



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

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCE

MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

MASTER EN CHIMIE

Spécialité : Chimie Analytique

Par :

DJELLOULI Safia

Sur le thème

Optimisation de l'extraction des ions Lanthane(III) par la technique de point de trouble

Soutenu publiquement le 06 juin 2024 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mr MIRAOUI Abdelkader	MCB	Université de Tlemcen	Président
Mme NAIT TAHAR Sana	MCB	E.S.S.A de Tlemcen	Examinatrice
Mme SEFROU Zeyneb	MAB	Université de Tlemcen	Encadrante
Mr BELKHOUCHE Nasr Eddine	Professeur	Université de Tlemcen	Co-encadrant

Année Universitaire : 2023 ~ 2024

Remerciements

Je tiens tout d'abord à exprimer ma profonde gratitude à Dieu pour m'avoir donné la force et la persévérance pour réaliser à bien ce projet.

Je suis également reconnaissant envers le laboratoire des technologies de séparation et de purification « LTSP » de l'université Abou Bekr Belkaid Tlemcen. Je remercie Monsieur **BELKHOUCHE Nasr Eddine**, directeur de laboratoire et mon co-encadrant, de m'avoir accueillie au sein de son laboratoire, pour ses précieux conseils et sa guidance durant la réalisation de ce mémoire.

Je tiens à exprimer ma sincère gratitude envers Madame **SEFROU Zeyneb**, mon encadrante, pour ses précieux conseils, sa présence attentive, ses orientations éclairées et son soutien inestimable tout au long de cette recherche.

Je tiens à exprimer ma gratitude envers le président du jury, Monsieur **MIRAOUI Abdelkader**, pour avoir accepté de présider le jury de la soutenance.

Je remercie également l'examinatrice du jury, Madame **NAIT TAHAR Sana**, pour l'honneur qu'elle m'a fait en acceptant d'examiner ce travail.

Je suis reconnaissant envers la technicienne de laboratoire, Madame **BENAOUDA Wafaa**, pour son aide précieuse et son expertise tout au long de ce projet.

Ma reconnaissance va aussi à ma très chère famille pour leur soutien inconditionnel et leurs encouragements tout au long de mes études. Leur amour et leur présence ont été une source de motivation constante.

Enfin, je souhaite remercier chaleureusement mes camarades de promotion pour leur amitié et leur soutien mutuel. Leur présence a rendu cette expérience d'apprentissage encore plus enrichissante.

Merci du fond du cœur,
DJELLOULI.



Sommaire

LISTE DES ABREVIATIONS

LISTE DES TABLEAUX

LISTE DES FIGURES

INTRODUCTION GENERALE.....1

BIBLIOGRAPHIE

CHAPITRE I : TERRES RARES ET METAUX DE TRANSITION

I. Les terres rares.....	3
I.1. Introduction	3
I.2. Extraction, séparation et purification des terres rares	3
I.3. Concepts théoriques du Lanthane	4
I.3.1. Présentation du Lanthane.....	4
I.3.2. Propriétés du Lanthane	5
I.3.3. Applications du Lanthane	5
I.3.4. Impact du Lanthane sur la santé.....	6
I.3.5. Impact du Lanthane sur l'environnement	6
II. Les métaux de transition	6
II.1. Aperçu général	6
II.2. Concepts théoriques du Cobalt	7
II.2.1. Présentation du Cobalt	7
II.2.2. Propriétés du Cobalt.....	7
II.2.3. Applications du Cobalt.....	8
II.2.4. Impact du Cobalt sur la santé	9
II.2.5. Impact du Cobalt sur l'environnement	9
II.3. Concepts théoriques du Nickel	9
II.3.1. Présentation du Nickel	9
II.3.2. Propriétés du Nickel.....	9
II.3.3. Applications du Nickel.....	10
II.3.4. Impact du Nickel sur la santé	11
II.3.5. Impact du Nickel sur l'environnement	11

CHAPITRE II : LES TENSIOACTIFS

I. Aperçu général sur les tensioactifs	12
--	----

I.1. Définition	12
I.2. Classification des tensioactifs.....	12
I.2.1. Classification selon la structure	12
I.2.2. Classification selon la nature de la tête hydrophile.....	13
I.3. Propriétés des tensioactifs	14
I.3.1. Adsorption aux interfaces	14
I.3.2. La micellisation et la concentration micellaire critique « CMC »	15
I.3.3. La solubilité	16
I.4. Applications des tensioactifs	17
III. Alcools polyéthoxylés.....	18
II.1. Ether décaéthylène glycol mono-dodécyl $C_{12}E_{10}$	18

CHAPITRE III : EXTRACTION PAR POINT DE TROUBLE

I. Introduction à l'extraction par point de trouble « EPT ».....	19
II. Principe de l'extraction par point de trouble « EPT »	19
III. Avantages de l'extraction par point de trouble « EPT ».....	20
IV. Applications de la technique de point de trouble	21

CHAPITRE IV : TECHNIQUES DE CARACTERISATIONS

I. Spectrométrie d'absorption atomique « SAA »	22
I.1. Généralité sur la spectrométrie d'absorption atomique « SAA ».....	22
I.2. Principe de fonctionnement de la spectrométrie d'absorption atomique « SAA ».....	22
II. Spectroscopie UV-Visible	23
II.1. Généralité sur la spectroscopie UV-Visible	23
II.2. Principe de la spectroscopie UV-Visible	23

EXPERIMENTATION

I. Introduction.....	25
II. Produits chimiques	25
III. Appareils et instruments de mesure	25
IV. Méthode d'extraction d'ions métalliques par la procédure du point de trouble	26
V. Quantification des ions métalliques par dosage	26
V.1. Quantification du Lanthane(III) par la méthode de complexométrie visible.....	26
V.2. Quantification du Cobalt(II) et du Nickel(II) par spectrophotométrie d'absorption atomique à flamme.....	27
VI. Détermination des conditions optimales de l'extraction	27

VI.1. Impact du chlorure de sodium sur la stabilité thermique de la technique de point de trouble	27
VI.2. Effet de la force ionique sur l'extraction de La(III), Co(II) et Ni(II) par C ₁₂ E ₁₀	27
VI.3. Influence de la concentration du tensioactif C ₁₂ E ₁₀ sur l'extraction de La(III), Co(II) et Ni(II)	28
VI.4. Influence de la nature du sel sur l'extraction de La(III), Co(II) et Ni(II) par C ₁₂ E ₁₀ ...	28
VI.5. Effet de la concentration initiale de la phase d'alimentation.....	28

RESULTATS ET DISCUSSIONS

I. Etude de la prédominance des ions métalliques	29
II. Optimisation de dosage du La(III) par complexométrie-visible	32
III. Dosage des ions métalliques La(III), Co(II) et Ni(II).....	33
IV. Etude de l'extraction de La(III), Co(II) et Ni(II) par la technique de point de trouble	35
VI.1. Impact du chlorure de sodium sur la stabilité thermique de la technique de point de trouble	35
VI.2. Effet de la force ionique sur l'extraction de La(III), Co(II) et Ni(II) par C ₁₂ E ₁₀	37
VI.3. Influence de la concentration du tensioactif C ₁₂ E ₁₀ sur l'extraction de La(III), Co(II) et Ni(II)	39
VI.4. Influence de la nature du sel sur l'extraction de La(III), Co(II) et Ni(II) par C ₁₂ E ₁₀ ...	41
VI.5. Effet de la concentration initiale de la phase d'alimentation.....	43

CONCLUSION GENERALE	45
----------------------------------	-----------

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

LISTE DES ABREVIATIONS

TR : Les terres rares

ADN : Acide désoxyribonucléique

ROS : Reactive Oxygen species

NiMH : Nickel-Metal Hydride

NiCd : Nickel-Cadmium

NiAs : Nickel Arsenide

pH : potentiel Hydrogène

CMC : Concentration micellaire critique

HLB : Balance hydrophile-lipophile

Tk : Température du point de krafft

TPT : Température du point de trouble

PT : Point de trouble

C₁₂E₁₀ : Ether decaethylene glycol mono-dodecyl

AE : Alcool polyéthoxylé

EPT : Extraction par point de trouble

CPE : Cloud point extraction

SAA : Spectrométrie d'absorption atomique

UV-visible : Ultraviolet-visible

ppm : Partie par million

MESDUSA : Make equilibrium diagrams using sophisticated algorithms

CHEAQS : Chemical equilibrium in aquatic systems

PEG : Polyéthylèneglycol

Arz(III) : Arsenazo(III)

Triton X-100 : Éther tert-octylphénylique du polyéthylène glycol

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 01. Propriétés physico-chimiques du Lanthane

Tableau 02. Propriétés physico-chimiques du Cobalt

Tableau 03. Propriétés physico-chimiques du Nickel

Tableau 04. Typologie structurale des tensioactifs

Tableau 05. Classification des différents types de tensioactifs et leurs domaines d'application

Tableau 06. Propriétés physico-chimiques de l'éther décaéthylène glycol mono-dodécyl

Tableau 07. Produits chimiques et leurs fournisseurs

Tableau 08. Les appareils et instruments de mesure

Tableau 09. Conditions optimales d'extraction de La(III), Co(II) et Ni(II) par le tensioactif non ionique C₁₂E₁₀ en utilisant l'EPT

LISTE DES FIGURES

Figure 01. Tableau périodique des éléments

Figure 02. Échantillon du métal Lanthane

Figure 03. Échantillon du métal Cobalt

Figure 04. Échantillon du métal Nickel

Figure 05. Schéma moléculaire d'un tensioactif

Figure 06. Classification des tensioactifs

Figure 07. Adsorption des tensioactifs à l'interface eau-air

Figure 08. Les types de micelles

Figure 09. Micellisation et mesure de la concentration micellaire critique CMC

Figure 10. Structure chimique de l'éther décaéthylène glycol mono-dodécyl ($C_{12}E_{10}$)

Figure 11. Illustration du processus de point de trouble

Figure 12. Schéma simplifié du principe de la méthode EPT pour un ion métallique

Figure 13. Schéma de principe de SAA

Figure 14. Schéma de principe de UV-Visible

Figure 15. Protocole d'extraction par la technique du point de trouble

Figure 16. Prédominance des espèces de nitrate de Lanthane selon pH, par logiciel MEDUSA à $[La^{3+}] = 100$ ppm

Figure 17. Prédominance des espèces de nitrate de Lanthane selon pH, par logiciel CHEAQS à $[La^{3+}] = 100$ ppm

Figure 18. Prédominance des espèces de nitrate de Nickel selon pH, par logiciel MEDUSA à $[Ni^{2+}] = 100$ ppm

Figure 19. Prédominance des espèces de nitrate de Cobalt selon pH, par logiciel MEDUSA à $[Co^{2+}] = 100$ ppm

Figure 20. Prédominance des espèces de nitrate de Cobalt selon pH, par logiciel CHEAQS à $[Co^{2+}] = 100$ ppm

Figure 21. Prédominance des espèces de nitrate de Nickel selon pH, par logiciel CHEAQS à $[Ni^{2+}] = 100$ ppm

Figure 22. Structure du complexe (Arz(III)-La)

Figure 23. Courbe d'étalonnage du Lanthane(III)

Figure 24. Courbe d'étalonnage du Cobalt(II)

Figure 25. Courbe d'étalonnage du Nickel(II)

Figure 26. Évolution de la fraction du coacervat en fonction de la quantité de sel (NaCl) à différentes températures (60°C, 61°C, 63°C, 67°C)

Figure 27. Évolution des rendements d'extraction de La(III), Co(II) et Ni(II) en fonction de la concentration de sel (NaCl).

Figure 28. Évolution de la fraction du coacervat de La(III), Co(II) et Ni(II) en fonction de la concentration de sel (NaCl).

Figure 29. Variations des rendements d'extraction de La(III), Co(II) et Ni(II) en fonction de la concentration du tensioactif C₁₂E₁₀.

Figure 30. Variations des rendements d'extraction de La(III), Co(II), Ni(II) en fonction de la concentration du tensioactif C₁₂E₁₀.

Figure 31. Variations de la fraction du coacervat en fonction de la concentration du tensioactif C₁₂E₁₀.

Figure 32. Variations des rendements d'extraction La(III), Co(II) et Ni(II) en fonction de nature de sel.

Figure 33. Variations des rendements d'extraction de La(III), Co(II) et Ni(II) en fonction de la concentration du mélange métallique.

