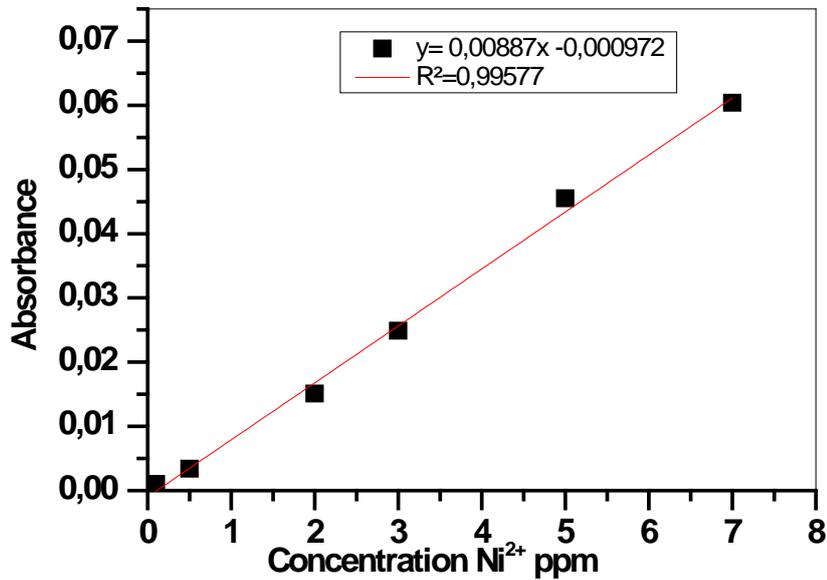


Figure 45. Courbes d'étalonnage du Ni(II)

Les courbes ci-dessus (figures 43-45) sont linéaires dans l'intervalle de concentrations choisies, donc la loi de Beer-Lambert est vérifiée.

### **Partie A : Etude de l'extraction et de la pré-concentration du lanthane(III) par la technique de point de trouble**

Ce chapitre est consacré à l'étude paramétrique de l'extraction et de la pré-concentration des ions de Lanthane(III) par la technique de point de trouble (EPT), en utilisant l'alcool polyéthoxylé C<sub>13</sub>E<sub>10</sub> comme tensioactif. L'étude du procédé d'extraction reposera sur l'optimisation d'un paramètre expérimental à la fois tout en maintenant les autres constants.

L'évaluation de la réponse analytique est donnée par le rendement d'extraction des ions (E) équation 16, et le taux de pré-concentration (P) défini par l'équation 17 :

$$\text{Rendement d'extraction, } E(\%) = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100 \quad (16)$$

$$\text{Taux de pré-concentration, } P(\%) = \frac{C_{\text{épuration}}}{C_0} \times 100 \quad (17)$$

Avec :

C<sub>0</sub> : Concentration initial de la solution métallique avant l'extraction ;

C : Concentration final de la solution métallique après l'extraction ;

C<sub>épuration</sub> : Concentration des ions La(III) en phase d'épuration.

#### **I. Effet de la concentration du tensioactif sur la température du point de trouble**

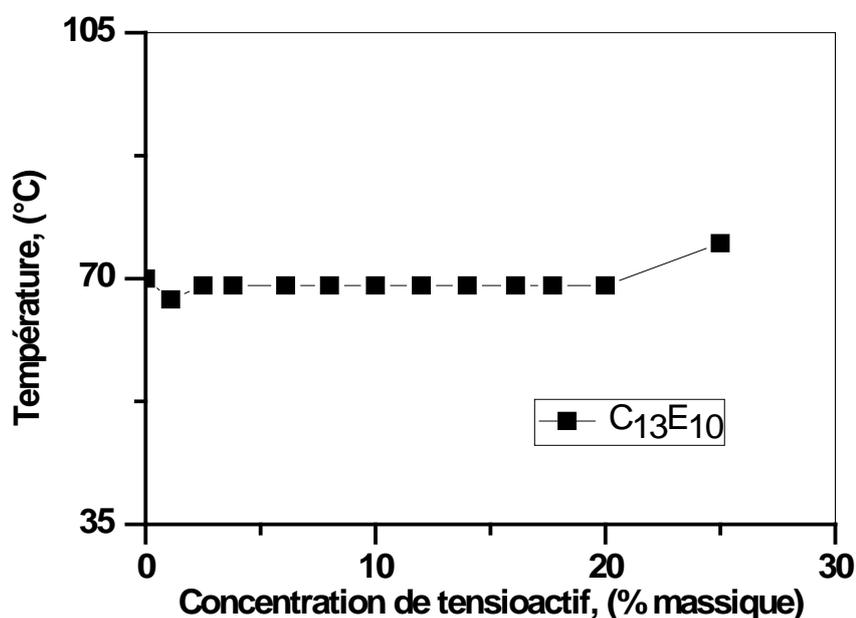
La température a un effet important sur l'extraction du soluté par la technique de point de trouble. A une forte température, la concentration micellaire critique (CMC) du tensioactif non ionique (alcool polyéthoxylé) diminue. En effet, ce dernier devient hydrophobique dû à la déshydratation des oxygènes d'éther. Donc, le nombre de micelles augmente et par conséquent, la capacité de solubilisation augmente avec la température [5].

Cette présente étude est prise des travaux antérieurs de notre laboratoire [2]. La figure 46 montre la dépendance du point de trouble en fonction de la concentration du tensioactif (alcool polyéthoxylé).

D'après la figure 46, la température de point de trouble est de 69°C. La diminution de cette dernière, à des concentrations de tensioactif plus faibles (0,0-2,0% en poids), pourrait être attribuée à l'augmentation de la densité de micelles présentes dans la solution de tensioactif. Donc, la séparation de phases résulte principalement de l'interaction attractive entre les micelles dans ce régime dilué. D'autre part, l'augmentation relative de la température de point de trouble à des concentrations de tensioactifs plus élevées est due au système eau/tensioactif plus structuré [6]. Dans notre cas, la concentration en tensioactif non ionique était de 5,0%.

Deux mécanismes sont proposés pour expliquer ce phénomène, premièrement, la croissance micellaire rapide, c'est-à-dire une augmentation évidente du nombre d'agrégation des micelles en présence de chaleur. Deuxièmement, les interactions inter-micellaires attractives qui deviennent plus importants lors de l'approche du voisinage du point de trouble.

De plus, les augmentations du nombre d'agrégation et de la taille micellaire de ce tensioactif approchant leur point de trouble ont été observées dans un travail précédent [6]. On remarque que le point de trouble est fortement influencé par le caractère hydrophobe du tensioactif [6].



**Figure 46.** Evolution de la température de trouble en fonction de la concentration du tensioactif non ionique  $C_{13}E_{10}$  [8]

## II. Effet du temps d'incubation

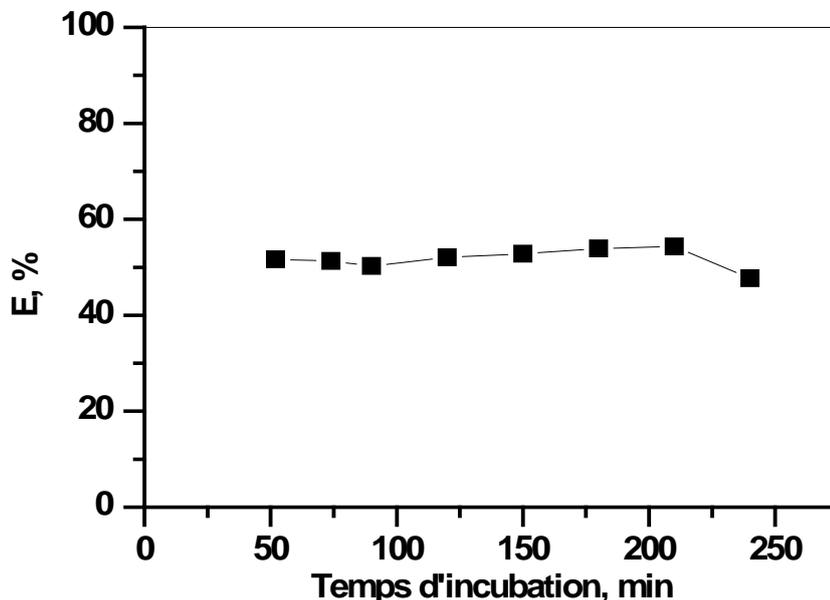
Dans l'extraction par le point de trouble, le temps d'incubation est un paramètre important pour la séparation facile de phase et une pré-concentration efficace des ions métalliques [7].

Les expériences d'extraction des ions de La(III) par le tensioactif non ionique  $C_{13}E_{10}$  ont été réalisées à une température de séparation de 69°C. Les résultats de l'influence du temps d'incubation sur le rendement d'extraction des ions La(III) sont donnés par la figure 47.

D'après cette dernière, on remarque que les rendements d'extraction augmentent avec l'augmentation du temps d'incubation. On constate que 210 minutes sont révélées nécessaires pour accomplir une bonne séparation des deux phases à savoir la phase métallique et celle du coacervat (contenant  $C_{13}E_{10}$  comme tensioactif). Ce dernier correspond au rendement

maximal de 54,33% pour La(III). Lorsque, la solution est chauffée excessivement à 240 minutes, le rendement d'extraction de La(III) a diminué de 12,18%. Avant 50 minutes de chauffage, on a remarqué qu'il n'y avait pas de séparation significative entre les deux phases.

D'après les expériences, on peut admettre un temps de chauffage inférieur à celui indiqué précédemment, mais à 210 minutes d'incubation, la séparation des phases était facile car l'interface des phases était claire. Fondamentalement, les phénomènes de trouble pour le système binaire (tensioactif non ionique à base d'eau) ont montré qu'au-dessus du point de trouble (température déterminée par la turbidité de la solution), la solution se sépare en deux phases si elle est maintenue longtemps à une température constante. Dans les travaux rapportés sur l'EPT du Bi(III) par les tensioactifs non ioniques  $C_{13}E_{10}$  et  $C_{12}E_{10}$ , les auteurs ont montré que la formation du volume de coacervat était en fonction du temps d'incubation qui influait sur la conception hydrodynamique de la technique de point de trouble [8]. Ces auteurs remarquent que, lorsqu'on travaille avec un tensioactif non ionique  $C_{13}E_{10}$ , l'interface est déjà formée au bout de 10 minutes mais que l'équilibre du système tertiaire (tensioactif éthoxylé-eau-Bi(III)) est atteint après 24 heures. De nombreux auteurs ont noté que le temps de chauffage devait être déterminé avec précision [9,10].



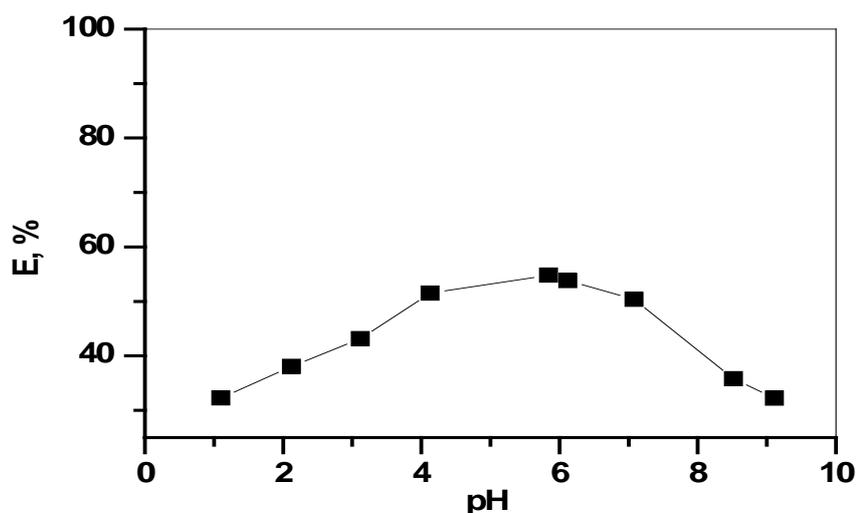
**Figure 47.** Evolution du rendement d'extraction de La(III) en fonction du temps.

$[La^{3+}] = 100$  ppm ; pH=5,8 ;  $[C_{13}E_{10}] = 5,0\%$  (m/m) ; T=69,0°C

### III. Effet du pH initial de la solution métallique

La formation d'un complexe hydrophobe de métal-chélate et sa stabilité chimique sont les facteurs les plus influents sur la technique de point de trouble [11]. L'efficacité d'extraction dépend de l'acidité de la solution car le pH a un impact sur les charges globales de l'analyte à extraire. Ce qui génère la naissance de complexes métalliques hydrosolubles qui peuvent influencer le rendement d'extraction [10]. En effet, l'ajustement du pH de la solution micellaire est le paramètre clé du contrôle des variables expérimentales dans le processus d'extraction du point de trouble [10]. L'influence du pH initial de la solution d'alimentation aqueuse sur l'extraction de La(III) par le tensioactif non ionique C<sub>13</sub>E<sub>10</sub> a été étudiée. Les expériences d'extraction ont donc été réalisées à différents pH d'une solution aqueuse de La(III). Les résultats sont présentés dans la figure 48. D'où l'extraction de La(III) augmente avec l'augmentation du pH initial de 1,0 à 5,8, où elle atteint un maximum de 54,83% à pH = 5,8. Le rendement de l'extraction de La(III) est resté pratiquement constant au pH de l'eau désionisée. En augmentant le pH initial de la solution de lanthane à proximité du pH de la précipitation, le rendement d'extraction de La(III) a diminué.

Des travaux antérieurs ont montré que l'extraction des lanthanides par le TritonX-100 en utilisant la technique de point de trouble, même sans les calixarènes ajoutés en tant qu'agents chélateurs, dépend de l'acidité de la phase d'alimentation. Ils ont expliqué que les complexes hydroxyles (Ln(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>(OH)<sub>m</sub><sup>3-m</sup>) sont extraits beaucoup plus efficacement en pseudo-phases micellaires que les associés ioniques (Ln<sup>3+</sup>)(contre-ion)<sup>3</sup>. En fait, la récupération maximale des ions La(III) a été atteinte à pH = 6,5 [12].



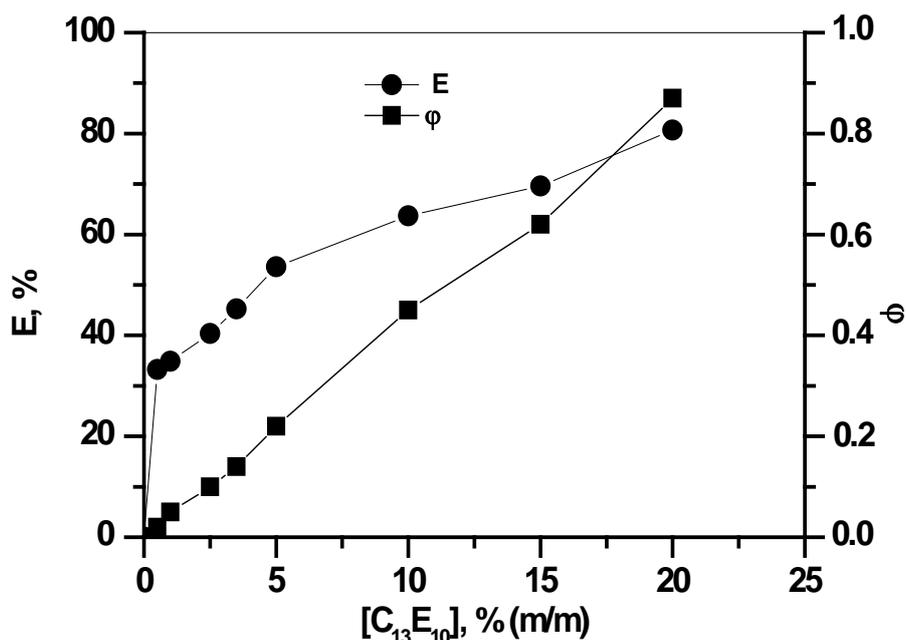
**Figure 48.** Evolution du rendement d'extraction de La(III) en fonction du pH.

[La<sup>3+</sup>] = 100 ppm ; [C<sub>13</sub>E<sub>10</sub>] = 5,0% (m/m); T = 69,0°C; t = 210 min

#### IV. Effet de la concentration de tensioactif non ionique C<sub>13</sub>E<sub>10</sub>

La concentration du tensioactif non ionique utilisé comme extractant dans l'extraction par la technique de point de trouble constitue un paramètre important. Elle influence l'efficacité de la technique en agissant sur la formation du volume de coacervat [13]. L'optimisation du rendement d'extraction et la minimisation du volume de coacervat [13] ont mis un terme au succès du processus d'extraction par la technique de point de trouble des ions métalliques. Les expériences de l'influence de la concentration de tensioactif non ionique C<sub>13</sub>E<sub>10</sub> sur le rendement de l'extraction du La(III) ont été étudiées pour différentes concentration allant de 0,5 à 20% (m/m). Cette dernière valeur constitue la limite que l'on peut additionner à cause des problèmes de la récupération de la phase diluée.

Les résultats du rendement d'extraction de La(III) sont donnés dans la figure 49, ainsi que l'évolution de la fraction de coacervat ( $\Phi$ ), exprimée par les rapports de volume des phases diluée et coacervat.



**Figure 49.** Effet de la concentration de tensioactif non ionique C<sub>13</sub>E<sub>10</sub> sur le rendement d'extraction du La(III) et sur la formation de la fraction du coacervat. [La<sup>3+</sup>] = 100 ppm; pH=5,8 ; T=69,0°C; t=210 min

D'après la figure 49, on constate que les rendements d'extraction du lanthane augmentent avec l'augmentation de la concentration de tensioactif non ionique dans la solution. En fait, on remarque qu'il y'a une proportionnalité entre la fraction du coacervat formé lors des expériences d'EPT et la concentration de tensioactif non ionique ajoutée à la phase

d'alimentation. La séparation des deux phases est restée possible en augmentant la quantité de tensioactif non ionique car la concentration en tensioactif dans la phase diluée était toujours proche de la CMC. Le rendement d'extraction le plus élevé de La(III) est de 80,70%, obtenu avec une concentration en C<sub>13</sub>E<sub>10</sub> de 20% lorsque la fraction de coacervat est égale à 0,87 dans laquelle un petit volume de phase diluée avait été obtenu à la suite d'expériences d'EPT.

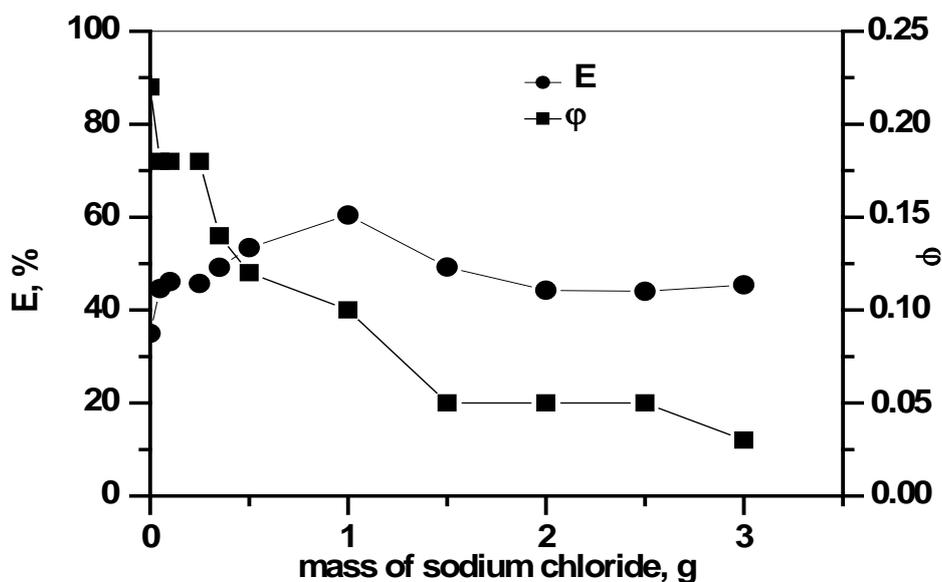
Dans l'extraction par point de trouble des Ln(III) par le tensioactif non ionique Triton-X100, **Ohashi** et al. ont montré que le volume de la phase riche en tensioactif augmente linéairement avec la concentration en Triton-X 100 à un point tel que l'interface entre les deux phases aqueuses devienne obscure [14]. **Akita** et al. ont constaté que la phase de coacervat et l'efficacité d'extraction augmentent avec l'augmentation de la concentration de tensioactif non ionique PONPE10 (Polyoxyéthylène nonyl phényl éther avec une longueur de chaîne moyenne de 10 unités oxyéthylène) dans l'EPT du phénol et de trois pyridines avec peu de dépendance vis-à-vis de la concentration initiale de soluté [9]. Le rendement d'extraction de La(III) reste quantitatif (53,58%) avec 5,0% de C<sub>13</sub>E<sub>10</sub> où la fraction de coacervat est de 0,22 (figure 49). Cependant, cette dernière concentration de tensioactif non ionique a été choisie pour la suite de notre étude afin de conserver une conception optimale de la technique par point de trouble.

### V. Effet de la force ionique

Dans la technique de l'extraction par point de trouble, l'ajout d'électrolytes peut accélérer la séparation des deux phases [7]. Il a été rapporté que l'effet de salting-out diminue la température d'équilibre nécessaire à la séparation des deux phases et favorisent la déshydratation du groupe éthoxy sur la surface externe des micelles. Comme l'ont souligné **Gu** et **Galera-Gómez** [13], si la concentration d'électrolyte ajouté est suffisamment élevée, les points de trouble de certains systèmes mixtes pourraient être encore plus bas que ceux de la solution de tensioactif non ionique pure. Afin d'étudier l'influence de la force ionique sur l'extraction du lanthane par le tensioactif non ionique C<sub>13</sub>E<sub>10</sub>, un sel de chlorure de sodium a été utilisé comme électrolyte dans l'intervalle de 0,050 à 3,0 g. Les rendements d'extraction de La(III) par le tensioactif non ionique C<sub>13</sub>E<sub>10</sub> en fonction des quantités de sel sont représentés dans la figure 50. On constate que les rendements d'extraction de La(III) augmentent avec l'augmentation de la quantité de sel de chlorure de sodium dans les solutions aqueuses où il atteint un maximum de 60,46% en présence de 1,0 g de NaCl. Dans ce cas, la fraction de coacervat constitue 10% de la solution aqueuse ( $\Phi = 0,1$ ). Au-delà de cette dernière quantité en sel, les rendements d'extraction de La(III) et la fraction de coacervat ont diminué

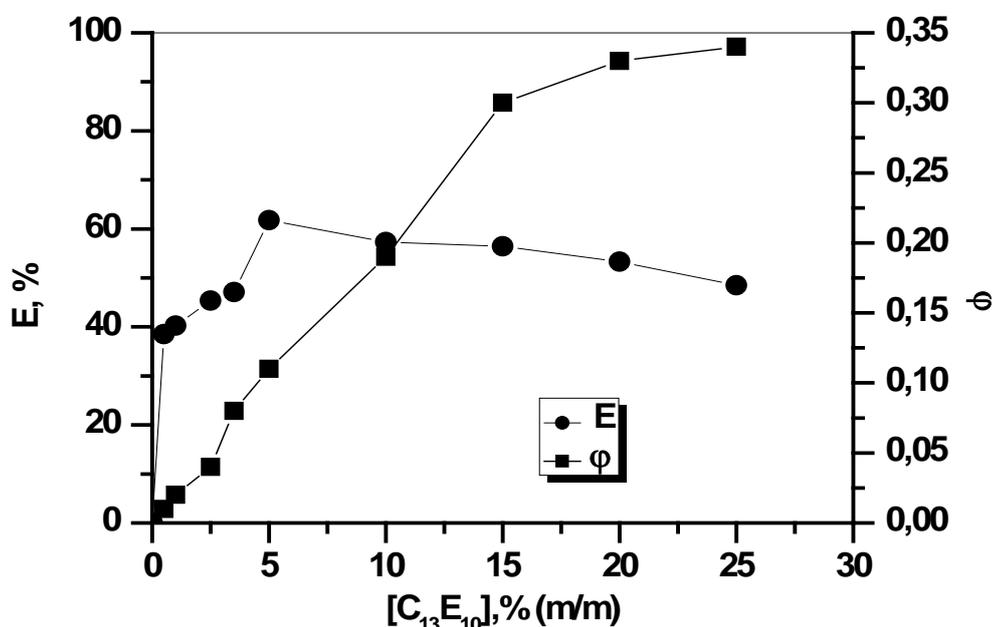
(Figure 50). En fait, l'ajout de sel de chlorure de sodium à la solution aqueuse globale a réduit la fraction de coacervat plus de deux fois par rapport à celui sans sel, ce qui a entraîné une augmentation du volume de la phase diluée dans laquelle une séparation facile et efficace a été obtenue. Une quantité de 1,0 g de NaCl a été choisie pour la suite de notre étude.

Des résultats similaires ont été trouvés par d'autres auteurs sur l'extraction du Co(II) par la technique de point de trouble en utilisant le Triton X-100 et le tensioactif anionique SDS (sodium dodécyl sulfate) où ils ont montré qu'en présence de chlorure de sodium, les forces répulsives entre les micelles diminuent sous l'effet du relargage et par conséquent le volume de la phase coacervat sera plus petit [5,13]. De plus, en augmentant considérablement la quantité de sel, la température de point de trouble diminue en raison d'un phénomène comparable au relargage provoqué par la solvation d'électrolyte, ce qui affaiblit les liaisons hydrogène entre la molécule et la tête polaire du tensioactif. En fait, le sel de chlorure de sodium modifie probablement le milieu continu par action directe sur l'unité PEG (polyéthylèneglycol), ce qui entraîne une diminution de la température de point de trouble [8]. **Didi** et al. ont montré que l'ajout de 10% de chlorure de sodium pouvait abaisser la température de point de trouble du tensioactif non ionique C<sub>13</sub>E<sub>10</sub> (concentration de 1% en poids) de 69°C à 34°C [8]. Cependant, le contrôle du point de trouble à une température souhaitée est possible avec l'addition de sels au système tensioactif. Le processus d'EPT peut donc être réalisé à la température ambiante, ce qui le rend plus économique.



