



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

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCCEN

MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

MASTER EN CHIMIE

Spécialité : Chimie Analytique

Par :

M^{elle}. Belaidouni Sorya

Sur le thème

Pré-concentration de terres rares par la technique de point trouble (EPT) : Optimisation expérimentale classique

Soutenu publiquement septembre 2020 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mr. Didi Mohamed Amine	Professeur	Université de Tlemcen	Président
Mr. Belkhouche Nasr-Eddine	Professeur	Université de Tlemcen	Encadreur
Mr. Oukebdane Khalil	MCA	Université de Tlemcen	Examinateur
Mme. Benyahia Nacera	MCB	C.U de Maghnia -Tlemcen	Examinatrice

Année Universitaire : 2019 ~ 2020

REMERCIEMENTS

Ce mémoire été réalisée au sein de laboratoire des Technologies de Séparation et de Purification (LTSP) à l'Université d'Abou BekrBelaid Tlemcen.

J' exprime tout mais profonde reconnaissance à mon encadrant Monsieur BELKHOUCHE Nasr-Eddine pour son encadrement , sa confiance , ses conseils , ces recommandation tout ou long de ce travail et surtout pour ses qualités humaines.

Je remercie aussi mon Co-encadreur Melle SEFROU Zeyneb, pour leur soutien et leur encouragement, et pour sa présence a tout instant j'ai pu, grâce à sa rigueur disposer se données faibles ayant permis la réussite de ce travail

J'adresse mes remerciements et ma gratitude à Mr DIDI Mohamed El Amine, professeur à l'université Abou Bekrbelkaïd-Tlemcen, qui m'a fait l'honneur de présider ce jury.

Mes remerciements les plus sincères s'adressent à Mr Oukebdane Khalil , maître de conférences « A » à l'université Abou Bekrbelkaïd-Tlemcen , pour l'honneur qu'elle m'a fait en acceptant d'examiner ce travail .

Mes sincères remerciements vont à madame BENYAHIA Nacera , maître de conférences « B » à l'Université de Tlemcen, pour l'honneur qu'elle m'a fait en acceptant d'examiner ce travail .

*Je remercie tous les membres du laboratoire et tous les collègues et amis , pour leur accueil chaleureux, leur amitié et leur bonne humeur
Je remercie tous les enseignants de mon cursus universitaire qui ont contribué à ma formation.*

Enfin, Je remercie tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à l'élaboration de ce mémoire.

Dédicace

Du profond de mon cœur , je dédie ce travail a tous ceux qui me sont chers

A Mes chers parents

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

Je vous remercie pour tout le soutien et l'amour que vous me portez depuis mon enfance et j'espère que votre bénédiction m'accompagne toujours

A mes chères sœurs

Sarah , Kawther, Hanifa

A mes cher frère

Zakaria , salah eddine et abdelkader

A mes chères copines

Cheriguene sihem ,Tebbal Zineb et ratiba

A toute la promotion

de chimie analytique 2019-2020 chacun par son nom, avec qui j'ai partagé mes meilleurs moments.

je dédie ainsi cet humble travail à mes professeurs du département de chimie en souhaitant qu'on ait été à la hauteur de ce qu'ils attendaient de nous.

SOMMAIRE

Remerciements	
Dédicaces	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Liste des abréviations	
INTRODUCTION GENERALE	1

PARTIE THEORIQUE

Chapitre 1 : Aperçue général sur les terres rares	4
I. Introduction	5
II .Propriété.....	6
III. Aspects théoriques sur le lanthane	6
III.1 Description générale	6
III.2 Propriétés du lanthane.....	7
III.3 Les minerais du lanthane	7
III.4 Utilisation du lanthane	7
III.5 Toxicité et impact sur l'environnement	8
III.5.1 Effets sur la santé	8
III.5.2 Effets sur l'environnement	8
Chapitre 2 : Extraction par point de trouble	9
I. Introduction	9
II. Définition	9
III. Principe	9
IV. Paramètres influençant l'extraction par point de trouble	10
IV.1. Effet de la structure du tensioactif	10
IV.2. Effet des électrolytes	10
IV.3. Effet des solutés organiques sur le point de trouble	11
IV.4. Effet des tensioactifs sur le point de trouble.....	11
V. Application de l'extraction par point de trouble	11
VI .Avantages de l'extraction par point de trouble	12
Chapitre 3 : Aperçu général sur les tensioactifs	13
I. Introduction	13

II. Définition	13
III. classification des tensioactifs	13
III.1 Tensioactifs anioniques	14
III.2 Tensioactifs cationiques	14
III.3 Tensioactifs amphotères	15
III.4 Tensioactifs non ioniques	15
IV. Domaine d'application	16
IV.1 Détergence	16
IV.2 Cosmétique	16
IV.3 Industriels	17
V. Alcools polyéthoxylés	17
V.1 Decaethylene glycol monododecyl éther C ₁₂ E ₁₀	18
Chapitre 4 : Dosage par spectrophotométrie UV-Visible	19
I. Introduction	19
II. Principe	19
III. Appareillage	19
IV. Les conditions d'utilisation de la spectrophotométrie UV-visible	20

Partie expérimental

I. Produits chimiques	22
II. Appareils et instruments de mesure	22
III. Dosage du lanthane par complexométrie visible	22
IV. Extraction par la technique de point de trouble	23
V. Détermination des conditions optimales de l'extraction	23
V.1. Etude hydrodynamique de la technique de point de trouble	23
V.2. Influence de la force ionique sur l'extraction de La(III) par C ₁₂ E ₁₀	24
V.3. Effet de la concentration du tensioactif C ₁₂ E ₁₀	24
V.4. l' impact de la nature du sel sur l'extraction de La(III) par C ₁₂ E ₁₀	24

Résultats et discussions

I. Etude de la prédominance des ions métalliques	26
II. Optimisation de dosage du La (III) par complexométrie-visible	27
III. Dosage d'ions métalliques La(III)	29
IV. Etude de l'extraction de La(III) par la technique de point trouble	29
IV.1. Etude hydrodynamique de la technique de point de trouble	30

IV.2..Influence de la force ionique sur l'extraction de La(III) par C ₁₂ E ₁₀	31
IV. 3.Effet de la concentration du tensioactif C ₁₂ E ₁₀	33
IV.4.Impact de la nature du sel sur l'extraction de La(III) par C ₁₂ E ₁₀	35
CONCLUSION GÉNÉRALE	36
Références bibliographique	
Résume générale	

Liste des tableaux

Tableau 1 : Propriétés chimiques du lanthane

Tableau 2 : exemple applications de l'extraction au point de trouble

Tableau 3 : propriétés des alcools polyéthoxylés

Tableau 4 : Propriétés physico-chimiques de Decaethylene glycol monododecyl éther $C_{12}E_{10}$

Liste des figures

- Figure 1 :** Les éléments terres rares (en vert) dans le tableau de Mendeleïev (Hatch, 2013)
- Figure 2 :** Echantillon de lanthane
- Figure 3 :** schéma du phénomène de point de trouble
- Figure 4 :** Principe de l'extraction par point de trouble d'un ion métallique.
- Figure 5 :** schéma simplifié d'un tensioactif
- Figure 6 :** différents tensioactifs
- Figure 7 :** Exemple de tensioactif anionique (dodécylsulfonate de sodium ($C_{12}H_{25}C_6H_4SO_3^-$, Na^+))
- Figure 8 :** Exemple de tensioactif cationique amine secondaire RNH_2 en milieu acide (HCl)
- Figure 9 :** Exemple de tensioactif amphotère (N-dodécyl N,N-diméthylammoniopropanesulfonate ($C_{12}H_{31}N^+$, $C_3H_6O_2SO^-$))
- Figure 10 :** Exemple de tensioactif non ionique (dodécanol hexaéthhoxyolé $n - C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_6H$)
- Figure 11 :** Structure chimique Decaethylene glycol monododecyl éther $C_{12}E_{10}$
- Figure 12 :** principe de la spectrophotométrie UV-visible
- Figure 13 :** schéma général d'un spectrophotomètre
- Figure 14 :** Procédure d'extraction par point de trouble
- Figure 15 :** Prédominance des espèces de nitrate de lanthane en fonction du pH. Logiciel MEDUSA. $[La^{3+}] = 100$ ppm
- Figure 16 :** Prédominance des espèces de nitrate de lanthane en fonction du pH. Logiciel CHEAQS. $[La^{3+}] = 100$ ppm
- Figure 17 :** acide chromotropique
- Figure 18:** Structure du complexe (Az(III)-La)
- Figure 19 :** Bande d'absorption visible des ions La(III)
- Figure 20 :** Courbe d'étalonnage du La(III)
- Figure 21 :** Evolution de la fraction du coacervat en fonction de la quantité de sel (NaCl) à différentes températures ($60^\circ C$, $61^\circ C$, $63^\circ C$, $67^\circ C$); $[La(III)] = 100$ ppm ; $[C_{12}E_{10}] = 5,0\%$ (m/m) ; $t = 150$ min

Figure 22 : Evolution du rendement d'extraction de La(III) et la fraction du coacervat en fonction de la quantité de sel (NaCl). [La(III)]=100ppm, [C₁₂E₁₀] = 5,0% , T= 67,0°C , t = 150min.

Figure 23 : Effet de la concentration de tensioactif C₁₂E₁₀ sur le rendement d'extraction du La(III). [La(III)] =100 ppm; T=67,0°C; m(NaCl)=10,0 et 15,0% ; t=150min

Figure 24 : Effet de la concentration du tensioactif C₁₂E₁₀ sur la formation de la fraction du coacervat en présence du sel de chlorure de sodium 10% et 15% , [La³⁺] =100 ppm; T=67,0°C, t = 150min

Figure 25 : Evolution de la fraction du coacervat en fonction de la concentration du tensioactif C₁₂E₁₀ en présence de différents sels. [La³⁺] =100 ppm; [NaCl]=10%(m/m) ; [KCl]=10%(m/m) ; [Na₂SO₄]=10%(m/m) ; T=67,0°C, t = 150min

Liste des abréviations

A : Absorbance

I₀ : Intensité du faisceau incident ;

I : Intensité du faisceau émergent de la solution

L : Longueur du trajet optique (épaisseur de la cuvette) : cm

C₀ : Concentration initial de la solution métallique avant l'extraction

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

Φ:Fraction du coacervat

V_{coacervat}:Epaisseur de la phase coacervat après extraction

V_{dilué}: Epaisseur de la phase diluée avant extraction

CPE : Could point extraction ;

C' : Concentration de la solution à analyser

ELL : Extraction liquide-liquide

EPT : Extraction par point de trouble

I₀: Intensité du faisceau incident

I : Intensité du faisceau émergent de la solution

ppm : Particule par million (mg/l)

E : Rendement de l'extraction de métal, %

T : Température : C°

t : temps : min ou h

TER : Terres rares

TA : tensioactif

ε : coefficient d'extinction molaire, l.mol⁻¹.cm⁻¹

Introduction générale

Introduction général

Les terres rares sont des métaux et des composés métalliques, qui sont utilisés dans un grand nombre de procédés de fabrication de haute technologie.

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[1]. Le lanthane joue un rôle important dans de nombreux domaines de la science des matériaux avancés à cause de leurs propriétés spectroscopiques et magnétiques exceptionnelles. Leur usage est incontournable dans multiples industries telles que : Convertisseurs catalytiques, automobiles, électroniques, alliages nickel-lanthane, stockage de l'hydrogène ...etc [2].