INTRODUCTION GENERALE

L'optimisation et l'amélioration des techniques d'extraction des terres rares « TR » sont des sujets de recherche de plus en plus pertinents dans divers domaines tels que la métallurgie, notamment en raison de l'importance croissante de ces ressources précieuses. Ces éléments suscitent un intérêt considérable en raison de leurs propriétés physico-chimiques exceptionnelles, indispensables dans divers secteurs tels que l'aéronautique, la luminescence, l'énergie nucléaire, l'électronique et la métallurgie avancée [1].

La demande croissante pour ces éléments a motivé des efforts significatifs visant à développer des technologies d'extraction hydrométallurgique plus efficaces, durables et respectueuses de l'environnement [2]. La séparation et la purification des terres rares, telles que le Lanthane, des impuretés telles que les métaux de transition (Nickel, Cobalt, ...etc.) posent un défi et ont des implications économiques majeures.

Pour extraire ces ions métalliques des solutions aqueuses, diverses techniques de traitement ont été explorées, parmi lesquelles l'extraction par solvant, la séparation par échange d'ions, la séparation par membrane, l'adsorption et la précipitation. Cependant, il existe des limites à ces techniques en raison de problèmes économiques, techniques et écologiques.

La technique d'extraction par point de trouble « EPT » a montré un potentiel particulièrement prometteur aux méthodes d'extraction traditionnelles. Sa particularité réside dans sa simplicité, son efficacité, son faible coût et son respect de l'environnement, en évitant l'utilisation de solvants organiques dangereux.

Cette méthode novatrice « EPT », se distingue par l'utilisation de tensioactifs non ioniques, tels que les alcools polyéthoxylés. Ces agents forment des micelles dans une solution aqueuse à une température spécifique, appelée température de point de trouble « TPT ». Au-delà de cette température critique, la solution homogène se sépare en deux phases distinctes et non miscibles : l'une est la phase riche en tensioactif (coacervat), et l'autre est la phase diluée.

Les tensioactifs non ioniques, tels que les alcools polyéthoxylés « AE », ont suscité un grand intérêt au cours de ces dernières années dans le contexte de la chimie verte. Leur biodégradabilité et leur inoffensivité pour la santé et l'environnement font partie de leurs avantages importants.

L'objectif de cette étude est d'examiner l'extraction simultanée des ions métalliques Lanthane(III), Cobalt(II) et Nickel(II) par la technique de point de trouble, en utilisant les tensioactifs polyéthoxylés non ioniques, en particulier l'alcool decaéthylène glycol monododécyl éther ($C_{12}E_{10}$) en tant qu'agent extractant.

Le mémoire soumis est organisé de la manière suivante :

❖ La première section de ce mémoire examine la littérature concernant divers sujets, tels que les terres rares, l'extraction par point de trouble, les tensioactifs et les techniques d'analyses pertinentes.

❖ La partie expérimentale est abordée dans la deuxième section, qui décrit le matériel utilisé et toutes les expériences menées dans le contexte de l'extraction du mélange (La(III), Co(II) et Ni(II)).

❖ La troisième section présente les résultats, ainsi que les interprétations nécessaires pour déterminer les conditions de séparation idéales afin de maximiser le rendement d'extraction des ions.

Enfin, la dernière section de notre travail est la conclusion générale, qui résume les principaux résultats. Cette section présente une synthèse du mémoire, mettant en lumière les contributions importantes de l'étude et offrant des perspectives pour de futures recherches dans ce domaine.

CHAPITRE I

TERRES RARES ET METAUX DE TRANSITION

I. Les terres rares : impact industriel et défis environnementaux

I.1. Introduction

Les terres rares « TR », un groupe de métaux aux propriétés uniques et essentielles pour de nombreuses technologies modernes, font référence à un ensemble de 17 éléments chimiques présents dans le tableau périodique [3]. Ces éléments se trouvent souvent ensemble dans la nature et partagent des propriétés similaires, comprenant le Scandium (Sc), l'Yttrium (Y), et les 15 lanthanides allant du Lanthane (La) au Lutécium (Lu) [3]. Ils sont subdivisés en deux groupes principaux : les terres rares légères (La à Eu) et les terres rares lourdes (Gd à Lu avec Y), en fonction de leur poids atomique [4].

1	Métaux de transition																Lanthanides				Alcalino-terreux				Alcalins				Métaux post-transition				Actinides				2
H Hydrogène																		He Hélium																			
3	4	Gaz nobles																Métalloïdes				Non-métaux réactifs				Propriétés inconnues				10							
Li	Be																	Ne																			
Lithium	Béryllium																	Néon																			
11	12																	Ar																			
Na	Mg																	Argon																			
Sodium	Magnésium																																				
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36																				
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr																				
Potassium	Calcium	Scandium	Titane	Vanadium	Chrome	Manganèse	Fer	Cobalt	Nickel	Cuivre	Zinc	Gallium	Germanium	Arsenic	Sélénium	Brome	Krypton																				
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54																				
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe																				
Rubidium	Strontium	Yttrium	Zirconium	Niobium	Molybdène	Technétium	Ruthénium	Rhodium	Palladium	Argent	Cadmium	Indium	Étain	Antimoine	Tellure	Iode	Xénon																				
55	56	57-71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86																				
Cs	Ba	La - Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn																				
Césium	Baryum	Lanthanides	Hafnium	Tantale	Tungstène	Rhénium	Osmium	Iridium	Platine	Or	Mercure	Thallium	Plomb	Bismuth	Polonium	Astate	Radon																				
87	88	89-103	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118																				
Fr	Ra	Ac - Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og																				
Francium	Radium	Actinides	Rutherfordium	Dubnium	Seaborgium	Bohrium	Hassium	Meitnérium	Darmstadtium	Roentgenium	Copernicium	Nihonium	Flerovium	Moscovium	Livermorium	Tennessee	Oganesson																				
LANTHANIDE																																					
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																							
Lanthane	Cérium	Praséodyme	Néodyme	Prométhium	Samarium	Europium	Gadolinium	Terbium	Dysprosium	Holmium	Erbium	Thulium	Ytterbium	Lutécium																							
ACTINIDE																																					
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																							
Actinium	Thorium	Protactinium	Uranium	Neptunium	Plutonium	Américium	Curium	Berkélium	Californium	Einsteinium	Fermium	Mendélévium	Nobélium	Lawrencium																							

Figure 01. Tableau périodique des éléments [5]

Ces terres rares jouent un rôle essentiel pour de nombreuses industries, notamment l'électronique, la métallurgie, la catalyse, la production d'énergie verte, les aimants permanents, les batteries et les technologies de défense [6]. Les enjeux liés à l'approvisionnement en terres rares et leur impact sur l'économie mondiale ont suscité un intérêt croissant pour la recherche de nouvelles sources et pour le recyclage de ces métaux [6]. Bien qu'ils ne soient pas rares dans la nature et relativement abondants dans la croûte terrestre, ces éléments sont souvent extraits sous forme de minerais complexes et sont difficiles à séparer en raison de leurs similarités chimiques. Leur dispersion, leur extraction et leur traitement complexes expliquent leur valeur [4].

I.2. Extraction, séparation et purification des terres rares

Les terres rares sont généralement extraites à partir de minerais contenant ces éléments. Les principaux minerais de terres rares comprennent la monazite, la bastnaésite, et le xénotime et les argiles ioniques [2]. L'extraction et la séparation des terres rares sont des processus

complexes qui débutent par l'extraction du minerai contenant ces éléments de la croûte terrestre, souvent réalisée à ciel ouvert dans des sites comme Bayan Obo, la mine de Sichuan, Mountain Pass et Mount Weld [7].

Une fois extrait, le minerai est broyé intensivement pour le réduire en une fine poudre [8]. Ensuite, une étape critique de séparation des métaux rares du reste du minerai est effectuée. La méthode privilégiée pour cette séparation est la flottation, qui requiert des quantités importantes d'eau, de produits chimiques et d'énergie [8]. Ce processus implique l'utilisation d'agents chimiques comme l'acide chlorhydrique, sulfurique ou nitrique, ainsi que des solutions alcalines comme la soude ou le carbonate pour décomposer le minerai [7].

Ces étapes de traitement ont des implications significatives sur l'environnement en raison de la consommation d'énergie et des rejets chimiques toxiques, pollution de l'air et des eaux usées contenant des substances radioactives, ainsi que sur la santé des travailleurs exposés aux produits chimiques et à la poussière résultant du broyage du minerai [7].

La purification vise à éliminer les métaux lourds tels que le Cadmium, le Plomb et le Mercure, mais elle soulève des défis importants en matière de durabilité et de gestion responsable des déchets, mettant en lumière les enjeux critiques associés à l'industrie des terres rares [7].

Après l'étape d'enrichissement, un mélange de terres rares est obtenu où les différents éléments ne sont pas encore séparés. Diverses techniques peuvent alors être employées, notamment des opérations chimiques conventionnelles telles que l'oxydation sélective, la réduction sélective et les techniques d'échanges d'ions. À l'échelle industrielle, le procédé d'extraction par solvants a été développé pour la séparation des lanthanides [9].

I.3. Concepts théoriques du Lanthane

I.3.1. Présentation du Lanthane

Le Lanthane est un élément chimique métallique du groupe des lanthanides, appartenant à la série des terres rares et identifié dans le tableau périodique des éléments avec le symbole "La" et le numéro atomique 57 (**Figure 01**). Découvert en 1838 par le chimiste suédois Carl Gustaf Mosander, le Lanthane a été extrait à partir d'oxydes de terres rares. Son nom dérive du mot grec "Lanthaneia", qui signifie "cacher", en raison de la difficulté à isoler l'élément à partir de ses composés [10].

I.3.2. Propriétés du Lanthane

Le Lanthane est un métal mou, argenté et souple de la famille des lanthanides, réputé pour sa réactivité chimique. Lorsqu'il est exposé à l'air, le Lanthane s'oxyde rapidement, formant une couche d'oxyde à sa surface. De plus, il réagit de manière vigoureuse avec l'eau pour produire du dihydrogène (H_2) gazeux. Bien qu'il soit peu réactif à l'eau froide, le Lanthane se corrode plus rapidement lorsqu'il est en contact avec de l'eau chaude [11]. En raison de sa réactivité, le Lanthane peut s'enflammer au contact des oxydants.



Figure 02. Échantillon du métal Lanthane

Les principales caractéristiques physico-chimiques sont regroupées dans le **Tableau 01**.

Tableau 01. Propriétés physico-chimiques du Lanthane [10]

Propriétés	Valeurs/Descriptions
Symbole chimique	La
Numéro atomique	57
Configuration électronique	[Xe] 5d ¹ 6s ²
Masse atomique relative	138,91 g/mol
État physique	Solide à température ambiante
Point de fusion	920°C
Point d'ébullition	3464°C
Densité	6,18 g/cm ³

I.3.3. Applications du Lanthane

Le Lanthane, un élément appartenant au groupe des terres rares, est largement employé dans diverses industries en raison de ses propriétés uniques. Il est essentiel dans la fabrication de batteries rechargeables au Nickel hydrure métallique pour les voitures hybrides, offrant une efficacité deux fois supérieure à celle des batteries au Plomb-acide conventionnelles. De plus,

le Lanthane est utilisé dans la fabrication de verres optiques spéciaux qui absorbent l'infrarouge, ainsi que dans les communications par fibres optiques grâce à ses capacités de transmission exceptionnelles [12].

Sur le plan médical, le carbonate de Lanthane est employé pour absorber le phosphate, notamment dans les cas d'insuffisance rénale terminale. Enfin, le Lanthane trouve également des applications dans le domaine électronique, notamment dans les lampes à arc au Carbone et les ampoules écoénergétiques [12].

I.3.4. Impact du Lanthane sur la santé

Le Lanthane, utilisé dans diverses technologies, présente des risques pour la santé humaine en raison de son potentiel d'accumulation dans les tissus comme les cheveux, l'urine et le sang. Des études ont révélé qu'il peut provoquer des dommages à l'ADN, augmenter la production d'espèces réactives de l'oxygène (ROS) et être toxique pour les cellules cancéreuses. L'exposition au Lanthane à travers l'environnement et la chaîne alimentaire est associée à des effets néfastes sur la santé, y compris des risques de cytotoxicité et des associations avec des maladies telles que les anomalies du tube neural, l'anémie et la fibrose endomyocardique [13].