**Figure 50.** Effet de la quantité de sel sur le rendement d'extraction du La(III) et sur la formation de la fraction du coacervat. [La<sup>3+</sup>] = 100 ppm; pH=5,8; T=69,0°C; [C<sub>13</sub>E<sub>10</sub>] = 5,0% (m/m); t=210min

Pour assurer la stabilité de la technique de point de trouble, des expériences d'extraction de La(III) ont été réalisées en faisant varier les concentrations de tensioactif non ionique  $C_{13}E_{10}$  dans les conditions optimales (figure 51). A partir de cette dernière, on remarque que la fraction du coacervat augmente avec l'augmentation des concentrations de tensioactif non ionique mais pas de la même manière que précédemment. À une concentration de  $C_{13}E_{10}$  égale à 20%, la fraction du coacervat était de 0,33 sur 0,87 sans l'addition de sel de chlorure de sodium (voir l'effet 4). En effet, les rendements d'extraction de La(III) augmentent avec l'augmentation de la concentration de tensioactif non ionique jusqu'à 5,0% de  $C_{13}E_{10}$ . Au-delà de cette quantité de tensioactif non ionique, les rendements d'extraction ont diminué (figure 51).



**Figure 51.** Effet de la concentration d'alcool  $C_{13}E_{10}$  sur le rendement d'extraction du La(III) et sur la formation de la fraction du coacervat en présence du sel de chlorure de sodium.

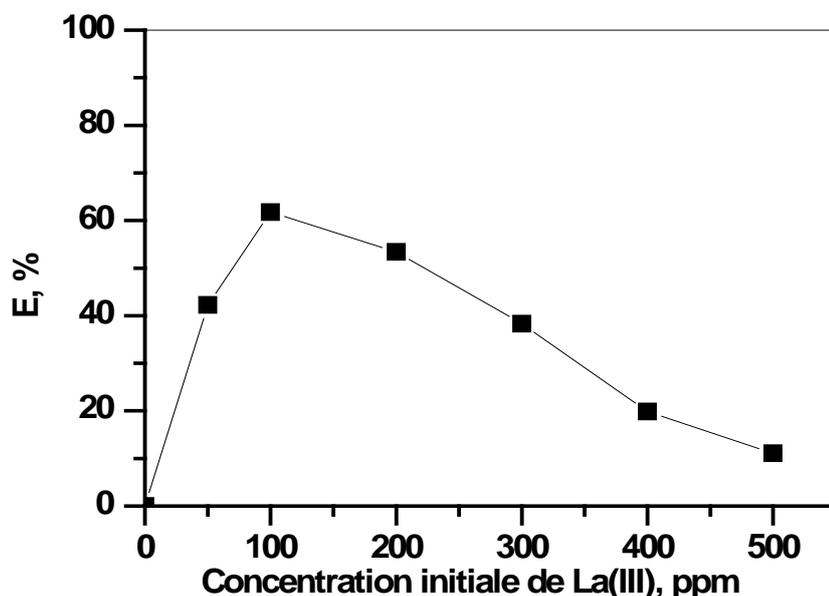
$[La^{3+}] = 100$  ppm; pH=5,8; T=69,0°C; m(NaCl)=1,0 g ; t=210 min

### VI. Effet de la concentration initiale de la phase d'alimentation

La variation de la concentration initiale du métal, dans la phase d'alimentation, constitue le gradient de concentration qui peut influencer le transfert de masse lors de l'extraction par la technique de point de trouble [15]. Les résultats de l'influence de la concentration initiale de phase d'alimentation sur l'extraction de La(III) par le tensioactif non ionique  $C_{13}E_{10}$  sont illustrés dans la figure 52. On remarque que les rendements d'extraction de La(III) augmentent avec l'augmentation des ions La(III) dans les phases d'alimentation. L'extraction quantitative

est obtenue avec une concentration initiale optimale égale à 100 ppm, le rendement d'extraction le plus élevé en La(III) est de 61,77%. Au-delà de cette concentration initiale en La(III), les rendements d'extraction ont diminué progressivement. Ces résultats sont en accord avec ceux rapportés lors de l'extraction de lanthanides(III) par le TritonX-100 avec et sans la présence d'agent complexant [12].

D'autres travaux antérieurs ont montré que la variation du rapport molaire de l'agent chélatant et de la concentration des Lanthanides(III) en présence de tensioactif non ionique Triton-X114 augment le rendement d'extraction de La(III) [16].



**Figure 52.** Evolution du rendement d'extraction de La(III) en fonction de la concentration initiale de la phase d'alimentation. pH=5,8;  $[C_{13}E_{10}] = 5,0\%$  (m/m);  $m(NaCl) = 1,0$  g;  $T = 69,0^{\circ}C$ ;  $t = 210$  min

### VII. Pré-concentration des ions métalliques La(III)

Les expériences de pré-concentration des ions de La(III) ont été réalisées par épuration de la phase coacervat après leur extraction dans les conditions optimales (voir tableau 13). La phase coacervat a été éluée plusieurs fois jusqu'à la pré-concentration maximale des ions métalliques avec la solution d'épuration qui est la solution aqueuse d'acide nitrique à une concentration de  $10^{-1}$  M. Les réponses analytiques le rendement d'extraction (E) et le taux de pré-concentration (P), sont données par les équations 16 et 17. On constate que les ions de lanthane sont pré-concentrés à 90,26% dès la première élution.

**Tableau 13.** Conditions optimales de récupération de La(III) par C<sub>13</sub>E<sub>10</sub> en utilisant EPT

Paramètres expérimentaux	Conditions optimales
	La(III)
Température de point de trouble, °C	69
Temps du chauffage, min	210
pH initial de la solution d'alimentation	5,8
Concentration de C <sub>13</sub> E <sub>10</sub> , %	5,0
Masse du NaCl, g	1
Concentration initiale du mélange métallique, ppm	100
Rendements d'extraction, %	<b>61,77</b>
Taux de pré-concentration, %	<b>90,26</b>

### **Partie B : Modélisation de l'extraction de La(III) par les plans de Box Behnken et de Taguchi**

#### **I. La modélisation de l'extraction de La(III) par les plans de Box Behnken**

##### **I.1. Calcul et raffinement du modèle**

Dans l'étude expérimentale classique, les expériences sont réalisées en modifiant un facteur à la fois et en maintenant les autres paramètres constants. Les plans d'expériences se révèlent importants dans l'optimisation d'un procédé pourvu de répondre au compromis entre l'ordre d'exactitude et d'économie. L'appel à l'étude des plans d'expérience est requis lorsqu'on est en présence de plusieurs paramètres expérimentaux qui peuvent influencer la technique en question.

La méthode des surfaces de réponse (RSM) est un ensemble de techniques statistiques et mathématiques utilisées pour développer, améliorer et optimiser des procédés. Elle est utilisée comme solution pour explorer mathématiquement l'interaction entre les variables et leur effet sur une ou plusieurs réponses. Actuellement, le RSM est largement utilisé pour l'optimisation de plusieurs études telles que: l'optimisation des milieux, les conditions de traitement, les conditions réactionnelles catalysées, l'oxydation, la production, la fermentation, la biosorption des métaux, etc [17, 18, 19, 20, 21, 22, 23].

Le modèle **Box-Behnken** (BB) a été utilisé pour déterminer les coefficients de la fonction de réponse. Il s'agissait d'une conception RSM standard et elle est prise en compte pour l'optimisation des processus car elle s'adapte bien à une surface quadratique. La matrice BB forme un cube qui ne contient aucun point aux sommets, créé par les limites supérieure et inférieure de chaque variable. Cette conception a réduit le nombre d'expériences requises.

Ceci est avantageux car les points situés aux angles du cube représentent des combinaisons de facteurs et parfois, ces expériences sont d'un coût très élevé ou difficiles à tester en raison de contraintes de processus physiques [18, 24, 25].

L'étude expérimentale a montré que de nombreux facteurs peuvent influencer le rendement d'extraction du Lanthane(III), mais seulement certains d'entre eux, à savoir la concentration initiale de La(III), la concentration de tensioactif non ionique (C<sub>13</sub>E<sub>10</sub>), la quantité de chlorure de sodium et le pH de la solution aqueuse, peuvent être considérés comme les paramètres clés qui régissent l'efficacité du processus.

Pour cela, ils ont été choisis comme variables indépendantes et désignées respectivement par A, B, C et D. Les niveaux bas, moyens et élevés de chaque variable (sous les formes codées -1, 0 et +1, respectivement), sont présentés dans le tableau 14.

**Tableau 14.** Différents niveaux des paramètres choisis pour l'optimisation

Niveau	Valeur codée	Facteurs			
		A (ppm)	B (g)	C (g)	D
Niveau bas	-1(1)	50	0,05	0,0	1
Niveau moyen	0(2)	100	0,775	1,0	3,4
Niveau haut	+1(3)	150	1,5	2,0	5,8

1, 2, 3 : Suivant Taguchi

L'étude statistique a été réalisée à l'aide du logiciel Design-Expert7 (version d'essai, Stat-Ease, Minneapolis, MN, USA). Il a été utilisé pour la régression et l'analyse graphique de données expérimentales d'extraction de La(III).

Ainsi, l'importance de la conception statistique a été évaluée par l'ajustement entre les données expérimentales et les équations développées.

Cette étude a été optimisée par BB afin de vérifier l'interaction entre les principales variables opérationnelles et leur influence sur le processus. Le nombre d'expériences requises pour étudier quatre paramètres à trois niveaux était de 27.

Par conséquent, la séquence expérimentale a été randomisée pour minimiser les effets des facteurs non contrôlés. En fait, le point central de la conception a été répété trois fois pour l'estimation des erreurs et de la courbure. Les points expérimentaux pour BB, montrés dans le tableau 15, ont été réalisés dans des conditions optimales d'extraction de La(III), précédemment trouvées par l'étude expérimentale.

Le polynôme de second ordre (Equation 18) a été choisi comme modèle BB pour déterminer l'équation de régression qui prédit l'extraction de La(III).

$$E = a_0 + \sum_{i=1}^n a_i X_i + \sum_{i<j}^n \sum_j^n a_{ij} X_i X_j + \sum_{i=1}^n a_i X_i^2 + \dots e \quad (18)$$

D'après l'aperçu initial de la matrice BB, nous avons observé que les réponses maximale, moyenne et minimale étaient respectivement de 87,92%, 52,24% et 26,32%. En effet, leur rapport max / min était de 3,34. Donc, aucune transformation mathématique n'est requise. Les valeurs expérimentales et prédites pour le modèle quadratique sont présentées dans le tableau 15. Les valeurs expérimentales et prédites pour le modèle quadratique ne sont donc pas très proches, de nombreuses valeurs expérimentales dépassant les limites des valeurs ajustées.

## Résultats et discussions

**Tableau 15.** Matrice de Box-Behnken pour les expériences d'extraction du La(III). Valeurs expérimentales et prédites par le modèle quadratique

N° modèle	N° Exp	Facteurs				Rendement d'extraction, E (%)		
		A	B	C	D	Valeur expérimentale	Valeur Prédite	Résiduel
1	21	-1,00	-1,00	0,00	0,00	44,47	44,15	0,35
2	9	1,00	-1,00	0,00	0,00	48,29	51,18	-2,89
3	2	-1,00	1,00	0,00	0,00	87,92	84,75	3,17
4	19	1,00	1,00	0,00	0,00	66,67	66,70	-0,032
5	22	0,00	0,00	-1,00	-1,00	44,45	47,20	-2,75
6	17	0,00	0,00	1,00	-1,00	34,41	36,52	-2,11
7	26	0,00	0,00	-1,00	1,00	42,05	39,66	2,39
8	7	0,00	0,00	1,00	1,00	60,57	57,53	3,04
9	8	-1,00	0,00	0,00	-1,00	58,21	59,79	-1,58
10	15	1,00	0,00	0,00	-1,00	55,58	51,47	4,11
11	25	-1,00	0,00	0,00	1,00	59,85	63,72	-3,87
12	18	1,00	0,00	0,00	1,00	62,84	61,02	1,82
13	23	0,00	-1,00	-1,00	0,00	28,37	23,28	5,09 **
14	5	0,00	1,00	-1,00	0,00	73,01	68,97	4,04
15	12	0,00	-1,00	1,00	0,00	40,71	44,51	-3,80
16	11	0,00	1,00	1,00	0,00	50,09	54,94	-4,85 **
17	4	-1,00	0,00	-1,00	0,00	56,23	59,37	-3,14
18	24	1,00	0,00	-1,00	0,00	53,23	58,86	-5,63 **
19	3	-1,00	0,00	1,00	0,00	73,06	67,96	5,10 **
20	16	1,00	0,00	1,00	0,00	60,07	57,46	2,61
21	13	0,00	-1,00	0,00	-1,00	26,32	24,25	2,07
22	20	0,00	1,00	0,00	-1,00	61,31	61,05	0,26
23	14	0,00	-1,00	0,00	1,00	38,93	39,72	-0,79
24	6	0,00	1,00	0,00	1,00	56,44	59,04	-2,60
25	10*	0,00	0,00	0,00	0,00	42,28	42,51	-0,23
26	27*	0,00	0,00	0,00	0,00	42,67	42,51	0,16
27	1*	0,00	0,00	0,00	0,00	42,58	42,51	0,070

\* Trois expériences au centre

\*\* Dépassement des limites sur la valeur ajustée

L'analyse de variance (ANOVA) a été utilisée pour vérifier la signification et la pertinence du modèle. Les résultats du calcul sont donnés dans le tableau 16.

## Résultats et discussions

**Tableau 16.** ANOVA pour modèle quadratique de surface de réponse

Source	Somme des carrés	Degré de liberté (Df)	Carré moyen	F-value	P-value prob>F
Modèle	4960,15	14	354,30	17,05	0,0001 <sup>a</sup>
A	91,08	1	91,08	4,35	0,0582
B	2361,81	1	2361,81	113,63	0,0001 <sup>a</sup>
C	38,77	1	38,77	1,87	0,1971
D	136,01	1	136,01	6,54	0,0251 <sup>a</sup>
AB	157,13	1	157,16	7,56	0,0176 <sup>a</sup>
AC	24,95	1	24,95	1,20	0,2948
AD	7,90	1	7,90	0,38	0,5492
BC	310,82	1	310,82	14,95	0,0022 <sup>a</sup>
BD	76,39	1	76,39	3,68	0,0793
CD	203,92	1	203,92	9,81	0,0087 <sup>a</sup>
A <sup>2</sup>	1380,02	1	1380,02	66,39	0,0001 <sup>a</sup>
B <sup>2</sup>	51,24	1	51,24	2,47	0,1424
C <sup>2</sup>	28,57	1	28,57	1,37	0,2638
D <sup>2</sup>	0,87	1	0,87	0,042	0,8415
<b>Résiduel</b>	249,42	12	20,79		
<b>Erreur modèle</b>	249,34	10	24,93	597,94	0,0017 <sup>a</sup>
<b>Erreur pure</b>	0,083	2	0,042		
<b>Total corrigé</b>	5209,57	26			

Deviation de Student (Std. Dev.) = 4,56; moyen=52,24%; Coefficient de variation (CV) = 8,73%;  $R^2=0,95$ ;  $R^2_{ajusté}=0,89$ ;  $R^2_{prédite}=0,72$ ; précision adéquate= 18,08; <sup>a</sup> Significatif.

A partir du tableau 16, F-value du modèle (17,05) implique que le modèle est significatif. Il y a seulement 0,01% de chance qu'une F-value puisse se produire en raison du bruit. Les probabilités supérieures à 0,0500 indiquent que les termes du modèle ne sont pas significatifs. Dans ce cas, B, D, AB, BC, CD, A<sup>2</sup> sont des termes modèles significatifs. La F-value (597,94) implique que le manque d'ajustement est important et qu'il n'y a que 0,17% de chance pour que F-value puisse se produire due du bruit.

## Résultats et discussions

**Tableau 17.** Valeurs expérimentales et prédites par le modèle cubique réduit

N° Modèle	N° Exp	Rendement d'extraction, E (%)		
		Valeur expérimentale	Valeur prédite	Résiduel
1	21	44,47	45,58	-1,11
2	9	48,29	49,76	-1,47
3	2	87,92	86,17	1,75
4	19	66,67	65,28	1,39
5	22	44,45	44,31	0,14*
6	17	34,41	34,27	0,14*
7	26	42,05	41,91	0,14*
8	7	60,57	60,43	0,14*
9	8	58,21	58,23	-0,024
10	15	55,58	55,60	-0,024
11	25	59,85	59,58	0,27
12	18	62,84	62,57	0,27
13	23	28,37	27,72	0,65
14	5	7301	73,41	-0,40
15	12	40,71	40,06	0,65
16	11	50,09	50,49	-0,40
17	4	56,23	56,67	-0,44
18	24	53,23	53,31	-0,083
19	3	73,06	73,50	-0,44
20	16	60,07	60,15	-0,083
21	13	26,32	25,53	0,79
22	20	61,31	62,33	-1,02
23	14	38,93	38,43	0,50
24	6	56,44	57,75	-1,31
25	10	42,28	42,51	-0,23
26	27	42,67	42,51	0,16
27	1	42,58	42,51	0,070

\* Dépasse les limites

## Résultats et discussions

La précision adéquate mesure le rapport signal/bruit. La précision adéquate du modèle est égale à 18,08. Il est supérieur à 4, ce qui indique un signal adéquat lorsque ce modèle quadratique peut être utilisé pour naviguer dans l'espace de conception.

Le coefficient de corrélation ( $R^2 = 0,95$ ) a montré que 5,0% de la variable totale n'a pas été ajustée par le modèle quadratique. Dans ce cas, le  $R^2$  prédit (0,72) n'est pas aussi proche de  $R^2$  ajusté (0,89) que l'on pourrait s'y attendre normalement. Cela peut indiquer un effet de bloc important ou un problème possible avec notre modèle et/ou nos données. Les choses à considérer sont la réduction de modèle. Basé sur ces résultats statistiques donnés par le modèle quadratique, le modèle cubique réduit a montré la meilleure régression. En effet, les valeurs expérimentales et prédites étaient également proches (voir tableau 17). Le modèle cubique réduit correspond donc bien à nos résultats expérimentaux.

**Tableau 18.** ANOVA pour modèle cubique réduit

Source	Somme des carrés	Degré de liberté (Df)	Carré moyen	F-value	P-value prob>F
Modèle	5195,70	18	288,65	166,47	0,0001 <sup>a</sup>
A	139,61	1	139,61	80,52	0,0001 <sup>a</sup>
B	2361,81	1	2361,81	1362,09	0,0001 <sup>a</sup>
C	17,98	1	17,98	10,37	0,0122 <sup>a</sup>
D	34,61	1	34,61	19,96	0,0021 <sup>a</sup>
AB	157,13	1	157,13	90,62	0,0001 <sup>a</sup>
AC	24,95	1	24,95	14,39	0,0053 <sup>a</sup>
AD	7,90	1	7,90	4,55	0,0654
BC	310,82	1	310,82	179,25	0,0001 <sup>a</sup>
BD	76,39	1	76,39	44,05	0,0002 <sup>a</sup>
CD	203,92	1	203,92	117,60	0,0001 <sup>a</sup>
A <sup>2</sup>	1380,02	1	1380,02	795,88	0,0001 <sup>a</sup>
B <sup>2</sup>	51,24	1	51,24	29,55	0,0006 <sup>a</sup>
C <sup>2</sup>	28,57	1	28,57	16,48	0,0036 <sup>a</sup>
D <sup>2</sup>	0,87	1	0,87	0,50	0,4994
A <sup>2</sup> C	28,84	1	28,84	16,63	0,0035 <sup>a</sup>
AD <sup>2</sup>	48,56	1	48,56	28,01	0,0007 <sup>a</sup>
B <sup>2</sup> C	45,41	1	45,41	26,19	0,0009 <sup>a</sup>
C <sup>2</sup> D	39,73	1	39,73	22,91	0,0014 <sup>a</sup>
<b>Résiduel</b>	13,87	8	1,73		
<b>Erreur Modèle</b>	13,79	6	2,30	55,11	0,0179 <sup>a</sup>
<b>Erreur pure</b>	0,083	2	0,042		
<b>Total corrigé</b>	5209,57	26			

## Résultats et discussions

Std. Dev. = 1,32; moyen=52,24%; CV = 2,52%;  $R^2 = 0,99$ ;  $R^2_{ajusté} = 0,99$ ;  $R^2_{prédit} = 0,97$ ; précision adéquate = 54,89. <sup>a</sup> Significatif.

L'ANOVA du modèle cubique réduit (tableau 18) a montré un faible coefficient de variation (2,52%) et aucun manque d'ajustement significatif par rapport au modèle quadratique.  $R^2$  et  $R^2$  ajusté sont proches de 0,99. La F-value du modèle (166,47) implique que le modèle est significatif. Il y a seulement 0,01% de chance qu'une F-value du modèle puisse se produire en raison du bruit.

Dans ce cas, A, B, C, D, AB, AC, BC, BD, CD,  $A^2$ ,  $B^2$ ,  $C^2$ ,  $A^2C$ ,  $AD^2$ ,  $B^2C$ ,  $C^2D$  sont des termes modèles significatifs.

La F-value (55,11) implique que le manque d'ajustement est significatif par rapport à l'erreur pure. Il y a 1,79% de chance qu'une " F-value d'ajustement" puisse se produire en raison du bruit.

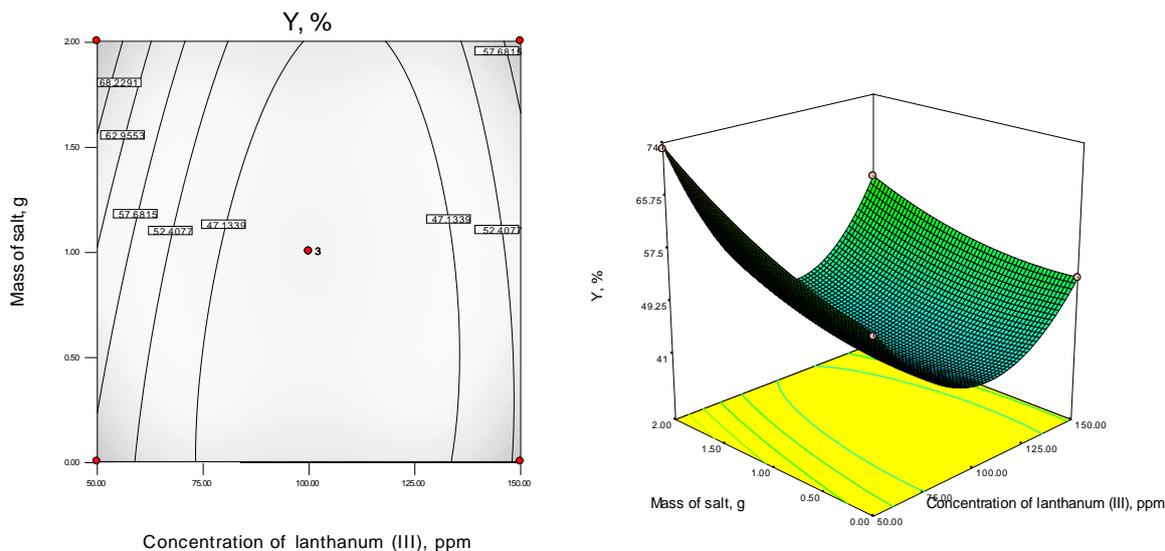
Un manque d'ajustement significatif est mauvais - nous voulons que le modèle s'intègre. Le  $R^2$  prédit (0,97) est en accord raisonnable avec le  $R^2$  ajusté (0,99). En outre, la valeur de précision adéquate (54,89) indique un signal adéquat, meilleur que celui du modèle quadratique (18,08), qui peut être utilisé pour naviguer dans l'espace de conception. À partir de ces résultats, un modèle cubique réduit s'est révélé intéressant pour l'étude statistique de l'extraction de La(III). Ainsi, les coefficients d'estimation de l'équation de régression sont donnés dans le tableau 19 et la relation empirique finale en termes de facteur codé a été donnée par Equation 19.

$$\begin{aligned} E = & 42.51 - 4.18A + 14.03B + 2.12C + 2.08D - 6.27AB - 2.50AC + 1.41AD - \\ & 8.82BC - 4.37BD + 7.14CD + 16.09A^2 + 3.10B^2 + 2.31C^2 + 3.80A^2C + \\ & 4.27AD^2 - 4.77B^2C + 3.86C^2D \end{aligned} \quad (19)$$

**Tableau 19.** Coefficient d'estimation pour un modèle cubique réduit

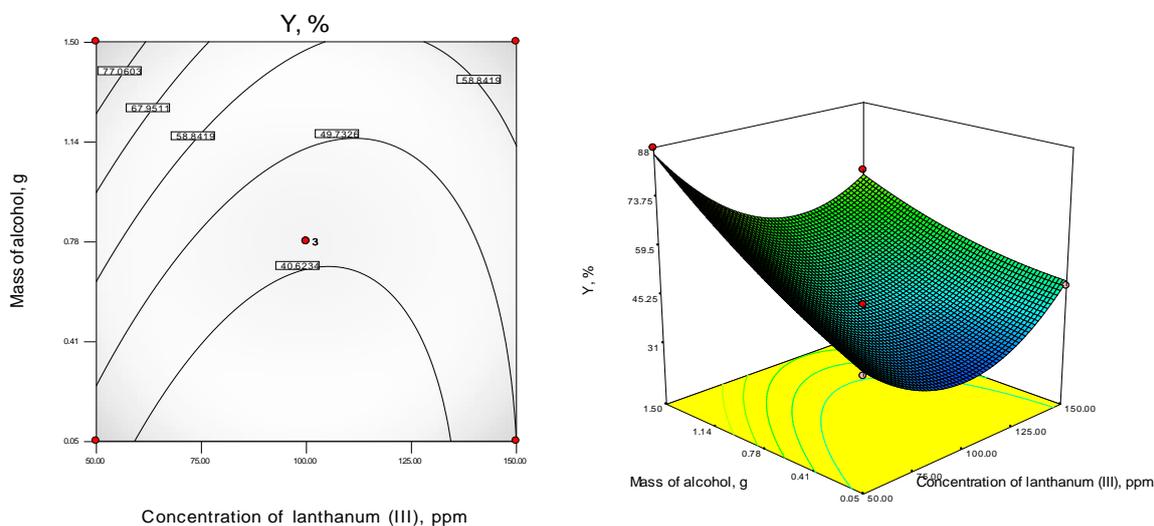
Facteur	Coefficient d'estimation	Degré de liberté (Df)	Erreur standard	Intervalle de Coefficient (95%)	
				Bas	Elevé
Modèle	42,51	1	0,76	40,76	44,26
A	-4,18	1	0,47	-5,25	-3,10
B	14,03	1	0,38	13,15	14,91
C	2,12	1	0,66	0,60	3,64
D	2,08	1	0,47	1,01	3,15
AB	-6,27	1	0,66	-7,79	-4,75
AC	-2,50	1	0,66	-4,02	-0,98
AD	1,41	1	0,66	-0,11	2,92
BC	-8,82	1	0,66	-10,33	-7,30
BD	-4,37	1	0,66	-5,89	-2,85
CD	7,14	1	0,66	5,62	8,66
A <sup>2</sup>	16,09	1	0,57	14,77	17,40
B <sup>2</sup>	3,10	1	0,57	1,78	4,41
C <sup>2</sup>	2,31	1	0,57	1,00	3,63
D <sup>2</sup>	0,40	1	0,57	-0,91	1,72
A <sup>2</sup> C	3,80	1	0,93	1,65	5,94
AD <sup>2</sup>	4,27	1	0,81	2,41	6,13
B <sup>2</sup> C	-4,77	1	0,93	-6,91	-2,62
C <sup>2</sup> D	3,86	1	0,81	2,00	5,72

Puisque la forme du contour pour l'effet de la concentration initiale du La(III) et la quantité de sel (figure 53) n'est pas parabolique, donc il est difficile de trouver l'optimal. On constate que le rendement d'extraction diminue de 68,23%, lorsqu'on augmente la concentration du La(III) de 50 à 75 ppm, il devient 47,13% (70,50 ppm, 1,14 g sel). Par contre, il augmente avec l'ajout du sel NaCl (1g). Il atteint 68,23% (53,68 ppm, 1,84 g sel). Celui-ci, il est plus observable dans le cas de l'augmentation de la masse du sel et la concentration du métal (R=52,40% à 145,63 ppm, 1,10 g sel).