La demande industrielle pour cette ressource est en constante augmentation. Ceci a conduit à un effort soutenu pour améliorer les techniques d'extraction basées sur des procédés hydrométallurgiques dont l'efficacité repose sur celle des nombreux prétraitements.

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'intérêt dans diverses matrices environnementales.

Au début des années 1930, les tensioactifs non ioniques ont commencé à obtenir une importance industrielle, de puis la découverte, de dériver ethoxy les produits par l'addition de l'oxyde d'éthylène sur des molécules possédant des hydrogènes actifs. Aujourd'hui, ils sont employés dans tous les domaines industriels [3]. Par conséquent, les tensioactifs non ioniques (Alcools polyéthoxylés, AE, formule abrégée : C_iE_j) suscitent plusieurs d'intérêt puisqu'ils présentent de nombreux avantages dont notamment leur biodégradabilité, le caractère inoffensif, tant pour la santé que pour l'environnement.

De ce fait, nous avons opté d'utiliser l'alcool decaéthyléneglycolemonododecyl éther ($C_{12}E_{10}$), comme agent extractant pour l'extraction de lanthane par la technique de point de trouble. L'optimisation de procédé d'extraction est basée sur l'optimisation d'un paramètre expérimental à la fois tout en maintenant les autres constants.

Introduction général

Ce mémoire a été structuré en plusieurs chapitres :Après une introduction générale,

✚ Le premier chapitre présente des chapitres bibliographiques : Aperçu sur Les terre rares , Extraction par point de trouble, les tensioactifs et les techniques d'analyses.

✚ Le deuxième chapitre concerne à l'expérimental afin de décrire l'ensemble des expériences menées sur l'extraction de La(III)

✚ Le troisième chapitre présente les résultats obtenus ainsi que les interprétations requises.

Et enfin, nous terminons notre travail par une conclusion générale. où ils sont récapitulés les principaux résultats obtenus.

Partie Théorique

I. Introduction

Les terres rares consistent d’une famille très homogène, sont un groupe de 17 éléments aux propriétés chimiques , extrêmement voisines : le scandium (Sc) , l’yttrium (Y) et les quinze lanthanides (éléments 57 a 71) , lanthane (La) , cérium (Ce) , praséodyme, europium (Eu) , gadolinium(Gd) , terbium (Tb), dysprosium (Dy) , holmium (Ho) et lutécium(Lu) .

D’autre part, elles sont souvent trouvées ensembles dans les minerais à de faibles concentrations[1].

Le tableau de Mendeleïev ci-dessous présente les éléments chimiques classés par numéro atomique. Les terres rares sont mises en évidence en vert : Scandium (Sc), Yttrium (Y), et les lanthanides (La à Lu) ainsi que les actinides (Ac à Lr).

1																	18			
1	H																	He		
2	Li	Be	Symbol										B	C	N	O	F	Ne		
3	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar		
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr		
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe		
6	Cs	Ba	Lanthanoids		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
7	Fr	Ra	Actinoids		Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn							
				57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71		
				La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
				89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103		
				Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		

Figure 1: Les éléments terres rares (en vert) dans le tableau de Mendeleïev (Hatch, 2013)

On dit les terres « rares » par ce qu’elles ne sont pas fréquemment trouvées en concentrations commercialement rentables [4]

Les éléments terres rares sont subdivise en deux sous groupe selon leur masse atomique , d’un coté les terres rares légers (terres cériques), qui contient les éléments allant du lanthane a l’europium , et de l’autre les terres rares lourdes ,appeler aussi terres yttriques , qui contient les autres lanthanides , gadolinium au lutétium ainsi que l’yttrium, Cette distinction est importante notamment parce que chaque catégorie possède des niveaux d’utilisation et de demande différents [4]

II. Propriété

A l'état pur, les lanthanides, l'yttrium et le scandium sont des métaux grisacier, sauf l'euporium et l'ytterbium qui ont une couleur à une tendance jaune pâle, les lanthanides sont moyennement denses (à une densité de 5,24 pour l'euporium et 9,84 pour le lutétium), l'yttrium est relativement léger avec une densité de 4,47.

La température de fusion des terres rares est de 799°C pour le cérium à 1663°C pour lutétium [4]. Les propriétés magnétiques des éléments terre rares sont remarquables à l'origine d'une de leurs applications majeures et les aimants permanents de haute performance (Samarium-Cobalt et Néodyme-Fer-Bore).

Sous forme métallique, à l'air et à température ambiante les terres rares s'oxydent plus ou moins rapidement, elles ont toutes une tendance à s'oxyder avec un degré d'oxydation de +III, quelques-unes ayant aussi des degrés d'oxydation +IV (Ce, Pr, Tb) ou +II (Eu, Sm).

Les éléments terre rares ont des propriétés chimiques remarquables homogènes en particulier en solution où le rayon ionique influe peu.

Les propriétés spectrales des éléments des terres rares sont remarquables, tant en absorption (coloration), émission (luminescence) qui sont utilisées dans les applications de luminophores (écrans, éclairage) et de lasers. Les plus utilisés sont les ions d'yttrium, d'euporium (rouge et bleu), de cérium (jaune), de terbium et de thulium (vert) [4].

III. Aspects théoriques sur le lanthane

III .1.Description générale

Le lanthane est un métal gris-blanc qui appartient à la série des lanthanides ductile, a été découvert par Carl Gustaf Mosander en 1839 en Suède [2].



Figure 2 : Echantillon de lanthane

Le lanthane et les lanthanides forment une série de quinze éléments métalliques, d'une propriété chimique très analogue, dans le tableau de Mendeleïev (tableau périodique des éléments), les lanthanides et le lanthane occupent une seule et même case du tableau. [2].

III.2 .Propriétés du lanthane

Le lanthane s'oxyde facilement et ternit au contact de l'air, C'est éléments le plus réactifs de la série des lanthanides qui réagissant avec l'eau en donnant lieu à un dégagement d'hydrogène. Il permet aussi de réagie avec les oxydants et s'enflamme facilement, Ce métal est relativement répandu dans la nature,

Correspondant a le 28^{eme} élément le plus abondant, selon la classification de Pearson des acides et des basesL'ion La^{3+} est un acide dur, leur configuration électronique est $[Xe] 5d^1 6s^2$ et sa densité est de 6,18

Le tableau suivant résumé les principales propriétés du lanthane.[4]

Nom	Lanthane
Etat ordinaire	Solide
Numéro atomique	57
Masse volumique (g. cm^{-3})	6,18
Masse atomique (g / mol)	138,91
Température de fusion (°C)	920
Point d'ébullition (°C)	3464
Rayon atomique (Van der Waals) (nm)	0,186
Rayon ionique (nm) +3	0,104
Potentiel standard (La^{+3} / La) v	-2,52
Energie de première ionisation (kJ.mol ⁻¹)	539
Energie de deuxième ionisation (kJ.mol ⁻¹)	1098
Energie de troisième ionisation (kJ.mol ⁻¹)	1840

Tableau 1 : Propriétés chimiques du lanthane

III. 3.Les minerais du lanthane :

En général le lanthane n'existe pas seul mais se trouve avec d'autre minéraux de terres rares sous forme de monazite (Ce, La, Nd, Y Th) PO_4 , la monazite brute contient 15% de néodyme , 25% du lanthane , 50% du cérium et 10% d'autre éléments terres rares [2].

III.4.Utilisation du lanthane :

Le lanthane est la deuxième terre rare la plus surabondant. Dans les gisements connus, ce métal représente en moyenne près d'un quart des terres rares totales, également avec le cérium, l'une des terres rares dont le prix est aujourd'hui le plus bas.

Ses utilisations sont résumées comme suit :

- ✓ Permet de fabriquer des piles rechargeables à hydrure métallique de nickel-lanthane
- ✓ Utilisé dans des alliages métalliques dont le lanthane est un constituant majeur
- ✓ Utilisé dans la fibre optique pour augmenter la vitesse de transmission, des lentilles d'appareil photo haut de gamme, des télescopes, des jumelles (parce que le lanthane améliore la clarté), du verre absorbant le rayonnement infrarouge pour les lunettes de vision nocturne,
- ✓ catalyse de craquage des pétroles lourds en lit fluide
- ✓ le composé fluorescent pour des marquages antifraude (phosphate de lanthane LaPO_4),
- ✓ utilisé dans les cathodes pour la microscopie électronique,
- ✓ pour les détecteurs de neutrons et de rayons gamma,[4]

III.5. Toxicité et impact sur l'environnement

❖ .Effets sur la santé :

Le lanthane dans la plupart du temps est dangereux et toxique parce que les ions $+3$ sont absorbés au minimum par l'intestin humain, au milieu de travail, il doit être manipulé avec précaution parce que on peut respirer des vapeurs et des gaz avec l'air, et ceci peut causer des embolismes de poumons notamment pendant l'exposition à long terme, en résumé, ce peut être une menace au foie et au système nerveux central quand il s'accumule dans le corps humain [2].

❖ Effets sur l'environnement :

Le lanthane est probable 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.

Dans certains animaux vivants dans l'eau, on note particulièrement des effets sur la reproduction et le système nerveux ; il provoque aussi des dégâts au niveau des membranes cellulaires des daphnies[1].

I. Introduction :

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

L'extraction par point de trouble appelé également extraction a deux phase aqueuse ou extraction par coacervat , c'est une technique d'extraction liquide-liquide basée sur la séparation des composants de mélange aqueux par le biais d'emploi des agents tensioactif de type non ionique ou zwitterioniques, elle trouve un large domaine d'application industrielles surtout ces dernier années . elle est largement utilise dans le secteur d'hydrometallurgie[5], nucléaire[5] , biomédical[5] , protection de l'environnement [5].

II. Définition :

Le phénomène trouble est défini par de nombreuses interprétations très semblables qui se complètent, le mécanisme d'élimination a été discutés dans les années 60 a 90, néanmoins il reste une source de controverse.

Dans la théorie, l'attraction hydrophobe entraîne les molécules non polaires (queues hydrophobes, par exemple) à s'attirer entre elles dans un milieu aqueux afin de réduire les interactions non favorables avec l'eau en diminuant l'aire « inter-faciale », en d'autres termes la présence d'un corps hydrophobe détruit la structure initiale des molécules d'eau et obligé ces molécules a adapter un nouveau ordre (Tandford, 1980)[2].