I.3.5. Impact du Lanthane sur l'environnement

Les activités minières de terres rares, telles que l'extraction du Lanthane, peuvent entraîner une contamination environnementale. Cela peut augmenter les concentrations de Lanthane dans l'eau, le sol et l'air, affectant ainsi les écosystèmes locaux [13]. Il est crucial de comprendre et de surveiller ces impacts environnementaux pour prévenir les dommages écologiques.

II. Les métaux de transition : pilier fondamental du tableau périodique

II.1. Aperçu général

Les métaux de transition, une catégorie majeure d'éléments chimiques au sein du tableau périodique (**Figure 01**), caractérisée par des numéros atomiques situés entre 21 et 30, 39 et 48, ainsi que 71 et 80. Leur importance réside dans leurs propriétés uniques qui les rendent indispensables dans de nombreux domaines technologiques et industriels.

Ces éléments se distinguent par leur configuration électronique spécifique, avec des électrons de valence répartis dans différentes orbitales d, et une capacité à former au moins un ion ayant une sous-couche d partiellement remplie [14]. Ils présentent une remarquable conductivité électrique et thermique, une malléabilité, une résistance à la corrosion, ainsi que des propriétés magnétiques [15].

De plus, ils sont connus pour leur capacité à former des complexes et des composés colorés, à adopter divers états d'oxydation, à démontrer une activité catalytique significative, et à exhiber une chimie unique attribuée à la délocalisation des électrons de la couche d dans le

réseau métallique. Cette délocalisation contribue à renforcer leurs propriétés physiques, expliquant leur forte densité, ainsi que leur température élevée de fusion et de vaporisation [15].

L'importance des métaux de transition est mise en lumière par leur rôle crucial dans des technologies telles que les batteries rechargeables, les catalyseurs industriels, les dispositifs électroniques, les alliages métalliques résistants, ainsi que dans de nombreux processus biologiques grâce à leur capacité à former des complexes stables et à participer à diverses réactions chimiques [1].

Malgré leur abondance dans la croûte terrestre, l'extraction et le traitement de ces métaux peuvent être complexes en raison de leur tendance à se retrouver dans des minerais combinés à d'autres éléments. Des efforts sont actuellement déployés pour optimiser les méthodes d'extraction et de recyclage, soulignant leur rôle central dans le développement durable et la sécurité économique mondiale.

II.2. Concepts théoriques du Cobalt

II.2.1. Présentation du Cobalt

Le Cobalt est un élément chimique métallique appartenant à la famille des métaux de transition. Il est représenté dans le tableau périodique par le symbole "Co" et possède le numéro atomique 27 (**Figure 01**). Découvert par le chimiste suédois Georg Brandt en 1735, le Cobalt tire son nom de "kobold", un terme allemand qui signifie "gobelin" ou "esprit malin", en raison des difficultés rencontrées par les mineurs lors de l'extraction du minerai contenant du Cobalt, qui était associé à des problèmes de santé dus à la présence d'arsenic [16].

II.2.2. Propriétés du Cobalt

Le Cobalt est un élément polyvalent doté de propriétés physiques et chimiques remarquables. Physiquement, le Cobalt est un métal brillant de couleur argentée et bleuâtre, et il est ferromagnétique, ce qui lui confère une magnétisation naturelle similaire à celle du Fer et du Nickel. Il est également ductile et malléable, permettant son façonnage en fils et en feuilles minces. De plus, le Cobalt se distingue par sa grande conductivité à la fois électrique et thermique. Sur le plan chimique, le Cobalt présente une réactivité modérée. Il ne réagit pas avec l'eau à température ambiante, mais peut réagir avec l'oxygène de l'air sans s'enflammer. En présence d'acides, il produit facilement de l'hydrogène gazeux. Malgré cela, le Cobalt demeure inerte dans l'air, sans odeur ni saveur distincte [17].

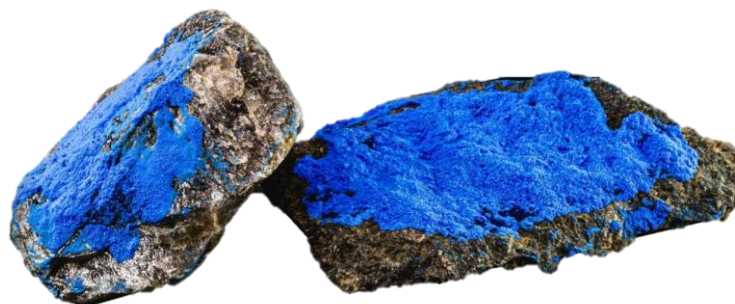


Figure 03. Échantillon du métal Cobalt

Le **Tableau 02** résume les principales caractéristiques physico-chimiques du Cobalt.

Tableau 02. Propriétés physico-chimiques du Cobalt [18]

Propriétés	Valeurs/Descriptions
Symbole chimique	Co
Numéro atomique	27
Configuration électronique	[Ar] 3d ⁷ 4s ²
Masse atomique relative	58,93 g/mol
État physique	Solide à température ambiante
Point de fusion	1495°C
Point d'ébullition	2927°C
Densité	8,9 g/cm ³

II.2.3. Applications du Cobalt

Le Cobalt est largement utilisé dans les superalliages pour les turbines et les implants orthopédiques grâce à sa résistance à la chaleur et à l'usure. Il est également essentiel dans les batteries, notamment dans les cathodes des batteries au lithium-ion et dans les batteries NiMH et NiCd pour améliorer leurs performances [19].

Le Cobalt est utilisé dans divers secteurs industriels pour ses propriétés magnétiques stables à haute température, essentielles pour les aimants performants. En médecine, il est utilisé pour traiter les maladies de la peau et les tumeurs, ainsi que dans des médicaments comme la pénicilline et la vitamine B12. De plus, le Cobalt est utilisé dans la fabrication de pigments pour la céramique et le verre, offrant une résistance à la chaleur et aux produits chimiques [20].

II.2.4. Impact du Cobalt sur la santé

Le Cobalt est un élément essentiel en quantités infimes pour le corps humain. Il joue un rôle crucial dans la production de la vitamine B12, nécessaire à la formation des globules rouges et au bon fonctionnement du métabolisme. Cependant, une exposition excessive au Cobalt peut entraîner divers problèmes de santé tels que nausées, constipation, difficultés respiratoires et irritations cutanées. Les travailleurs exposés à la poussière de Cobalt sont particulièrement à risque de ces effets néfastes [17].

II.2.5. Impact du Cobalt sur l'environnement

Les activités humaines telles que l'extraction minière et le traitement des minerais contenant du Cobalt libèrent de petites quantités de Cobalt dans l'atmosphère et les écosystèmes, ce qui a des conséquences graves. Cette contamination peut entraîner la pollution des sols et des eaux, affectant la santé des plantes, des animaux et des humains qui dépendent de ces ressources vitales. De plus, la détérioration de l'environnement causée par l'élimination des déchets toxiques issus de l'industrie du Cobalt peut avoir des répercussions à long terme sur les écosystèmes locaux, perturbant ainsi l'équilibre écologique [17].

II.3. Concepts théoriques du Nickel

II.3.1. Présentation du Nickel

Le Nickel est un élément chimique métallique appartenant à la famille des métaux de transition, représenté dans le tableau périodique par le symbole "Ni" avec le numéro atomique 28 (**Figure 01**).

Le nom "Nickel" vient de l'allemand "Kupfernickel", qui signifie littéralement "faux Cuivre" ou "petit esprit trompeur". Les mineurs utilisaient ce terme pour désigner le minéral niccolite (NiAs) en raison de sa similitude avec les minerais de Cuivre, bien qu'aucun Cuivre ne soit en réalité présent dans ce minerai. Le Nickel a été découvert par le métallurgiste suédois Axel-Frederik Cronstedt en 1751 [16].

II.3.2. Propriétés du Nickel

Le Nickel est un métal argenté dur, naturellement magnétique, et il fait partie des rares métaux dotés de cette propriété aux côtés du Fer et du Cobalt. Il est ductile, capable d'être étiré en fils fins, et légèrement malléable, permettant d'être comprimé en feuilles minces. De plus, le Nickel est un bon conducteur électrique et thermique, qui permet le transport efficace de l'électricité et de la chaleur [21].

Chimiquement, le Nickel est peu réactif à température ambiante, ne réagissant pas avec l'oxygène, l'eau ou la plupart des acides, bien qu'il devienne plus réactif à des températures plus élevées. De plus, il conserve sa brillance lorsqu'il est poli et ne ternit pas au contact de l'air [21].



Figure 04. Échantillon du métal Nickel

Les principales caractéristiques physico-chimiques sont illustrées dans le **Tableau 03**.

Tableau 03. Propriétés physico-chimiques du Nickel [22]

Propriétés	Valeurs/Descriptions
Symbole chimique	Ni
Numéro atomique	28
Configuration électronique	[Ar] 3d ⁸ 4s ²
Masse atomique relative	58,71 g/mol
État physique	Solide à température ambiante
Point de fusion	1455°C
Point d'ébullition	2900°C
Densité	8,9 g/cm ³

II.3.3. Applications du Nickel

Les alliages de Nickel sont largement utilisés dans plusieurs secteurs industriels. Dans l'aérospatiale, ces alliages sont essentiels pour les composants soumis à des températures élevées, tels que les pales de turbines. Dans l'industrie chimique, leur résistance à la corrosion en fait des matériaux idéaux pour les réservoirs et les pipelines. Dans le secteur pétrolier et gazier, les alliages de Nickel sont utilisés pour les pompes, les tuyaux et les échangeurs de chaleur en raison de leur fiabilité dans des conditions extrêmes. En médecine, ces alliages sont précieux pour les instruments chirurgicaux nécessitant une stérilisation à haute température.

Enfin, dans l'industrie maritime, les alliages de Nickel résistent bien à la corrosion dans l'eau salée, ce qui en fait des choix populaires pour les hélices et les pompes de cale [23].

II.3.4. Impact du Nickel sur la santé

Le Nickel, présent dans le sol, l'eau et certains aliments, est nécessaire au corps humain en petites quantités mais peut être nocif en cas d'exposition excessive. Les fumeurs sont particulièrement vulnérables car le Nickel est plus facilement absorbé par les poumons. Un excès de Nickel peut provoquer des irritations pulmonaires et accroître le risque de cancers comme ceux de la prostate, du larynx, du nez et des poumons ainsi que les symptômes désagréables incluent des étourdissements et des problèmes respiratoires. Une exposition prolongée à des niveaux élevés de Nickel peut entraîner des complications graves, notamment des malformations congénitales [21].

II.3.5. Impact du Nickel sur l'environnement

Les activités industrielles telles que les centrales électriques et les incinérateurs de déchets libèrent du Nickel dans l'environnement. Une fois libéré, le Nickel peut se fixer aux particules de sédiment ou de sol et rester relativement immobile. Cependant, dans les sols acides, le Nickel peut devenir plus mobile et se laver dans les eaux souterraines. Des concentrations élevées de Nickel dans les sols peuvent endommager les plantes, tandis que dans les eaux de surface, le Nickel peut inhiber la croissance des algues. Les microorganismes peuvent également voir leur croissance réduite en présence de Nickel, bien qu'ils puissent développer une résistance à cette substance avec le temps [21].

CHAPITRE II

LES TENSIOACTIFS

I. Aperçu général sur les tensioactifs

I.1. Définition

Les agents tensioactifs sont des composés organiques amphiphiles constitués de deux parties bien définies (**Figure 05**) : une tête hydrophile polaire, qui a une forte affinité pour l'eau, et une queue hydrophobe apolaire (lipophile), naturellement repousser par l'eau [24], mais présentant une affinité pour les solvants organiques.

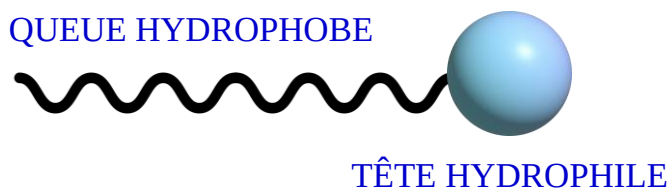


Figure 05. Schéma moléculaire d'un tensioactif [24]

La partie hydrophile de la tête de l'agent tensioactif est généralement composée d'un ion ou d'un groupe avec un moment dipolaire, tandis que la partie hydrophobe de sa queue est formée par une ou plusieurs chaînes aliphatiques [24].