**Figure 53.** Les courbes d'isoréponses pour les effets d'interaction. Concentration initiale de la phase d'alimentation avec la quantité de sel

Remarque : Dans le cas d'AC, il est possible de déterminer l'optimum. Par contre, pour les autres interactions la détermination du rendement d'extraction optimal reste plus ou moins difficile.

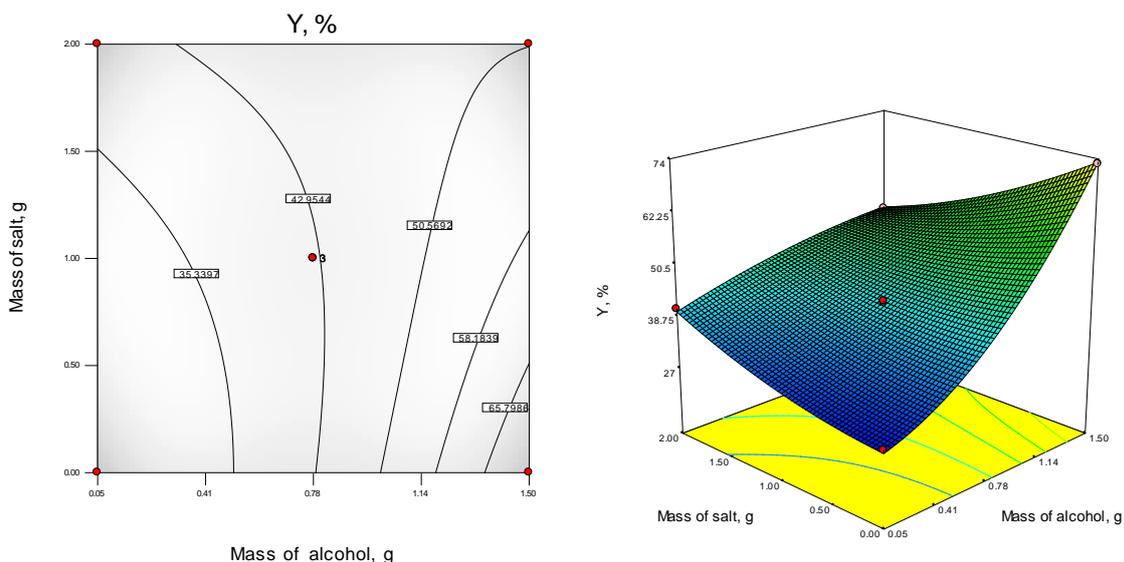


**Figure 54.** Les courbes d'isoréponses pour les effets d'interaction. Concentration initiale de la phase d'alimentation avec la concentration de tensioactif non ionique  $C_{13}E_{10}$

Dans ce cas, la forme du contour est différente, sa veut dire que l'interaction AB influe différemment sur le procédés (figure 54). Le rendement d'extraction augmente

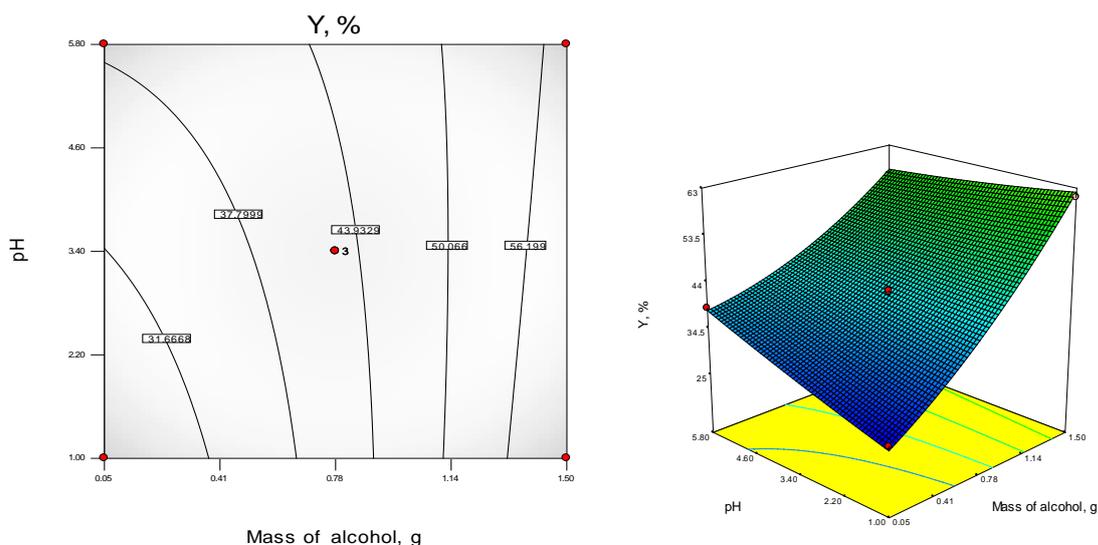
proportionnellement avec l'augmentation de la concentration de tensioactif, il varie de 40,62% (98,03 ppm, 0,67 g tensioactif) jusqu'à 77,06% (56,36 ppm, 1,39 g tensioactif).

On remarque que le rendement augmente avec l'augmentation de la concentration de tensioactif non ionique et la diminution de la concentration du métal.



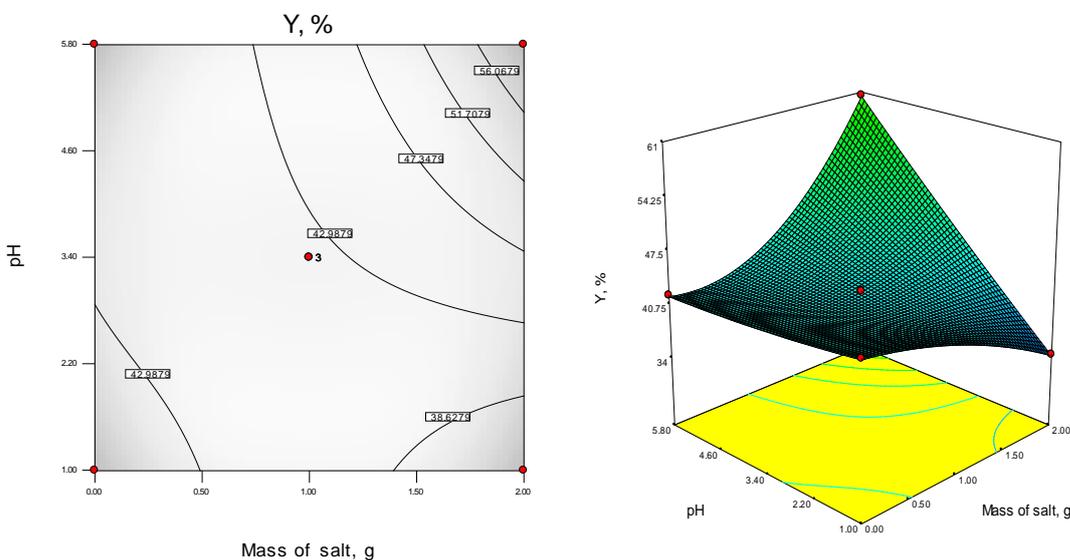
**Figure 55.** Les courbes d'isoreponses pour les effets d'interaction. La concentration de tensioactif non ionique  $C_{13}E_{10}$  avec la quantité de sel

On remarque que l'effet de la concentration de tensioactif non ionique (facteur B) est important (figure 55). Ceci justifie le choix de transport facilité du La(III) par la technique du le point de trouble. Alors que l'interaction entre la concentration de tensioactif non ionique  $C_{13}E_{10}$  et la quantité du sel ajouté à la phase métallique montre que le rendement varie de 35,3% (0,38 g tensioactif, 0,93 g sel) à 65,79% (1,44 g tensioactif, 0,33 g sel).



**Figure 56.** Les courbes d'isoréponses pour les effets d'interaction. La concentration de tensioactif non ionique  $C_{13}E_{10}$  avec le pH

L'interaction entre la concentration de tensioactif non ionique  $C_{13}E_{10}$  et le pH de la solution initiale du métal montre que le rendement d'extraction augmente de 31,66% (0,24 g tensioactif, pH=2,38) jusqu'à 56,19% (1,37 g tensioactif, pH=3,47) (figure 56). Le procédé d'extraction est favorisé à des pH légèrement acide.



**Figure 57.** Les courbes d'isoréponses pour les effets d'interaction. La quantité de sel avec le pH

Le contour du graphique de l'interaction entre la quantité de sel et le pH est différent des contours précédents (figure 57). Le rendement d'extraction peut passer de 38 62% (1 72 g sel,

## Résultats et discussions

pH=1,62) à 56,06% (1,86 g sel, pH=5,50). Le résultat montre qu'il faut augmenter davantage de la quantité de sel et le pH de la solution initiale du métal pour avoir un bon rendement.

### I.2. Optimisation des variables

**Tableau 20.** Optimisation numérique du modèle cubique réduit

No	Parameters	Solutions	Désirabilités
1	Concentration initiale de la phase d'alimentation : dans l'intervalle Concentration de tensioactif non ionique C <sub>13</sub> E <sub>10</sub> : but= 1,5g Quantité de sel NaCl: dans l'intervalle pH de la solution: dans l'intervalle Rendement de l'extraction de La(III): maximum	51,16ppm 1,5g 0,04 1,24 <b>95,70%</b>	1
2	Concentration initiale de la phase d'alimentation : dans l'intervalle Concentration de tensioactif non ionique C <sub>13</sub> E <sub>10</sub> : but= 1,5g Quantité de sel NaCl: dans l'intervalle pH de la solution: dans l'intervalle Rendement de l'extraction de La(III): maximum	50,82ppm 1,5g 0,18g 1,77 <b>94,36 %</b>	1
3	Concentration initiale de la phase d'alimentation : but= 50ppm Concentration de tensioactif non ionique C <sub>13</sub> E <sub>10</sub> : but= 1,5g Quantité de sel NaCl: dans l'intervalle pH de la solution: dans l'intervalle Rendement de l'extraction de La(III): maximum	50ppm 1,5g 0,26g 2,66 <b>93,00%</b>	1
4	Concentration initiale de la phase d'alimentation : but= 50ppm Concentration de tensioactif non ionique C <sub>13</sub> E <sub>10</sub> : dans l'intervalle Quantité de sel NaCl: dans l'intervalle pH de la solution: dans l'intervalle Rendement de l'extraction de La(III): maximum	50ppm 1,45g 0,28g 1,79 <b>91,24%</b>	1
5	Concentration initiale de la phase d'alimentation : dans l'intervalle Concentration de tensioactif non ionique C <sub>13</sub> E <sub>10</sub> : dans l'intervalle Quantité de sel NaCl: dans l'intervalle pH de la solution : but=3,47 Rendement de l'extraction de La(III): maximum	51,19ppm 1,46g 0,11g 3,47 <b>89,32%</b>	1
6	Concentration initiale de la phase d'alimentation : dans l'intervalle Concentration de tensioactif non ionique C <sub>13</sub> E <sub>10</sub> : but= 1,5g Quantité de sel NaCl: dans l'intervalle pH de la solution: dans l'intervalle Rendement de l'extraction de La(III): maximum	55,21ppm 1,5g 0,03g 3,83 <b>88,73%</b>	1
7	Concentration initiale de la phase d'alimentation : dans l'intervalle Concentration de tensioactif non ionique C <sub>13</sub> E <sub>10</sub> : but= 1,5 g Quantité de sel NaCl: but= 0,0g pH de la solution: dans l'intervalle Rendement de l'extraction de La(III): maximum	61,34ppm 1,5g 0,0g 2,78 <b>88,43%</b>	1
8	Concentration initiale de la phase d'alimentation : dans l'intervalle Concentration de tensioactif non ionique C <sub>13</sub> E <sub>10</sub> : but = 1,5g Quantité de sel NaCl: dans l'intervalle pH de la solution: but= 3,47 Rendement de l'extraction de La(III): maximum	50,38ppm 1,5g 0,56g 3,47 <b>88,43%</b>	1

## Résultats et discussions

<b>9</b>	Concentration initiale de la phase d'alimentation: but= 50ppm Concentration de tensioactif non ionique C <sub>13</sub> E <sub>10</sub> : dans l'intervalle Quantité de sel NaCl: dans l'intervalle pH de la solution : dans l'intervalle Rendement de l'extraction de La(III): maximum	50ppm 1,5 g 0,66 g 3,35 <b>88,11%</b>	1
<b>10</b>	Concentration initiale de la phase d'alimentation: dans l'intervalle Concentration de tensioactif non ionique C <sub>13</sub> E <sub>10</sub> : dans l'intervalle Quantité de sel NaCl: but= 0,0g pH de la solution : dans l'intervalle Rendement de l'extraction de La(III): maximum	57,26ppm 1,49g 0,0g 3,70 <b>87,97%</b>	1
<b>11</b>	Concentration initiale de la phase d'alimentation: dans l'intervalle Concentration de tensioactif non ionique C <sub>13</sub> E <sub>10</sub> : dans l'intervalle Quantité de sel NaCl : dans l'intervalle pH de la solution : dans l'intervalle Rendement de l'extraction de La(III): maximum	50,06ppm 1,5g 0,79g 3,0 <b>87,96%</b>	1

D'après le tableau 20, plusieurs combinaisons entre les paramètres entrepris par la modélisation de **Box-Behnken**, peuvent prévoir des rendements d'extraction du La(III) maximaux avec des desirabilités de 100%. Le rendement prévu (95,70%) le plus important est atteint lorsque la concentration du La(III) est de 51,16ppm à un pH de 1,24 et une quantité de tensioactif de 1,5g en présence de 0,04g de sel de chlorure de sodium.

En comparant les résultats obtenus de la modélisation par les plans de **Box-Behnken** avec ceux obtenus expérimentalement (61,77%), on trouve une grande différence. Ceci montrera que le modèle de **Box-Behnken** en utilisant la méthodologie des surfaces de réponse n'est pas approprié à nos conditions expérimentales dont l'extraction et la pré-concentration du La(III) a été optimisée.

En se basant sur ces conclusions, l'étude d'un autre modèle s'avère nécessaire.

## II. Modélisation de l'extraction de La(III) par les plans de Taguchi

### II.1. Calcul statistique

Les quatre facteurs expérimentaux et leurs niveaux (voir tableau 14) ont été pris en compte dans l'optimisation statistique du processus d'extraction de La(III) en utilisant la méthodologie de **Taguchi** avec un tableau orthogonal L<sub>9</sub> (3<sup>4</sup>). Le nombre d'expériences requises était donné par la conception de la matrice L<sub>9</sub> (tableau 21).

#### II.1.1. Le rapport signal/bruit (S/N)

Dans la méthodologie de **Taguchi** pour la conception des paramètres, les valeurs souhaitables (signal) et indésirables (bruit) sont examinées pour la caractérisation des mesures de sortie (réponses). Le terme «signal» détermine l'étendue des facteurs de bruit sur la sortie

de l'expérience (révélera la sensibilité de la sortie de l'expérience aux facteurs de bruit). Le rapport signal sur bruit (S/N) mesure les performances du processus en étudiant les écarts des mesures de sortie par rapport aux valeurs souhaitées. Il fournit une optimisation robuste des facteurs expérimentaux en minimisant les déviations dans les réponses [26, 27, 28, 29, 30]. Il existe trois types de rapport (S/N) utilisés pour quantifier la qualité du processus: le nominal est le meilleur (nominal-the-better), le minimum est le meilleur (smaller-the-better) et le maximum est le meilleur (larger-the-better). Habituellement, dans le processus d'ingénierie de l'extraction des ions métalliques, le maximum (larger-the-better), est le mieux considéré selon l'équation 20 [26, 30, 31, 32]. Les résultats sont donnés dans le tableau 21.

$$\frac{S}{N} = -10 \log \left( \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{1}{E_i^2} \right) \quad (20)$$

Avec:

n: Nombre de répétitions de chaque expérience

E<sub>i</sub>: Rendement d'extraction de La(III) pour l'ith expérience

$\bar{E}$  : Rendement d'extraction moyen de La(III)

**Tableau 21.** Facteurs et signaux respectifs aux bruits dans la conception de Taguchi L<sub>9</sub> en fonction de la réponse moyenne

Modèle	Exp	A	B	C	D	E <sub>1</sub>	E <sub>2</sub>	E <sub>3</sub>	$\bar{E}$	S/N
1	7	1	1	1	1	54,77	55,13	55,76	55,22	34,84
2	4	1	2	2	2	55,03	53,86	55,81	54,90	34,78
3	3	1	3	3	3	53,71	54,46	56,11	54,76	34,76
4	8	2	1	2	3	40,46	38,91	37,43	38,93	31,79
5	9	2	2	3	1	35,29	35,69	32,26	34,41	30,70
6	2	2	3	1	2	70,50	72,24	76,29	73,01	37,25
7	5	3	1	3	2	47,52	45,85	46,74	46,70	33,38
8	1	3	2	1	3	76,17	75,29	74,35	75,27	37,53
9	6	3	3	2	1	81,91	83,24	88,45	84,53	38,52

### II.1.2. Analyse de la moyenne (ANOM)

ANOM est utilisé pour déterminer les niveaux de différents facteurs en donnant le rendement optimal de l'extraction de La(III) (c'est-à-dire les niveaux ayant entraîné le plus petit écart observé du rendement de la cible).

Dans la méthodologie de **Taguchi**, l'objectif est d'identifier les niveaux de facteurs afin de minimiser la sensibilité du processus aux variations des facteurs de bruit (c'est-à-dire les facteurs qui ne peuvent pas être contrôlés lorsque le processus est exécuté industriellement).

## Résultats et discussions

Par conséquent, la sortie du processus peut être maximisée en sélectionnant les valeurs appropriées des facteurs contrôlables. Ceci sera effectué par l'ANOM des rapports signal sur bruit et du rendement d'extraction moyen. L'ANOM des rapports signal sur bruit et les rendements moyens d'extraction sont donnés par les équations 21 et 22, respectivement [31]. Les résultats sont donnés dans les tableaux 22 et 23.

$$(M)_{\text{Level}=k}^{\text{Factor}=F} = \frac{1}{n_{Fk}} \sum_{j=1}^{n_{Fk}} \left[ \left( \frac{S}{N} \right)_{\text{Level}=k}^{\text{Factor}=F} \right]_j \quad (21)$$

Avec :

$(M)_{\text{Level}=k}^{\text{Factor}=F}$  : représente la moyenne des rapports S/N avec le facteur F au  $k^{\text{th}}$  niveau

$\left[ \left( \frac{S}{N} \right)_{\text{Level}=k}^{\text{Factor}=F} \right]_j$  : est la valeur du rapport S/N avec le facteur F au  $k^{\text{th}}$  niveau dans sa  $j^{\text{th}}$  apparition

et  $n_{Fk}$  est le nombre d'apparition d'un facteur F au niveau  $k^{\text{th}}$ .

$$(\bar{E})_k^F = \frac{1}{n_{Fk}} \sum_{j=1}^{n_{Fk}} \left[ (\bar{E})_{\text{Level}=k}^{\text{Factor}=F} \right]_j \quad (22)$$

Avec :

$(\bar{E})_k^F$  : est la valeur moyenne du rendement d'extraction d'un certain facteur dans le  $k^{\text{th}}$  niveau

$\left[ (\bar{E})_{\text{Level}=k}^{\text{Facteur}=F} \right]_j$  : est la valeur moyenne du rendement d'extraction avec un facteur F au niveau

$k^{\text{th}}$  dans sa  $j^{\text{th}}$  séquence d'apparition.

**Tableau 22.** ANOM des rapports signal et bruit (S/N)

FAC/LEV	$\left[ \left( \frac{S}{N} \right)_{\text{Level}=k}^{\text{Factor}=F} \right]_j$			$(M)_{\text{Level}=k}^{\text{Factor}=F}$
	J=1	J=2	J=3	
<b>A1</b>	34,84	34,78	34,76	34,79
<b>A2</b>	31,79	30,70	37,25	33,25
<b>A3</b>	33,38	37,53	38,53	36,48
<b>B1</b>	34,84	31,79	33,38	33,33
<b>B2</b>	34,79	30,70	37,53	34,34
<b>B3</b>	34,76	37,25	38,53	36,84
<b>C1</b>	34,84	37,25	37,53	36,54
<b>C2</b>	34,79	31,79	38,53	35,03
<b>C3</b>	34,76	30,70	33,38	32,95
<b>D1</b>	34,84	30,70	38,53	34,69
<b>D2</b>	34,79	37,25	33,38	35,14
<b>D3</b>	34,76	31,79	37,53	34,69

**Tableau 23.** ANOM des rendements moyens d'extraction de La(III)

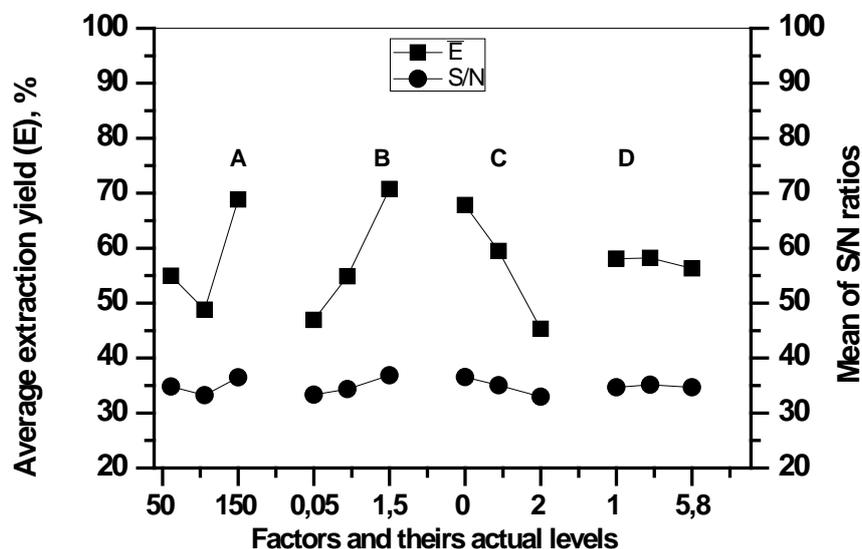
FAC/LEV	$\left[ \left( \bar{E} \right)_{\text{Level=k}}^{\text{Factor=F}} \right]_j$			$\left( \bar{E} \right)_k^F$
	J=1	J=2	J=3	
<b>A1</b>	55,22	54,90	54,76	54,96
<b>A2</b>	38,93	34,41	73,01	48,79
<b>A3</b>	46,70	75,27	84,53	68,84
<b>B1</b>	55,22	38,93	46,70	46,95
<b>B2</b>	54,90	34,41	75,27	54,86
<b>B3</b>	54,76	73,01	84,53	70,77
<b>C1</b>	55,22	73,01	75,27	67,83
<b>C2</b>	54,90	38,93	84,53	59,46
<b>C3</b>	54,76	34,41	46,70	45,29
<b>D1</b>	55,22	34,41	84,53	58,06
<b>D2</b>	54,90	73,01	46,70	58,20
<b>D3</b>	54,76	38,93	75,27	56,32

Les résultats des rapports signal sur bruit (S/N) et des rendements moyens d'extraction de La(III) à l'aide d'ANOM (tableaux 22 et 23) ont été représentés graphiquement dans la figure 58. De cette dernière, on remarque que les segments des rapports S/N et les rendements moyens de l'extraction de La(III), définies par les niveaux inférieur, moyen et supérieur du facteur B sont ascendantes. Ceci a montré que les rendements d'extraction de La(III) et les signaux correspondants augmentent en augmentant la concentration de tensioactif non ionique (C<sub>13</sub>E<sub>10</sub>) dans la phase d'alimentation. On peut obtenir 70,76% de rendement d'extraction de La(III) avec un signal haut de 36,84, ce qui est supérieur à celui obtenu expérimentalement (61,77%). On a constaté que l'augmentation des rendements d'extraction de La(III) est plus importante que celle des rapports S/N. Par conséquent, ce facteur n'affecte que la moyenne.