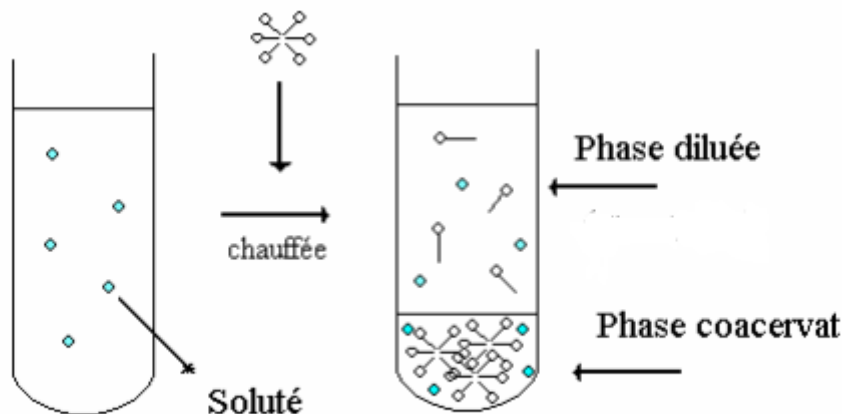


Figure 3 : schéma du phénomène de point de trouble

III. Principe :

L'extraction par point trouble (coacervat) est une méthode physico-chimique qui permet la séparation d'un ou plusieurs constituants organique ou inorganiques d'un mélange aqueux en

se basant sur les phénomènes d'agrégation micellaire caractérisant les tensioactif non ionique utilisés .[5]

L'opération d'extraction repose sur les étapes comme suite(figure 4) :

- Première étapes : solubilisation d'analyte, dans les agrégats micellaires formes
- deuxième étapes : apparition du trouble (sous l'effet de température)
- troisième étapes : séparation de deux phase l'une coacervat dense riche en TA et l'autre dite diluée pauvre en TA

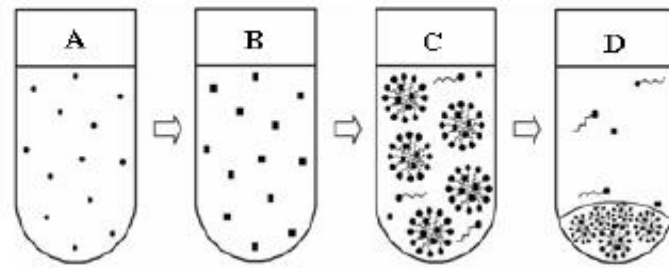


Figure 4 : Principe de l'extraction par point de trouble d'un ion métallique.

(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[5]

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

IV.1. Effet de la structure du tensioactif :

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

Par contre, 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 avec 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 majorité des agents tensioactifs.

-La diminution du point de trouble du tensioactif non ionique en présence des électrolytes peut être attribuée à un phénomène de relargage « salting-out » sur les divers groupements hydrophobes du tensioactif. L'électrolyte a tendance à affaiblir la liaison hydrogène entre la molécule d'eau et la tête polaire du tensioactif à cause de la solvatation des ions. La nature du contre ion peut intervenir sans le changement du point de trouble, ou par exemple (le point trouble diminue en fonction de l'électronégativité des éléments ($F^- > Cl^- > Br^- > I^-$)) [1]

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

Selon leur nature chimique, les composés organiques, ont une influence assez importante sur le point trouble, l'addition de certains composés organiques polaires par exemple les alcools peuvent diminuer le point trouble en milieu aqueux, Ces composés organiques influencent l'interaction hydrophobe et la répulsion entre les têtes polaires des surfactifs non ioniques [1]

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

L'addition d'une faible quantité d'un tensioactif anionique ou cationique provoque une augmentation importante du point trouble des tensioactifs non ioniques. [5]

Gu et Galera [5], ont observé que l'addition de 1,25 mM de SDS (dodecylsulfate de sodium) ou CTAB (cetyltriméthylammonium) à une solution 1% massique de Triton X-114 provoque une augmentation du point trouble de 50°C (de 25°C à 75°C), l'augmentation du point trouble est due à la formation de micelles mixtes, au fur à mesure que les molécules de tensioactifs ioniques sont ajoutées au système, une partie d'entre elles s'incorpore aux micelles du tensioactif non ionique et charge leur surface de répulsion entre micelles et les rend plus hydrophiles, par suite le point trouble augmente

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

L'extraction par point de trouble (coacervat) est une technique efficace et peu coûteuse, elle a fait l'objet de différentes études et améliorations portant sur la séparation et la pré-concentration des constituants d'un mélange aqueux par le biais d'emploi des agents surfactifs de types non ioniques [1]. Elle est très utilisée dans divers domaines surtout ces dernières années, tels que [1] :

- L'extraction des métaux lourds.
- Traitement des hydrocarbures et des eaux usées.
- 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 des éléments extraits que pour protéger l'environnement [1] :

Le tableau suivant résume quelques exemples d'application[1] :

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

Tableau 2 : exemple applications de l'extraction au point de trouble

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

- ✓ Les tensioactifs non ionique sont moins dangereux que les solvants organique couramment employée pour l'extraction liquide-liquide, ils sont biodégradables, ils ne sont ni inflammables ni volatils, ce qui est autorisé de classer la CEE comme un processus de chimie verte.
- ✓ Les tensioactifs employés pas cher, les prix sont raisonnables sur le marché.
- ✓ CPE nécessite une petite quantité de agent de surface (généralement quelque milligrammes)
- ✓ Le développement expérimental du processus de séparation ou de pré-concentration est très simple a mettre en œuvre et a été décrit par divers chercheurs
- ✓ La température basse du point trouble permet a certains surfactifs de sépare ou pré-concentration des molécules thermosensibles d'importance biologique ou environnement [2].

I. Introduction

Un certain nombre de substances ou molécules quand dissoutes dans un solvant tendent à se concentrer à la surface ou l'interface, de telles molécules sont dites « actives » à la surface et souvent nommées tensioactif ou surfactant [2].

Depuis longtemps les humains utilisent les tensioactifs pour la fabrication des détergents, le premier détergent connu qui existe depuis l'antiquité c'est le savon [2]. Au début du 21^{ème} siècle, 11 millions tonnes dans le monde ont été estimées du volume de production de surfactifs, dont 2,4 en Europe [2]. Dans les dernières années, le but de beaucoup de recherches a été de comprendre son rôle dans les nombreux processus chimiques et opérations de génie chimique [2].

II. Définition

Les tensioactifs, agents de surface ou surfactifs se sont composés d'amphiphiles (c'est-à-dire que les composés dont les molécules doivent posséder deux parties, l'une polaire et elle a une affinité marquée pour l'eau, qui est liée à une autre partie non polaire et elle a une affinité pour les huiles), d'origine naturelle ou synthétique. La structure chimique des tensioactifs est formée de deux parties de polarités différentes : une tête polaire dite hydrophile liée à une chaîne hydrocarbonée (linéaire ou ramifiée) et l'autre hydrophobe [6].



Figure 5 . schéma simplifié d'un tensioactif

III. Classification des tensioactifs

Les tensioactifs sont classés suivant la structure de leur molécule, ou selon le type de séparation qui se produit dans l'eau, il existe quatre grandes classes : ionique, cationique, non ionique et zwitterionique (ou amphotère) [2].

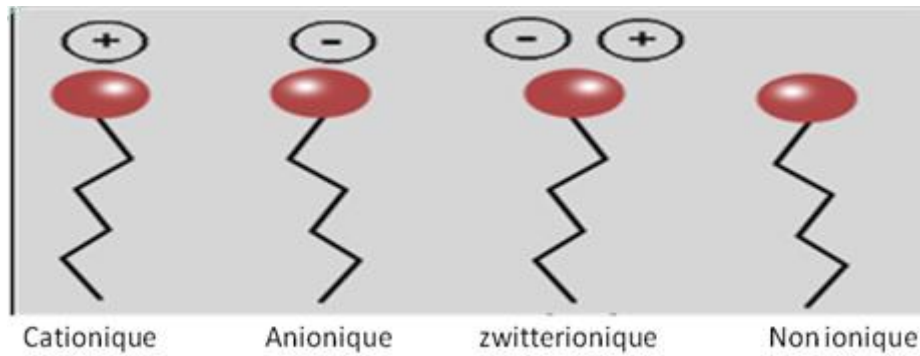


Figure 6. différents tensioactifs

III.1. Tensioactifs anioniques

Comportent un groupement ionique chargé négativement en solution aqueuse, contiennent un ou plusieurs groupes fonctionnels (carboxylate, sulfate, sulfonate ou phosphate). Ce sont les agents tensioactifs les plus utilisés industriellement. [7].

Les tensioactifs anioniques se dissocient en un anion et un cation qui est en général un métal alcalin ou un ammonium quaternaire [2].

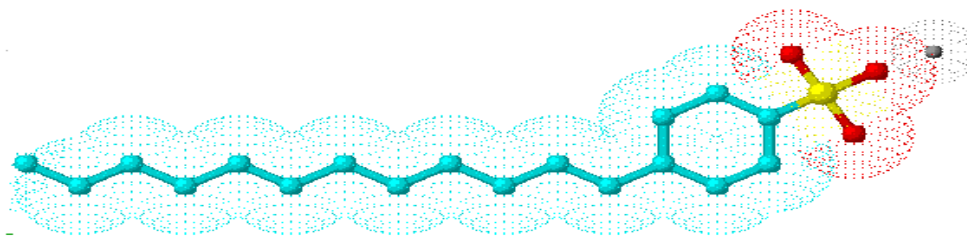


Figure 7. Exemple de tensioactif anionique

(dodécylsulfonate de sodium ($C_{12}H_{25}C_6H_4SO_3^-$, Na^+))

III.2. Les tensioactifs cationiques

Comportent un groupement ionique chargé positivement en solution aqueuse [7]. Les tensioactifs cationiques s'ionisent en solution aqueuse sous forme d'un anion organique tensioactifs et un cation, généralement de type halogénure, et la majorité en tensioactifs cationiques, sont soit des composés azotes de sel d'amine grasse, soit de sel d'ammonium [2]. Ces tensioactifs sont les moins utilisés à l'échelle industrielle. Ils sont utilisés par exemple comme adoucissants de textiles émulsionnants, bactéricides shampoings [2].

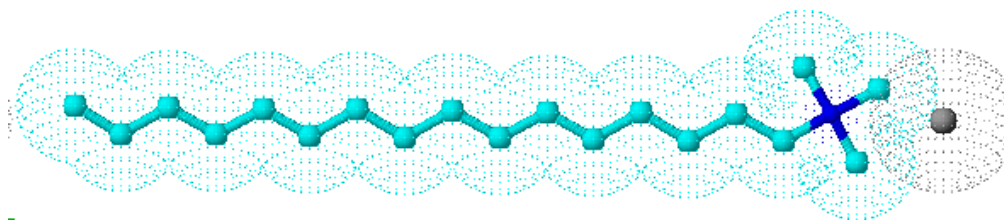


Figure 8. Exemple de tensioactif cationique amine secondaire RNH_2 en milieu acide (HCl)

III.3. Les tensioactifs amphotères

Les tensioactifs zwitterioniques possèdent deux groupements ioniques, l'un cationique et l'autre anionique, qui se neutralisent au pH isoélectrique. [7].

Principalement on a : les bétaines, les sulfobétaines, les dérivés des acides aminés, etc. Ces classes représentent les tensioactifs traditionnels, en revanche il existe d'autres tensioactifs non traditionnels : les sels biliaires (sels d'acide cholique) et les drogues comme le dexverapamil-HCl. [8].

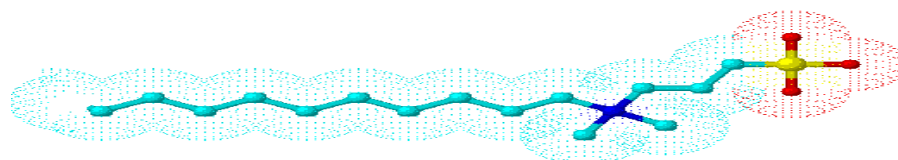


Figure 9. Exemple de tensioactif amphotère

(N-dodécyl N,N-diméthylammoniopropanesulfonate ($\text{C}_{12}\text{H}_{31}\text{N}^+, \text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2\text{SO}^-$))

III.4. Tensioactifs non ioniques

Tous les types des tensioactifs cités précédemment peuvent être caractérisés par l'existence de charges sur la molécule ce qui leur donne une certaine solubilité dans l'eau, Il existe une autre classe de tensioactifs qui ne s'ionisent pas en solution aqueuse (leur charge étant nulle). Ces tensioactifs dits « non ioniques » présentent plusieurs avantages tels que: faible sensibilité à la présence d'électrolytes, faible sensibilité au pH, Biodégradabilité, plus grande souplesse dans la structure moléculaire, de bonnes propriétés toxicologiques, Une position avantageuse par rapport aux réglementations en vigueur, facilité d'approvisionnement, bon rapport coût/efficacité, compatibilité avec toutes les autres classes de tensioactifs, propriétés physico-chimiques importantes.[6].