I.2. Classification des tensioactifs

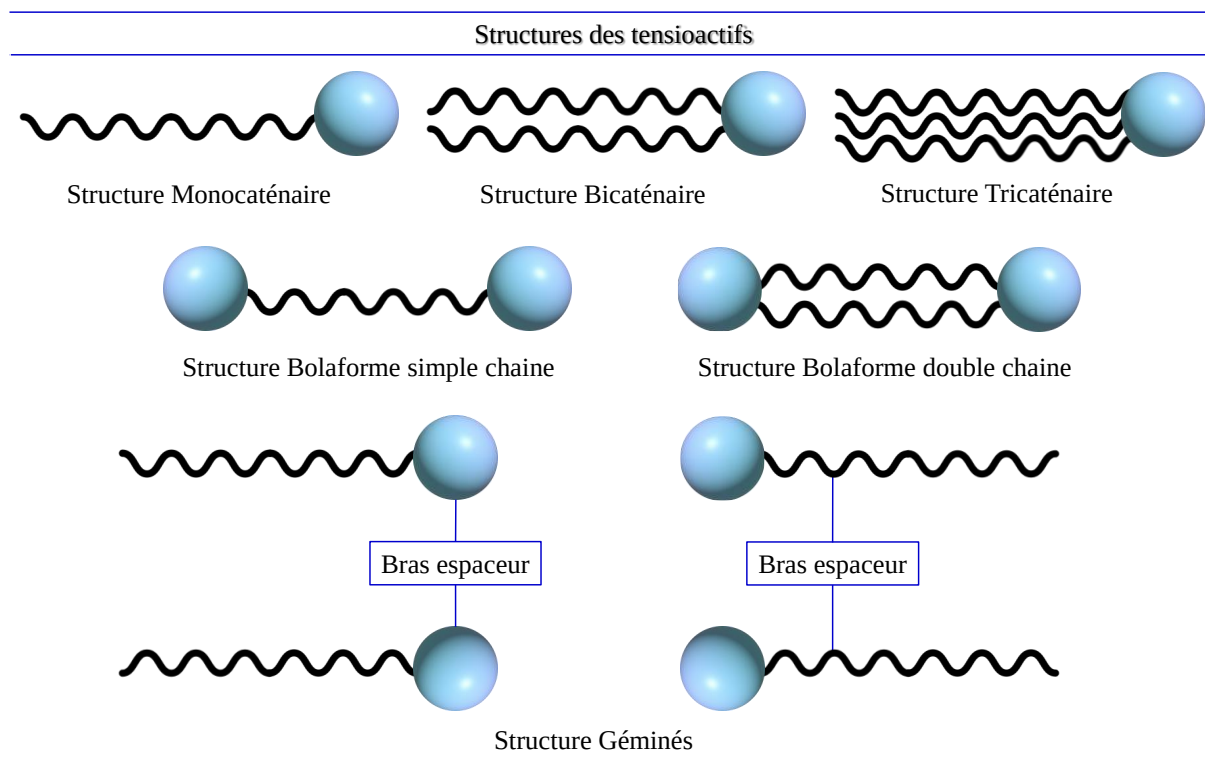
Les tensioactifs sont regroupés selon différents critères. Tout d'abord, ils sont classés en fonction de la nature de leur tête hydrophile : non ionique, anionique, cationique ou zwitterionique [25].

Ensuite, ils sont classés selon la longueur de leur partie lipophile, qui peut varier de courte à longue chaîne carbonée (comme les agents mouillants « C₈-C₁₀ », les détergents « C₁₂-C₁₆ », ou les émulsionnants/adoucissants « C₁₈-C₂₂ », etc.) [25].

Enfin, les tensioactifs peuvent être différenciés selon leur origine : naturelle ou synthétique [28], ainsi que selon leur structure (mono- ou polycaténares, bolaformes, géminés, etc.) [26].

I.2.1. Classification selon la structure

Les tensioactifs, également connus sous le nom de surfactants, peuvent être classés en différentes catégories selon leur structure, notamment le nombre et l'arrangement des parties hydrophiles et hydrophobes dans la molécule. La structure la plus courante, appelée tensioactif monocaténaire, se compose d'une tête hydrophile et d'une chaîne hydrophobe [26].

Tableau 04. Typologie structurale des tensioactifs [26]

1.2.2. Classification selon la nature de la tête hydrophile

La classification principale se fait en fonction de la polarité des têtes hydrophiles, distinguant ainsi les tensioactifs non ioniques, ionique (anioniques, cationiques) et zwitterioniques, également appelés ampholytes ou amphotères [27].

a. Tensioactifs non ioniques

Les tensioactifs non ioniques ne se dissocient pas en solution aqueuse et possèdent une charge nulle. Ils sont composés d'une chaîne hydrocarbonée à laquelle sont attachés des groupements polaires comme des éthers, alcools ou amines, notamment des chaînes polyoxyéthylénées telles que les alkyles oxydes de polyéthylène ($R(OCH_2CH_2)OH$) [28].

La solubilité de ces tensioactifs diminue avec l'augmentation de la température, formant à froid des solutions limpides, mais elles deviennent diphasiques au-delà d'une température critique appelée température de trouble [28].

b. Tensioactifs amphotères

Les tensioactifs zwitterioniques, également appelés amphotères, sont des espèces chimiques comportant à la fois une charge positive et une charge négative sur leur partie hydrophile. Ainsi, leur caractère cationique ou anionique peut varier en fonction du pH de la solution dans laquelle ils se trouvent dissous [25].

c. Tensioactifs ioniques anioniques

Les tensioactifs anioniques sont des composés qui se dissocient en solution aqueuse en fonction du pH. Ils possèdent une partie hydrophile chargée négativement, attachée de manière covalente à un groupe hydrophobe constitué d'une chaîne hydrocarbonée, pouvant être ramifiée ou linéaire. Typiquement, Ces agents de surface sont généralement présents sous forme de sels métalliques alcalins tels que le sodium ou le potassium, ou encore sous forme d'ammonium [27].

d. Tensioactifs ioniques cationiques

Les agents de surface cationique présentent une tête polaire chargée positivement. Leur charge positive leur confère des propriétés remarquables, notamment une forte capacité à s'adsorber sur des substrats naturels à pH neutre. Grâce à cette caractéristique, ces agents sont des dispersants efficaces pour les particules solides, jouant un rôle crucial dans la dispersion et la stabilisation des suspensions colloïdales [28].

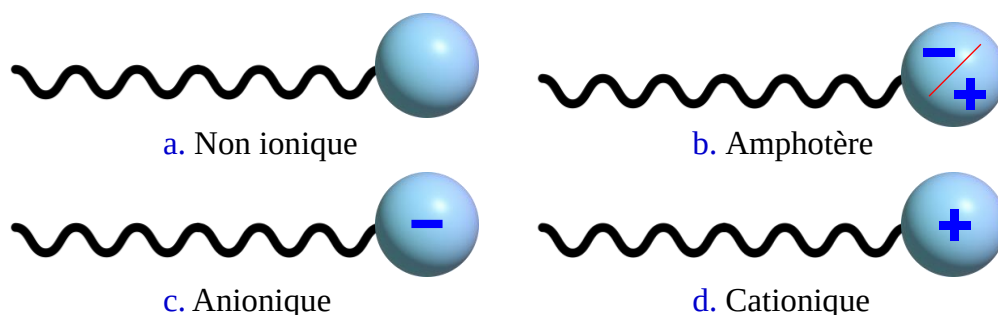


Figure 06. Classification des tensioactifs

I.3. Propriétés des tensioactifs

La manière dont les tensioactifs se comportent en phase joue un rôle crucial dans la formulation de produits liquides et solides, ainsi que dans leurs modes d'action. Il est donc indispensable de comprendre les propriétés essentielles de ces composés afin de définir leurs domaines d'application et d'interpréter les phénomènes observés [29].

I.3.1. Adsorption aux interfaces

En accord avec leur nom, les molécules tensioactives, étant amphiphiles, se concentrent aux interfaces liquide-air. À faible concentration dans l'eau, elles agissent en tant que monomères remplaçant les molécules d'eau à l'interface. Leur arrangement favorise la tête hydrophile en contact avec l'eau et la chaîne lipophile orientée vers l'air afin de minimiser le contact hydrophobe-aqueux. Ce remplacement améliore les interactions à l'interface, réduisant ainsi l'énergie libre de surface et la tension superficielle de l'eau [30].

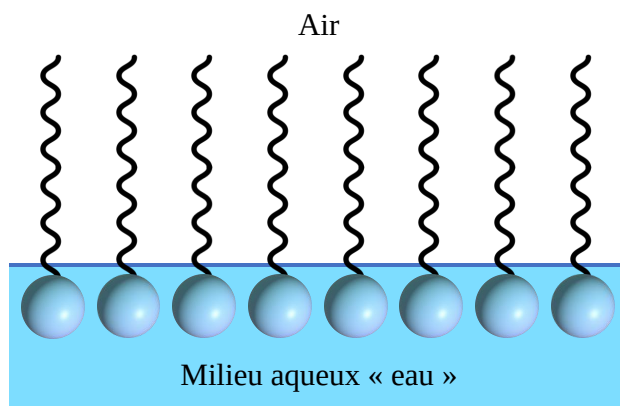


Figure 07. Adsorption des tensioactifs à l'interface eau-air

I.3.2. La micellisation et la concentration micellaire critique « CMC »

♦ La micellisation

La micellisation est un processus chimique où les molécules amphiphiles (qui possèdent une partie hydrophile et une partie hydrophobe) se regroupent spontanément dans un milieu aqueux pour former des agrégats sphériques appelés micelles. Ce phénomène se produit lorsque la concentration d'agents amphiphiles atteint un certain seuil, connu sous le nom de concentration micellaire critique « CMC » [31].

Selon la polarité du solvant, les micelles peuvent être classées en deux types principaux : les micelles directes et les micelles inverses.

- Dans les **micelles directes**, les parties hydrophiles des molécules amphiphiles sont orientées vers l'extérieur de la micelle, en contact avec le milieu aqueux, tandis que les parties hydrophobes sont regroupées à l'intérieur de la micelle [31].

- Les **micelles inverses** ont leurs parties hydrophobes à l'extérieur de la micelle, exposées à un milieu non aqueux, tandis que les parties hydrophiles sont à l'intérieur. Ces micelles se forment généralement en présence de solvants organiques miscibles à l'eau et de molécules amphiphiles inversées [31].

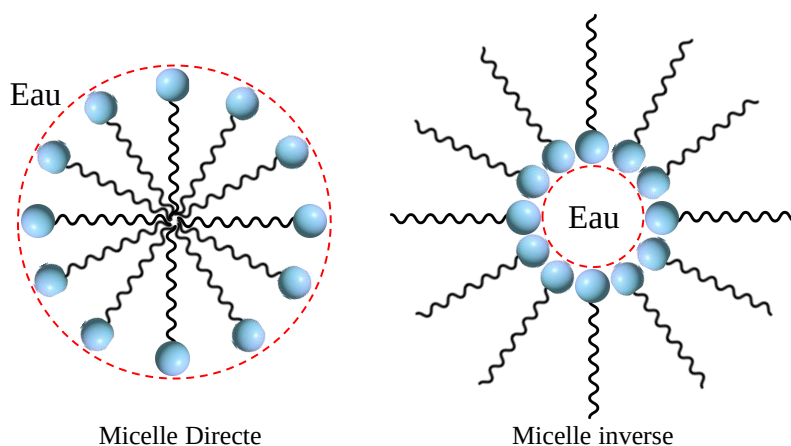


Figure 08. Les types de micelles

♦ La concentration micellaire critique « CMC »

La concentration micellaire critique « CMC » représente la concentration minimale d'agents tensioactifs (ou amphiphiles) dans une solution à partir de laquelle les micelles commencent à se former spontanément.

Lorsque la concentration en agents tensioactifs dans une solution est inférieure à la CMC, les molécules tensioactives se trouvent sous forme de monomères qui ont une affinité pour les interfaces, telles que celles entre l'eau et l'air. À mesure que la concentration de tensioactifs augmente, ces molécules commencent à saturer cette interface. Au-delà d'un seuil qui appelé concentration micellaire critique « CMC », les molécules s'organisent en agrégats moléculaires appelés micelles. Ces micelles sont des assemblages de petites molécules amphiphiles où les parties hydrophobes des molécules sont protégées de l'eau à l'intérieur, tandis que les parties hydrophiles restent exposées à l'eau [27].