Contrairement au facteur B, les segments des rapports S/N et les rendements moyens du facteur C sont décroissants. Cela a montré que, pour augmenter les rendements d'extraction de La(III), ils devraient aller au niveau inférieur du facteur C, qui nécessite l'utilisation de quantités minimales de sel de chlorure de sodium dans la phase d'alimentation aqueuse. Dans ce cas, le rendement de l'extraction de La(III) est de 67,83% à un signal haut de 36,54. Les mêmes remarques restent valables que dans le cas du facteur B. Ainsi, à partir du diagnostic de forme des segments, le facteur C n'affecte également que la moyenne.

Ainsi, l'optimisation expérimentale a montré une quantité de sel qui reflète le niveau 2 du facteur C. Cela corrigera la quantité de sel ajoutée à la phase aqueuse métallique, contenant

initialement notre tensioactif non ionique. En effet, cette quantité de sel conviendra mieux à l'extraction des ions de La(III) car la fraction du coacervat deviendra plus appropriée à la philosophie de la technique d'extraction du point de trouble. En fait, lors de la comparaison des deux facteurs, le facteur B est plus important que le facteur C.



**Figure 58.** Evolution des rendements moyens d'extraction de La(III) et des rapports S/N en fonction des facteurs expérimentaux

Les segments des rapports S/N et les rendements moyens d'extraction de La(III) définis par le facteur D sont pratiquement linéaires du niveau 1 au niveau 2 (Figure 58). Les premiers résultats ont montré que le pH de la phase d'alimentation n'a pas d'influence sur l'extraction des ions de La(III) par la technique de point de trouble. D'autre part, ces segments sont légèrement inclinés lorsque vous passez au niveau 3. Statistiquement, les rendements d'extraction de La(III) ont augmenté vers les niveaux 2 et 1. Le rendement est donc de 58,20% au niveau 2 (pH = 3,4). Expérimentalement, on a constaté que les rendements d'extraction de La(III), y compris l'optimum, restent pratiquement constants dans la plage de pH allant de 4,13 à 5,8. Cela suggère que les meilleurs rendements peuvent être attendus à un pH d'environ 3,4. En fait, ce facteur peut être classé en quatrième classe, car cela n'affecte ni la variance ni la moyenne.

Les segments de rapports S/N et les rendements moyens d'extraction de La(III) définis par le facteur A présentent un autre aspect (Figure 58). À partir de là, les segments ont diminué du niveau 1 au niveau 2 et ils augmentent au niveau 3. Le rendement de l'extraction de La(III) peut atteindre 68,83% à un signal fort de 36,47 lorsque la concentration initiale en ions

lanthane est de 150 ppm. Ce résultat est différent de celui obtenu expérimentalement où le rendement de l'extraction de La(III) était de 61,77% à partir de 100 ppm d'ions lanthane. Cependant, d'après l'aspect des segments du facteur A, nous avons observé que le rendement d'extraction de La(III) peut être amélioré lorsque la concentration initiale de la phase d'alimentation passe de 100 à 150 ppm. Par conséquent, le facteur A affecte à la fois la variation et les mesures moyennes du rendement d'EPT de La(III).

En conclusion, à partir des suggestions de **Taguchi** (figure 58 et tableau 22), le rendement le plus élevé d'extraction de La(III) est obtenu lorsque les facteurs; A, B, C et D ont été prises à des niveaux optimaux de: 3, 3, 1 et 2 respectivement. Dans ce cas, les rapports signal sur bruit correspondants sont respectivement de 36,47, 36,84, 36,54 et 35,13.

Selon les paramètres de **Taguchi**, les facteurs B et C sont classés dans le troisième groupe où le facteur A appartient au premier groupe. On a constaté qu'aucun facteur du deuxième groupe n'affectait que les rapports S/N. Cependant, la concentration initiale de La(III) peut être utilisée pour réduire les variations du rendement du processus. Ensuite, le tensioactif non ionique C<sub>13</sub>E<sub>10</sub> et le sel de chlorure de sodium seront utilisés pour ajuster la moyenne à la valeur ciblée. D'autre part, le pH du milieu sera réglé sur le niveau le plus économique.

### II.1.3. Analyse de variance (ANOVA)

Analyse de variance est un outil statistique utilisé pour interpréter les données expérimentales. Il donne la performance optimale des facteurs du processus en se basant sur la détermination de différences significatives entre eux. Dans le contexte du modèle de **Taguchi** L<sub>9</sub>, l'ANOVA est utilisée pour identifier les principaux facteurs qui influent le résultat du processus d'EPT de La(III), car elle peut détecter que le changement du niveau d'un facteur entraîne une modification statistiquement significative de la performance du processus.

La signification a été évaluée en calculant le F-value (rapport de variance) et le pourcentage de contribution de chaque facteur en fonction des paramètres de conception et de l'erreur [33, 26, 27, 28, 29, 30, 32]. La somme des carrés du facteur (SSF), la somme totale des carrés (SST), l'erreur de la somme des carrés (SSE), la variance de l'erreur (VER), la moyenne des carrés (MS), le test "F" associé (F-value) de signification (5% du risque) et le pourcentage de contribution de chaque facteur (pF) sont utilisés dans ANOVA qui peuvent être calculés à l'aide des équations 23 et 25 à 30, respectivement. Les résultats du calcul sont donnés dans le tableau 24.

$$SS_F = \frac{mn}{L} \sum_{k=1}^L (\bar{E}_k^F - \bar{E}_T)^2 \quad (23)$$

$\bar{E}_T$ : est la moyenne cumulative d'extraction obtenue par le plan de **Taguchi** de  $L_9OA$ , donnée par l'équation 24.

$$\bar{E}_T = \sum_{j=1}^m (\sum_{i=1}^n E_i)_j / mn \quad (24)$$

Avec:

L et m : le nombre de niveaux de chaque facteur et le nombre d'expériences réalisées à partir de la conception de  $L_9OA$  Taguchi, respectivement.

$$SS_T = \sum_{j=1}^m (\sum_{i=1}^n E_i^2)_j - mn (\bar{E}_T)^2 \quad (25)$$

$$SS_E = SS_T - \sum_{F=A}^D SS_F \quad (26)$$

$$V_{Er} = SS_T - \sum_{F=A}^D SS_F / m(n - 1) \quad (27)$$

$$MS = \frac{SS_F}{DOF} \quad (28)$$

Avec les degrés de liberté (DOFF) est obtenue en soustrayant un du nombre de niveaux de chaque facteur.

$$F - value = \frac{MS}{V_{Er}} \quad (29)$$

$$\rho_F = \frac{SS_F - (DOF_F V_{Er})}{SS_T} \times 100 \quad (30)$$

**Tableau 24.** ANOVA pour l'extraction de La(III) par le tensioactif non ionique  $C_{13}E_{10}$  selon la conception de Taguchi  $L_9$

Facteurs	SS <sub>F</sub>	DOF	MS	F-value	Somme pure (S')	ρ <sub>F</sub>
Modèle	6902,63	8	862,82	251,83	6875,27	-
A	1897,97	2	948,98	276,98	1891,13	27,15
B	2648,25	2	1324,12	386,48	2641,41	37,93
C	2336,66	2	1168,33	341,00	2329,82	33,45
D	19,73	2	9,86	2,87	12,89	0,18
Erreur	61,66	18	3,42	-	-	1,29
Total	6961,30	34	-	-	-	100%

Le tableau 24 présente les résultats préliminaires de l'ANOVA du processus d'extraction du La(III) par le tensioactif non ionique  $C_{13}E_{10}$ , sur la base des équations mathématiques précédentes. D'où, F-value du modèle (251,83) implique que le modèle est significatif et qu'il

n'y a aucune chance qu'une F-value du modèle puisse se produire en raison du bruit. En fait, on a observé que la variance d'erreur due aux facteurs incontrôlables (bruit), qui n'est pas incluse dans l'expérience et le pourcentage d'écart, est de 3,42%. C'est dans l'intervalle d'erreur qui était admissible par la modélisation (risque de 5%). L'erreur de la somme des carrés lors de la réalisation des expériences est admissible (61,66). De plus, la contribution en pourcentage du facteur D, en cours d'extraction de La(III) par le tensioactif non ionique C<sub>13</sub>E<sub>10</sub>, est très faible (0,18%), voire négligeable par rapport aux contributions des autres facteurs.

Expérimentalement, le facteur D a augmenté de manière linéaire le rendement d'extraction de La(III) jusqu'à une valeur de 54,83% (pH = 5,84, niveau 3). L'ANOM a ensuite montré que le facteur D pourrait être plus intéressant (E = 58,20%) au niveau 2 (pH = 3,4) compte tenu du rapport signal/bruit (35,14). De même, le facteur A exerce une influence positive sur le rendement d'extraction de La(III) dans une plage de concentration bien définie (E = 61,77% à 100 ppm; niveau 2). Par conséquent, l'ANOM dans l'intervalle choisi a montré que le facteur A est plus important au niveau 3 (150 ppm), dans lequel le rendement d'extraction est de 68,84% pour un rapport signal/bruit de 36,48. En fait, dans le modèle de **Taguchi** L<sub>9</sub>, l'ANOVA a montré que le facteur A ne peut pas être considéré comme un bruit, mais qu'il est le dernier en importance dans le processus d'EPT. À l'inverse, le facteur D ne modifiera pas de manière significative la sortie de la cible en raison de son faible pourcentage de contribution. Donc, ce facteur D constitué est considéré comme un bruit (c'est-à-dire un facteur qui ne sera pas contrôlé lorsque le processus est exécuté industriellement) d'où la nécessité de le retirer de l'optimisation du processus d'EPT de La(III).

### II.1.4. Etude de raffinement statistique réalisée par Design-Expert

Le raffinement du calcul statistique a été réalisé par Design-Expert 7 (version d'essai, Stat Ease, Minneapolis, MN, USA). L'analyse de la variance (ANOVA) tenant compte des quatre facteurs de l'optimisation statistique n'a pas permis de montrer l'erreur résiduelle. Les valeurs de p (p-value) n'ont pas été calculées car sans l'erreur résiduelle, il n'y a rien à tester. Ensuite, dans ces conditions, le système est sur-spécifié ( $R^2 = 1,0000$ ) même en introduisant une interaction différente (deux, trois ou quatre ordres). Sur la base de ce diagnostic, l'ANOVA a été calculée pour le modèle réduit sans facteur D (absence de bruit), donnée par les résultats précédents.

Le raffinement du calcul statistique en utilisant Design-Expert est donné dans le tableau 25. D'où, l'ANOVA a montré un coefficient de corrélation ( $R^2$ ) de 0,99. Ainsi, seulement

## Résultats et discussions

1,0% de la variable totale n'a pas été ajusté par la conception L<sub>9</sub>. Les valeurs prédites sont en bon accord avec celles données par les expériences si l'erreur résiduelle était très faible avec un minimum de valeur de dépassement des limites (voir tableau 26). Le R<sup>2</sup>prédit 0,94 est en accord raisonnable avec le R<sup>2</sup>ajusté 0,98. La précision adéquate est de 31,34, ce qui indique un signal adéquat. Ce modèle peut donc être utilisé pour naviguer dans l'espace de conception. F-value du modèle (116,34) implique que le modèle est significatif et il n'y a que 0,85% de chances qu'une F-value du modèle puisse se produire en raison du bruit. Ainsi, seuls les facteurs A, B et C, qui influencent le processus d'extraction de La(III).

**Tableau 25.** ANOVA pour l'extraction de La(III) par le tensioactif non ionique C<sub>13</sub>E<sub>10</sub> selon la conception de Taguchi L<sub>9</sub> par le logiciel Design-Expert 7

Source	Somme des carrés	Degré de liberté (Df)	Le carré moyen	F-value	Somme pure (S')	P-value prob>F	ρ <sub>F</sub>
Modèle	2294,47	6	382,41	116,34	2274,73	0,0085 <sup>a</sup>	-
A	632,62	2	316,31	96,23	626,04	0,0103 <sup>a</sup>	27,20
B	882,82	2	441,41	134,29	876,24	0,0074 <sup>a</sup>	38,08
C	779,09	2	389,51	118,5	772,51	0,0084 <sup>a</sup>	33,56
Résiduel	6,57	2	3,29	-	-	-	1,16
Cor Total	2301,05	8	-	-	-	-	100%

Std. Dev. = 1,81; moyen=57,53%; CV = 3,15%; R<sup>2</sup> =0,99; R<sup>2</sup>ajusté = 0,98; R<sup>2</sup>prédit = 0,94; Précision adéquate = 31,34; <sup>a</sup> Significatif (95% confidence et 5% de risque).

**Tableau 26.** Conception de Taguchi L<sub>9</sub> pour les expériences d'extraction de La(III). Valeurs expérimentales et prédites pour le modèle (Design-Expert 7)

N° Modèle	N° Exp	Facteurs				Rendement d'extraction, E (%)		
		A	B	C	D	Valeur expérimentale	Valeur prédite	Résiduel
1	7	1	1	1	1	55,22	54,69	0,53
2	4	1	2	2	2	54,90	54,22	0,68
3	3	1	3	3	3	54,76	55,97	-1,21*
4	8	2	1	2	3	38,93	40,14	-1,21*
5	9	2	2	3	1	34,41	33,88	0,53
6	2	2	3	1	2	73,01	72,33	0,68
7	5	3	1	3	2	46,70	46,02	0,68
8	1	3	2	1	3	75,27	76,48	-1,21*
9	6	3	3	2	1	84,53	84,00	0,53

\* Dépassement des limites sur la valeur ajustée

### II.1. 5. Conditions optimales et le test de validation

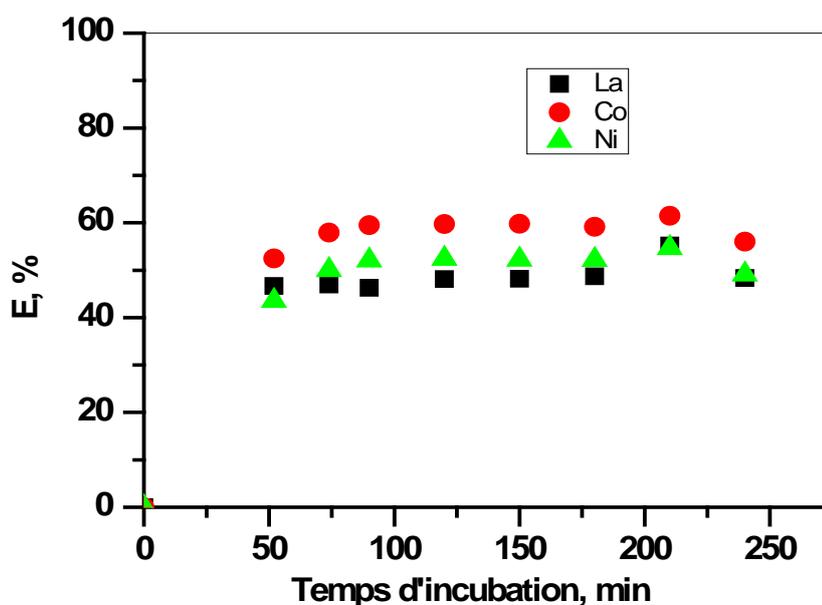
Pour déterminer les conditions optimales d'extraction de La(III) par le tensioactif non ionique C<sub>13</sub>E<sub>10</sub> à l'aide la technique de point de trouble, il convient d'analyser les données de sortie et la contribution de l'effet principal de chaque facteur. Par conséquent, l'expérience avec le rapport signal/bruit le plus élevé est nécessaire pour l'optimisation du processus d'extraction. Ceci constitue une base de données importante collectée à partir de la déviation minimale qui détermine les niveaux optimaux de facteurs, qui sont les plus proches de la cible (maximisé). D'après l'analyse du rapport S/N et de la variance, le rendement le plus élevé d'extraction de La(III) a été obtenu avec les facteurs à leurs niveaux optimaux tels que: A/3, B/3 et C/1. Dans ce cas, le rendement expérimental de l'extraction de La(III) est de 62,88%.

Cette dernière valeur est comparative avec celle de 61,77% obtenue dans l'optimisation du processus d'extraction de La(III) lors de l'optimisation d'un facteur expérimental à la fois. En fait, en considérant le facteur D à son niveau optimal (2), le rendement expérimental de l'extraction de La(III) est de 55,80%. Ce résultat est loin de celui obtenu dans l'optimisation du procédé d'extraction de La(III) en tenant compte de l'écart type de 1,81%. Ce résultat a confirmé que le facteur D constituait le bruit et ne serait pas pris en compte par le processus d'optimisation de l'extraction de La(III) par le tensioactif non ionique C<sub>13</sub>E<sub>10</sub> en utilisant de la technique de point de trouble.

**Partie C : Etude de la séparation de lanthane(III) du mélange (cobalt(II) et nickel(II))  
par la technique de point de trouble**

**I. Effet du temps d'incubation**

Les expériences d'extraction des ions de La(III), Co(II) et Ni(II) par le tensioactif non ionique C<sub>13</sub>E<sub>10</sub> ont été réalisées à une température de séparation de 69°C. Les résultats sont donnés par la figure 59. D'après cette dernière, on constate que 210 minutes sont révélées nécessaires pour accomplir une bonne séparation des deux phases à savoir la phase métallique et celle du coacervat (contenant l'alcool polyéthoxylé comme tensioactif). Ce dernier correspond aux rendements maximaux de 55,18% , 61,44 %, et 54,65 % respectivement pour La(III), Co(II) et Ni(II). Avant 50 minutes de chauffage, on a remarqué qu'il n'y avait pas de séparation significative entre les deux phases.



**Figure 59.** Evolution du rendement d'extraction des ions de La(III), Co(II), Ni(II) en fonction du temps d'incubation. [Mélange] =100 ppm ; pH=5,8 ; [C<sub>13</sub>E<sub>10</sub>]= 5,0% (m/m) ; T=69,0°C

D'après les expériences, on peut admettre un temps de chauffage inférieur à celui indiqué précédemment, mais à 210 minutes d'incubation, la séparation des phases était facile car l'interface des phases était claire. Fondamentalement, les phénomènes de trouble pour le système binaire (tensioactif non ionique à base d'eau) ont montré qu'au-dessus du point de trouble (température déterminée par la turbidité de la solution), la solution se sépare en deux phases si elle est maintenue longtemps à une température constante. Dans les travaux

rapportés sur l'extraction par le point de trouble des ions Bi(III) par les tensioactifs non ioniques C<sub>13</sub>E<sub>10</sub> et C<sub>12</sub>E<sub>10</sub>, les auteurs ont montré que la formation du volume de coacervat était en fonction du temps d'incubation qui influait sur la conception hydrodynamique de la technique de point de trouble [8].

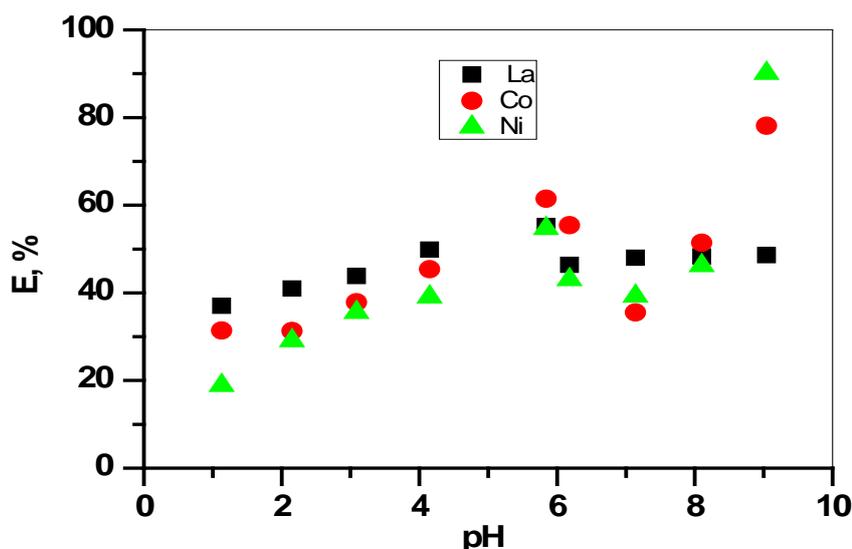
### II. Effet du pH initial de la solution métallique

L'évolution du rendement d'extraction des ions La(III), Co(II) et Ni(II) en fonction de leur pH initial, est donnée par la figure 60. Les résultats montrent que les ions de La(III) sont bien extraits (55,18%) avec le tensioactif non ionique à pH=5,84 (pH de l'eau distillée). Alors les ions de cobalt et nickel sont extraits respectivement à 78,12% et 90,05% à un pH=9,04.

Des travaux antérieurs portant sur l'extraction du nickel à partir d'un milieu sulfaté par l'extractant salicylidène aniline (mono base de Schiff), en utilisant la technique de point de trouble, ont montré que le rendement d'extraction augmente initialement et diminue quand le pH du milieu aqueux augmente. L'extraction atteint son maximum à des pH allant de 8,7 à 9.

Ces auteurs suggèrent que le pH influe sur la formation des complexes Ni-extractant et la diminution de l'extraction est due à l'hydrolyse des ions de nickel. Même conclusions ont été avancées en utilisant d'autres extractants tels que : 1-(2pyridylazo)-2-naphthol (PAN), 8-hydroxyquinoline (HQ), ammonium pyrrolydine dithiocarbamate (APDC), 2-guanidinobenzimidazole (2-GBI) et base de Schiff dérivé de l'oxime [34]. Pour les micelles de tensioactifs non ioniques, cet effet est généralement relativement faible [34]. D'autres auteurs ont montré que l'extraction des ions lanthanides par le tensioactif non ionique Triton X-100 avec un agent de complexation en utilisant l'EPT, est en fonction du pH initial de la solution d'alimentation. Ceci a été expliqué par la forme de l'espèce prédominante [12]. De même, l'extraction des ions du cobalt(II) par Triton X-100 et dodécyl sulfate de sodium (SDS) implique la formation préalable d'un complexe métal-extractant avec suffisamment d'hydrophobicité pour être extrait dans le coacervat [13].

Dans notre cas les espèces formées et responsables sur les rendements d'extraction optimaux sont : La(III) (Medusa et Cheaqs), Ni(II), NiOH<sup>+</sup>, Ni<sub>4</sub>OH<sub>4</sub><sup>+4</sup> (Cheaqs) et Co(II) CoOH<sup>+</sup>(Cheaqs).

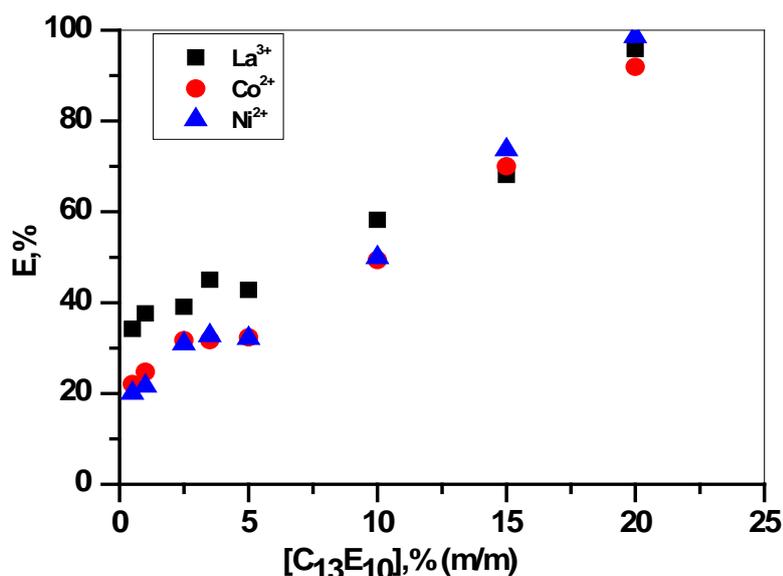


**Figure 60.** Evolution du rendement d'extraction de La(III), Co(II), Ni(II) en fonction du pH. [Mélange] = 100 ppm ; [C<sub>13</sub>E<sub>10</sub>] = 5,0% (m/m) ; T = 69,0°C

### III. Effet de la concentration de tensioactif non ionique C<sub>13</sub>E<sub>10</sub> sur l'extraction

La concentration du tensioactif non ionique utilisé comme extractant dans l'extraction est un facteur important pour la technique de point de trouble. Techniquement une EPT stable et efficace devrait maximiser le rendement de l'extraction d'ion métallique et minimiser le volume du coacervat (la fraction du coacervat) [13]. Pour cela, des expériences d'extraction ont été réalisées à deux pH différents à savoir celui de l'eau distillée (5,65) et du milieu basique (pH=9,05) afin d'enlever toutes anomalies quant à l'extraction des ions de La(III), Co(II) et Ni(II) à partir de leur mélange équimolaire. Les résultats sont présentés dans les figures (61 -63).