Cette classe de tensioactifs est constituée de plusieurs groupes tels que les alcools polyéthoxylés, les alkylphénolpolyéthoxylés, les esters d'acides gras et de Polyéthylène-glycols, etc [8].

Les tensioactifs non ioniques représentent 30% d'environ de la production mondiale [2]. Cette classe de tensioactifs est la deuxième en application industrielle et la première dans les publications scientifiques [2].

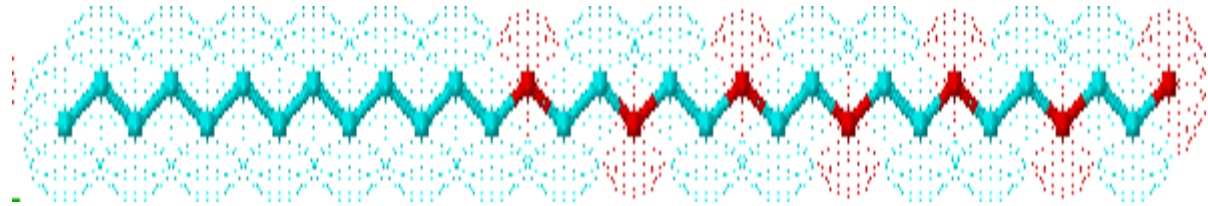


Figure 10. Exemple de tensioactif non ionique

(dodécanol hexaéthoxylé $n - C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_6H$)

IV. Domaines d'application des tensioactifs

Les tensioactifs permettent de jouer deux rôles impotence :

- soit de matière première de basse (pour la formation du produit détergent, cosmétique)
- soit de produits auxiliaires dans les procédés de formation de l'industrie textile ; des métaux ; du cuir ; du pétrole etc..

✓ Détergence :

Les tensioactifs représentent la matière premier de basse pour la fabrication des produits détergents (poudre ou liquide) avec une moyenne de 20 % de la composition du ménagers et industriels

Les industries utilisatrices sont aussi bien l'agro-alimentaire, la pharmacie ou les travaux publics , on peut divise ces application en deux groupe ,le premier groupe correspond aux opérations de nettoyage dans le domaine institutionnel (hôpitaux, écoles,...) et le deuxième groupe correspond aux usages industriels , la détergence ménagère , se regroupe on plusieurs grandes classe de produits les lessives ; les adoucissants ; les produits vaisselle et d'entretien ; le secteur des lessives est plus gros consommateur de tensioactif ; il représente plus de 50% du marché mondial .[1].

✓ Cosmétique

On distinguer deux grands domaines d'application :

- la cosmétique rincée, constituer les produits d'hygiène lavant, tels que les shampooings ; gels douche et dentifrices, dans ce domaine la propriété détergente du tensioactif
- la cosmétique blanche, les produits de beauté ; les maquillages et d'autres produits de soins.[1].

✓ Industriels

Les applications des tensioactifs dépendent d'une ou plusieurs des propriétés d'usages suivantes :

-Le pouvoir solubilisant : les tensioactifs permettent d'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 caractérise 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 : caractérise la dispersion des particules liquides dans une autre phase liquide non-miscible

-Le pouvoir dispersant : permettent augmenter 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. . [1]

V. Alcools polyéthoxylés

Les tensioactifs employées dans ce travail sont l'alcool éthylique de polyéthylène a longue chaîne produit a partir d'oxyde d'éthylène et d'alcool gras avec une longue chaîne carbonée, et l'avantage de ces surfactants est leur biodégradabilité, ils ont un certain nombre de propriétés intéressantes connexes a leur comportement dans les solutions aqueuses [2].

Le tableau (3) représente certains propriétés des alcools polyéthoxylés choisis en fonction de leur point de trouble et du temps de décantation des phases (coacervat et phase diluée). [1].

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

Tableau 3. propriétés des alcools polyéthoxylés

V .1. Decaethylene glycol monododecyl éther C₁₂E₁₀:

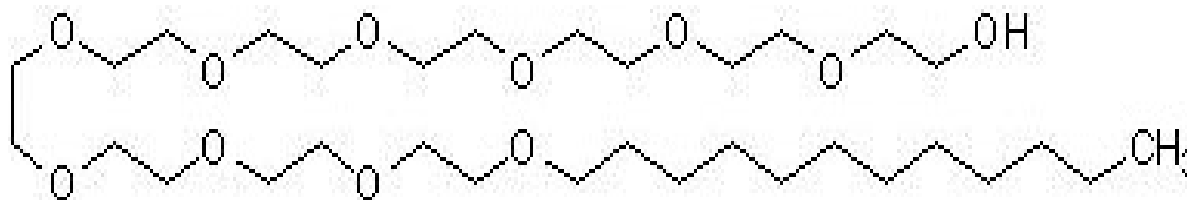


Figure 11. Structure chimique Decaethylene glycol monododecyl éther C₁₂E₁₀

Propriété	Valeur
Nom	Polyoxyethylene(10)dodecyl Ether 3,6,9,12,15,18,24,27,30-Decaoxadotetracontan- 1-ol
Synonyme	C ₁₂ E ₁₀
Masse molaire	654,492 g / mol
Température trouble	97 °C à 1% m/m dans l'eau
HLB	12 ,0

Tableau 4. Propriétés physico-chimiques deDecaethylene glycol monododecyl éther
C₁₂E₁₀

I .Introduction

La spectroscopie d'adsorption ultraviolet-visible est une technologie dont le développement a été très importante ces dernières années dans l'objet de faciliter la mise en œuvre, plus rapide et plus performant, elle est relativement simple dans la construction et n'inclut pas assez de méthode complémentaire dans son utilisation, elle est très performant dans l'analyse quantitative et l'analyse qualitative [2].

II . Principe

L'UV visible est appliqué à des produits contenant un groupement chromophore, surtout les molécules contenant ou moins noyau aromatique ou un radical, également sur les composés hétérocyclique.

Quand un faisceau de radiation monochromatique parallèle traverse sous incidence normale un milieu absorbant homogène et constitué d'une solution de N composé dissous ne réagissent pas les uns sur les autres, donc l'absorbance de l'ensemble est égale à la somme des absorbances spécifique.

Lors de ce procédé, la molécule passe de l'état fondamentale vers l'état excité.

La spectrophotomètre UV-visible s'occupe des électrons de valence, les transitions possibles sont les électrons des orbitales moléculaire non liante et liante et orbitale moléculaire anti-liante [9].

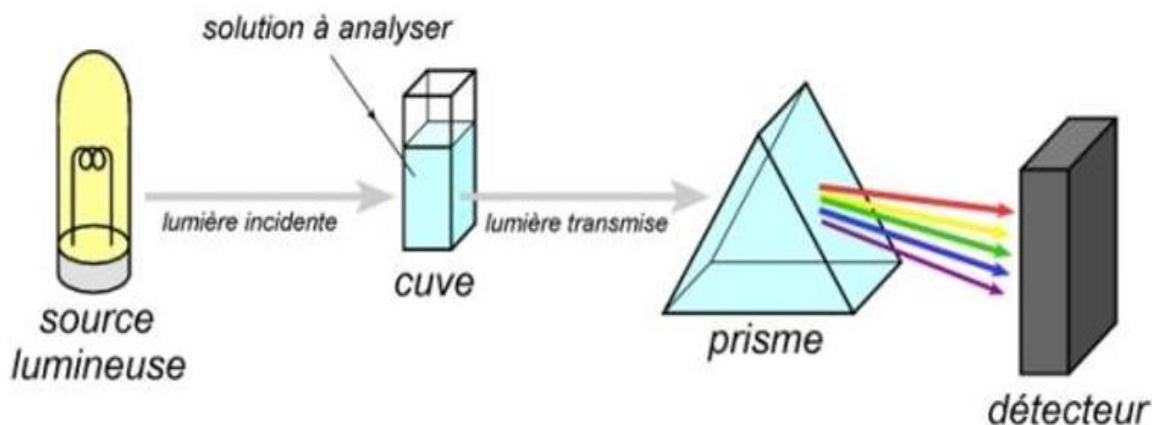


Figure 12. principe de la spectrophotométrie UV-visible

III . Appareillage :

Les spectres d'absorption sont enregistrés en utilisant des spectrophotomètres dont les plus couramment employés sont des optiques à double faisceau et ont une capacité de sélection

automatique de longueur d'onde, un spectrophotomètre est se trouve sous trois modules : source lumineuse, le système dispersif, le système détection.

Les spectromètres optique a double faisceau sont caractérisés par un faisceau provenant du monochromateur sépare en deux le premier traversant la cuve de l'échantillon et la deuxième dans la cuve de référence, deux miroirs sous forme de secteurs rotatifs, synchronisés avec le mouvement étape-par-étape du réseau, permettent au détecteur de comparer exactement les intensités transmises par l'un ou l'autre des deux chemins pour exactement la même longueur d'onde.

L'appareil peut être outille d'un détecteur ou de deux détecteurs en même temps [2].

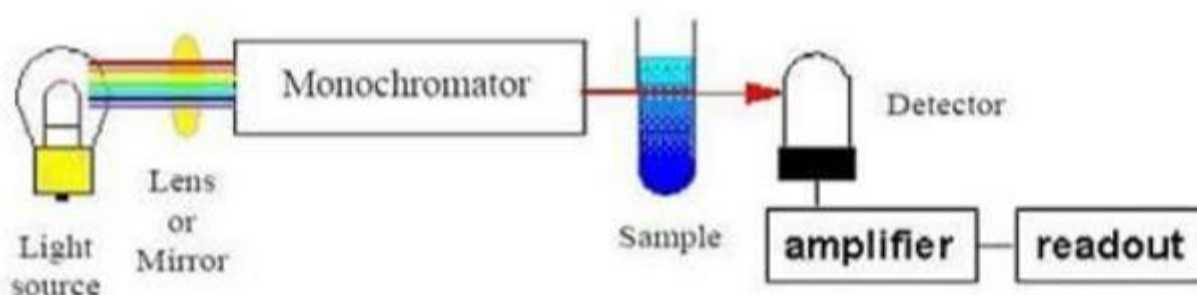


Figure 13. schéma général d'un spectrophotomètre

IV. Les conditions d'utilisation de la spectrophotométrie UV-visible :

- ✓ La substance a analysée doit être dissoute dans un solvant convenablement choisi , ce dernier ne devraient pas absorber dans la même région étudiée
- ✓ La solution doit être placée dans une cellule appropriée, transparente à la lumière dans la bande de fréquences étudiées [9].

Partie expérimentale

Ce 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 :

-Tensioactifs non anionique decaéthylenglycolemonododecyl éther $C_{12}E_{10}$, l'acide chlorhydrique a été fournis par Sigma-Aldrich

-Nitrates de lanthane(III) hexa-hydraté, chlorure de sodium, sulfate de sodium Na_2SO_4 , chlorure de potassium KCl ,et Arsenazo(III) a été fournis par Carlo Erba. Acétate d'ammonium a été fourni par Biochem.