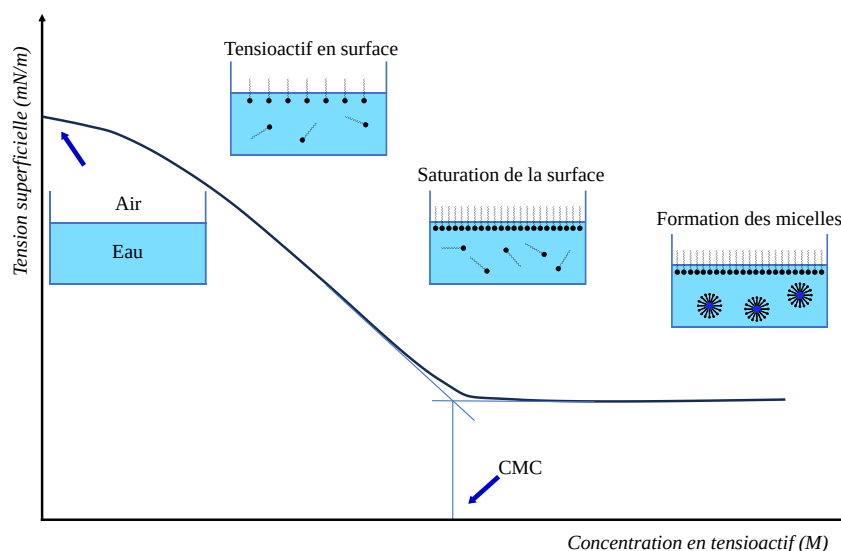


Figure 09. Micellisation et mesure de la concentration micellaire critique « CMC » [27]

I.3.3. La solubilité

La solubilité d'un tensioactif dépend de son équilibre entre parties hydrophiles et lipophiles, appelé balance hydrophile-lipophile « HLB » selon Griffin. Une plus grande partie hydrophobe ou une partie hydrophile moins polaire diminue la solubilité dans l'eau mais l'augmente dans l'huile. En revanche, une chaîne hydrophobe plus courte ou un groupe polaire plus grand ou plus polarisé améliore la solubilité dans l'eau [32].

La solubilité d'un tensioactif dans l'eau varie également en fonction de la température. Il est important de noter deux situations spécifiques à cet égard :

❖ La plupart des tensioactifs sont quasiment non solubles dans l'eau à une température proche de 0°C. Leur solubilité augmente considérablement avec la température et devenant notable au-delà d'un seuil déterminé appelé le point de Krafft, notée T_k . À cette température critique, la solubilité du tensioactif atteint sa concentration micellaire critique, rendant sa présence significative et efficace dans la solution aqueuse [32].

❖ Certains tensioactifs non ioniques, notamment ceux contenant des groupes oxyéthylène, montrent une diminution significative de solubilité à des températures élevées. À une concentration fixe de ces tensioactifs, il y a une température critique où la solution devient trouble, connue sous le nom de point de trouble, notée TPT. Ce phénomène résulte de l'agrégation micellaire due à la déshydratation des molécules d'eau liées aux groupes polyoxyéthylène à mesure que la température augmente, entraînant ainsi une baisse marquée de la solubilité dans l'eau [32].

I.4. Applications des tensioactifs

Les tensioactifs sont des composés chimiques essentiels qui ont un rôle crucial dans de nombreux secteurs tels que la métallurgie, l'alimentation, la pharmacie, les cosmétiques, l'industrie minière, et d'autres encore. Leurs propriétés uniques et leur efficacité croissante ont conduit à une utilisation de plus en plus répandue, soulignant ainsi leur importance significative dans ces divers domaines industriels [33].

Les tensioactifs présentent une utilisation diversifiée en fonction de leur type, chaque catégorie (anionique, cationique, non ionique) ayant des applications spécifiques. Le **Tableau 05** illustre les différents types de tensioactifs ainsi que leurs domaines d'application.

Tableau 05. Classification des différents types de tensioactifs et leurs domaines d'application [34]

Types de tensioactifs	Applications
Non ioniques	Détergents ménagers et industriels, Emulsifiants / agents dispersants, cosmétiques, peintures, revêtements, formulation de pesticides, industrie textile et du papier
Anioniques	Détergents ménagers/liquide vaisselle, blanchisserie, cosmétiques / produits de soins corporels, agents azurants / colorants, agents dispersants, formulation de pesticides, médicaments
Cationiques	Désinfectants / antiseptiques, cosmétiques, blanchisserie, agents antistatiques, inhibiteurs de corrosion, agents de flottation

II. Alcools polyéthoxylés

Les éthers alkyliques de polyoxyéthylène, abrégés C_iE_j, sont des agents tensioactifs non ioniques. Leur formule générale est C_iH_{2i+1}(OCH₂CH₂)_jOH. Ils se composent d'une chaîne alkyle comportant i groupes méthylène, associée à une partie hydrophile contenant j unités d'oxyde d'éthylène [35]. Utilisés pour leurs capacités d'adsorption, de formation de micelles et de solubilisation, ces composés offrent également l'avantage d'être facilement biodégradables et peu coûteux [24].

II.1. Ether décaéthylène glycol mono-dodécyl C₁₂E₁₀

Le C₁₂E₁₀ (**Figure 10**) est le nom commercial de Polyoxyéthylène (10) lauryl éther avec la formule brute C₁₂H₂₅(OCH₂CH₂)₁₀OH. Le C₁₂E₁₀ est un alcool polyéthoxylé « AE » de type tensioactif non ionique, biodégradable, se présentant sous forme semi solide blanc [36].

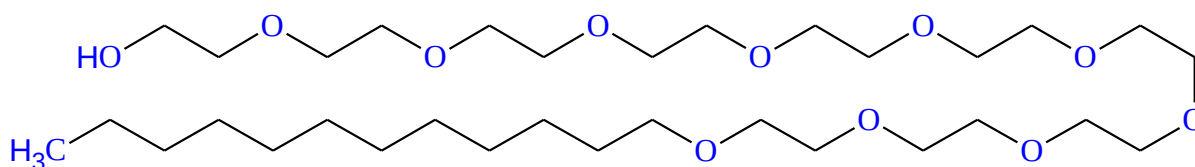


Figure 10. Structure chimique de l'ether décaéthylène glycol mono-dodécyl (C₁₂E₁₀)

Le **Tableau 06** résume quelques propriétés physico-chimiques du tensioactif non ionique C₁₂E₁₀.

Tableau 06. Propriétés physico-chimiques de l'ether décaéthylène glycol mono-dodécyl [36]

Propriétés	Valeurs/Descriptions
Synonyme	C ₁₂ E ₁₀ , Polyoxyéthylène (10) lauryl éther
Formule chimique	C ₃₂ H ₆₆ O ₁₁
Apparence (Forme)	Solide, Semi-solide fondre en liquide
Solubilité (Couleur, Turbidité)	Incolore, Claire
Poids moléculaire	626,86 g/mol
pH	5,5 ~ 7,5 à 100 g/L
Indice d'acidité	≤ 0,15
Indice d'hydroxyle	85 ~ 95
Point d'ébullition initial	100°C à 1,013 hPa
Point de fusion	48°C
Température de trouble	97°C à 1% (m/m) dans l'eau
HLB	14,5

CHAPITRE III

EXTRACTION PAR POINT DE TROUBLE

I. Introduction à l'extraction par point de trouble « EPT »

En 1978, Watanabe et Tanaka ont effectué la première application de l'extraction par point de trouble « EPT » à la séparation et à la concentration des ions métalliques [37, 38].

L'extraction par point de trouble, aussi appelée extraction par coacervat ou extraction à deux phases aqueuses, est un procédé de séparation liquide-liquide qui exploite la formation de phases coacervats riches en tensioactifs, favorisée par la solubilisation micellaire. Ce phénomène permet d'extraire sélectivement des solutés tels que des composés organiques ou des macromolécules en phase aqueuse. Cette technique émerge comme une alternative écologique aux méthodes conventionnelles qui utilisent des solvants organiques. Elle se distingue par sa compatibilité avec une approche de chimie "verte", privilégiant des processus peu polluants et économes en énergie [38]. L'extraction par coacervat figure parmi les méthodes de séparation les plus performantes grâce à sa capacité à isoler sélectivement des composants spécifiques d'une solution [39].

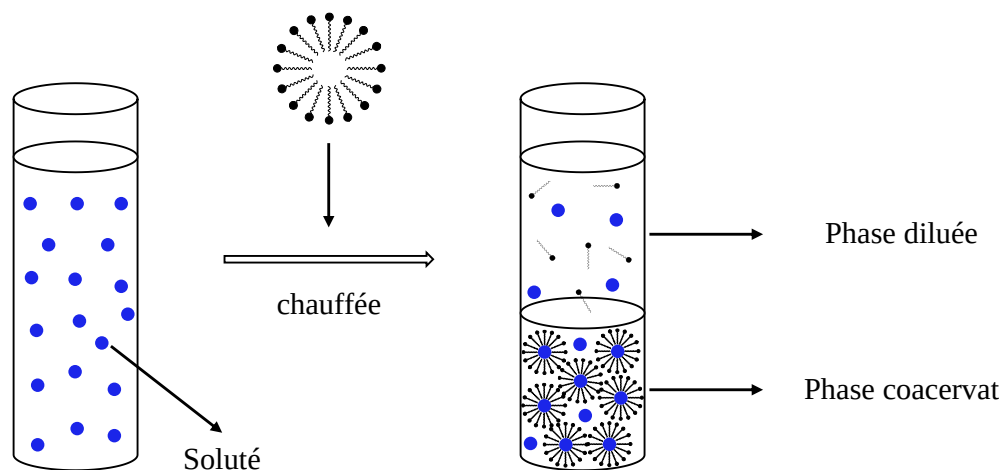


Figure 11. Illustration du processus de point de trouble « PT »

II. Principe de l'extraction par point de trouble « EPT »

La méthode d'extraction par point de trouble (CPE, cloud point extraction) exploite la capacité des tensioactifs non ioniques en solution aqueuse à former des agrégats appelés micelles, se séparant ainsi en deux phases distinctes lorsqu'ils sont chauffés à une température précise appelée température de point de trouble « TPT » ou température de trouble [40].

À cette température, les solutions de ces tensioactifs deviennent troubles, ce qui entraîne la formation de deux phases : une phase concentrée riche en tensioactif appelée coacervat et une phase aqueuse ou diluée pauvre en tensioactif. Ce processus permet la préconcentration de l'analyte recherché. Les ions métalliques de la solution aqueuse peuvent ensuite être extraits dans la petite phase riche en tensioactif après avoir réagi avec un ligand approprié, formant ainsi un complexe aqueux de faible solubilité [40].

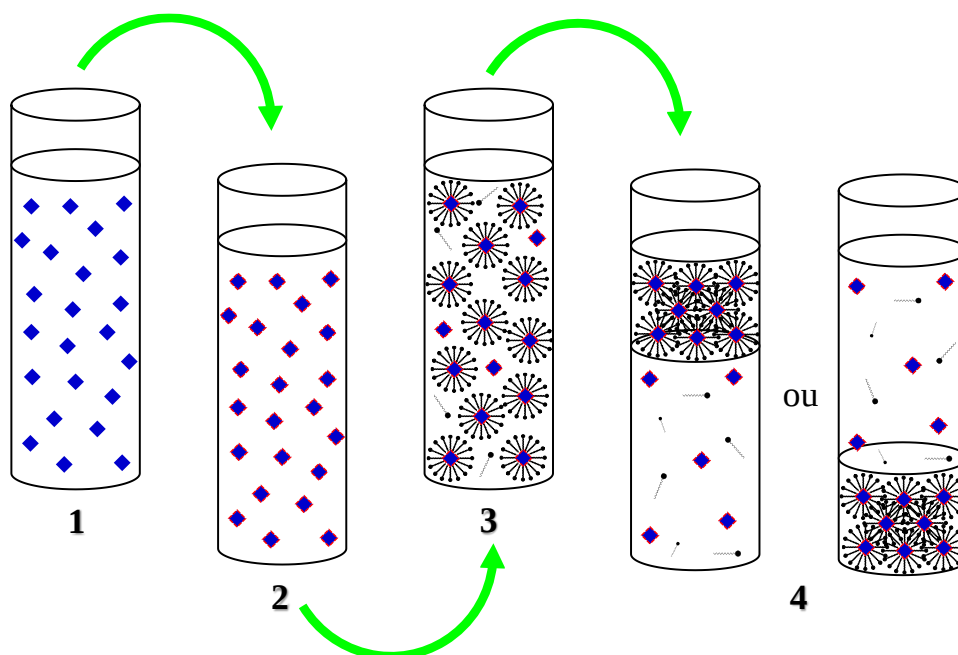


Figure 12. Schéma simplifié du principe de la méthode EPT pour un ion métallique

La technique d'extraction par point de trouble se déroule en quatre étapes :

- 1) La solution initiale contient des métaux à faible concentration ;
- 2) L'ajout d'un réactif (agent complexant) à la solution pour former des complexes métalliques ;
- 3) L'ajout de tensioactif dans la solution entraîne le piégeage des complexes métalliques à l'intérieur des micelles ;
- 4) Après chauffage, la phase micellaire se sépare, permettant ainsi la récupération des complexes métalliques concentrés [42].