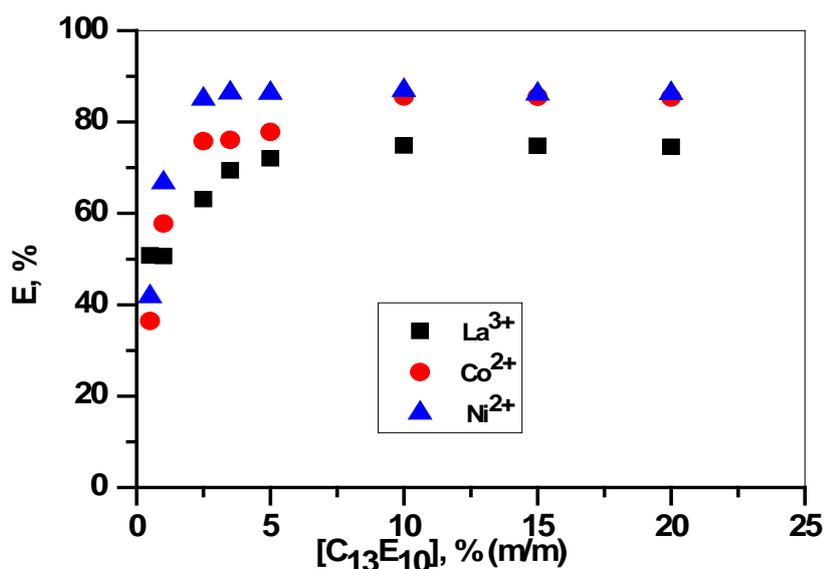
D'après la figure 61, on constate que les rendements d'extraction de La(III), Co(II) et Ni(II) augmentent avec l'augmentation de la concentration de tensioactif non ionique lorsque le pH initial de la solution d'alimentation est de 5,65 (pH d'eau distillée). La même remarque reste valable quant à la fraction du coacervat (figure 63). Les rendements d'extraction atteindront 95,87%, 91,93% et 98,61% respectivement pour lanthane, cobalt et nickel à une concentration de tensioactif égale à 20%. Mais dans ces conditions, la fraction du coacervat atteint un maximum de 0,55 ce qui n'est intéressant techniquement où on récupère un petit volume à doser, de la phase métallique après extraction.



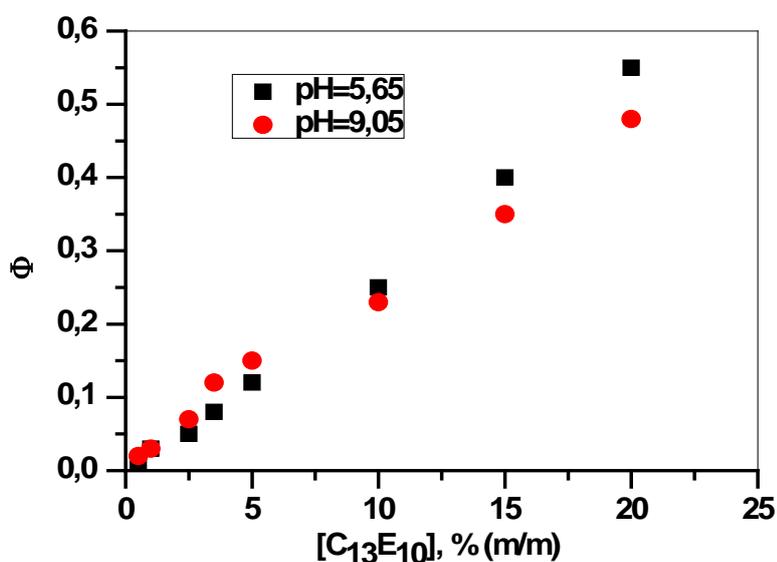
**Figure 61.** Evolution du rendement d'extraction de La(III), Co(II), Ni(II) en fonction de la concentration de tensioactif non ionique C<sub>13</sub>E<sub>10</sub>. [Mélange]=100 ppm ; pH =5,65, T=69°C, t=210 min

Ce qui concerne les expériences d'extraction des ions métalliques à partir de leur mélange équimolaire à un pH initial de 9,05, les rendements d'extraction augmentent jusqu'à une concentration en tensioactif de 10% puis ils deviennent constants (Figure 62). Ils sont de 74,86%, 85,57%, 86,91% respectivement pour lanthane, cobalt et nickel. En effet, la fraction du coacervat augmente aussi avec la concentration de tensioactif même si le pH initial de la solution métallique est basique (pH=9,05). Il manifeste de la même manière jusqu'à une concentration en tensioactif de 10%, puis l'ampleur augmente avec l'augmentation de la concentration de tensioactif dans le cas du pH=5,65 (figure 62). Donc la concentration de 10% en tensioactif est choisie pour le reste du travail afin d'avoir une conception optimale de la technique d'extraction à deux phases.

Des travaux antérieurs ont montré que l'extraction du cobalt par le Triton X-100 et le dodécyle sulfatade sodium (SDS) en utilisant l'EPT diminue en augmentant fortement la concentration d'extractant [13]. Même remarques restent valable dans le cas de l'extraction des lanthanides par le Triton X-100 [12].



**Figure 62.** Evolution du rendement d'extraction de La(III), Co(II), Ni(II) en fonction de la concentration de tensioactif non ionique C<sub>13</sub>E<sub>10</sub>. [Mélange]=100 ppm ; pH =9,05, T=69,0°C, t=210 min



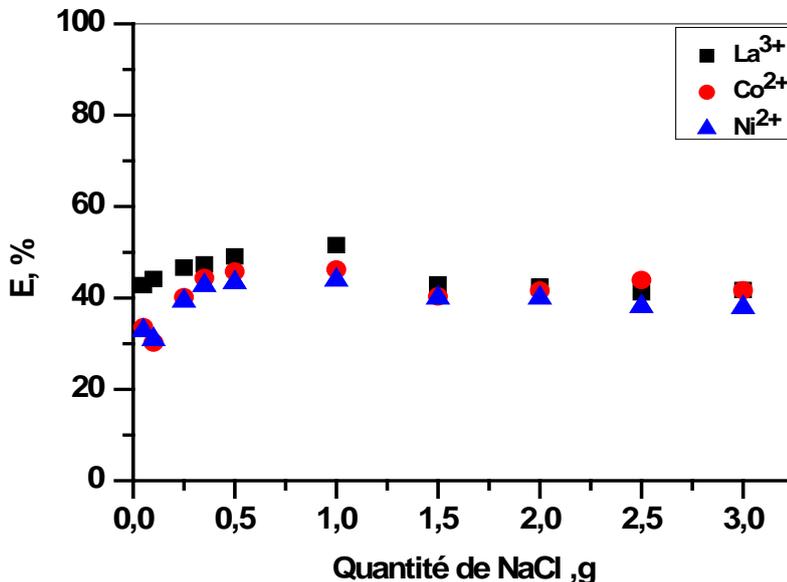
**Figure 63.** Evolution de la fraction du coacervat d'extraction de La(III), Co(II), Ni(II) en fonction de la concentration de tensioactif C<sub>13</sub>E<sub>10</sub>. T= 69 °C et t=210 min, pH =5,65 et 9,05

#### IV. Effet de la force ionique

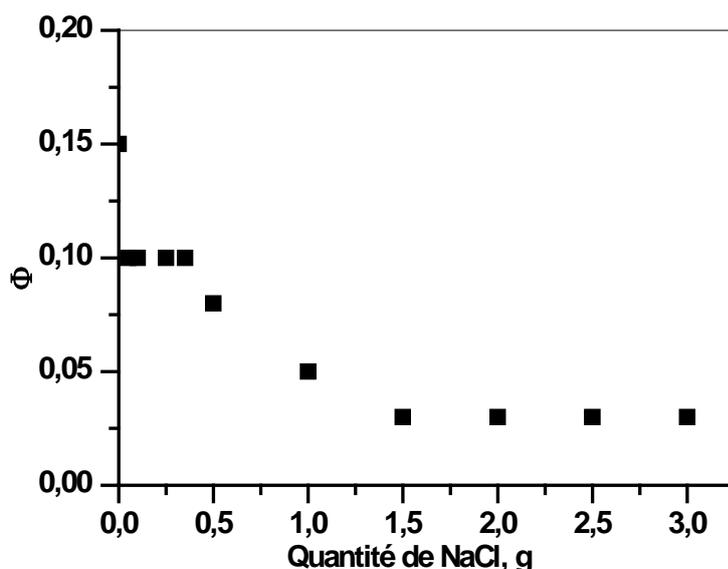
Selon la littérature, le point de trouble de tensioactifs non ioniques augmente considérablement avec leur concentration. L'ajout du sel réduit la température du point de trouble et minimise la fraction volumique de la phase riche en tensioactif (coacervat) [13]. Les

sels diminuent le point de trouble du tensioactif en raison de l'effet de salting-out et favorisent la déshydratation du groupe éthoxy sur la surface externe des micelles. Par conséquent, les concentrations de solubilisation dans les micelles sont favorisées à une concentration en sel plus élevée [5].

L'étude de l'influence de la force ionique sur l'extraction des ions de La(III), Co(II) et Ni(II) à partir de leur mélange nitré par le tensioactif non ionique C<sub>13</sub>E<sub>10</sub> en utilisant la technique de point de trouble a été réalisée en ajoutant différentes quantité de sel du chlorure de sodium à la phase aqueuse métallique. Les résultats sont reportés dans la figure 64. En effet, les rendements d'extraction des ions métalliques augmentent avec l'augmentation de la quantité du sel puis ils deviennent constants. Ils atteindront 51,53%, 46,21% et 43,92% respectivement pour lanthane, cobalt et nickel, et ce pour une concentration en tensioactif égale à 10%. Notons que la fraction du coacervat diminue avec l'augmentation de la quantité du sel dans la solution métallique objet de l'extraction (figure 65). D'autre part, le coacervat devient en haut et la solution métallique sera plus limpide. La quantité de 1g en sel du chlorure de sodium est considérée dans le reste du travail. Des conclusions similaires ont été trouvées par d'autres auteurs [5,13].



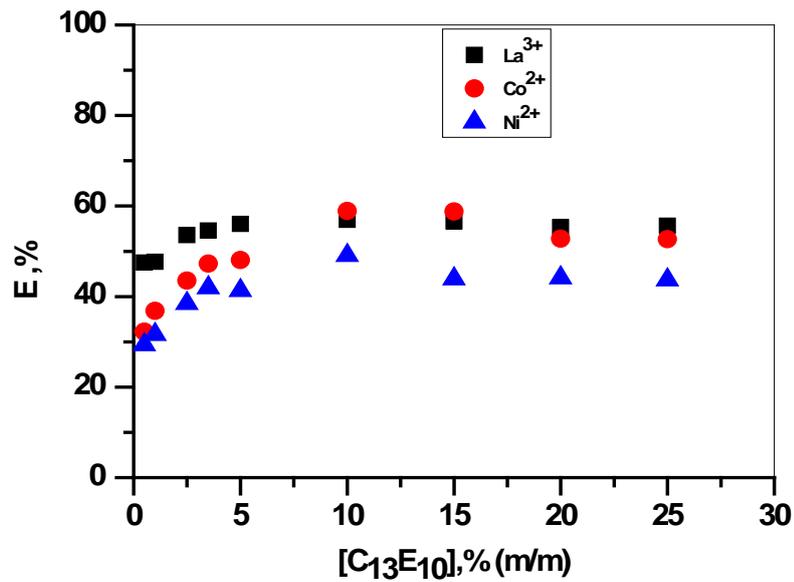
**Figure 64.** Evolution du rendement d'extraction de La(III), Co(II), Ni(II) en présence du sel de chlorure de sodium. [Mélange]=100 ppm; [C<sub>13</sub>E<sub>10</sub>]= 10% (m/m), T=69,0°C, t=210 min, pH=5,88



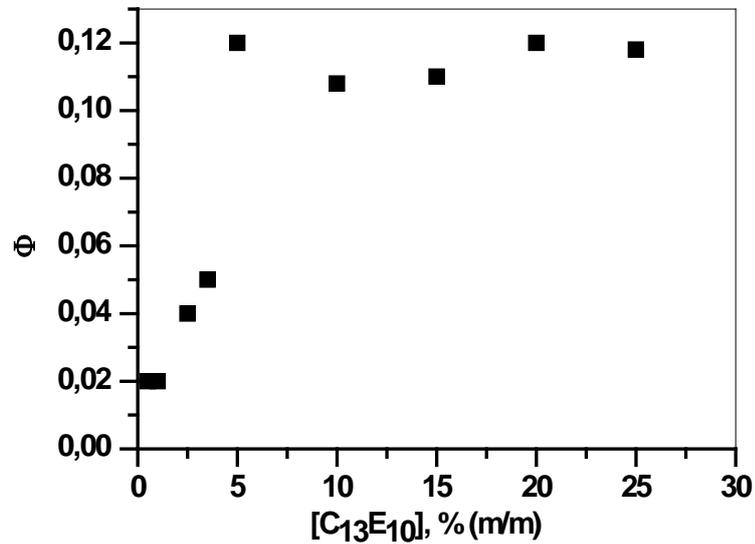
**Figure 65.** Evolution de la fraction du coacervat d'extraction de La(III), Co(II), Ni(II) en fonction de la masse de sel (NaCl). [Mélange]=100 ppm; [C<sub>13</sub>E<sub>10</sub>]= 10% (m/m), T= 69,0 °C; t=210 min, pH=5,88

#### V. Influence du sel de chlorure de sodium sur la concentration de tensioactif non ionique

Les résultats précédents ont montré que l'ajout du sel donnera plus de stabilité à la technique d'extraction de point de trouble en changeant le format où le coacervat devient plus léger que la solution aqueuse, et permettra la séparation facile des deux phases aqueuses. En effet, la détermination de la quantité optimale de la concentration en tensioactif s'avère importante pour augmenter davantage le rendement d'extraction des ions métalliques. Les résultats de l'influence de la concentration de tensioactif, en présence du sel, sur les rendements d'extraction sont donnés dans la figure 66. D'après cette dernière, les rendements d'extraction augmentent avec l'augmentation de la concentration de tensioactif non ionique puis ils deviennent pratiquement constants. On a relevé des rendements de 56,93%, 58,92% et 49,08% respectivement pour les ions de lanthane, cobalt et nickel. La figure 67 montre l'évolution de la fraction du coacervat en fonction de la concentration de tensioactif non ionique, en présence du sel de chlorure de sodium. En effet, la fraction du coacervat commencera à se stabiliser à partir d'une concentration en tensioactif de 10%. Celle-ci peut mieux cerner la conception et la stabilité de la technique d'extraction mise en œuvre.



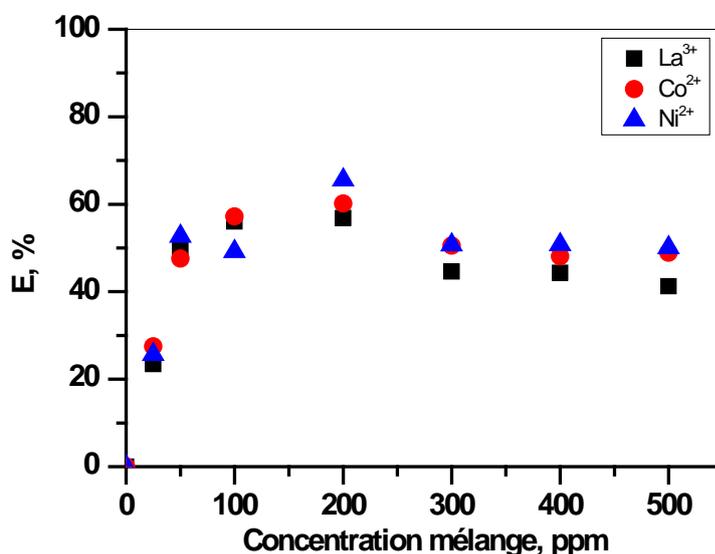
**Figure 66.** Evolution du rendement d'extraction de La(III), Co(II), Ni(II) en fonction de la concentration de tensioactif non ionique C<sub>13</sub>E<sub>10</sub>. [Mélange]=100 ppm ; m(NaCl)= 1,0g, T= 69,0°C et t=210 min, pH=5,64



**Figure 67.** Evolution de la fraction du coacervat d'extraction de La(III), Co(II), Ni(II) en fonction de la concentration de tensioactif non ionique C<sub>13</sub>E<sub>10</sub>. [Mélange]=100 ppm ; m(NaCl) =1,0g, T =69,0°C et t=210 min

### VI. Effet de la concentration initiale des ions métallique

Les résultats des expériences de l'influence de la concentration initiale des ions métalliques sur leur extraction par le tensioactif non ionique sont donnés par la figure 68. On constate que les ions de La(III), Co(II) et Ni(II) sont bien extraits, à partir de leur mélange synthétique, par le tensioactif non ionique C<sub>13</sub>E<sub>10</sub> lorsque leur concentration initiale est de 200 ppm. Au-delà de cette dernière, les rendements diminuent. Ces mêmes conclusions ont été relevées dans le cas d'extraction des lanthanides(III) par le TritonX-100 avec et sans la présence d'agent complexant [12]. En effet, les meilleurs rendements d'extraction sont : 56,96%, 60,13% et 65,67% respectivement pour les ions de lanthane, cobalt et nickel.



**Figure 68.** Evolution du rendement d'extraction de La(III), Co(II), Ni(II) en fonction de la concentration du mélange. [C<sub>13</sub>E<sub>10</sub>]= 10% (m/m); m(NaCl)= 1,0g; T= 69,0°C; t=210 min ; pH=5,64

### VII. Pré-concentration des ions métalliques

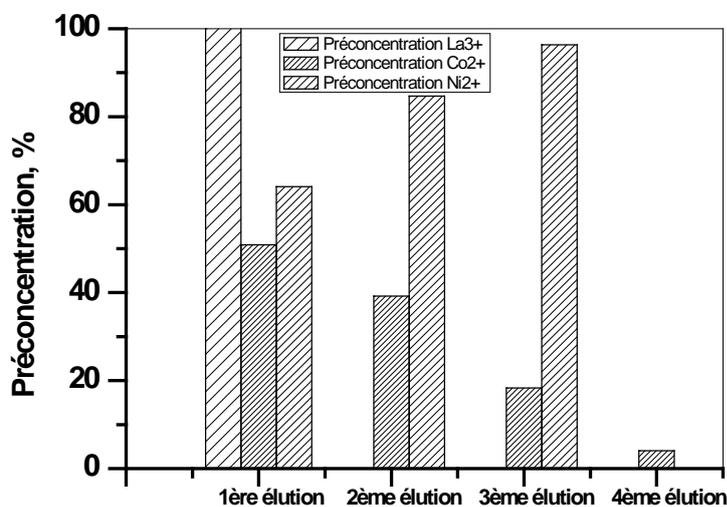
Les expériences de pré-concentration des ions de La(III), Co(II) et Ni(II) ont été réalisées par épuration de la phase de coacervat après leur extraction dans les conditions optimales (voir tableau 27). La phase de coacervat a été éluée plusieurs fois jusqu'à la pré-concentration maximale des ions métalliques avec la solution d'épuration qui est la solution aqueuse d'acide nitrique à une concentration de 10<sup>-1</sup> M. Les résultats d'éluion des ions métalliques extraits par le tensioactif non ionique C<sub>13</sub>E<sub>10</sub> sont représentés dans la figure 69. D'après cette dernière on constate que les ions de lanthane sont pré-concentrés totalement dès la première éluion.

## Résultats et discussions

Alors deux étapes d'élution sont nécessaires pour pré-concentré le maximum des ions de nickel (66,85%). Tandis que pour les ions de cobalt, la pré-concentration maximale est achevée après quatre étapes d'élution (51,64%). Dans le cas du cobalt, les pré-concentrations diminuent contrairement aux ions de lanthane et nickel.

**Tableau 27.** Conditions optimales d'extraction de La(III), Co(II) et Ni(II) par le tensioactif non ionique C<sub>13</sub>E<sub>10</sub> en utilisant EPT

Paramètres expérimentaux	Conditions optimales		
	La (III)	Co (II)	Ni (II)
Température de point de trouble, °C	69		
Temps du chauffage, min	210		
pH initial de la solution d'alimentation	5,65		
Concentration de C <sub>13</sub> E <sub>10</sub> , % (m/m)	10		
Masse du NaCl, g	1		
Concentration initiale du mélange métallique, ppm	200		
Rendements d'extraction, %	<b>56,86</b>	<b>60,13</b>	<b>65,67</b>



**Figure 69.** Evolution de la pré-concentration des ions La(III), Co(II), Ni(II) après leurs extractions par le tensioactif non ionique C<sub>13</sub>E<sub>10</sub>

### Références bibliographiques

1. Benaïssa, A., Optimisation des conditions opératoires de l'extraction de La(III), Cd(II) et Pb(II) par les résines Lewatit TP 207, 214 et 260. thèse de Doctorat, Université Abou Bekr Belkaid., 2017.
2. Sekkal, A.R., Extraction par membranes liquides supportées et par point trouble du chrome (III). Optimisation des procédés. Thèse de Doctorat, Université Abou Bekr Belkaid, 2009.
3. Sekkal, Z., Etude paramétrique de la séparation de Co(II) et Ni(II) par la nanofiltration. Mémoire de Master, Université Abou Bekr Belkaid, 2016.
4. Benhaddou, H., Séparation et pré-concentration du Ni(II) et du Co(II) par la technique de membrane liquide Volumique (MLV). Mémoire de Master, Université Abou Bekr Belkaid, 2014.
5. De, S., Surfactant based separation processes: Liquid membranes: fundamentals and modeling Micellar enhanced separation processes Cloud point extraction K. Department of Chemical Engineering Indian Institute of Technology, Editor.
6. Mesli, M., Séparation des ions de Pb(II) et Cu(II) par les techniques d'émulsion et au point trouble. Etude comparative et modélisation par les plans de Box-Benheken. Thèse de Doctorat, Université Abou Bekr Belkaid, 2017.
7. Nekouei, S., Nekouei, F., Application of Cloud Point Extraction for the Determination of Manganese (II) in Water Samples. *Chiang Mai J. Sci.*, 2015. 42(2): p. 417-428
8. Didi, M.A., A.R. Sekkal, and D. Villemin, Cloud-point extraction of bismuth (III) with nonionic surfactants in aqueous solutions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2011. 375(1-3): p. 169-177.
9. Akita, S., Takeuchi, H., , Cloud-Point Extraction of Organic Compounds from Aqueous Solutions with Nonionic Surfactant. *Sep. Sci. Technol.*, 1995. 30(5): p. 833-846.
10. Yang, X., et al., Cloud point extraction-flame atomic absorption spectrometry for pre-concentration and determination of trace amounts of silver ions in water samples. *Saudi Journal of Biological Sciences*, 2017. 24(3): p. 589-594.
11. Mohammadi, S.Z., et al., Applicability of cloud point extraction for the separation trace amount of lead ion in environmental and biological samples prior to determination by flame atomic absorption spectrometry. *Arabian Journal of Chemistry*, 2011. 9: p. S610-S615.
12. Mustafina, A., et al., Cloud point extraction of lanthanide(III) ions via use of Triton X-100 without and with water-soluble calixarenes as added chelating agents. *Talanta*, 2006. 68(3): p. 863-8.

13. Nascentes, C., Cloud point formation based on mixed micelles in the presence of electrolytes for cobalt extraction and preconcentration. *Talanta*, 2003. 61(6): p. 759-768.
14. Ohashi, A., et al., Cloud point extraction equilibrium of lanthanum(III), europium(III) and lutetium(III) using di(2-ethylhexyl)phosphoric acid and Triton X-100. *Talanta*, 2007. 73(5): p. 893-8.
15. Nogueira, D., Extraction à deux phases aqueuses à l'aide d'alcools polyéthoxylés en vue de l'élimination de polluants organiques et d'ions métalliques. Thèse de Doctorat, Ecole doctorale : Sciences des procédés., 2005.
16. Favre-Reguillon, A., et al., Cloud point extraction: an alternative to traditional liquid-liquid extraction for lanthanides(III) separation. *Talanta*, 2004. 63(3): p. 803-6.
17. Benyahia, N., N. Belkhouche, and J.Å. Jönsson, A comparative study of experimental optimization and response surface methodology of Bi(III) extraction by emulsion organophosphorus liquid membrane. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2014. 2(3): p. 1756-1766.
18. Liu, H., et al., Optimization of vanadium (IV) extraction from stone coal leaching solution by emulsion liquid membrane using response surface methodology. *Chemical Engineering Research and Design*, 2017. 123: p. 111-119.
19. Jiao, H., et al., Extraction performance of bisphenol A from aqueous solutions by emulsion liquid membrane using response surface methodology. *Desalination*, 2013. 313: p. 36-43.
20. Montgomery, D.C., *Design and Analysis of Experiments*, 5th ed. Wiley, New York. 1997.
21. Nosrati, S., N.S. Jayakumar, and M.A. Hashim, Extraction performance of chromium (VI) with emulsion liquid membrane by Cyanex 923 as carrier using response surface methodology. *Desalination*, 2011. 266(1-3): p. 286-290.
22. Rajasimman, M., Sangeetha, R., Karthik, P., Statistical optimization of process parameters for the extraction of chromium(VI) from pharmaceutical wastewater by emulsion liquid membrane. *Chem. Eng. J.*, 2009. 150 ((2-3)): p. 275-592.
23. Suditu, G.D., Curteanu, S., Bulgariu, L., Neural networks-based modeling applied to a process of heavy metals removal from wastewaters. *J. Environ. Sci. Health A*, 2013. 48(11): p.,1399-1412.
24. Yazici, E.Y., Deveci, H., Extraction of metals from waste printed circuit boards (WPCBs) in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-CuSO<sub>4</sub>-NaCl solutions. *Hydrometallurgy*, 2013. 139: p. 30-38.
25. Cobas, M., Sanromán, M.A., Pazos, M., Box-Behnken methodology for Cr(VI) and leather dyes removal by an eco-friendly biosorbent: *F. vesiculosus*. *Bioresour. Technol*, 2014. 160: p. 166-174.