II. Appareils et instruments de mesure :

-Les pesées sont faites à l'aide d'une balance analytique électronique de type **OHAUS**.

-L'appareil utilisé pour le chauffage est une étuve de type Memmert , +/- 0,5°C du précision

-Les mesure de pH sont effectuées par un pH mètre **HANNA** instruments de type **2210**, qui utilise une électrode combinée

-spectrophotomètre d'absorption UV-Visible de type Lambda 80 SPECORD®210plus, a été fourni par Analytik Jena et utilisé pour le dosage du lanthane (III).

III. Dosage du lanthane par complexométrie visible

Le protocole est comme suivant :

1. on doit commence par la préparation des solutions nécessaire pour le dosage des ions La(III)
par l'arsenazo(III) , donc Dans une fiole jaugée de 100 ml, on introduit une quantité de 0,0790 g d'arsenazo(III) et on complète avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge. Afin d'obtenir une concentration de 10^{-3} mol. L⁻¹.
2. La solution tampon est préparée par la dissolvant d'une quantité de 77,080 g d'acétate d'ammonium dans 500 ml d'eau distillée au-quelle on ajoute de l'acide chlorhydrique à 5 M pour avoir un pH tampon égal à 3,32 puis on complète avec de l'eau distillée jusqu'à 1000 ml.
3. On prélève 100 µl de la solution métallique La(III), qui est conduit à l'analyse tout , en ajoutant
100 µl d'arsenazo(III). (10^{-3} mol. L⁻¹) et 2 ml de la solution tampon à pH=3,32.
4. Le complexe Arsenazo-lanthane absorbe à 662 nm.

IV. Extraction par la technique de point de trouble

✚ Procédure d'extraction :

Les expériences d'extraction d'ion métallique de La(III), en milieu aqueuse par la technique de point trouble, ont été réalisées dans des tubes à essai (système batch). Différentes quantités de tensioactifs non ionique $C_{12}E_{10}$ (decaéthylenglycolemonodécyléther) ont été solubilisées dans 10 ml de la solution aqueuse métalliques présence de sel chlorure de sodium (NaCl) qui a été ajoutée de manière séquentielle à ce mélange. Puis ces tubes à essai ont été chauffés à $67^{\circ}C$ dans l'étuve pendant un temps approprié. Après la séparation des deux phases, une diluée et l'autre riche en tensioactifs (coacervat), le lanthane présent dans la phase diluée est dosé par la technique de spectrophotométrie UV- visible (lanthane (III)) en utilisant l'Arsenazo(III) comme complexant.

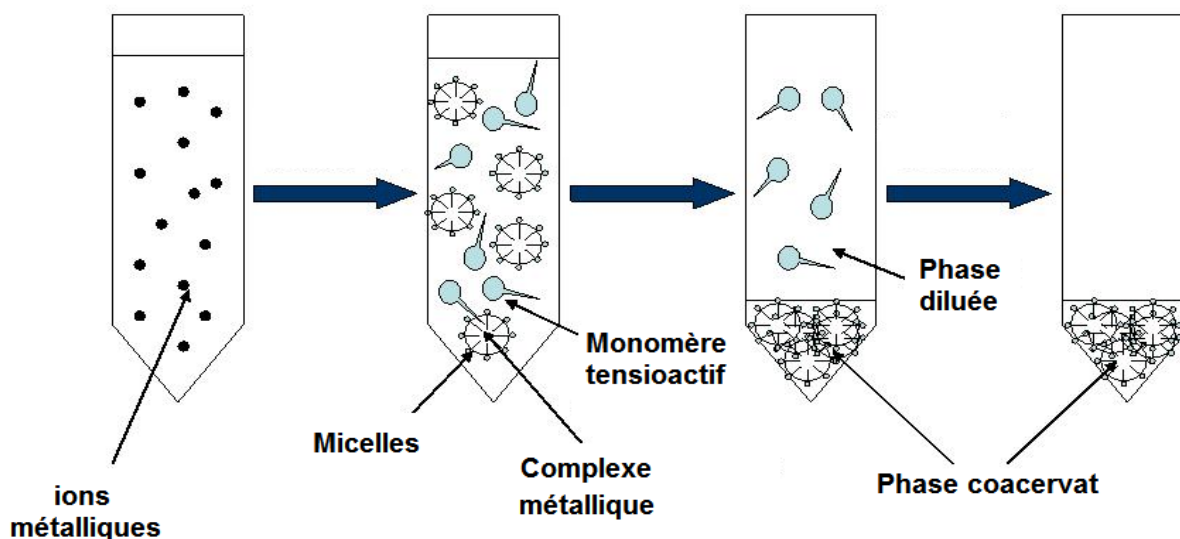


Figure 14 : Procédure d'extraction par point de trouble

V. Détermination des conditions optimales de l'extraction

V.1. Etude hydrodynamique de la technique de point de trouble

Cette expérience est faite afin d'obtenir une bonne séparation des phases ; diluée et de coacervat. et pour avoir des températures de travail plus intéressantes même à échelle industrielle.

Pour cela, une quantité fixe du chlorure de sodium a été ajoutée à la solution diluée, constituée seulement de l'eau distillée. Le tout est porté à plusieurs températures de l'étuve.

V.2. Influence de la force ionique sur l'extraction de La(III) par C₁₂E₁₀

Afin d'augmenter le transfert de masse lors de l'extraction du La(III) par le tensioactif C₁₂E₁₀, en utilisant la technique de point de trouble, différentes quantités de sel du chlorure de sodium (1 à 20% m/m) ont été ajoutées à la solution aqueuse métallique. La quantité du tensioactif était fixe et égale à 5% m/m et celle du lanthane était de 100 ppm. La réponse des expériences s'est effectuée et a été suivie par le rendement d'extraction. Les conditions optimisées précédemment ont été maintenues constantes. Le lanthane est quantifié par voie spectrophotométrique visible.

V.3. Effet de la concentration du tensioactif C₁₂E₁₀

Les expériences de l'influence de la concentration de tensioactif non ionique C₁₂E₁₀ sur l'extraction du La(III) ont été étudiées pour différentes concentrations allant de 10 à 15% (m/m). Les autres conditions sont fixées. Le lanthane est déterminé par voie spectrophotométrique visible.

V.4. L'impact de la nature du sel sur l'extraction de La(III) par C₁₂E₁₀

Deux types de sel à savoir le chlorure de potassium et le sulfate de sodium à des concentrations égales (10% m/m) ont été testés dans les expériences d'extraction du lanthane par C₁₂E₁₀. Ce dernier a été varié dans l'intervalle allant de 0,5% à 25% m/m. La réponse expérimentale a été suivie par la fraction du coacervat et de la phase diluée et par le rendement d'extraction du La(III). Alors les conditions optimisées précédemment ont été maintenues constantes.

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), 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 C₁₂E₁₀ en utilisant la technique de point de trouble. La gamme du pH d'étude est de 1 à 10 alors que la concentration d'ion métallique était maintenue à 100 ppm.

Les données bibliographiques de la prédominance de notre ion métallique 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 (La³⁺) 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)₃ où un composé hydrosoluble (La(OH)²⁺) apparait à pH=8 (Figure 15).

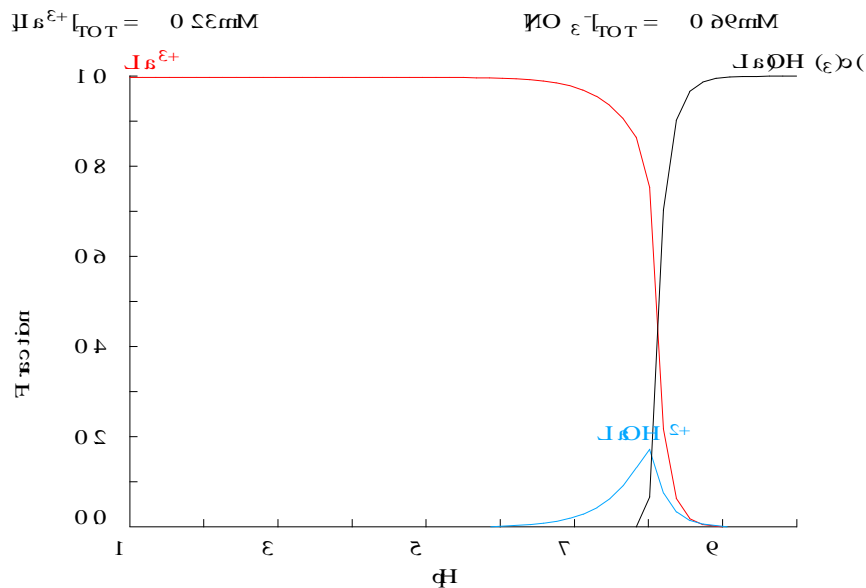


Figure 15 :Prédominance des espèces de nitrate de lanthane en fonction du pH.

Logiciel MEDUSA. $[La^{3+}] = 100$ 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 (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 ($\text{La}(\text{NO}_3)^{2+}$) fait apparition à un pH de 2 à 8 (Figure 16).

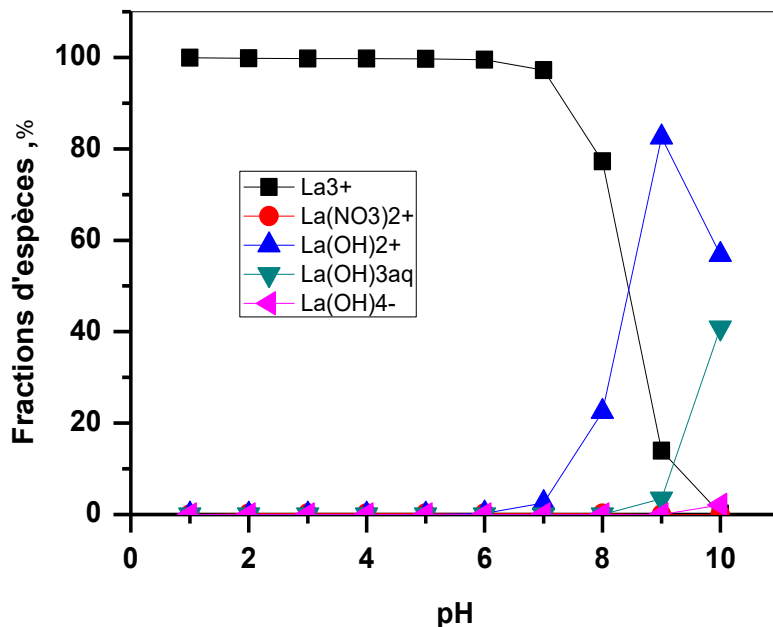


Figure 16 :Prédominance des espèces de nitrate de lanthane en fonction du pH.

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

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

L'Arsenazo(III) est un composé dérivé de l'acide chromotrope ($\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{AS}_2\text{N}_4\text{O}_{14}\text{S}_2$), ce ligand présente la particularité de former des complexe stables avec les ion lanthanides et d'autre ions [10].