III. Avantages de l'extraction par point de trouble « EPT »

La technique d'extraction par point de trouble présente divers bénéfices significatifs par rapport à d'autres méthodes conventionnelles. Elle se distingue par sa simplicité et son adaptabilité, tout en offrant des avantages économiques notables tels que des investissements et des coûts de fonctionnement abordables, une consommation énergétique réduite et des propriétés écotoxicologiques satisfaisantes. De manière cruciale, cette technique élimine entièrement l'utilisation de solvants organiques, souvent volatils, inflammables et toxiques, favorisant ainsi une approche de chimie "verte" axée sur des procédés non polluants et économes en énergie [43].

IV. Applications de la technique de point de trouble

La technique de point de trouble est largement utilisée dans divers domaines, de la chimie analytique à l'industrie pharmaceutique, en passant par les sciences de l'environnement et de l'alimentation. Cette méthode permet notamment :

- ❖ L'isolement des antioxydants naturels (phénols) à partir des eaux usées de moulin à huile d'olive (OMW) [44].
- ❖ Préconcentration et séparation efficaces des métaux lourds des matrices environnementales, ainsi que l'extraction et concentration de nanoparticules pour l'analyse des risques environnementaux et sanitaires [45].
- ❖ Préconcentration et séparation efficaces des éléments traces dans divers échantillons chimiques et biologiques [46].
- ❖ Prétraitement pour l'extraction et la préconcentration de divers composés chimiques tels que les ions métalliques, les pesticides, les médicaments, les phénols, les vitamines, etc., à partir de différents échantillons [47].
- ❖ Extraction des bioactifs des aliments, y compris les sous-produits de transformation alimentaire, tout en permettant la séparation et la purification des protéines [48].

CHAPITRE IV

TECHNIQUES DE CARACTERISATIONS

I. Spectrométrie d'absorption atomique « SAA »

I.1. Généralité sur la spectrométrie d'absorption atomique « SAA »

La spectrométrie d'absorption atomique « SAA », également connue sous le nom de atomic absorption spectrometry « AAS » en anglais, est une méthode largement utilisée en chimie analytique pour quantifier la concentration des éléments métalliques dans divers échantillons.

En 1955, la validation théorique et expérimentale du principe de la méthode et de l'instrument a été réalisée. Cinq ans plus tard, en 1960, un nouvel appareil a été développé. Ce dernier était non seulement plus simple et pratique, mais également adapté à une variété type de dosages [49].

I.2. Principe de fonctionnement de la spectrométrie d'absorption atomique « SAA »

Dans le domaine de l'analyse chimique, la spectrométrie d'absorption atomique « SAA » est une technique précieuse utilisée pour déterminer la concentration des éléments présents dans une solution. Ce processus repose sur la capacité des atomes à absorber la lumière à des longueurs d'onde spécifiques.

Pour quantifier la concentration d'un élément dans une solution par la spectrophotométrie d'absorption atomique, on utilise un système où la solution est aspirée à travers un petit tube ou un capillaire vers un dispositif de pulvérisation appelé nébuliseur. Une fois pulvérisée à haute vitesse dans une chambre spéciale équipée d'une bille brise-jet pour éliminer les gouttelettes plus grosses. Ensuite, la solution vaporisée est acheminée par le combustible à travers un brûleur pour la combustion [50].

Après la combustion, l'élément à doser subit une transformation thermique dans la flamme. Les radiations émises par une lampe spéciale « à cathode creuse », qui produit le spectre caractéristique de l'élément à doser, traversent la flamme et sont absorbées par la solution vaporisée. La concentration de l'élément à doser dans la solution est calculée en mesurant cette absorption lumineuse [50].

L'analyse quantitative implique la mesure de l'intensité de la lumière qui traverse un échantillon (I), comparée à celle sans échantillon (I_0 , le solvant seul), afin de définir l'absorbance (A). L'absorbance est une mesure essentielle car elle est liée directement à la concentration de particule absorbante la lumière selon la loi de Beer-Lambert [51]. Cette relation est exprimée par l'équation (1) :

$$A = \log I_0 / I = \varepsilon l C \quad (1)$$

Où :

- ε : est le coefficient spécifique d'absorption ;
- l : est le trajet optique (épaisseur de l'échantillon à travers lequel la lumière passe) ;

- C : est la concentration de l'espèce absorbante [51].

La **Figure 12** représente le trajet suivi par l'échantillon lors de la spectrométrie d'absorption atomique.

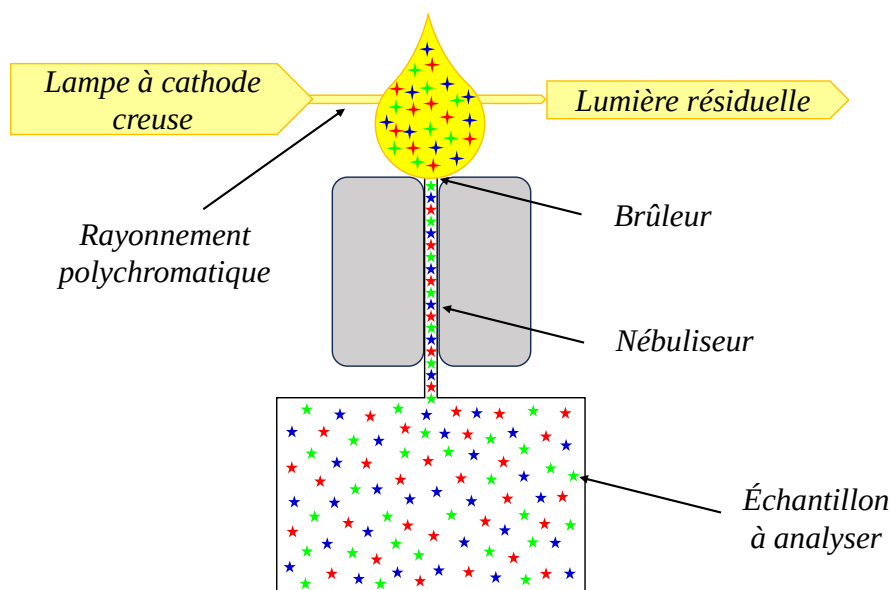


Figure 13. Schéma de principe de SAA

II. Spectroscopie UV-Visible

II.1. Généralité sur la spectroscopie UV-Visible

La spectroscopie UV-Visible est une technique utilisée pour étudier l'absorption des photons par des composés chimiques dans la région UV (ultraviolet) et visible du spectre électromagnétique. Cette méthode représente une approche physique non destructive qui se fonde sur l'interaction entre la matière et le rayonnement électromagnétique, défini par sa longueur d'onde (λ en nm) appartenant à divers intervalles spectraux. Elle requiert l'usage d'un spectrophotomètre et permet l'analyse précise et l'identification des molécules, l'évaluation des concentrations de différents composés chimiques en solution, ainsi que le suivi cinétique des réactions [52].

II.2. Principe de la spectroscopie UV-Visible

Le principe de la spectrophotométrie UV-Visible repose sur l'absorption sélective de la lumière par des molécules présentes dans une solution. Lorsqu'une solution est exposée à un rayonnement polychromatique, certaines longueurs d'onde sont absorbées par les molécules en raison de transitions électroniques entre orbitales moléculaires [52].

Un faisceau de lumière monochromatique, avec une longueur d'onde spécifique (λ), traverse une solution placée dans une cuve. Une partie de cette lumière est absorbée par les molécules présentes dans la solution, tandis que le reste est transmis à travers la solution avec une intensité

réduite. Cette intensité transmise est mesurée comme $I_{t\lambda}$ (intensité transmise à la longueur d'onde λ), laquelle est inférieure à l'intensité incidente $I_{0\lambda}$ [52].

Pour quantifier cette absorption, deux grandeurs sont utilisées : la transmittance (T_λ) et l'absorbance (A_λ). La transmittance est le rapport de l'intensité de la lumière transmise ($I_{t\lambda}$) à l'intensité de la lumière incidente ($I_{0\lambda}$), exprimée en (2). L'absorbance est définie en (3), représentant l'aptitude d'une solution à absorber la lumière à une longueur d'onde donnée [52].

$$T_\lambda = I_{t\lambda} / I_{0\lambda} \quad (2)$$

$$A_\lambda = \log I_{0\lambda} / I_{t\lambda} = -\log T_\lambda \quad (3)$$

La spectrophotométrie UV-Visible est particulièrement adaptée aux molécules contenant des groupements chromophores tels que des noyaux aromatiques, des radicaux ou des composés hétérocycliques. Lorsque des molécules absorbent de la lumière UV-Visible, elles subissent des transitions électroniques de leur état fondamental à un état excité, impliquant les électrons des orbitales moléculaires liantes, non-liantes et anti-liantes [53].

En résumé, cette technique permet de mesurer l'absorption de la lumière à différentes longueurs d'onde par des composés dissous, fournissant ainsi des informations sur leur structure moléculaire et leur composition chimique [53].

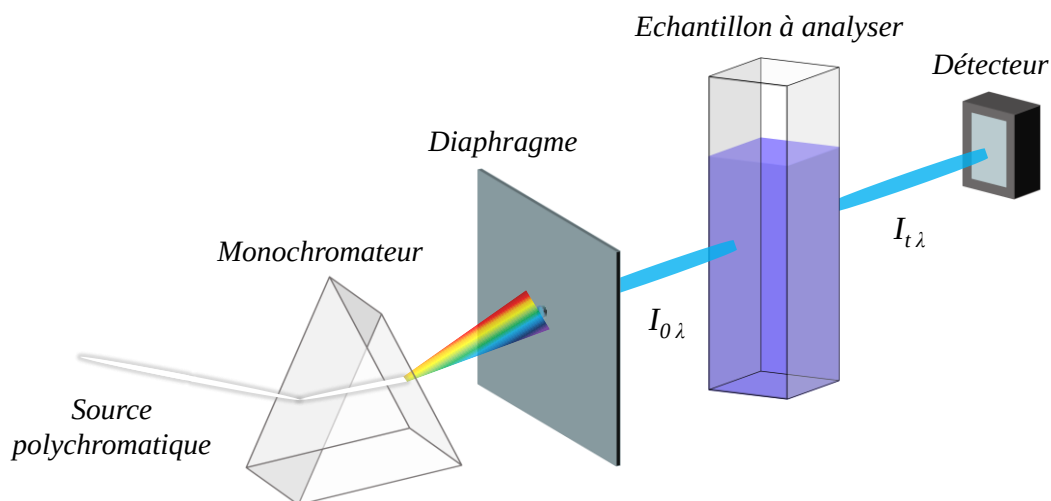


Figure 14. Schéma de principe de UV-Visible

EXPERIMENTATION

I. Introduction

La partie expérimentale est une étape cruciale de toute étude scientifique. Au cours de ce chapitre, nous décrirons la totalité des expériences réalisées dans le cadre de notre étude de recherche. Nous présenterons les réactifs chimiques utilisés, ainsi que les instruments d'analyse employés pour la réalisation de nos expériences. Cette section décrit le protocole expérimental établi, ainsi que la méthode utilisée pour obtenir les résultats présentés dans la suite de ce travail.