- 26.Kaminari, N.M.S., Schultz,D.R., Ponte, M.J.J.S., Ponte,H.A., Marino,C.E.B., Neto,A.C., Heavy metals recovery from industrial wastewater using Taguchi method. *Chem. Eng. J.*, 2007 126(2–3): p. 139-146.
- 27.Park, S.H., Robust design and analysis for quality engineering, Chapman & Hall, London, 1996.
- 28.Roy, R.K., A primer on the Taguchi method, Van Nostrand Reinhold, New York. 1990.
- 29.Ahmadkhaniha, D., Sohi, M.H., Zarei-Hanzaki, A., Bayazid,S.M., Saba, M., Taguchi optimization of process parameters in friction stir processing of pure Mg. *J. Magnesium Alloys*, 2015. 3: p. 168-172.
- 30.Nayl, A.A., Extraction and separation of Co(II) and Ni(II) from acidic sulfate solutions using Aliquat 336. *J. Hazard. Mater.* , 2010. 173: p. 223–230.
- 31.Pundir, R., Chary, G.H.V.C., Dastidar, M.G. , Application of Taguchi method for optimizing the process parameters for the removal of copper and nickel by growing *Aspergillus sp.* *Water Resour. Ind.* ,<https://doi.org/10.1016/j.wri.2016.05.001>., 2016.
- 32.Zhu, Z., Yoko,P., Cheng, C.Y. , Recovery of cobalt and manganese from nickel laterite leach solutions containing chloride by solvent extraction using Cyphos IL 101. *Hydrometallurgy* 2017. 169: p. 213–218.
- 33.Dean, A.M., Voss, D. , Design and analysis of experiments, (Springer Texts in Statistics) Springer, New York, 1999: p. 768.
- 34.Hadj Youcef, M., Benabdallah, T., Reffas, H., , Cloud point extraction studies on recovery of nickel(II) from highly saline sulphate medium using salicylideneaniline mono-Schiff base chelating extractant. *Separation and Purification Technology*, 2015.

**Conclusion**

## Conclusion générale

---

L'étude de l'extraction et de pré-concentration des ions de lanthane(III), avec les ions nitrates comme contre-ions, par le tensioactif non ionique  $C_{13}E_{10}$  en utilisant la technique point de trouble (EPT), nous a permis d'avoir les conclusions suivantes :

- La température de point de trouble reste constante et égale à  $69^{\circ}C$  dans les domaines entrepris de concentration en tensioactif, conformément à ce qui a été trouvé antérieurement.
- Le temps requis pour le chauffage est de 210 minutes pour avoir une bonne séparation des deux phases à savoir la phase aqueuse et celle du coacervat (phase riche en tensioactif). Ce dernier correspond au rendement maximal de 54,33% pour La(III).
- L'étude de l'influence du pH initial de la solution métallique sur l'extraction de La(III) par l'EPT a montré qu'on atteint un rendement maximal de 54,83% à  $pH = 5,8$ .
- Les rendements d'extraction s'améliorent avec l'augmentation de la concentration de tensioactif non ionique en atteignant une valeur de : 80,70% en utilisant 20% de tensioactif  $C_{13}E_{10}$  dont la fraction de coacervat est égale à 0,87. Le rendement d'extraction de La(III) reste quantitatif (53,58%) avec 5,0% de  $C_{13}E_{10}$  où la fraction de coacervat est de 0,22. Cette dernière concentration de tensioactif non ionique est choisie pour la suite de notre étude afin de conserver une conception optimale de la technique par point de trouble qui tend à avoir une séparation nette des deux phases aqueuses tout en minimisant la fraction de coacervat.
- L'ajout de 1,0 g du sel de chlorure de sodium à la solution métallique a pu diminuer la fraction de coacervat (elle constitue 10% de la solution aqueuse  $\Phi = 0,1$ ) en donnant un rendement de : 60,46% pour lanthane, lorsque la concentration en tensioactif non ionique était égale à 5,0%.
- La variation de la concentration initiale du métal, dans la phase d'alimentation a montré qu'on atteint un rendement maximal de 61,77%, et ce à une concentration de 100 ppm de La(III). Quant à son élution par l'acide nitrique, la pré-concentration maximale est de : 90,26% en une seule étape.

L'étude expérimentale a montré que de nombreux facteurs peuvent influencer le rendement d'extraction du Lanthane(III), mais seulement certains d'entre eux, à savoir la concentration initiale de La(III) (A), la concentration de tensioactif non ionique ( $C_{13}E_{10}$ ) (B), la quantité de chlorure de sodium (C) et le pH de la solution aqueuse (D), peuvent être considérés comme les paramètres clés qui régissent l'efficacité du processus. La comparaison entre les résultats expérimentaux (61,77%) et ceux prédits (95,70%) par les plans de **Box-Behnken** en utilisant la méthodologie des surfaces de réponse a montré que toutes les valeurs n'étaient pas en bon accord. L'étude d'un autre modèle s'est avérée nécessaire.

## Conclusion générale

---

Le résultat de la méthode de Taguchi basé sur les analyses ANOM et ANOVA a montré que le facteur «D» constituait un bruit. L'affinement des calculs effectué par le logiciel Design-Expert 7 a montré que les seuls facteurs et niveaux qui influencent le processus d'extraction sont «A/3», «B/3» et «C/1». Cependant, le rendement d'extraction prévu de La(III) était comparable à celui obtenu dans l'optimisation expérimentale par la méthode classique (62,88% contre 61,77%) où l'écart type était de 1,81%. Par conséquent, l'étude statistique a révélé que la méthode de Taguchi avec un plan à réseaux orthogonaux  $L_9$  ( $3^4$ ) a été appliquée avec succès à l'optimisation expérimentale de l'extraction de La(III).

L'étude de l'optimisation des conditions expérimentales d'extraction des ions de lanthane(III), nickel(II) et cobalt(II), à partir de leur mélange équimolaire synthétique avec les ions nitrates comme contre-ions, par le tensioactif non ionique  $C_{13}E_{10}$ , en utilisant la technique point de trouble (EPT), nous a permis de déceler les conclusions suivantes :

- Le temps requis pour le chauffage est de 210 minutes pour avoir une bonne séparation des deux phases à savoir la phase aqueuse et celle du coacervat (phase riche en tensioactif).
- L'effet du pH initial de la solution alimentation sur des rendements d'extraction des ions métalliques en question a montré que le La(III) est bien extrait (55,18%) avec notre tensioactif à pH=5,84 (pH de l'eau distillée) alors que les ions de cobalt et nickel sont extraits respectivement à 78,12% et 90,05 à un pH=9,04. Ceci était en accord avec les résultats de calcul menés avec des logiciels semi-empiriques ; (Medusa et Cheaqs) où ils ont prévu la formation des espèces telles que : La(III) (Medusa et Cheaqs), Ni(II),  $NiOH^+$ ,  $Ni_4OH_4^{+4}$  (Cheaqs) et Co(II)  $CoOH^+$ (Cheaqs), considérées par l'extraction.
- Les rendements d'extraction s'améliorent avec l'augmentation de la concentration de tensioactif en atteignant des valeurs de : 95,87%, 91,93% et 98,61% à pH=5,65 respectivement pour lanthane, nickel et cobalt en utilisant 20% de tensioactif et une concentration de mélange de 100 ppm. Ils diminueront à 74,86%, 85,57%, 86,91% à pH=9,05 et à une concentration de tensioactif de 10%. Cette dernière est choisie pour le reste du travail afin d'avoir une conception optimale de l'EPT qui tend à avoir une séparation nette des deux phases aqueuses tout en minimisant la fraction du coacervat.
- L'ajout d'1,0g du sel de chlorure de sodium au mélange métallique a pu diminuer la fraction du coacervat en donnant des rendements de : 56,93%, 58,92% et 49,08% respectivement pour lanthane, cobalt et nickel lorsque la concentration en tensioactif était égale à 10%.

## Conclusion générale

---

- L'augmentation de la concentration initiale de la phase d'alimentation a amélioré légèrement les rendements d'extraction des ions métalliques. Ils sont extraits à 56,96%, 60,13% et 65,67% respectivement pour les ions de lanthane, cobalt et nickel, à partir une concentration de leur mélange égale à 200 ppm. Quant à leurs éluions par l'acide nitrique, les pré-concentrations maximales sont de : 100% (une étape), 66,85% (deux étapes) et 51,64% (quatre étapes) respectivement pour lanthane, nickel et cobalt.



ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

Chemical Engineering Research and Design

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/cherd](http://www.elsevier.com/locate/cherd)


# Cloud point extraction of La(III) by C<sub>13</sub>E<sub>10</sub> non-ionic surfactant: Statistical refinement of experimental optimization by L<sub>9</sub> Taguchi's design

Zeyneb Sefrou, Nasr-Eddine Belkhouche\*

Laboratory of Separation and Purification Technologies, Faculty of Sciences, Department of Chemistry, Box 119, University of Tlemcen, Algeria

## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 17 February 2019

Received in revised form 29

September 2019

Accepted 19 November 2019

Available online 26 November 2019

### Keywords:

Cloud point extraction (CPE)

C<sub>13</sub>E<sub>10</sub>

Polyethoxylated alcohol

Non-ionic surfactant

La(III)

Taguchi's design

## ABSTRACT

The cloud point extraction experiments of La(III) ions using the C<sub>13</sub>E<sub>10</sub> as non-ionic surfactant were carried out. The experimental optimization was realized by the classical method when optimizing one experimental factor at the time. The results showed that the La(III) ions were extracted at 61.77% and stripped from the loaded coacervate phase at 90.26% in one-stage with the nitric acid solution of 10<sup>-1</sup> M. The most influent experimental factors such as: initial concentration of feed phase (A), C<sub>13</sub>E<sub>10</sub> concentration (B), quantity of sodium chloride salt (C) and pH of aqueous feed solution (D) were studied by the Taguchi's DOE methodology using an orthogonal array L<sub>9</sub> (3<sup>4</sup>). Statistical study based on the ANOM and ANOVA analysis showed that the factor D constituted a noise and the levels optimum combination for the maximum extraction yield of La(III) was at: C<sub>0</sub> = 150 ppm and [C<sub>13</sub>E<sub>10</sub>] = 15% w/w without the add salt. These results were refined by using the Design-Expert 7 software where the predicted extraction yield of La(III) was in good agreement with that obtained experimentally (62.88% against of 61.77%), in which the standard deviation was of 1.81%.

© 2019 Institution of Chemical Engineers. Published by Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

Lanthanum fits the group of light rare earth metals (LREMs) with elements such as Sc, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd where the group of heavy rare earth metals (HREMs) include the eight others elements (Anitha et al., 2015; Panda et al., 2016). Recently, rare earth metals (REMs) gained considerable demands in which the lanthanum found a commercial interest, in astronavigation, luminescence, nuclear energy, and metallurgical industries due to their superior physical and chemical properties (Anitha et al., 2015; Ohashi et al., 2007; Zhang et al., 2014). The lanthanum purity constitutes its commercial value that is based on its effective separation from other REMs. Lanthanum is extracted from monazite (Ce, La, Y, Th)PO<sub>4</sub> and bastnäsite (La,Ce)FCO<sub>3</sub> ores in appreciable quantities (Abhilash et al., 2016). The hydrometallurgical processes that were used in the metal ions recovery techniques from the leaching solutions are solvent extraction, precipitation, ion exchange and adsorption. Sometimes these techniques become ineffective, due to the technical, economical and/or environmental constraints (Parhi

et al., 2015; Reffas et al., 2013). Industries are looking for competing alternative technologies that may overcome some of the inherent disadvantages of mentioned methods. Cloud point extraction (CPE) can constitute an alternative to the conventional solvent extraction technique. CPE technique exploits the heating operation of an aqueous solution of non-ionic surfactant, which becomes turbid at an appropriate temperature called the cloud point temperature (CPT), resulting in two aqueous phases. A small volume of non-ionic surfactant-rich phase (coacervate phase) and an aqueous phase in which the non-ionic surfactant is at the concentration equal, or below to, its critical micelle concentration (CMC). Thus, the metal ions are extracted from the initial aqueous solution and it are concentrated into the coacervate phase by interaction with the micellar systems (Nascentes and Arruda, 2003; Sekkal et al., 2009; Reffas et al., 2013; Yang et al., 2017).

The non-ionic surfactants were obtained by the addition of ethylene oxide to a variety of apolar moieties including alkyl chains (from alcohols, fatty acids or amides), alkyl benzenes, silicone derivatives or polyoxypropylene chains (lipophil part). The hydrophilic part

\* Corresponding author.

E-mail address: [nbelkhouche@yahoo.fr](mailto:nbelkhouche@yahoo.fr) (N.-E. Belkhouche).

<https://doi.org/10.1016/j.cherd.2019.11.027>

0263-8762/© 2019 Institution of Chemical Engineers. Published by Elsevier B.V. All rights reserved.

of the surfactant molecule is the polyoxyethylene moieties (Berthod et al., 2001). Polyethoxylated alcohols ( $(\text{H}(\text{CH}_2)_n(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_m\text{OH})$ :  $\text{C}_n\text{E}_m$ ) with “n” methylene groups and “m” oxyethylene units are the most used non-ionic surfactants in metal ions CPE due to their satisfactory biodegradable activities (Inoue et al., 2003).

The preliminary works on metal ions CPE were related to the nickel(II) and zinc(II) extraction by 1-(2-thiazolylazo)-2-naphthol in nonionic surfactant solution (Miura et al. in, 1976; Watanabe and Tanaka in, 1978). In previous studies on CPE technique, La(III) and Gd(III) were separated using Triton X-114 non-ionic surfactant with 8-hydroxyquinoline (Favre-Réguillon et al., 2004). Thus, Ohashi et al. (2007) have used an organophosphorus acid such as di(2-ethylhexyl)phosphoric acid and Triton X-100 in CPE of La(III), Eu(III) and Lu(III). Other authors were used a non-ionic cyclophanic surfactants with the varied length of polyoxyethylene and hydrophobic moieties ( $\text{C}_n\text{E}_m$ ) based on calix[4]arene platform in their mixtures with Triton-X100, to separate La(III), Gd(III) and Lu(III). They showed that the CPE efficiency increased when forming the aggregates of mixed polyethoxylated alcohols and conventional non-ionic surfactant ( $\text{C}_9\text{E}_m$ -Triton-X100). In fact, the lanthanides(III) CPE were well extracted by varying the polyoxyethylene length (m) from 8, 12 to 16 while maintaining the constant Triton-X100 concentration (Mustafina et al., 2010). In our previous papers, we have showed that the mixture of anionic and non-ionic surfactants (ethoxylated stearic acid, denoted as NW342: Oxo- $\text{C}_{10}\text{E}_3\text{P}_4\text{E}_2$  and  $\text{C}_{10}\text{E}_3$ ) increased the chromium(III) CPE but the regeneration of anionic surfactant (NW342) needed a multistage. In addition, when using SDBS (sodium dodecylbenzenesulfonate) as anionic surfactant, the CPT increased strongly with the increase of non-ionic surfactant concentration (Sekkal et al., 2009). In the continuity of works on the bismuth CPE by using  $\text{C}_{13}\text{E}_{10}$  and  $\text{C}_{12}\text{E}_{10}$  non-ionic surfactants, the CPT was decreased by the salting-in effect and the Bi(III) extraction was increased with  $\text{C}_{12}\text{E}_{10}$  concentration to reach 86% at a pH aqueous solution of 3. The extraction yield falls to 12% when increasing the concentration of sodium chloride salt beyond 5% w/w (Didi et al., 2011). By respect to hydrometallurgy scale, there is only a few papers which are devoted to the La(III) CPE by polyethoxylated alcohols without chelating agents where the process study was based only on the classical method when optimizing one experimental parameter at the time that needs the judicious control.

The aim of the present work is the statistical refinement of the experimental optimization study of the La(III) CPE using  $\text{C}_{13}\text{E}_{10}$  as non-ionic surfactant without adding the chelating agents. Therefore, there is two integral parts. The first one was devoted to the classical optimization of extraction and stripping of La(III) from aqueous synthetic solution. In the second part, most influent experimental parameters on the La(III) CPE were considered by the statistical treatment using the orthogonal array  $L_9$  ( $3^4$ ) of Taguchi's modeling in which the statistical study was refined by Design-Expert 7 software.

## 2. Experimental

### 2.1. Reagents

The commercial non-ionic surfactant;  $\text{C}_{13}\text{E}_{10}$  (decaethylene glycol monotridecyl ether, CPT: 67 °C) nitric acid and hydrochloric acid were supplied by Sigma-Aldrich. Lanthanum(III) nitrate hexahydrate, sodium chloride and Arsenazo(III) were purchased by Carlo Erba reagents where ammonium acetate was supplied by Biochem-Chemopharma. Table 1 summarizes the CAS number, molecular weight and purity of all reagents used in this study. All aqueous solutions were prepared with deionized water.

### 2.2. Apparatus

The weighing operations were made with an analytical balance, type OHAUS. pH measurements were taken with HANNA instruments; type 2210 pH meters. UV-vis spectrophotometer;

type Specord®210 plus was used for the lanthanum analysis. Experiments of extraction and stripping of lanthanum(III) were carried out in a Memmert precise oven with air internal recirculation where the temperature uncertainty inside the oven was of 0.5 °C.

### 2.3. Extraction and stripping procedure

The CPE experiments of La(III) were realized in test tubes. So, different quantities of  $\text{C}_{13}\text{E}_{10}$  non-ionic surfactant were added to 10 ml of aqueous solution containing initially 100 ppm of standard La(III) nitrates in the presence of sodium chloride salt which was sequentially added to this mixture. Thereafter, the test tubes were kept in oven at constant temperature of 69.0 °C (Didi et al., 2011) for 210 min. After the coacervate phase formation, bulk aqueous phase (dilute phase) was separated and samples were taken for spectrophotometric analysis using Arsenazo(III) for lanthanum ions-complex formation. For stripping experiments, the La(III) ions were stripped from the coacervate phase after extraction under the optimum conditions. The coacervate phase was eluted until the maximum stripping of the La(III) ions using nitric acid solution of  $10^{-1}$  mol/l as stripping agent. All experiments were repeated three times where the average value was taken in the calculation.

### 2.4. Spectrophotometric analysis procedure

A solution of 100  $\mu\text{l}$  of Arsenazo(III) at  $10^{-3}$  mol/l was added to 100  $\mu\text{l}$  of La(III) ions sample in presence of 2 ml of ammonium acetate/HCl buffer (pH = 3.3). Arsenazo(III) solution should be filtered in the case of suspension presence. It was stable for few months.

Thus, Arsenazo(III) molecules react with La(III) ions to form the stable La(III)-Arsenazo(III) complexes where the wavelength characteristic of maximum absorption was of  $\lambda_{\text{max}} = 660$  nm that the complex solution was in blue color (Benaissa et al., 2014; Yong et al., 1996). Therefore, the determination of lanthanum concentration remaining in the bulk aqueous solution after CPE experiments, was done by the standardization curve where the method error was within 5%. The calibration curve can be determinate as a linear regression in the range of 0.05–1.2 mM where the detection limit of lanthanum was of 0.21  $\mu\text{g}$  (Yong et al., 1996).

### 2.5. Analytical responses

The experimental study of La(III) ions CPE using  $\text{C}_{13}\text{E}_{10}$  non-ionic surfactant was evaluated by the extraction yield (Eq. (1)). Therefore, stripping efficiency of La(III) ions from the loaded coacervate phase was given by Eq. (2).

$$\text{Extraction yield, } E (\%) = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

$$\text{Stripping efficiency, } S (\%) = \frac{C_{\text{strip}}}{C_0} \times 100 \quad (2)$$

With

$C_0$ : initial concentration of La(III) ions in feed phase

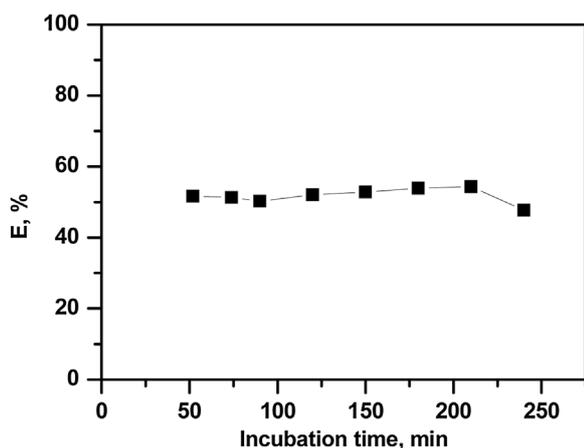
C: La(III) ions concentration in bulk aqueous phase, after extraction

$C_{\text{strip}}$ : La(III) ions concentration in aqueous stripping phase

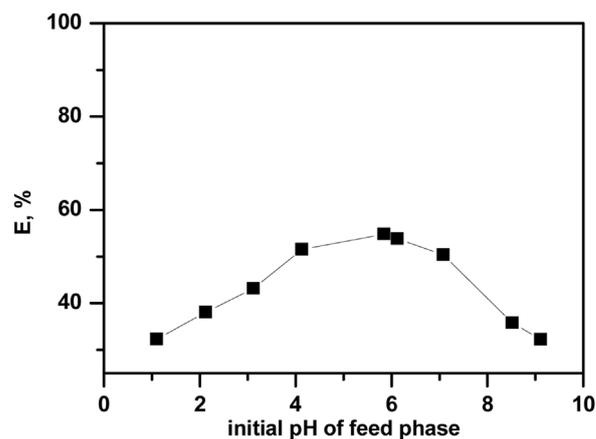
**Table 1 – Some characteristics of the used reagents.**

Reagents	CAS number	Molecular weight (g/mol)	Purity (%)
Decaethylene glycol monotridecyl ether	78330-21-9	640.886	na
Nitric acid	7697-37-2	63.01	68.0–70.0
Lanthanum (III) nitrate hexahydrate	10277-43-7	433.02	≥98.0
Sodium chloride	7647-14-5	58.44	99.0 ÷ 100.5
Arsenazo(III)	1668-00-4	774.36	na
Hydrochloric acid	7647-01-0	36.46	37.0
Ammonium acetate	631-61-8	77.08	≥98.0

na: no available.



**Fig. 1 – Effect of incubation time on the La(III) CPE.**  
 $[La^{3+}] = 100$  ppm; pH = 5.8;  $[C_{13}E_{10}] = 5\%$  w/w;  $T = 69.0$  °C.



**Fig. 2 – Effect of initial pH of feed phase on the La(III) CPE.**  
 $[La^{3+}] = 100$  ppm;  $[C_{13}E_{10}] = 5\%$  w/w;  $T = 69.0$  °C;  $t = 210$  min.

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Experimental optimization of La(III) CPE

##### 3.1.1. Effect of incubation time

The La(III) ions CPE by  $C_{13}E_{10}$  non-ionic surfactant was carried out at different incubation times while maintaining the surfactant CPT at 69 °C. The results are given in Fig. 1. According to the latter, we noted that the extraction yield of La(III) increased with the increase of incubation time. It was found that 210 min are necessary to achieve a good phase's separation (bulk and coacervate) in which the extraction yield of La(III) was of 54.33%. When the heating time increased to 240 min, the extraction yield of La(III) decreased of 12.18%. We noted that before 50 min of heating, there is no significance separation of both phases. From the experiments, we can admit a heating time lower than that given previously but at 210 min of incubation time, the phase's separation was easy that the phases interface was clear. Fundamentally, the clouding phenomena for the binary system (water-non-ionic surfactant) showed that above the cloud point (temperature ascertained by the turbidity of the solution), the solution separates into two phases if it is maintained at a constant temperature for a long time. In the works reported on Bi(III) CPE by the  $C_{13}E_{10}$  and  $C_{12}E_{10}$  non-ionic surfactants, authors showed that the formation of coacervate volume was in function of incubation time that influences the hydrodynamic design of CPE technique (Didi et al., 2011). These authors notice that when working with  $C_{13}E_{10}$  non-ionic surfactant the interface is already formed after 10 min but the equilibrium of the tertiary system (water-Bi(III)-ethoxylated surfactant) was reached at 24 h. Many authors noted that the heating time should be

determined precisely (Akita and Takeuchi, 1995; Yang et al., 2017).