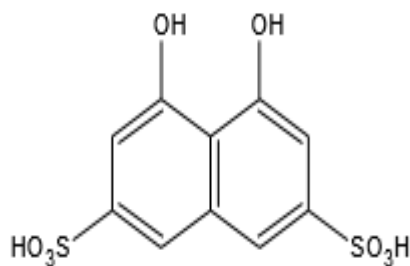


Schéma 17: acide chromotrope

Généralement l'Arsenazo(III) est utilisé dans les dosages spectrophotométriques de plusieurs ions métalliques [11], y compris le lanthane(III). La figure 18 représente la structure du complexe formé (Az(III)-La) de couleur mauve.

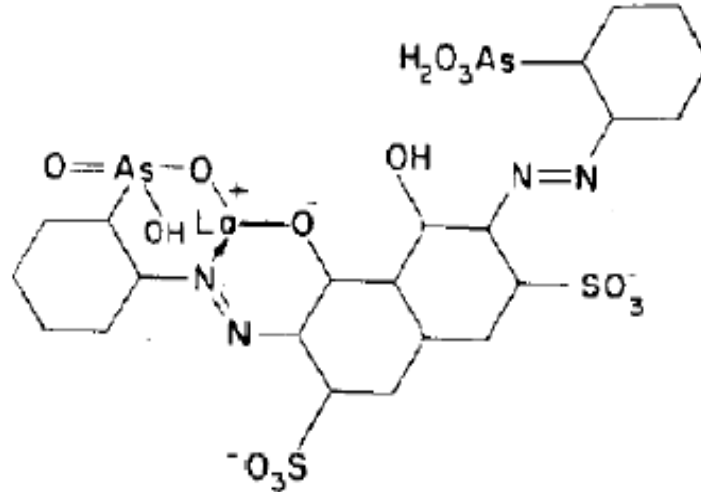


Figure 18 : Structure du complexe (Az(III)-La)

L'Arsenazo(III) forme un complexe stable avec l'ion La(III), à pH=3,3, en absorbant à une longueur d'onde caractéristique de 660 nm [4] (voir figure 19).

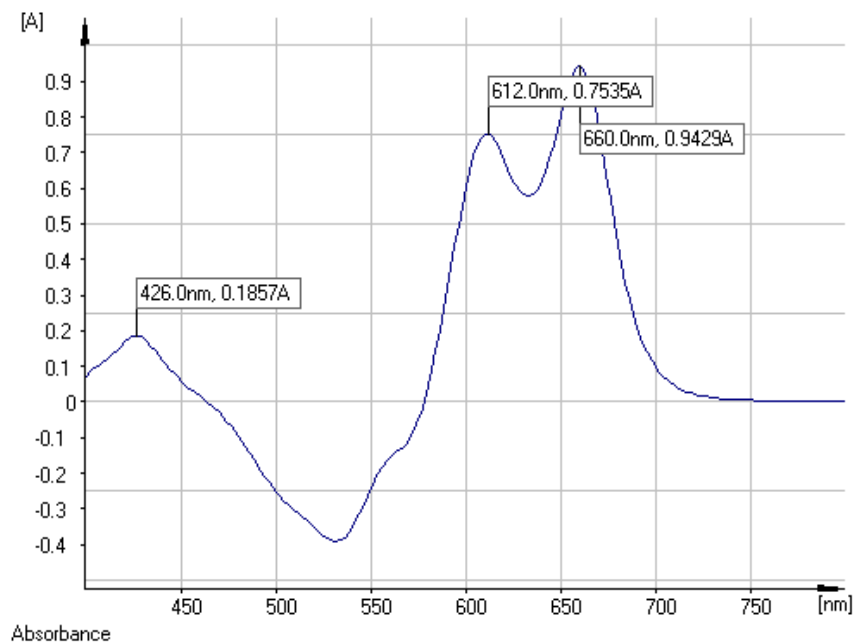


Figure 19 : Bande d'absorption visible des ions La(III)

III. Dosage des ions métalliques La(III)

Différentes concentrations en lanthane(III) ont été utilisées pour tracer la courbe d'étalonnage correspondante (figures 20). La quantification du La(III) est faite par la technique de spectrophotométrie d'absorption Visible, et ce au moyen d'un dosage par complexométrie en utilisant l'Arsenazo(III).

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

$$\text{Absorbance} = \text{Log} \frac{I_0}{I} = \epsilon L C' \dots \dots \dots (1,2)$$

Où :

I_0 : 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.

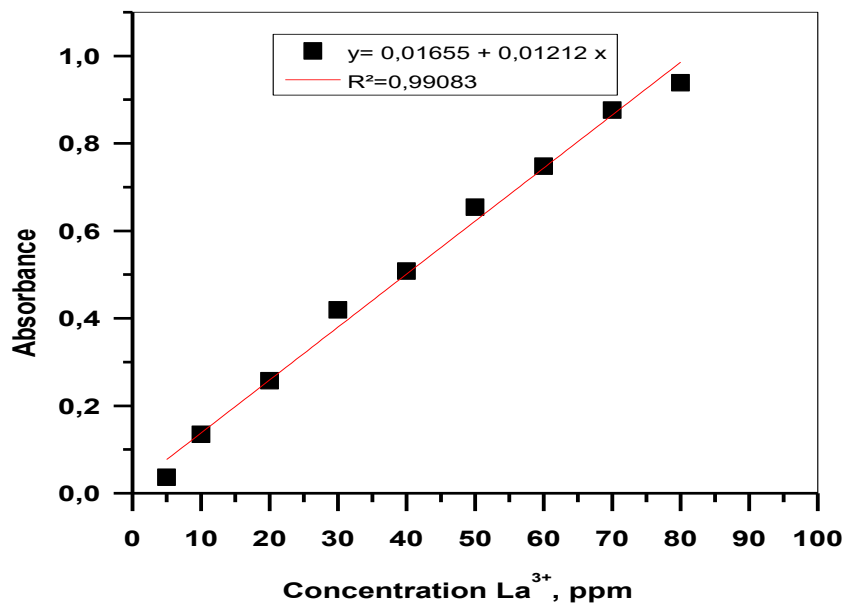


Figure 20 : Courbe d'étalonnage du La(III)

La courbe ci-dessus (figures 20) est linéaire dans l'intervalle de concentrations choisies, donc la loi de Beer-Lambert est vérifiée

IV. Etude de l'extraction de La(III) par la technique de point trouble

Ce chapitre est consacré à l'étude paramétrique de l'extraction des ions de Lanthane(III) par la technique de point de trouble (EPT), en utilisant l'alcool polyéthoxylé C₁₂E₁₀ 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 3, et la fraction du coacervat (ϕ) défini par l'équation 4 :

Rendement d'extraction

$$E(\%) = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100 \dots \dots \dots (3)$$

Fraction du coacervat

$$\phi = \frac{V_{\text{coacervat}}}{V_{\text{dilué}}} \dots \dots \dots (4)$$

Avec :

C_0 : Concentration initial de la solution métallique avant l'extraction ;

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

$V_{\text{coacervat}}$: Epaisseur de la phase coacervat après extraction ;

$V_{\text{dilué}}$: Epaisseur de la phase diluée avant extraction.

IV.1. Etude hydrodynamique de la technique de point de trouble

Pour les tensioactifs non ioniques, la température a un effet considérable sur la réduction du caractère hydrophile provoquée par la désolvation des unités PEG. Ainsi, il semble que l'apport thermique influence les performances de l'extraction. Aussi, le contrôle du point de trouble à une température souhaitée est possible avec l'addition de sels au système tensioactif, ce qui rend la technique d'extraction par point de trouble plus stable et la séparation des deux phases devient plus facile. Afin de vérifier cette possibilité, nous avons décidé d'évaluer l'effet du sel de chlorure de sodium sur la température. L'évolution de la fraction du coacervat par rapport à la quantité du sel à différentes températures est donnée par la figure 21.

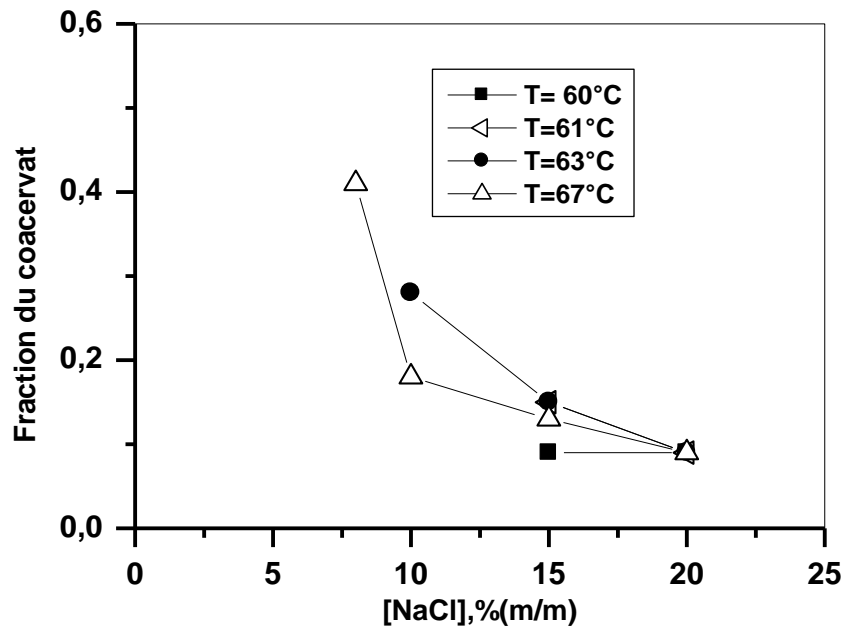


Figure 21: Evolution de la fraction du coacervat en fonction de la quantité de sel (NaCl) à différentes températures (60°C, 61°C , 63°C ,67°C) ; [La(III)]=100ppm ; [C₁₂E₁₀] = 5,0% (m/m) ; t = 150min

De cette dernière, on note qu'il n'y avait pas de formation de phase coacervat jusqu'à 10% du sel pour les températures 60 et 61°C. Au-delà de cette dernière, la fraction du coacervat reste pratiquement constante. Pour les températures 63 et 67°C, on remarque que la fraction du coacervat diminue avec l'augmentation de la quantité du sel.

Ce phénomène peut s'expliquer par la solvataion d'électrolyte, ce qui affaiblit les liaisons hydrogène entre la molécule et la tête polaire du tensioactif, c'est-à-dire l'effet de relargage «salting-out». Des travaux antérieurs ont montré que l'ajout de 10% de chlorure de sodium pouvait abaisser la température de point de trouble du tensioactif non ionique C₁₂E₁₀ (concentration de 1% en poids) de 97°C à 67°C [1]. Une température de 67°C a été choisie pour la suite de notre étude.

IV.2. Influence de la force ionique sur l'extraction de La(III) par C₁₂E₁₀

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)[12]. L'effet de salting-out diminue la température d'équilibre nécessaire à la séparation des deux phases et favorisent la déshydratation du groupe éthyloxy sur la surface

externe des micelles. Par conséquent, les concentrations de solubilisation dans les micelles sont favorisées à une concentration en sel plus élevée[13].

Afin d'étudier l'influence de la force ionique sur l'extraction du lanthane par le tensioactif non ionique C₁₂E₁₀, un sel de chlorure de sodium a été utilisé comme électrolyte dans l'intervalle de 8 à 20% (m/m). Les rendements d'extraction de La(III) par le tensioactif non ionique C₁₂E₁₀ en fonction des quantités de sel sont représentés dans la figure 22.