II. Produits chimiques

Les différentes étapes de cette étude ont recours à des réactifs qui sont :

Tableau 07. Produits chimiques et leurs fournisseurs

Produits chimiques	Fournisseurs
Alcool decaéthylène glycol mono-dodecyl éther C ₁₂ E ₁₀ , Acide chlorhydrique	Sigma-Aldrich
Chlorure de potassium	Riedel-de Haen
Nitrates de Lanthane(III) hexahydraté, Nitrate de Nickel(II) hexahydraté, Chlorure de sodium, sulfate de sodium, Arsenazo(III)	Carlo Erba
Nitrate de Cobalt(II) hexahydraté	Fluka-Garantie
Acétate d'ammonium	Biochem

III. Appareils et instruments de mesure

Tableau 08. Les appareils et instruments de mesure

Appareils/instruments	Modèles	Utilisations	Précisions	Fournisseurs
Balance analytique électronique	Carat Series	Pesées	+/- 0,0001 mg	OHAUS
pH-mètre	AD1030	Mesures de pH	+/- 0,01 pH	ADWA
Étuve	Red LINE RE 53	Chauffage	+/- 1°C	BINDER
Spectrophotomètre UV-Visible	LANGE DR 5000	Dosage du Lanthane(III)	+/- 1%	HACH
Spectrophotomètre d'absorption atomique (SAA)	PinAAcle 900H	Dosage du Cobalt(II) et Nickel(II)	N/A	Perkin Elmer
Agitateur	Vortex GENIUS 3	Agitation	N/A	IKA

IV. Méthode d'extraction d'ions métalliques par la procédure du point de trouble

La procédure d'extraction d'ions métalliques (La(III), Co(II) et Ni(II)) en milieu aqueux, réalisée dans des tubes à essai, se déroule à travers plusieurs étapes bien définies. Tout d'abord, différentes concentrations de tensioactif non ionique C₁₂E₁₀ sont solubilisées dans 10 mL de la solution métallique (un mélange de La, Co et Ni). Ensuite, une quantité en sel de chlorure de sodium (NaCl) est ajouté de manière séquentielle pour garantir une homogénéité optimale.

Un chauffage des tubes à essai à 67°C dans une étuve pendant une période définie constitue une autre étape essentielle. Cette action induit la séparation nette des phases, générant une phase coacervat, riche en tensioactif, et une phase diluée.

Enfin, la détermination de la concentration des ions métalliques présents dans la phase diluée se fait par le biais d'un dosage par spectrophotométrie UV-visible pour le Lanthane(III), en utilisant l'arsenazo(III) comme complexant, et par spectrophotométrie d'absorption atomique pour le Cobalt(II) et le Nickel(II). Ces différentes étapes démontrent la rigueur et la méthodologie appliquées dans cette procédure d'extraction.

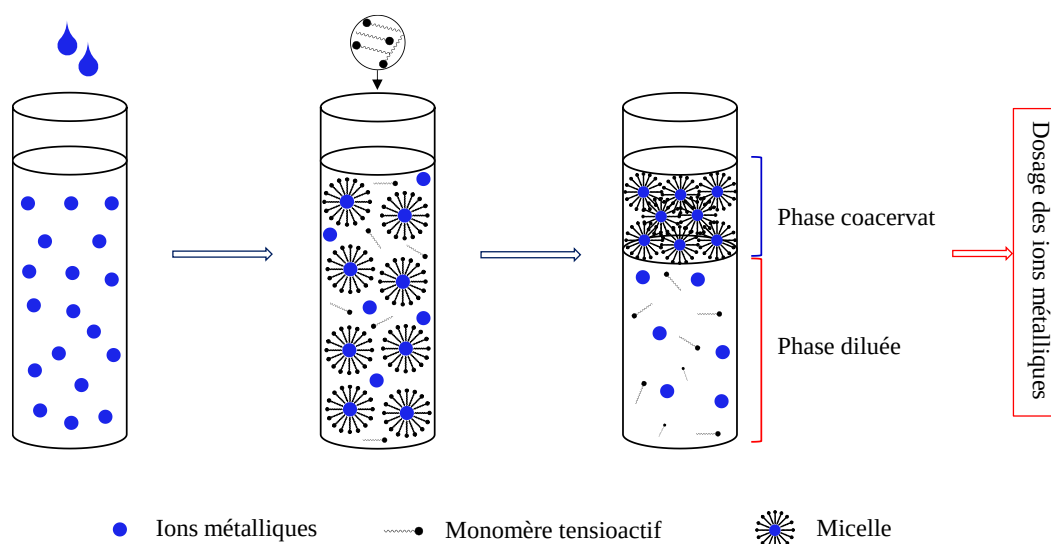


Figure 15. Protocole d'extraction par la technique de point de trouble

V. Quantification des ions métalliques par dosage

Afin de réaliser un dosage précis de divers métaux présents dans le mélange équimolaire de nitrates de La(III), Co(II) et Ni(II), des solutions diluées ont été préparées en utilisant l'eau distillée.

V.1. Quantification du Lanthane(III) par la méthode de complexométrie visible

Le protocole pour le dosage des ions La(III) par l'arsenazo(III) se déroule comme suit :

Dans une fiole jaugée de 100 mL, une masse de 0,0790 g d'arsenazo(III) est introduit, et on complète avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge, assurant ainsi une concentration de $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

En parallèle, une solution tampon est préparée en dissolvant 77,080 g d'acétate d'ammonium dans 500 mL d'eau distillée, puis en ajustant le pH à 3,32 avec de l'acide chlorhydrique 5 M, avant de compléter à 1000 mL avec de l'eau distillée.

Pour le dosage, 100 μL de la solution contenant de La(III) sont prélevés et mélangés avec 100 μL de la solution d'arsenazo(III) ($10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$), et 2 mL de la solution tampon à pH=3,32. L'absorbance du complexe Arsenazo-Lanthane est mesurée à une longueur d'onde de 660 nm à l'aide d'un spectrophotomètre, après avoir corrigé la ligne de base de l'appareil avec de l'eau distillée, la solution tampon à pH=3,32 et de l'arsenazo(III).

Le dosage du Lanthane(III) par complexométrie visible a été optimisé antérieurement [10].

V.2. Quantification du Cobalt(II) et du Nickel(II) par spectrophotométrie d'absorption atomique à flamme

La détermination des concentrations de Cobalt(II) et de Nickel(II) dans un mélange équimolaire synthétique a été effectuée au moyen de la spectrophotométrie d'absorption atomique à flamme. L'absorbance du Cobalt(II) a été mesurée à une longueur d'onde de 241,16 nm, tandis que celle du Nickel(II) a été mesurée à une longueur d'onde de 341,48 nm.

VI. Détermination des conditions optimales de l'extraction

VI.1. Impact du chlorure de sodium sur la stabilité thermique de la technique de point de trouble

L'impact du chlorure de sodium sur la stabilité thermique dans l'extraction de point de trouble « EPT » revêt une importance significative pour améliorer les processus de séparation de phases "diluée et coacervat", notamment à des échelles industrielles. Dans cette étude, nous explorons comment l'ajout de différentes quantités de chlorure de sodium à une solution métallique affecte les transitions de phase thermiques observées lors du chauffage à différentes températures (60°C, 61°C, 63°C, et 67°C). Ce paramètre a été étudié et discuté à partir des résultats des travaux antérieurs [60].

IV.2. Effet de la force ionique sur l'extraction de La(III), Co(II) et Ni(II) par $\text{C}_{12}\text{E}_{10}$

Dans le but d'améliorer le processus d'extraction des ions métalliques par la technique de point de trouble, l'ajout d'un électrolyte, tel que le sel de chlorure de sodium, s'est avéré nécessaire. Des expériences ont été menées en variant les quantités de sel ajoutées à la solution aqueuse métallique, de 0,3 à 2 g (3 à 20% (m/m)), La concentration du tensioactif est maintenue constante à 5% (m/m), tandis que celle du mélange (La(III), Co(II) et Ni(II)) a été fixée à 100 ppm.

IV.3. Influence de la concentration du tensioactif $C_{12}E_{10}$ sur l'extraction de La(III), Co(II) et Ni(II)

L'étude sur l'effet de la concentration du tensioactif non ionique de type alcool polyéthoxylé $C_{12}E_{10}$ sur le rendement d'extraction des ions métalliques (La(III), Co (II) et Ni(II)) à partir de leur mélange équimolaire 100 ppm a été menée. Au cours de cette étude, la concentration de l'alcool polyéthoxylé a été ajustée dans une plage allant de 1% à 20% (m/m), tandis que la quantité de sel a été maintenue à sa valeur optimisée dans l'étude précédente.

IV.4. Influence de la nature du sel sur l'extraction de La(III), Co(II) et Ni(II) par $C_{12}E_{10}$

Dans le cadre de cette étude, nous examinerons l'effet de trois électrolytes différents (NaCl, Na_2SO_4 et KCl) sur le processus d'extraction par le tensioactif $C_{12}E_{10}$. En variant la nature du sel tout en maintenant les concentrations utilisées précédemment.

VI.5. Effet de la concentration initiale de la phase d'alimentation

L'impact de la concentration de la solution métallique a été étudié en variant les concentrations aqueuses du mélange métallique équimolaire (La(III), Co(II) et Ni(II)) de 25 à 500 ppm. Les conditions optimisées précédemment ont été fixées.

RESULTATS ET DISCUSSIONS

I. Etude de la prédominance des ions métalliques

Les recherches menées dans ce chapitre visent à comprendre le comportement des ions métalliques de Lanthane(III), Cobalt(II), et Nickel(II) dans des milieux aqueux nitrés à différents niveaux de pH. L'objectif est d'analyser les informations obtenues sur leur extraction en utilisant l'agent tensioactif non ionique C₁₂E₁₀, via la technique de point de trouble. Ces études mettent en lumière l'influence du pH qui varie de 1 à 10 sur la formation des espèces chimiques et leur interaction avec les agents d'extraction. En maintenant une concentration constante du mélange des ions métalliques à 100 ppm, nous avons pu observer les variations dans le processus d'extraction en fonction du pH et du type d'agent tensioactif utilisé.

Les données bibliographiques ainsi que les résultats des simulations obtenus à partir de logiciels semi-empiriques comme MESDUSA (Make Equilibrium Diagrams Using Sophisticated Algorithms) et CHEAQS Next 64 (Chemical Equilibrium in Aquatic Systems) ont été comparés pour évaluer la prédominance des ions métalliques, en particulier le Lanthane(III), en fonction du pH.

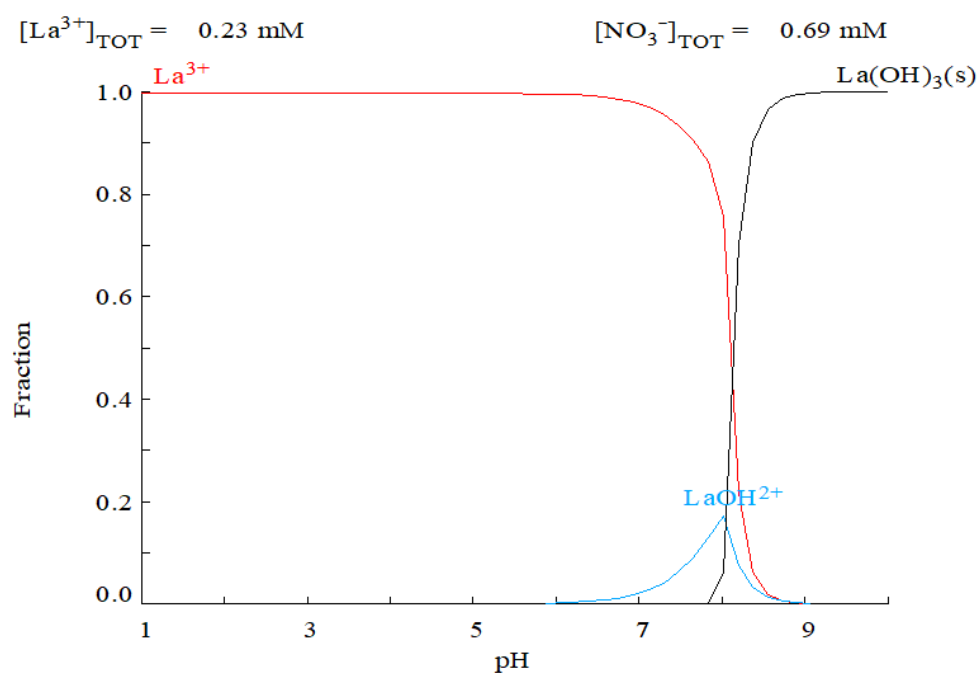


Figure 16. Prédominance des espèces de nitrate de Lanthane selon pH, par logiciel MEDUSA à $[\text{La}^{3+}] = 100 \text{ ppm}$ [54]

Les résultats issus du logiciel MEDUSA indiquent que le Lanthane existe principalement sous forme libre (La^{3+}) dans une plage de pH allant de 1 à 7. Au-delà de ce pH, il se précipite sous forme de La(OH)_3 , tandis qu'une espèce hydrosoluble (La(OH)^{2+}) apparaît à $\text{pH} = 8$ (Figure 16).