##### 3.1.2. Effect of initial pH of the feed phase

The influence of initial pH of aqueous feed phase on the La(III) CPE by  $C_{13}E_{10}$  non-ionic surfactant was studied. So, the extraction experiments were realized at different pH of the aqueous lanthanum solution where the results were showed in Fig. 2. From where, the La(III) extraction increased with increasing the initial pH from 1.0–5.8 where it reached a maximum of 54.83% at pH = 5.8. The extraction yield of La(III) remained practically constant at pH of deionized water. However, when increased the initial pH near of that of lanthanum precipitation, the extraction yield decreased. Mustafina et al. (2006) showed that the lanthanides CPE by TritonX-100 even without the calixarenes as added chelating agents depends on the feed phase acidity. They explained that the hydroxy complexes  $(Ln(H_2O)_n(OH)_m)^{3-m}$  are extracted into micellar pseudo-phase much more efficiently than ionic associates  $(Ln^{3+})(counterion)^3$ . In fact, the maximum recovery of La(III) ions was reached at pH = 6.5.

##### 3.1.3. Effect of $C_{13}E_{10}$ concentration

A successful process of metal ions CPE was reached by maximizing the extraction yield and by minimizing the volume of coacervate phase (Nascetes and Arruda, 2003). Thus, the influence of the non-ionic surfactant concentration on the La(III) CPE was studied where the results were given in Fig. 3 as well as the evolution of coacervate fraction ( $\phi$ ), given as the volume ratios of dilute and coacervate phases. Therefore, the  $C_{13}E_{10}$  concentration was varied within the range of 0.5–20% w/w. This last value constituted the limit that can be added to avoid the technical problems of dilute phase recovery. From Fig. 3, we observed that the extraction yield of La(III) and

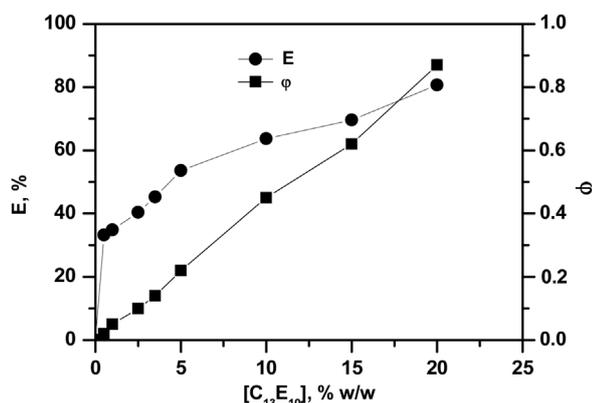


Fig. 3 – Effect of  $C_{13}E_{10}$  concentration on the La(III) CPE and the coacervate fraction formation.  $[La^{3+}] = 100$  ppm; pH = 5.8;  $T = 69.0$  °C;  $t = 210$  min.

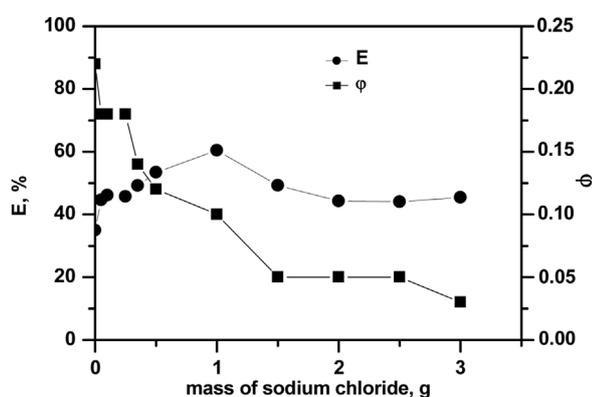


Fig. 4 – Effect of sodium chloride salt on the extraction yield of La(III) and the coacervate fraction formation.  $[La^{3+}] = 100$  ppm; pH = 5.8;  $T = 69.0$  °C;  $[C_{13}E_{10}] = 5\%$  w/w;  $t = 210$  min.

the coacervate fraction increased gradually with increasing the non-ionic surfactant concentration in the bulk solution. The highest extraction yield of La(III) was of 80.70%, achieved with a  $C_{13}E_{10}$  concentration of 20% w/w where the coacervate fraction was equal to 0.87 in which a small volume of dilute phase was obtained after CPE experiments. In previous study reported on the Ln(III) CPE by non-ionic surfactant Triton-X 100, *Ohashi et al. (2007)* showed that the volume of rich-phase surfactant increased linearly with the Triton-X 100 concentration at a point that the interface between the two aqueous phases becomes obscure. *Akita and Takeuchi (1995)* found that the coacervate phase and efficiency extraction increase with the increase of PONPE 10 non-ionic surfactant concentration (Polyoxyethylene nonyl phenyl ether with an average chain length of 10 oxyethylene units) in the phenol and three pyridines CPE with little dependence on the initial solute concentration. The extraction yield of La(III) remains quantitative (53.58%) with 5% w/w of  $C_{13}E_{10}$  where the coacervate fraction was of 0.22 (Fig. 3). However, this last non-ionic surfactant concentration was chosen for the rest of our study in order to keep an optimal design of the CPE technique.

### 3.1.4. Effect of sodium chloride salt

In order to study the influence of ionic strength on La(III) extraction extent by  $C_{13}E_{10}$ , sodium chloride salt was added to the bulk aqueous solution in range of 0.050–3.0 g. The results of La(III) CPE as well as the coacervate fraction evolution were given in Fig. 4. From where, we noted that the extraction yield

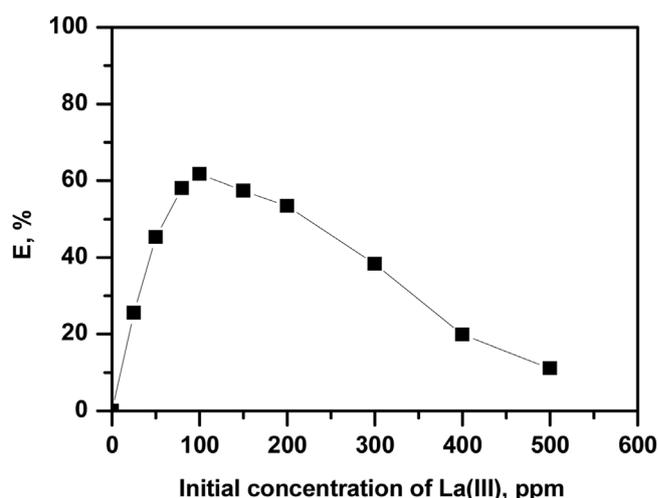


Fig. 5 – Effect of initial concentration of feed phase on the extraction yield of La(III). pH = 5.8;  $[C_{13}E_{10}] = 5\%$  w/w; NaCl: 1.0 g;  $T = 69.0$  °C;  $t = 210$  min.

of La(III) increased with increasing the sodium chloride quantities in the bulk aqueous solution. It reached a maximum of 60.46% in presence of 1.0 g of NaCl. In this case, the coacervate fraction constituted ten percent of the bulk aqueous solution ( $\phi = 0.1$ ). Beyond 1.0 g in salt, the extraction yields of La(III) and the coacervate fraction decrease with the increase of sodium chloride salt (Fig. 4). In fact, addition of sodium chloride salt to the bulk aqueous solution decreased the coacervate fraction more than twice compared to that without salt resulting in increasing of dilute phase volume in which a good and easy phase's separation was achieved. Similar results were found by other authors when working on Co(II) CPE by Triton X-100 and SDS anionic surfactant (sodium dodecyl sulfate) where they showed that in presence of sodium chloride salt, the repulsive forces between the micelles decrease due to the salting-out effect and consequently, the coacervate phase volume will be smaller (*Nascentes and Arruda, 2003*).

In addition, when increasing considerably the amount of salt, the CPT decreases due to a phenomenon comparable to the salting out caused by the electrolyte solvate, which weakens the hydrogen bonds between the molecule and the polar head of the surfactant. In fact, the sodium chloride salt change probably the continuous medium by direct action on the unit PEG (polyethylene glycol) which leads to decrease of CPT (*Didi et al., 2011*). These authors showed that the addition of 10% of sodium chloride salt could lower the cloud point of  $C_{13}E_{10}$  non-ionic surfactant (1 wt.% concentration) from 69 °C to 34 °C. However, the control of CP to a desired temperature is possible with the addition of salts to the surfactant system. So, the CPE process can be achieved at the ambient temperature that make it more economic.

### 3.1.5. Effect of initial concentration of feed phase

The study of influence of the initial concentration of feed phase on La(III) CPE by  $C_{13}E_{10}$  non-ionic surfactant was carried out and the results were given in Fig. 5. From where, we observed that the extraction yield of La(III) increased gradually with increasing the La(III) ions in feed phase until 100 ppm that reached a value of 61.77%. In fact, the extraction yields of La(III) fall with increasing the feed phase concentration to 500 ppm. *Favre-Réguillon et al. (2004)* showed that the molar ratio variation of chelating agent and Lanthanides(III) concentration in

**Table 2 – Comparison of the La(III) CPE using C<sub>13</sub>E<sub>10</sub> non-ionic surfactant with literature data.**

Technique	Extractant or carrier	Diluent	Feed/medium	Strip	Operating parameters	Ref
CPE	HDEHP: 3 × 10 <sup>-5</sup> mol/l and Triton-X100: 2% (v/v)	/	La(III), Eu(III) and Lu(III))	/	T = 65.0 °C t = 60 min E(La(III)) = 91.8% at pH = 3.01 E(Eu(III)) = 91.7% at pH = 2.45 E(Lu(III)) = 93.8% at pH = 1.67	Ohashi et al. (2007)
SE-MR	P507: 1.5 mol/l	/	[LaCl <sub>3</sub> ] = 0.2 mol/l	HCl: 6 mol/l	pH = 4 and saponification rate 40% residence time = 0.37 s E = 100%	Yin et al. (2015)
SE	Cyanex 272: 10% v/v	Kerosene with 2% isodecanol	[La(III)] = 0.53 g/l, pH = 3.3 [Nd(III)] = 1.01 g/l, pH = 2.7 with other REMs	/	V <sub>org</sub> /A <sub>aq</sub> = 1:1 t = 5 min E(La(III)) = 99.49% E(Nd(III)) = 95.04%	Panda et al. (2016)
SE	DEHPA: 0.5 mol/l PC88A: 0.6 mol/l	Petrofin	[La(III)] = 0.01 mol/l, pH = 4.3	HCl H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> HNO <sub>3</sub> 5 mol/l	E = 99.8% (DEHPA) E = 85% (PC88A) t = 5 min Strip = 100% from Ce, Pr, Nd and Sm	Acharya et al. (2015)
SLE	Lewatit TP 207: 0.1 g Lewatit TP 260: 0.1 g	/	[La(III)] = 5 × 10 <sup>-3</sup> mol/l	/	Sorption capacities: Lewatit TP 207 = 114.7 mg/g, Lewatit TP 260 = 106.7 mg/g, t(Lewatit TP 207) = 20 min t(Lewatit TP 260) = 30 min Lewatit TP 207: ΔH = 132.08 kJ mol <sup>-1</sup> ΔS = 463.74 J mol <sup>-1</sup> Lewatit TP 260: ΔH = 156.90 kJ mol <sup>-1</sup> ΔS = 567.85 J mol <sup>-1</sup>	Benaissa et al. (2014)
CPE	C <sub>13</sub> E <sub>10</sub> polyethoxylated alcohol 5% w/w	/	[La(III)] = 100 ppm, pH = 5.8	HNO <sub>3</sub> 10 <sup>-3</sup> mol/l	T = 69.0 °C NaCl: 1.0 g t = 210 min E = 61.77% S = 90.26%	Present work

SE: Solvent extraction; SE-MR: Solvent Extraction by microreactor; SLE: Solid-Liquid extraction; HDEHP (DEHPA): di(2-ethylhexyl)phosphoric acid; TritonX-100: iso-octyl- phenoxy polyethoxyethanol; P507: 2-ethylhexyl phosphoric acid-2-ethylhexyl ester; Cyanex 272: Bis(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinic acid; PC88A: 2-ethylhexyl phosphonic acid-mono-2-ethylhexyl ester.

presence of Triton-X114 non-ionic surfactant increased the extraction yield of La(III).

### 3.2. Comparison of the present study with literature data

Some previous work related to lanthanides extraction namely the lanthanum by different chemical techniques were presented in Table 2. The aim of this section was to evaluate the efficiency of our proposed technique (CPE) in the La(III) extraction from the nitrate feed solution by the C<sub>13</sub>E<sub>10</sub> as non-ionic surfactant. From the Table 2, we showed that the La(III) ions were stripped at 90.26% with nitric acid solution in only one-stage, from the loaded coacervate phase in which the extraction yield was of 61.77% starting from an initial concentration of feed phase of 100 ppm. These

results were obtained under the mild conditions tolerable at industrial scale: no excessive pH (5.8) that protects the installations, moderate separation temperature (69.0 °C) and a small amount of biodegradable non-ionic surfactant and without chelating agent, resulting in an eco-friendly process.

### 3.3. Statistical optimization of La(III) CPE

In the classical experimental study, the experiments are carried out by changing one factor at the time and keeping the other parameters constant. The study is advanced by examining the corresponding results, which involve both wasting material and time-consuming.

Design of experiments (DOE) is a systematic, rigorous approach to engineering problem-solving that allows the laying out of a detailed experimental plan in advance of doing the

**Table 3 – Factors and their corresponding levels.**

Parameter level	level	Experimental factors with their unities			
		A (ppm)	B (% w/w)	C (g)	D
Minimal	1	50	0.5	0.0	1
Medium	2	100	7.75	1.0	3.4
Maximal	3	150	15	2.0	5.8

experiments and determining the relationship (model equation) between factors affecting a process and the output of that process (Box et al., 1978; Dean and Voss, 1999; Lazić, 2004). The DOE statistical philosophy generally begins with the models conception of engineering process in which the output characteristics (response) were evaluated by the extent of controllable and uncontrollable factors.

Taguchi's DOE methodology is established by Gen'ichi Taguchi for industrial purposes that develops the quality of manufactured goods (Taguchi, 1976), and it has been extended to the engineering in recovery of metal ions (Kaminari et al., 2007; Rosa et al., 2009) and organic pollutants (Chary and Dastidar, 2010; Engin et al., 2008) from the waste water. Taguchi's experimental technique presents many advantages; it reduces the cost and improves the quality of the studied process where it provides robust design solutions (Park, 1996; Roy, 1990). The assessment and optimization of engineering process by Taguchi's methodology is accomplished by the study of a series of independent variables, called; factors over in an interval of work (levels). These factors can be both controllable (dynamic or signal) and uncontrollable (noise). However, the experimental parameters and the number of levels are selected in order to design the experiments matrix (Kaminari et al., 2007; Ahmadkhaniha et al., 2015). This statistical method studies the main and interaction effects of process based on the quantitative information that can be collected from a few experimental trials, given by the orthogonal arrays (fractional design). Thus, a numerous factors can be simultaneously optimized. The output of the orthogonal array is optimized by the analysis of mean (ANOM) in function of the signal to noise ratio (S/N) of the process responses, which reduces the process variability and makes the difference over the conventional statistical techniques (Park, 1996; Pundir et al., 2016). Taguchi's method allows the identification of the optimal levels of factors that have more influence on the process by using the analysis of variance (ANOVA) as statistical tool (Kaminari et al., 2007; Pundir et al., 2016). It included seven steps that are listed in the order such as factors targeting and response(s) choice, orthogonal array design selection (OAD), experiments realization in accordance to OAD, signal-to noise ratio (S/N) evaluation, analysis of variance (ANOVA), optimum conditions determination and test validation.

The important factors taken in the experimental optimization study of La(III) CPE by  $C_{13}E_{10}$  non-ionic surfactant were considered by the statistical optimization. So, initial concentration of feed phase, non-ionic surfactant concentration, quantity of sodium chloride salt and pH of aqueous solution are chosen as the independent variables and designated as A, B, C and D, respectively. The minimal, medium and maximal levels of the each variable in called forms 1, 2, and 3, respectively are presented in Table 3. These four experimental factors with their levels were considered in the statistical optimization of La(III) CPE using Taguchi's methodology with an orthogonal array  $L_9(3^4)$ . The required experiments number was given by the  $L_9$  matrix design (Table 4).

### 3.3.1. Signal-to-noise (S/N)

In Taguchi parameter design approach, the desirable (signal) and undesirable (noise) values are examined for the characterization of output measures (responses). The term "signal" determines the extent of noise factors on the experiment output (will disclose the sensitiveness of the experiment output to the noise factors). The signal-to-noise (S/N) ratio measures the process performance by studying the deviations of the output measures from the desired values (Taguchi, 1976). It provides a robust optimization of the experimental factors by minimizing the deviations in responses (Kaminari et al., 2007; Park, 1996; Roy, 1990; Ahmadkhaniha et al., 2015). In Taguchi's technique signal-to-noise ratios (S/N) that are log functions of desired output of process, serve as objective functions to help in data analysis and prediction of optimum results. The preferred parameter settings are determined through analysis of the S/N ratios where factor levels that maximize the appropriate S/N ratio are optimal. These S/N ratios are derived from the quadratic loss function and are expressed in a decibel scale. There are three types of ratio (S/N) used to quantify the process quality: nominal the better, smaller the better and larger the better. Usually, in the engineering process of metal ions extraction, the larger the better was considered according to the Eq. (3) (Kaminari et al., 2007; Pundir et al., 2016). The results were given in Table 4.

$$\frac{S}{N} = -10 \log \left( \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{1}{E_i^2} \right) \quad (3)$$

With

- n: Replicate number of each experiment
- $E_i$ : Extraction yield of La(III) for the  $i$ th experiment
- $\bar{E}$ : Average extraction yield of La(III)

### 3.3.2. Analysis of mean (ANOM)

Analysis of mean was used to determine the levels of different factors that give the optimal extraction yield of La(III) CPE (i.e., levels that led to the smallest observed deviation of the output from the target). In Taguchi's methodology, the aim is to identify the factors levels to minimize the process sensitivity to variations in noise factors (i.e., factors that cannot be controlled when the process is performed industrially). Therefore, the process output can be maximized by selecting appropriate values of the controllable factors. This will be conducted by the ANOM of signal to noise ratios and the average extraction yields that are given by the Eqs. (4) and (5), respectively (Pundir et al., 2016). The results were given in Table 5.

$$(M)_{\text{Level}=k}^{\text{Factor}=F} = \frac{1}{n_{Fk}} \sum_{j=1}^{n_{Fk}} \left[ \left( \frac{S}{N} \right)_{\text{Level}=k}^{\text{Factor}=F} \right] \quad (4)$$

Where

$(M)_{\text{Level}=k}^{\text{Factor}=F}$ , represents the mean of S/N ratios with factor F at  $k^{\text{th}}$  level

**Table 4 – Factors and respective signals to noises in  $L_9$  Taguchi's design according to average responses.**

Std	Run	A	B	C	D	$E_1$	$E_2$	$E_3$	$\bar{E}$	S/N
1	7	1	1	1	1	54.77	55.13	55.76	55.22	34.84
2	4	1	2	2	2	55.03	53.86	55.81	54.90	34.78
3	3	1	3	3	3	53.71	54.46	56.11	54.76	34.76
4	8	2	1	2	3	40.46	38.91	37.43	38.93	31.79
5	9	2	2	3	1	35.29	35.69	32.26	34.41	30.70
6	2	2	3	1	2	70.50	72.24	76.29	73.01	37.25
7	5	3	1	3	2	47.52	45.85	46.74	46.70	33.38
8	1	3	2	1	3	76.17	75.29	74.35	75.27	37.53
9	6	3	3	2	1	81.91	83.24	88.45	84.53	38.52

Run: Order of experiments.  
Std: Design order of experiments.

**Table 5 – ANOM of signal to noise ratios and of average extraction yields of La(III).**

Factor/level	$\left[\left(\frac{S}{N}\right)_{\text{Level}=k}^{\text{Factor}=F}\right]_j$			$\left[\left(\bar{E}\right)_{\text{Level}=k}^{\text{Factor}=F}\right]_j$			$(M)_{\text{Level}=k}^{\text{Factor}=F}$	$(\bar{E})_k^F$
	J=1	J=2	J=3	J=1	J=2	J=3		
A1	34.84	34.78	34.76	55.22	54.90	54.76	34.79	54.96
A2	31.79	30.70	37.25	38.93	34.41	73.01	33.25	48.79
A3	33.38	37.53	38.53	46.70	75.27	84.53	36.48	68.84
B1	34.84	31.79	33.38	55.22	38.93	46.70	33.33	46.95
B2	34.79	30.70	37.53	54.90	34.41	75.27	34.34	54.86
B3	34.76	37.25	38.53	54.76	73.01	84.53	36.84	70.77
C1	34.84	37.25	37.53	55.22	73.01	75.27	36.54	67.83
C2	34.79	31.79	38.53	54.90	38.93	84.53	35.03	59.46
C3	34.76	30.70	33.38	54.76	34.41	46.70	32.95	45.29
D1	34.84	30.70	38.53	55.22	34.41	84.53	34.69	58.06
D2	34.79	37.25	33.38	54.90	73.01	46.70	35.14	58.20
D3	34.76	31.79	37.53	54.76	38.93	75.27	34.69	56.32

$\left[\left(\frac{S}{N}\right)_{\text{Level}=k}^{\text{Factor}=F}\right]_j$ : is the value of S/N ratio with factor F at  $k^{\text{th}}$  level in its  $j^{\text{th}}$  appearance and  $n_{Fk}$  is the appearance number of a factor F at level  $k^{\text{th}}$

$$(\bar{E})_k^F = \frac{1}{n_{Fk}} \sum_{j=1}^{n_{Fk}} \left[ (\bar{E})_{\text{Level}=k}^{\text{Factor}=F} \right]_j \quad (5)$$

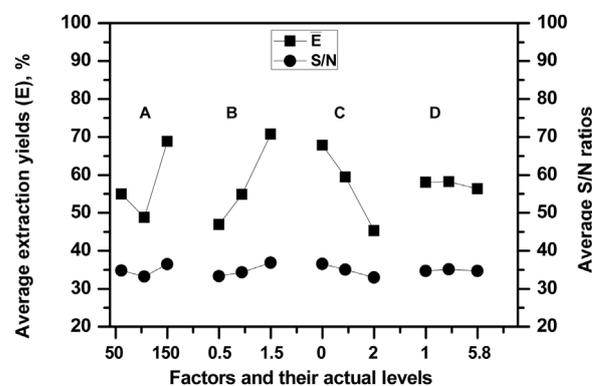
Where

$(\bar{E})_k^F$ : is the average value of extraction yield of a certain factor in the  $k^{\text{th}}$  level

$\left[ (\bar{E})_{\text{Level}=k}^{\text{Factor}=F} \right]_j$ : is the average value of extraction yield with a factor F at level  $k^{\text{th}}$  in its  $j^{\text{th}}$  appearance sequence.

The results of signal-to-noise ratios and the average extraction yields of La(III) using ANOM (Table 5) were plotted in the Fig. 6. From where, the segments of S/N ratios and the average extraction yields of La(III) defined by the lower, medium and upper levels of factor “B” are ascending. However, the extraction yields of La(III) and the corresponding signals were increased by increasing the  $C_{13}E_{10}$  concentration in the bulk aqueous phase where 70.76% of La(III) extraction was achieved (with a high signal of 36.84) over that of 61.77%, obtained experimentally. We noted that the increase of extraction yields of La(III) is more important compared to that S/N ratios. Therefore, this factor affect the average only.

To contrary of factor “B”, the shape of segments of factor “C” are descending (Fig. 6). So, to increase the extraction yields of La(III) we must go to the lower level of factor “C” in which minimal quantities of sodium chloride salt, in aqueous bulk phase, should be used. This result was not far from that obtained by the experimental optimization who showed a salt amount of


**Fig. 6 – Evolution of average extraction yields of La(III) and average S/N ratios according to the experimental factors.**

1g, devoted to the level 2 of factor “C”, which was appropriate to enhance the La(III) CPE where the extraction yield was of 67.83% at an important signal of 36.54. The same remarks remain valid as in the case of factor “B”. Thus, from the shape diagnostic of segments, factor “C” affect also the average only.

In the case of factor “D”, the shape of segments showed practically a linear evolution from level 1 to level 2 (Fig. 6). The first findings showed that there is no influence of the pH of the feed phase on the extraction of La(III) by CPE. On the other hand, these segments slope slightly when reached the level 3 (pH = 5.8). Statistically, the extraction yields of La(III) increased towards the levels 2 and 1. Hence, the extraction yield was of 58.20% at level 2 (pH = 3.4). Experimentally, we noted that the extraction yields of La(III) including the optimum remain practically constant in the pH range from 4.13 to 5.8. This suggests that the better values of extraction yield of La(III) can be

expected at pH around 3.4. In fact, this factor can be classified in fourth class, as that do not affect either the variance or the average.

The shape of segments of factor “A” presents another aspect (Fig. 6). From where, the segments decreased from level 1 to level 2 and after they increased to level 3. The extraction yield of La(III) can be reached 68.83% at a high signal of 36.47 when the initial concentration of La(III) ions was of 150 ppm. This result was different from that obtained experimentally where the better extraction yield of La(III) was obtained at 61.77% starting from 100 ppm of the feed phase concentration. However, from the segments appearance of factor “A”, we observed that the extraction yield of La(III) can be improved when increasing the initial concentration of feed phase from 100 to 150 ppm. Therefore, factor “A” affect both the variation and the average output measures of the La(III) CPE.

The Taguchi’s suggestions summary showed that the highest extraction yield of La(III) was obtained when the factors; A, B, C and D were taken at optimal levels of: 3, 3, 1 and 2 with their corresponding signals to noise ratios: 36.47, 36.84, 36.54 and 35.13, respectively.

From Taguchi’s parameters setting, factor “B” and “C” are classified in the third group where the factor “A” is belongs to the first group. We noted there was no factor of the second group who affect the S/N ratios only. However, the initial concentration of La(III) can be utilized to reduce the variations in the process output. Then, C<sub>13</sub>E<sub>10</sub> non-ionic surfactant and sodium chloride salt will be used to adjust the average to the target value. On the other hand, pH of medium will set to the most economical level.