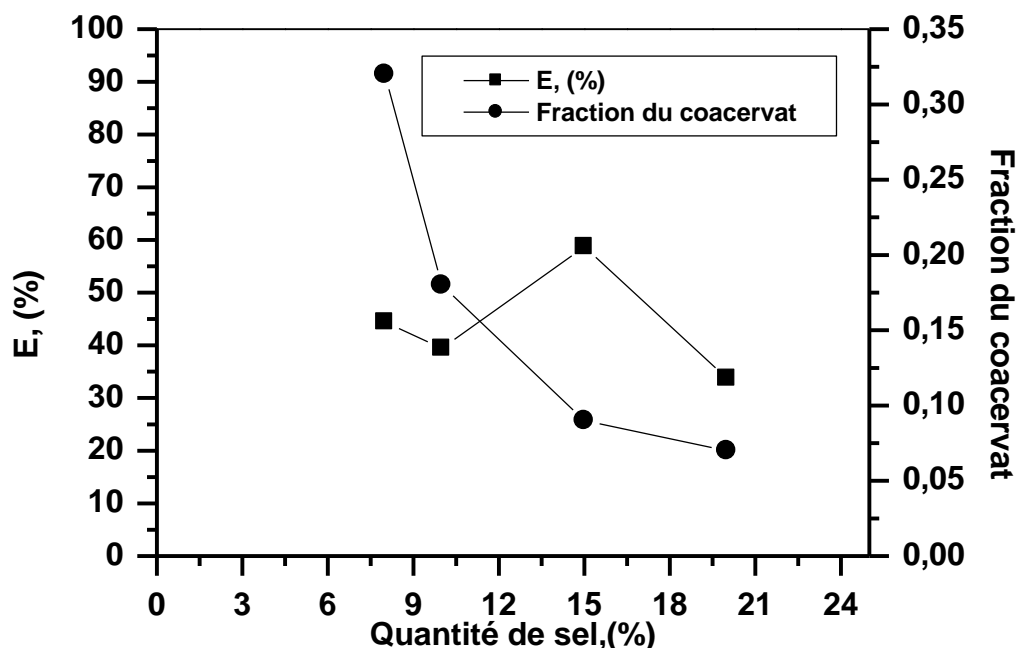


Figure 22 :Evolution du rendement d'extraction de La(III) et la fraction du coacervat en fonction de la quantité de sel (NaCl). [La(III)]=100ppm ;[C₁₂E₁₀] = 5,0%(m/m) ;T= 67,0°C ;
t = 150min

On constate que les rendements d'extraction de La(III) augmentent avec l'augmentation de la quantité du sel de chlorure de sodium dans les solutions aqueuses où il atteint un maximum de 58,70% en présence de 15,0% (m/m) de NaCl .Au-delà de cette dernière quantité en sel, les rendements d'extraction de La(III) ont diminué (Figure 22). Notons que la fraction du coacervat diminue avec l'augmentation de la quantité du sel dans la solution métallique objet de l'extraction (Figure 22). Deux quantités de 10,0 et 15,0% (m/m) de NaCl ont été choisies pour la suite de notre étude, afin d'enlever toutes anomalies quant à l'extraction des ions de La(III).Des résultats similaires ont été trouvés par d'autres auteurs[13-15].

IV.3. Effet de la concentration du tensioactif $C_{12}E_{10}$

La concentration du tensioactif non ionique utilisé comme extractant est l'un des facteurs clé de la technique d'extraction par point de trouble. Elle influence l'efficacité de la technique en agissant sur la formation du volume de coacervat [15]. Techniquement une EPT stable et efficace devrait maximiser le rendement de l'extraction d'ion métallique et minimiser le volume du coacervat (épaisseur dans le tube d'extraction)[15]. Les expériences de l'influence de la concentration de tensioactif non ionique $C_{12}E_{10}$ sur le rendement de l'extraction du La(III) ont été étudiées pour différentes concentration allant de 0,5 à 25% (m/m) à deux quantités différentes en sel NaCl 10 et 15% (m/m) afin d'enlever toutes anomalies quant à l'extraction des ions La(III). Les résultats du rendement d'extraction de La(III) sont donnés dans la figure 23.

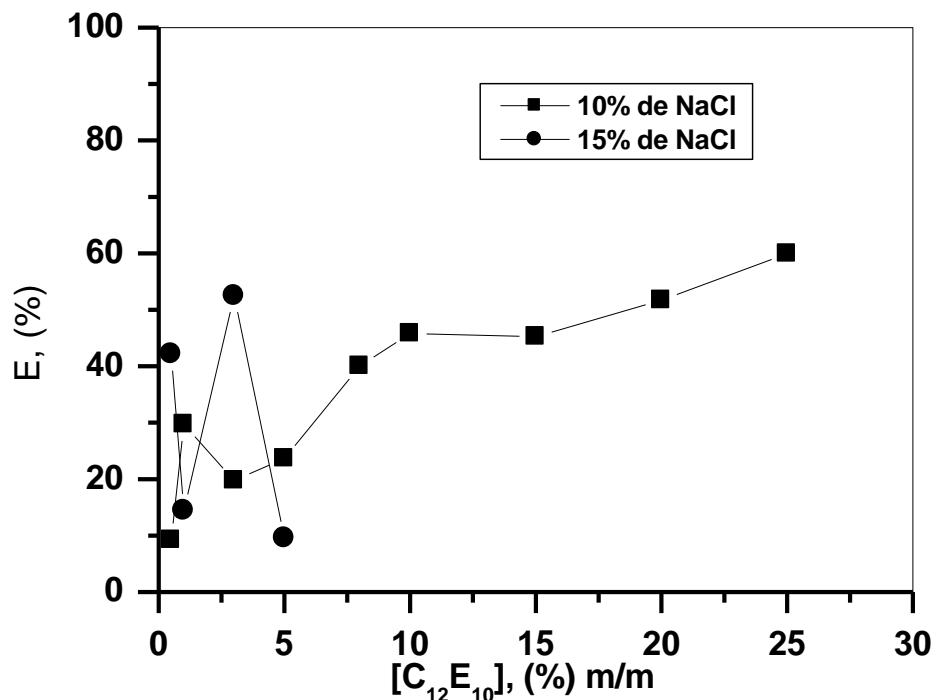


Figure 23: Effet de la concentration de tensioactif $C_{12}E_{10}$ sur le rendement d'extraction du La(III). [La(III)] = 100 ppm; $T=67,0^{\circ}C$; [NaCl] = 10,0 et 15,0% (m/m) ; $t=150$ min

D'après la figure 23, on constate que les rendements d'extraction de La(III) augmentent avec l'augmentation de la concentration de tensioactif lorsque la quantité du sel est égale à 10%. Le rendement maximal d'extraction de La(III) est égale à 59,93% à une concentration de tensioactif égale à 25%. Mais dans ces conditions, La fraction du coacervat atteint un

maximum de $\Phi=0,9(4,8 \text{ cm})$ ce qui n'est pas intéressant techniquement où on récupère un petit volume à doser, de la phase métallique après extraction.

Ce qui concerne les expériences d'extraction de La(III) à une quantité du sel égale à 15%, on remarque que les rendements d'extraction de La(III) augmentent jusqu'à une concentration de tensioactif égale 3,0%. Il atteint un maximum de 52,48%. Puis, il diminue à 5,0% en tensioactif. Au-delà de cette dernière, on remarque que la phase coacervat devient plus dense et la séparation des deux phases est impossible.

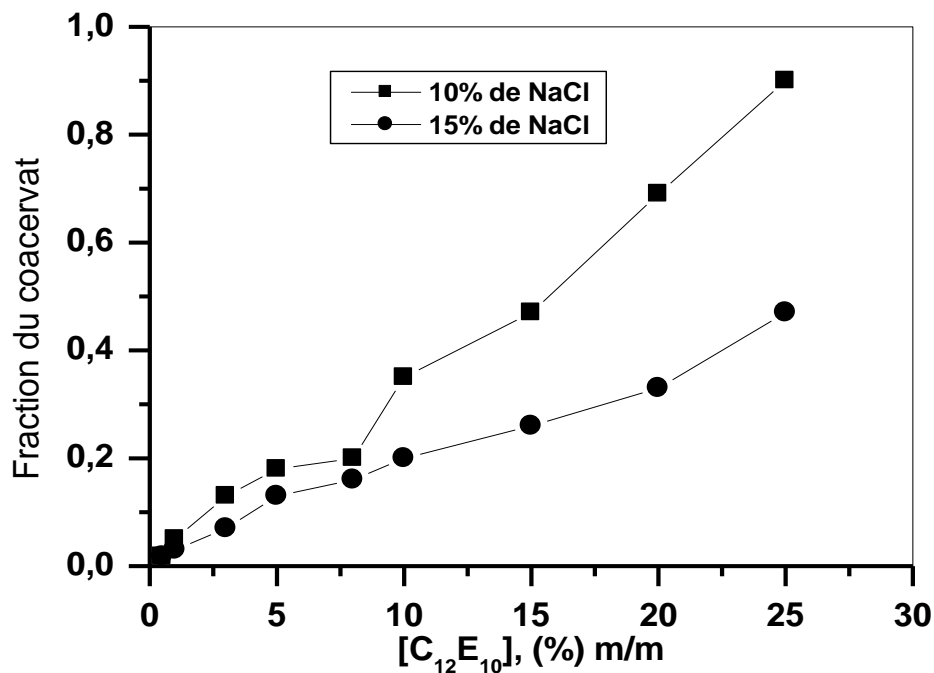


Figure24 : Effet de la concentration du tensioactif $C_{12}E_{10}$ sur la formation de la fraction du coacervat en présence du sel de chlorure de sodium 10% et 15% , $[La^{3+}] = 100 \text{ ppm}$; $T=67,0^{\circ}C$, $t = 150\text{min}$

La figure 24 montre l'évolution de la fraction du coacervat en fonction de la concentration de tensioactif, à deux quantités du sel de chlorure de sodium (10 et 15%). En effet, la fraction du coacervat augmente avec l'augmentation de la concentration de tensioactif dans les deux cas. On remarque qu'il y'a une proportionnalité entre la fraction du coacervat formé lors des expériences d'EPT et la concentration de tensioactif ajoutée à la phase d'alimentation. Des conclusions similaires ont été trouvées par d'autres auteurs [16, 17].