### 3.3.3. Analysis of variance (ANOVA)

Analysis of variance is a statistical tool used to interpret the significance of experimental data, which gives the optimal performance of factors in the process basing on the determination of significant differences among them. In the context of L<sub>9</sub> Taguchi’s model, ANOVA is used to identify the main factors that influence the output of CPE process of La(III), as ANOVA can detect when changing the level of a factor causes a statistically significant change in process performance. The significance was evaluated by calculating the F-value (variance ratio) and the contribution percentage of each factor by the design parameters and error (Ahmadkhaniha et al., 2015; Dean and Voss, 1999; Kaminari et al., 2007; Park, 1996; Roy, 1990). The sum of squares of factor (SS<sub>F</sub>), total sum of squares (SS<sub>T</sub>), error of sum of squares (SS<sub>E</sub>), error variance (V<sub>Er</sub>), mean of square (MS), associated F-test (F-value) of significance (5% of risk) and contribution percentage of each factor (ρ<sub>F</sub>) are used in ANOVA, which can be calculated by the Eqs. (6) and (8)–(13), respectively. The calculation results were given in Table 6.

$$SS_F = \frac{mn}{L} \sum_{k=1}^L \left( \bar{E}_k^F - \bar{E}_T \right)^2 \quad (6)$$

$\bar{E}_T$ : is the cumulative average of extraction obtained by the L<sub>9</sub> Taguchi design, given by the Eq. (7).

$$\bar{E}_T = \sum_{j=1}^m \left( \sum_{i=1}^n E_i \right) / mn \quad (7)$$

Where

L and m is the number of levels of each factor and the experiments number carried from L<sub>9</sub> Taguchi design, respectively.

$$SS_T = \sum_{j=1}^m \left( \sum_{i=1}^n E_i^2 \right) - mn \left( \bar{E}_T \right)^2 \quad (8)$$

$$SS_E = SS_T - \sum_{F=A}^D SS_F \quad (9)$$

$$V_{Er} = SS_T - \sum_{F=A}^D SS_F / m(n-1) \quad (10)$$

$$MS = \frac{SS_F}{DOF} \quad (11)$$

With

Degree of freedom (DOF<sub>F</sub>) is obtained by subtracting one from the levels number of each factor.

$$F - value = \frac{MS}{V_{Er}} \quad (12)$$

$$\rho_F = \frac{SS_F - (DOF_F \cdot V_{Er})}{SS_T} \cdot 100 \quad (13)$$

Where

$$Pure\ sum\ (S') = [SS_F - (DOF_F \cdot V_{Er})] \cdot 100 \quad (14)$$

Table 6 showed the ANOVA results of La(III) CPE by C<sub>13</sub>E<sub>10</sub> non-ionic surfactant based on the previous mathematical equations, given previously. We observed that the error variance due to the uncontrollable factors (noise), which is not included in the experiment and the deviation percentage, was of 3.42%. This last was admissible by the L<sub>9</sub> OA design (risk of 5%) but the error of sum of squares outcome during the experiments achievement is important (61.66). In addition, the contribution percentage of factor “D” was very low (0.18%) or even negligible compared to the contribution percentages of the other factors.

Experimentally, factor “D” has increased linearly the extraction yield of La(III) to a value of 54.83% (pH = 5.84, level 3). Then, ANOM showed that the factor “D” could be more interesting (E = 58.20%) at level 2 (pH = 3.4) in view of the signal-to-noise ratio (35.14). Similarly, factor “A” give a positive influence on the extraction yield of La(III) in a well-defined concentration range (E = 61.77% at 100 ppm; Level 2). Therefore, ANOM in the chosen interval showed that the factor “A” is more important at level 3 (150 ppm), in which the extraction yield was of 68.84% at signal to noise ratio of 36.48. In fact, in L<sub>9</sub> Taguchi’s model, ANOVA showed that the factor “A” cannot be considered as noise but it comes last in term of importance in the CPE process. Contrary, the factor “D” will not change significantly the output from the target due to its low contribution percentage. So, this factor is considered as a noise (i.e., factor that will not be controlled when the process is performed industrially) hence the need to remove it from the process optimization of La(III) CPE.

In fact, ANOVA was recalculated without the factor “D”. The refinement of statistical calculation was carried out with Design-Expert 7 software (trial version, Stat-Ease, Minneapolis, MN, USA) where the results were given in Table 7. From where, the ANOVA showed a correlation coefficient (R<sup>2</sup>) of 0.99.

**Table 6 – ANOVA for La(III) CPE by C<sub>13</sub>E<sub>10</sub> non-ionic surfactant according to L<sub>9</sub> Taguchi design.**

Source	SS <sub>F</sub>	DOF	MS	F-value	Pure sum (S')	ρ <sub>F</sub>
Model	6902.63	8	862.82	251.83	6875.27	–
A	1897.97	2	948.98	276.98	1891.13	27.15
B	2648.25	2	1324.12	386.48	2641.41	37.93
C	2336.66	2	1168.33	341.00	2329.82	33.45
D	19.73	2	9.86	2.87	12.89	0.18
Error	61.66	18	3.42	–	–	1.29
Corrected total	6961.30	34	–	–	–	100%

**Table 7 – ANOVA for La(III) CPE by C<sub>13</sub>E<sub>10</sub> non-ionic surfactant according to L<sub>9</sub> Taguchi design using Design-Expert 7.**

Source	SS <sub>F</sub>	DOF	MS	F-value	Pure sum (S')	P-value prob < F	ρ <sub>F</sub>
Model	2294.47	6	382.41	116.34	2274.73	0.0085 <sup>a</sup>	–
A	632.62	2	316.31	96.23	626.04	0.0103 <sup>a</sup>	27.20
B	882.82	2	441.41	134.29	876.24	0.0074 <sup>a</sup>	38.08
C	779.09	2	389.51	118.5	772.51	0.0084 <sup>a</sup>	33.56
Error	6.57	2	3.29	–	–	–	1.16
Corrected Total	2301.05	8	–	–	–	–	100%

Standard Deviation = 1.81%; mean = 57.53%; Coefficient variation = 3.15%; <sup>a</sup>Significant.

Therefore, only 1.0% of the total variable will not be fitted by the L<sub>9</sub> OA design. The “Predicted R<sup>2</sup>” of 0.94 is in a reasonable agreement with the “Adjusted R<sup>2</sup>” of 0.98. The “Adequate Precision” was of 31.34 which indicates an adequate signal. So, this model can be used to navigate the design space. The Model F-value of 116.34 implies that the model is significant and there is only a 0.85% chance that a “Model F-Value” this large could occur due to noise. Thus, only the factors A, B and C, which influence the extraction process of La(III).

#### 3.3.4. Optimum conditions and validation test

To determine the optimum conditions of La(III) CPE by C<sub>13</sub>E<sub>10</sub> non-ionic surfactant, the output data and the contribution of main effect of each factor should be analyzed. Therefore, the experiments with highest S/N ratios were required in the optimization of extraction process. From the S/N ratios and ANOVA, the optimal extraction yield of La(III) was obtained with the factors and their levels such as: A/3, B/3 and C/1. In this case, the predicted extraction yield of La(III) was comparative with that obtained in the experimental optimization by the classical method (62.88% against 61.77%) where the standard deviation was of 1.81%. This result confirmed that the factor D constituted the noise and should not be considered by the La(III) CPE by C<sub>13</sub>E<sub>10</sub> non-ionic surfactant.

## 4. Conclusion

The experimental optimization of lanthanum CPE by the C<sub>13</sub>E<sub>10</sub> as non-ionic surfactant showed that the La(III) ions were extracted at 61.77% from the aqueous feed phase of 100 ppm, and stripped from the loaded coacervate phase at 90.26% in only one-stage with nitric acid solution of 10<sup>-1</sup> mol/l. Thus, the optimal conditions were such as: [C<sub>13</sub>E<sub>10</sub>] = 5% w/w; NaCl: 1.0g; incubation time: 210 min and pH of feed phase equal to 5.8. The experimental factors considered by the statistical optimization of La(III) CPE were the initial concentration of feed phase (A), non-ionic surfactant concentration (B), quantity of sodium chloride salt (C) and pH of aqueous feed solution (D). The result of Taguchi's DOE based on the ANOM and ANOVA analysis showed that the factor “D” constituted a noise. The calculation refinement by Design-Expert 7 soft-

were showed that the only factors and levels who influence the extraction process are “A/3”, “B/3” and “C/1”. However, the predicted extraction yield of La(III) was comparative with that obtained in the experimental optimization by the classical method (62.88% against 61.77%) where the standard deviation was of 1.81%. Therefore, the statistical study revealed that the Taguchi's method with an L<sub>9</sub> (3<sup>4</sup>) orthogonal array design was applied successfully to the experimental optimization refinement of La(III) extraction.

## Acknowledgment

The authors thank the laboratory of Separation and Purification Technologies -University of Tlemcen - Algeria for their financial support

## References

- Abhilash, S.S., Meshram, P., Pandey, B.D., 2016. Metallurgical processes for the recovery and recycling of lanthanum from various resources—a review. *Hydrometallurgy* 160, 47–59, <http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2015.12.004>.
- Acharya, S., Mishra, S., Misra, P.K., 2015. Studies on extraction and separation of La(III) with DEHPA and PC88A in petrofin. *Hydrometallurgy* 156, 12–16, <http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2015.05.005>.
- Ahmadkhaniha, D., Sohi, M.H., Zarei-Hanzaki, A., Bayazid, S.M., Saba, M., 2015. Taguchi optimization of process parameters in friction stir processing of pure Mg. *J. Magnes. Alloy* 3, 168–172, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jma.2015.04.002>.
- Akita, S., Takeuchi, H., 1995. Cloud-point extraction of organic compounds from aqueous solutions with nonionic surfactant. *Sep. Sci. Technol.* 30 (5), 833–846, <http://dx.doi.org/10.1080/01496399508013895>.
- Anitha, M., Ambare, D.N., Singh, D.K., Singh, H., Mohapatra, P.K., 2015. Extraction of neodymium from nitric acid feed solutions using an emulsion liquid membrane containing TOPO and DNPPA as the carrier extractants. *Chem. Eng. Res. Des.* 98, 89–95, <http://dx.doi.org/10.1016/j.cherd.2015.04.011>.
- Benaissa, E., Abderrahim, O., Didi, M.A., 2014. Comparative study on lanthanum(III) sorption onto Lewatit TP 207 and Lewatit TP 260. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 299, 439–446, <http://dx.doi.org/10.1007/s10967-013-2766-6>.

- Berthod, A., Tomer, S., Dorsey, J.G., 2001. Polyoxyethylene alkyl ether nonionic surfactants: physicochemical properties and use for cholesterol determination in food. *Talanta* 55, 69–83, [http://dx.doi.org/10.1016/S0039-9140\(01\)00395-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0039-9140(01)00395-2).
- Box, G.E.P., Hunter, W.G., Hunter, J.S., 1978. *Statistics for Experiments Design, Innovation, and Discovery, second ed.* John Wiley & Sons, New York, p. 653.
- Chary, G.H.V.C., Dastidar, M.G., 2010. Optimization of experimental conditions for recovery of coking coal fines by oil agglomeration technique. *Fuel* 9, 2317–2322, <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2009.12.016>.
- Dean, A.M., Voss, D., 1999. *Design and Analysis of Experiments, (Springer Texts in Statistics)*. Springer, New York, p. 768.
- Didi, M.A., Sekkal, A.R., Villemin, D., 2011. Cloud-point extraction of bismuth(III) with nonionic surfactants in aqueous solutions. *Col. Surf. A Physicochem. Eng. Aspects* 375, 169–177, <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2010.11.082>.
- Engin, A.B., Ozdemir, O., Turan, M., Turan, A.Z., 2008. Color removal from textile dye bath effluents in a zeolite fixed bed reactor: determination of optimum process conditions using Taguchi method. *J. Hazard. Mater.* 159, 348–353, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.02.065>.
- Favre-Réguillon, A., Draye, M., Lebuzit, G., Thomas, S., Foos, J., Cote, G., Guya, A., 2004. Cloud point extraction: an alternative to traditional liquid–liquid extraction for lanthanides(III) separation. *Talanta* 63, 803–806, <http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2003.12.033>.
- Inoue, T., Ohmura, H., Murata, D., 2003. Cloud point temperature of polyoxyethylene-type nonionic surfactants and their mixtures. *J. Colloid Interface Sci.* 258, 374–382, [http://dx.doi.org/10.1016/S0021-9797\(02\)00162-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0021-9797(02)00162-5).
- Kaminari, N.M.S., Schultz, D.R., Ponte, M.J.J.S., Ponte, H.A., Marino, C.E.B., Neto, A.C., 2007. Heavy metals recovery from industrial wastewater using Taguchi method. *Chem. Eng. J.* 126 (2–3), 139–146, <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2006.08.024>.
- Lazić, Ž.R., 2004. *Design of Experiments in Chemical Engineering*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., Weinheim, p. 610.
- Miura, J., Ishii, H., Watanabe, H., 1976. Extraction and separation of nickel chelate of 1-(2-thiazolylazo)-2-naphthol in nonionic surfactant solution. *Bunseki Kagaku* 25 (11), 808–809, <http://dx.doi.org/10.2116/bunsekikagaku.25.808>.
- Mustafina, A., Elistratova, J., Burilov, A., Knyazeva, I., Zairov, R., Amirov, R., Solovieva, S., Kononov, A., 2006. Cloud point extraction of lanthanide(III) ions via use of Triton X-100 without and with water-soluble calixarenes as added chelating agents. *Talanta* 68, 863–868, <http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2005.06.011>.
- Mustafina, A., Zakharova, L., Elistratova, J., Kudryashova, J., Soloveva, S., Garusov, A., Antipin, I., Kononov, A., 2010. Solution behavior of mixed systems based on novel amphiphilic cyclophanes and Triton X100: aggregation, cloud point phenomenon and cloud point extraction of lanthanide ions. *J. Colloid Interface Sci.* 346, 405–413, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2010.03.002>.
- Nascentes, C.C., Arruda, M.A.Z., 2003. Cloud point formation based on mixed micelles in the presence of electrolytes for cobalt extraction and pre-concentration. *Talanta* 61, 759–768, [http://dx.doi.org/10.1016/S0039-9140\(03\)00367-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0039-9140(03)00367-9).
- Ohashi, A., Hashimoto, T., Imura, H., Ohashi, K., 2007. Cloud point extraction equilibrium of lanthanum(III), europium(III) and lutetium(III) using di(2-ethylhexyl)phosphoric acid and Triton X-100. *Talanta* 73, 893–898, <http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2007.05.012>.
- Panda, R., Jha, M.K., Hait, J., Kumar, G., Singh, R.J., Yoo, K., 2016. Extraction of lanthanum and neodymium from leach liquor containing rare earth metals (REMs). *Hydrometallurgy* 165, 106–110, <http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2015.10.019>.
- Parhi, P.K., Park, K.H., Nam, C.W., Park, J.T., 2015. Liquid-liquid extraction and separation of total rare earth (RE) metals from polymetallic manganese nodule leaching solution. *J. Rare Earths* 33, 207, [http://dx.doi.org/10.1016/S1002-0721\(14\)60404-X](http://dx.doi.org/10.1016/S1002-0721(14)60404-X).
- Park, S.H., 1996. *Robust Design and Analysis for Quality Engineering*. Chapman & Hall, London.
- Pundir, R., Chary, G.H.V.C., Dastidar, M.G., 2016. Application of Taguchi method for optimizing the process parameters for the removal of copper and nickel by growing *Aspergillus* sp. *Water Resour. Ind.* 20, 83–92, <http://dx.doi.org/10.1016/j.wri.2016.05.001>.
- Reffas, H., Benabdallah, T., Hadj Youcef, M., Ilikti, H., 2013. Removal of copper(II) from a concentrated sulphate medium by cloud point extraction using an N,N'-Bis(salicylaldehyde) ethylenediimine di-schiff base chelating ligand. *J. Surfactants Deterg.* 17, 27–35, <http://dx.doi.org/10.1007/s11743-013-1501-1>.
- Rosa, J.L., Robin, A., Silva, M.B., Baldan, C.A., Peres, M.P., 2009. Electrodeposition of copper on titanium wires: Taguchi experimental design approach. *J. Mater. Process. Technol.* 209, 1181–1188, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2008.03.021>.
- Roy, R.K., 1990. *A Primer on the Taguchi Method*. Van Nostrand Reinhold, New York.
- Sekkal, A.R., Didi, M.A., Belkhouche, N., Canselier, J.P., 2009. Removal of chromium (III) by two-aqueous phases extraction. *J. Hazard. Mater.* 167, 896–903, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.01.087>.
- Taguchi, G., 1976. *An Introduction to Quality Control*. Central Japan Quality Control Association, Nagoya, Japan.
- Watanabe, H., Tanaka, H., 1978. A non-ionic surfactant as a new solvent for liquid-liquid extraction of zinc(II) with 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol. *Talanta* 25 (10), 585–589, [http://dx.doi.org/10.1016/0039-9140\(78\)80151-9](http://dx.doi.org/10.1016/0039-9140(78)80151-9).
- Yang, X., Jia, Z., Yang, X., Li, G., Liao, X., 2017. Cloud point extraction-flame atomic absorption spectrometry for pre-concentration and determination of trace amounts of silver ions in water samples. *Saudi J. Biol. Sci.* 24, 589–594, <http://dx.doi.org/10.1016/j.sjbs.2017.01.030>.
- Yin, S., Zhang, L., Peng, J., Li, S., Ju, S., Zhang, L., 2015. Microfluidic solvent extraction of La(III) with 2-ethylhexyl phosphoric acid-2-ethylhexyl ester (P507) by a microreactor. *Chem. Eng. Process.* 91, 1–6, <http://dx.doi.org/10.1016/j.cep.2015.03.003>.
- Yong, P., Eccles, H., Macaskie, L.E., 1996. Determination of uranium, thorium and lanthanum in mixed solutions using simultaneous spectrophotometry. *Anal. Chim. Acta* 329, 173–179, [http://dx.doi.org/10.1016/0003-2670\(96\)00101-8](http://dx.doi.org/10.1016/0003-2670(96)00101-8).
- Zhang, F., Wu, W., Bian, X., Zeng, W., 2014. Synergistic extraction and separation of lanthanum(III) and cerium(III) using a mixture of 2-ethylhexylphosphonicmono-2-ethylhexyl ester and di-2-ethylhexyl phosphoric acid in the presence of two complexing agents containing lactic acid and citric acid. *Hydrometallurgy* 149, 238–243, <http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2014.09.002>.

## Résumé

L'étude de l'extraction de lanthane(III), avec les ions nitrates comme contre-ions, par le tensioactif non ionique (alcool polyéthoxylés,  $C_{13}E_{10}$ ) en utilisant la technique de point de trouble (EPT), a été réalisée en optimisant un paramètre expérimental à la fois. Les résultats ont montré que les ions lanthane ont été extraits à 61,77% et récupérés à 90,26%, en solution aqueuse de l'acide nitrique à  $10^{-1}$  M dès la première élution. Les facteurs expérimentaux les plus influents tels que: la concentration initiale de la phase d'alimentation (A), la concentration en  $C_{13}E_{10}$  (B), la quantité de sel de chlorure de sodium (C) et le pH de la solution d'alimentation aqueuse (D) ont été étudiés par les méthodologies de Taguchi en utilisant un réseau orthogonal  $L_9$  ( $3^4$ ) et de surface de réponse (RSM) en utilisant la matrice de Box-Benheken Design (BBD). La comparaison entre les résultats expérimentaux (61,77%) et ceux prédits (95,70%) par les plans de Box-Behnken a montré que toutes les valeurs n'étaient pas en bon accord. L'étude du modèle de Taguchi s'est avérée nécessaire. Une étude statistique basée sur les analyses ANOM et ANOVA a montré que le facteur D constituait un bruit. Ces résultats ont été affinés en utilisant le logiciel Design-Expert 7 où le rendement d'extraction prévu de La(III) était en bon accord avec celui obtenu expérimentalement (62,88% contre 61,77%), dans lequel l'écart type était de 1,81%. Par conséquent, l'extraction et la récupération de La(III) peut être prédite avec la meilleure opportunité du modèle choisi dans nos conditions expérimentales. La technique au point de trouble a été testée pour l'extraction des ions lanthane(III), nickel(II) et cobalt(II), à partir de leur mélange équimolaire synthétique avec les contre-ions nitrates, en utilisant l'alcool polyéthoxylés ( $C_{13}E_{10}$ ). L'optimisation de l'extraction a été déterminée en optimisant un paramètre à la fois. On a trouvé que le lanthane, cobalt et nickel ont été extraits à 56,96%, 60,13% et 65,67%, respectivement. Quant à la pré-concentration des ions métalliques extraits, leurs éluions par l'acide nitrique ont montré que le lanthane est récupéré à 100% en une seule étape alors que deux et quatre étapes sont nécessaires pour récupérer respectivement 66,85% de nickel et 51,64% de cobalt.

## Abstract

The cloud point extraction experiments of La(III) ions using the  $C_{13}E_{10}$  as non ionic surfactant were carried out. The experimental optimization was realized by the classical method when optimizing one experimental factor at the time. The results showed that the La(III) ions were extracted at 61.77% and stripped from the loaded coacervate phase at 90.26% in one-stage with the nitric acid solution of  $10^{-1}$  M. The most influent experimental factors such as : initial concentration of feed phase (A),  $C_{13}E_{10}$  concentration (B), quantity of sodium chloride salt (C) and pH of aqueous feed solution (D) were studied by the Taguchi's DOE methodology using an orthogonal array  $L_9$  ( $3^4$ ) and response surface methodology (RSM) using Box-Benheken Design (BBD). The comparison between the experimental results (61.77%) and those predicted (95.70%) by the Box-Behnken Design showed that not all the values were in good agreement. The study of the model by the method of Taguchi proves necessary. Statistical study based on the ANOM and ANOVA analysis showed that the factor D constituted a noise. These results were refined by using the Design-Expert 7 software where the predicted extraction yield of La(III) was in good agreement with that obtained experimentally (62.88% against of 61.77%), in which the standard deviation was of 1.81%. Therefore, the extraction and recovery of La(III) can be predicted with the best opportunity of the chosen model in our experimental conditions. The cloud point technique was tested for extraction of lanthanum(III), nickel(II) and cobalt(II) ions from their synthetic equimolar mixture using a polyethoxylated alcohol  $C_{13}E_{10}$ . Extraction optimization was determined by optimizing one parameter at a time. Lanthanum, cobalt and nickel were found to be extracted at 56.96%, 60.13% and 65.67%, respectively. As for the pre-concentration of the extracted metal ions, their elutions with nitric acid have shown that lanthanum is recovered at 100% in one step where two and four steps are necessary to recover 66.85% of nickel and 51.64% of cobalt respectively.

## ملخص

أجريت دراسة استخلاص اللانثانوم (III) ، مع أيونات النترات كأيونات مضادة ، بواسطة الفاعل بالسطح غير الأيوني (كحول بوليئوكسيل،  $C_{13}E_{10}$ ) باستخدام نقطة تقنية النقطة السحابية ، من خلال تحسين معلمة واحدة في كل مرة. أظهرت النتائج أن أيونات اللانثانوم تم استخلاصها بنسبة 61.77% واستعادتها عند 90.26% ، في محلول مائي من حامض النتريك عند  $10^{-1}$  مول من الشطف الأول. العوامل التجريبية الأكثر تأثيراً مثل: التركيز الأولي لمرحلة التغذية (A) ، وتركيز  $C_{13}E_{10}$  (B) ، وكمية ملح كلوريد الصوديوم (C) ودرجة الحموضة في محلول التغذية (D) تمت دراستها بواسطة منهجية Taguchi باستخدام شعيرة متعامدة  $L_9$  ( $3^4$ ) ومنهجية سطح الاستجابة باستخدام مصفوفة Box-Benheken Design. أظهرت المقارنة بين النتائج التجريبية (61.77%) والنتائج المتوقعة (95.70%) من خلال نموذج Box-Benheken Design أنه ليس كل القيم في توافق جيد. دراسة النموذج من خلال منهجية Taguchi تثبتت الضرورة. أظهرت دراسة إحصائية تستند إلى تحليلات ANOM و ANOVA أن العامل D يشكل ضوضاء. تم تنقيح هذه النتائج باستخدام برنامج Design-Expert 7 حيث كانت كفاءة الاستخراج المتوقعة لـ La(III) في توافق جيد مع تلك التي تم الحصول عليها تجريبياً (62.88% مقابل 61.77%) ، حيث الفرق كان 1.81%. يمكن توقع استخراج واسترداد La(III) مع أفضل فرصة للنموذج المختار في ظروفنا التجريبية. تم اختبار تقنية النقطة السحابية لاستخلاص اللانثانوم (III) ، والنيكل (II) والكوبالت (II) من أيوناتها متساوية الأقطاب الاصطناعية مع أيونات النترات باستخدام كحول بوليئوكسيل ( $C_{13}E_{10}$ ). تم تحديد تحسين الاستخراج عن طريق تحسين معلمة واحدة في كل مرة. تم العثور على اللانثانوم والكوبالت والنيكل المستخرجة بنسبة 56.96% و 60.13% و 65.67% على التوالي. أما بالنسبة للتركيز المسبق للأيونات المعدنية المستخرجة ، فقد أوضحت شحومها بحمض النيتريك أنه يتم استرداد اللانثانوم بنسبة 100% في خطوة واحدة في حين أن خطوتين وأربع خطوات ضرورية لاستعادة 66.85% من النيكل و 51.64% من الكوبالت على التوالي.