IV.4. l'impact de la nature du sel sur l'extraction de La(III) par C₁₂E₁₀

Dans cette étude, l'influence de différents types d'électrolytes (NaCl, KCl, et Na₂SO₄) sur le point de trouble à différentes concentrations du tensioactif C₁₂E₁₀ est examinée, comme le montre la Figure 25

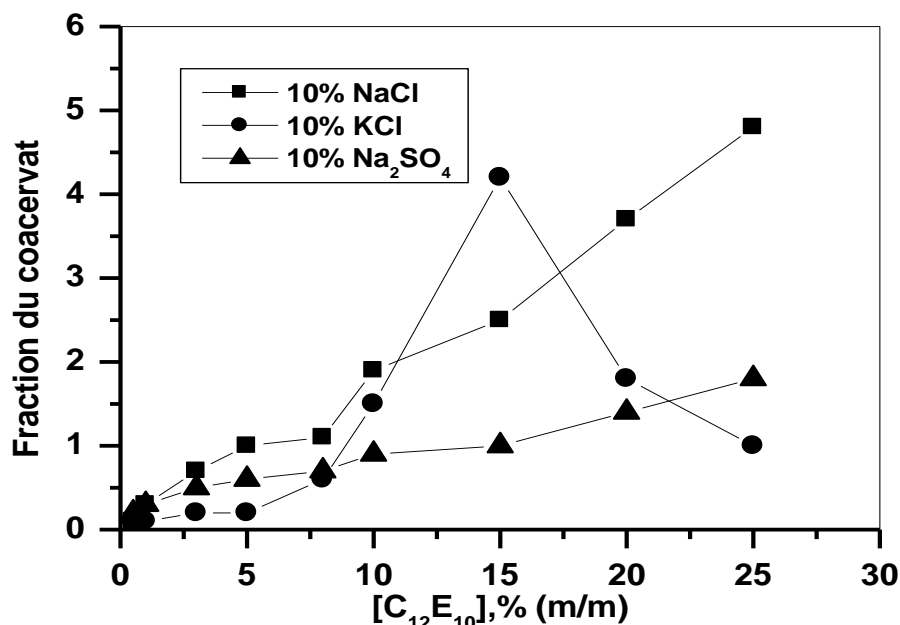


Figure 25 : Evolution de la fraction du coacervat en fonction de la concentration du tensioactif C₁₂E₁₀ en présence de différents sels. [La³⁺]=100 ppm; [NaCl]=10%(m/m) ; [KCl]=10%(m/m) ;[Na₂SO₄]=10%(m/m) ;T=67,0°C, t = 150min

D'après cette dernière, on note que la fraction du coacervat augmente avec l'augmentation de la concentration du tensioactif pour le NaCl ($\phi=4,8$) et le Na₂SO₄ ($\phi=1,8$). On remarque que l'ajout du Na₂SO₄ a réduit la fraction du coacervat deux et demi fois plus que le NaCl. Par contre, l'ajout du KCl a augmenté la fraction du coacervat jusqu'à 15%(m/m) du tensioactif. Puis, elle diminue. La différence des effets des sels pourrait s'expliquer par les différents effets de leurs ions sur la modification de la propriété solvant de l'eau [18].

Les ions, avec pour effet d'améliorer la propriété de solvant de l'eau, peuvent augmenter la solubilité des tensioactifs, ce qui augmente les points de trouble. Au contraire, l'ajout des électrolytes lyotropes comme NaCl et KCl (des ions structurants) peut abaisser la propriété de solvant de l'eau et entraîner une diminution des points de trouble. Ces électrolytes ont des propriétés structurantes de l'eau la rendant ainsi moins disponible pour hydrater les agrégats micellaires. Ce phénomène, appelé relargage (salting-out), est responsable de l'affaiblissement des liaisons hydrogène entre les unités PEG et l'eau [18].

Conclusion

Conclusion générale

Ce modeste travail nous a donné une occasion pour appliquer et approfondir toutes nos connaissances acquises durant le cursus de ma formation de master en chimie analytique.

L'étude de l'extraction d'ions lanthane(III) par le tensioactif non ionique $C_{12}E_{10}$ en utilisant la technique point trouble (EPT), nous a permis de relever les conclusions suivantes :

- L'ajout du sel de chlorure de sodium a pu diminuer la température de point trouble du tensioactif non ionique $C_{12}E_{10}$ de $97^{\circ}C$ à $67^{\circ}C$. Ceci est en bon accord avec ce qui a été trouvé antérieurement.

- L'étude de l'influence de la force ionique sur l'extraction de La(III) par $C_{12}E_{10}$, a montré que l'ajout du sel de chlorure de sodium augmente le rendement d'extraction de La(III) et diminue la fraction du coacervat. Il atteint un maximum de 58,70% en présence de 15,0% (m/m) de NaCl.

- Les rendements d'extraction s'améliorent avec l'augmentation de la concentration de tensioactif non ionique en atteignant une valeur de : 59,93% en utilisant 25% m/m de tensioactif $C_{12}E_{10}$ à 10% (m/m) de sel de chlorure de sodium dont la fraction de coacervat est égale à $\Phi=0,9$ (4,8 cm). A 15% (m/m) de sel de chlorure de sodium, le rendement maximal est de 52,48% à une concentration de tensioactif égale à 3% m/m où la fraction de coacervat est de 0,07.

- L'étude de l'impact de différents types d'électrolytes (NaCl, KCl, et Na_2SO_4) sur le point de trouble à différentes concentrations du tensioactif $C_{12}E_{10}$, a montré que la fraction de coacervat augmente avec l'augmentation de la concentration du tensioactif. L'ajout du Na_2SO_4 ($\phi=1,8$) a réduit la fraction du coacervat deux et demi fois plus que le NaCl ($\phi=4,8$).

Nous espérons avoir été à la hauteur de nos modestes prétentions et que cet humble travail servira comme point de départ à d'autres travaux qui pourront l'enrichir, l'améliorer et le compléter.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1].Z.Sefrou , Séparation des ions de lanthane(III) par la technique de point de trouble. Optimisation expérimentale et statistique , Thèse doctorat(2020) ,Université Abou Bekr Belkaid Tlemcen
- [2].M .Yettou , Extraction du lanthane d'une solution synthétique contenant des métaux de transition. Optimisation du procédé . Mémoire de Master (2018) , Université Abou Bekr Belkaid Tlemcen.
- [3].Z.Talbi , extraction de pollution organique et métallique par tensioactifs biodégradables et liquides ioniques . . Thèse doctorat , Université Oran
- [4].A. Benaïssa , 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 doctorat (2017) , Université Abou Bekr Belkaid Tlemcen
- [5].S.Nait Tahar ,extraction par coacervat de polluants inorganiques UO_2^{2+} , Sm^{3+} ET La^{3+} / optimisation du procédé . Thèse doctorat (09 Octobre 2016) , Université Abou BekrBelkaid Tlemcen
- [6].A.R. Sekkal , Extraction par membranes liquides supportées et par point de trouble du chrome (III) Optimisation des procédés . Thèse doctorat (2009), Université Abou Bekr Belkaid Tlemcen
- [7].O.Cristel , Etude des systèmes poly électrolytes tensioactif en phase aqueuse et a l'interface liquide gaz . Thèse doctorat (2005) , Université Montpellier II
- [8].H. Benkhedja , Extraction au point de trouble de substances organique et d'électrolytes a l'aide de mélangeurs décanteurs . . Thèse doctorat (2015) , Université de Toulouse
- [9].D . Yahiatene, Mise au point et validation d'une méthode de dosage de la Méthylprédnisolone par spectrophotométrie UV/Visible . Mémoire de Master (22 juin 2016) , Université A.M.OULHADJ-Bouira
- [10].B.Leboukh ,Etude de l'extraction du Dysprosium(III) par l'Acide aminooctyldiméthylènediphosphonique et le TX-100 . Mémoire de Master (23 juin 2016) , Université Dr Moulay Tahar de Saida
- [11].H .Benhaddou., Séparation et pré-concentration du Ni(II) et du Co(II) par la technique de membrane liquide Volumique(MLV). Mémoire de Master, Université Abou BekrBelkaid, 2014.
- [12].C.Clesia, Nascentes, Marco Aure´lio Z., Arruda, Cloud point formation based on mixed micelles in the presenceofelectrolytes for cobalt extraction and preconcentration. Instituto de Quimica, UniversidadeEstadual de Campinas*/Unicamp, PO Box 6154, 13084-862 Campinas SP, Brazil (2003).

Références bibliographiques

- [13].D., Sirshendu., Surfactant based separation processes: Liquid membranes: fundamentals and modeling Micell enhanced separation processes Cloud point extraction. Department of Chemical Engineering Indian Institute of Technology, Kharagpur.
- [14].Z .Sefrou, N.Belkhouche, Cloud point extraction of La(III) by C13E10 non-ionic surfactant : Statistical refinement of experimental optimisation by L9 Taguchi's design. Chemical Engineering Research and Design, 2020. 153: p. 819-828.
- [15].C.Nascentes, Cloud point formation based on mixed micelles in the presence of electrolytes for cobalt extraction and preconcentration. Talanta, 2003. 61(6): p. 759-768.
- [16].S.Akita, Takeuchi, H., , Cloud-Point Extraction of Organic Compounds from Aqueous Solutions with Nonionic Surfactant. Sep. Sci. Technol., 1995. 30(5): p. 833-846.
- [17].A.Ohashi, 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.
- [18].M A ,Didi., 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.

Résumé

L'objectif de la présente étude est l'extraction des ions du La(III) par un tensioactif polyéthoxylés non-ionique ; C₁₂E₁₀. Le procédé d'hydrométallurgie utilisé est la technique de point de trouble (TPT), appelée aussi la séparation à deux phases aqueuses. L'étude du procédé a montré l'optimisation de certains paramètres expérimentaux qui ont le plus d'influence sur l'extraction du lanthane. La détermination des ions de La(III) a été faite par spectrophotométrie Visible en présence d'Arsenazo(III) donnant lieu à la formation du complexe stable Arsenazo(III)-La(III). Les résultats ont montré que le lanthane(III) a été extrait 58,70% à partir de sa concentration initiale égale de 100 ppm, sous les conditions opératoires suivantes : Température de trouble de 67°C, temps de chauffage égal à 150 min et une concentration en tensioactif non-ionique de 5% m/m en présence de 15% m/m du sel de chlorure de sodium.

Mots clés : Extraction par point de trouble ; Température de trouble ; C₁₂E₁₀ ; La(III) ; Sel ; Arsenazo(III)

Abstract

The objective of the present study is the extraction of La(III) ions by a nonionic polyethoxylated surfactant; C₁₂E₁₀. The hydrometallurgical process used is the cloud point technique (TPT), also called two aqueous-phases separation. The process study has shown the optimization of certain experimental parameters which have the most influence on the lanthanum extraction. The La(III) ions were determined by Visible spectrophotometry in the presence of Arsenazo(III) giving rise to the formation of the steady Arsenazo(III)-La(III) complex. The results showed that the lanthanum(III) was extracted at 58.70% from its initial concentration equal to 100 ppm, under the following operating conditions: Cloud temperature of 67 °C, heating time equal to 150 min and a concentration of nonionic surfactant of 5% w/w in the presence of 15% w/w of the sodium chloride salt.

Keywords: Cloud point extraction; Cloudy temperature; C₁₂E₁₀; La(III); Salt ; Arsenazo(III)

المخلص

الهدف من هذه الدراسة هو استخراج ايونات La(III) بواسطة مادة خافضة للتوتر السطحي غير أيونية C₁₂E₁₀. عملية المعالجة المعدنية المائية المستخدمة هي تقنية النقطة السحابية (TPT) ، وتسمى أيضاً الفصل على مرحلتين مائيتين. أظهرت الدراسة التقنية تحسين بعض المعلمات التجريبية التي لها أكبر تأثير على استخراج La. تم تحديد كمية La من خلال القياس الطيفي المرئي في وجود Arsenazo(III) مما أدى إلى تكوين مركب مستقر Arsenazo(III)-La(III). كشفت النتائج أن La (III) تم استخلاصه بنسبة 58.70% من تركيزه الأولي الذي يساوي 100 جزء في المليون ، تحت ظروف التشغيل المثلى التالية: درجة حرارة السحابية 67 درجة مئوية ، ووقت التسخين يساوي 150 دقيقة و تركيز مادة خافضة للتوتر السطحي غير أيونية بنسبة 5% وزن/وزن في وجود 15% وزن/وزن من ملح كلوريد الصوديوم.

الكلمات المفتاحية: استخراج بالنقطة السحابية ؛ درجة حرارة السحابية ؛ C₁₂E₁₀ ؛ La(III) ؛ ملح ؛ Arsenazo(III)