En comparant les résultats obtenus avec MEDUSA à ceux de CHEAQS, on remarque que CHEAQS identifie plusieurs espèces pour chaque métal, ce qui diffère légèrement des résultats de MEDUSA, bien que dans le même domaine de pH.

Selon CHEAQS, le Lanthane reste principalement sous forme libre (La^{3+}) dans le même intervalle de pH (de 1 à 7), en concordance avec les résultats de MEDUSA. De plus, CHEAQS met en évidence la présence de $\text{La}(\text{OH})_3$ à pH de 9, ainsi que de $\text{La}(\text{OH})^{2+}$ à pH de 6. Le nitrate de Lanthane $\text{La}(\text{NO}_3)^{2+}$ est également observé dans une plage de pH allant de 2 à 8 (**Figure 17**).

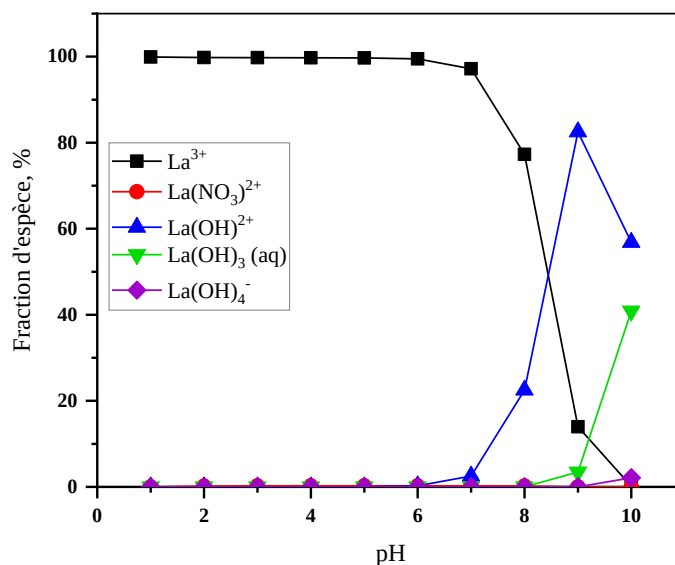


Figure 17. Prédominance des espèces de nitrate de Lanthane selon pH, par logiciel CHEAQS à $[\text{La}^{3+}] = 100 \text{ ppm}$ [55]

D'après les recherches effectuées sur la prédominance des ions métalliques de Cobalt(II) et Nickel(II) en fonction du pH, il est constaté que ces ions existent sous leur forme libre (Co^{2+} et Ni^{2+}) dans les solutions aqueuses jusqu'à un pH de 7,5. Au-delà de ce seuil, ils se précipitent sous forme d'hydroxydes métalliques, à savoir $\text{Ni}(\text{OH})_2$ et $\text{Co}(\text{OH})_2$ [56].

A l'aide du logiciel CHEAQS, nous confirmons ces observations. En effet, le Nickel reste sous sa forme libre (Ni^{2+}) dans des solutions aqueuses nitrées dans un intervalle de pH allant de 1 à 7, précipitant sous forme de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ à des valeurs de pH supérieures à 8 (**Figure 18**).

De même, le Cobalt demeure sous forme libre (Co^{2+}) jusqu'à un pH de 8, précipitant ensuite à un pH de 9 ($\text{Co}(\text{OH})_2$), où apparaît la formation d'un composé hydrosoluble ($\text{Co}(\text{OH})^+$) dans une plage de pH entre 7 et le début de la précipitation (**Figure 19**).

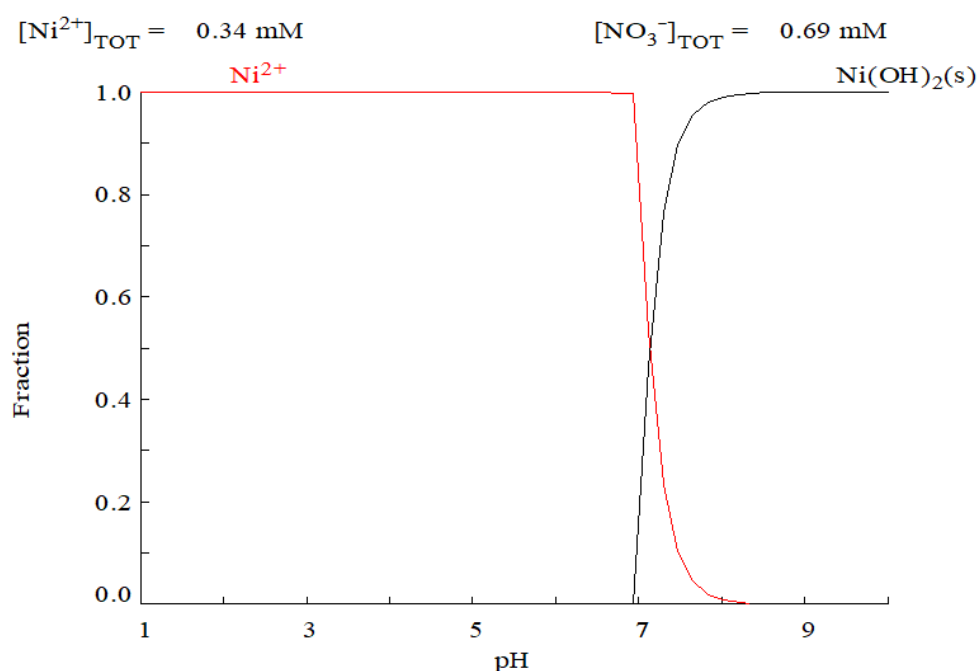


Figure 18. Prédominance des espèces de nitrate de Nickel selon pH, par logiciel MEDUSA à $[\text{Ni}^{2+}] = 100 \text{ ppm}$ [54]

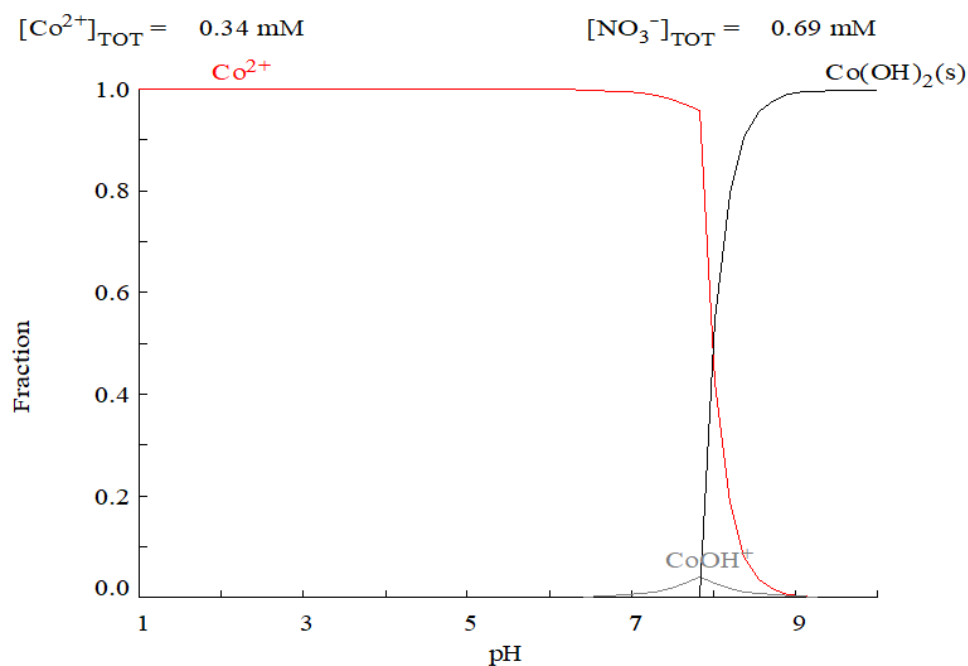


Figure 19. Prédominance des espèces de nitrate de Cobalt selon pH, par logiciel MEDUSA à $[\text{Co}^{2+}] = 100 \text{ ppm}$ [54]

L'analyse des prédominances des espèces métalliques effectuée par CHEAQS révèle que les ions Co(II) et Ni(II) restent majoritairement sous leur forme libre (Co^{2+} et Ni^{2+}) dans la même plage de pH, allant de 1 à 8 (**Figure 20 et 21**).

Cependant, d'autres espèces métalliques telles que $\text{Ni(NO}_3)^+$ (pH = 2-9), Ni(OH)^+ (pH = 7-10), $\text{Ni}_4(\text{OH})_4^{4+}$ (pH = 9-10), Ni(OH)_3^- et Co(OH)_3^- (pH = 10) (**Figure 20 et 21**) apparaissent

également dans des plages de pH spécifiques, ce qui indique la complexité des interactions entre les ions métalliques et le milieu aqueux en fonction du pH.

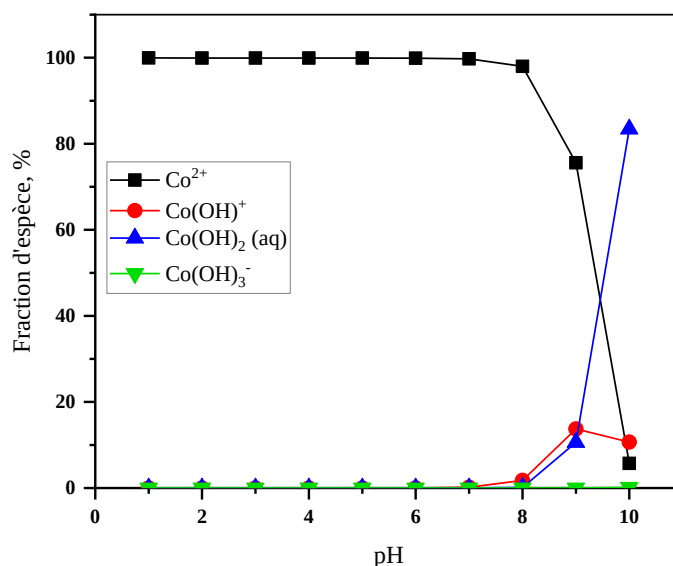


Figure 20. Prédominance des espèces de nitrate de Cobalt selon pH, par logiciel CHEAQS à $[\text{Co}^{2+}] = 100 \text{ ppm}$ [55]

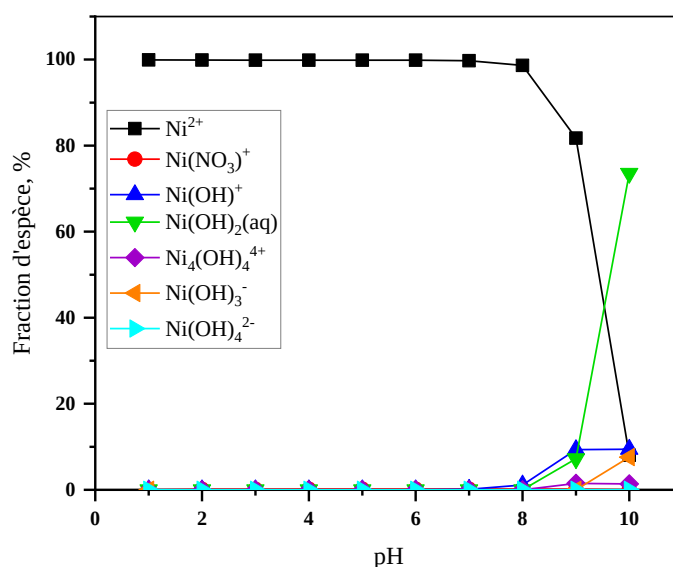


Figure 21. Prédominance des espèces de nitrate de Nickel selon pH, par logiciel CHEAQS à $[\text{Ni}^{2+}] = 100 \text{ ppm}$ [55]

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

L'utilisation de l'arsenazo(III) comme complexant est bien établie dans le domaine de la complexométrie-visible, notamment pour le dosage spectrophotométrique de divers ions métalliques [57], dont le Lanthane(III). Ce composé dérivé de l'acide chromotrope présente une capacité à former des complexes stables avec les lanthanides et d'autres ions métalliques

[57]. La structure du complexe formé Arz(III)-La (**Figure 22**), est caractérisée par une couleur mauve.

Le processus de formation du complexe Arz(III)-La est optimisé à un pH spécifique, généralement autour de 3,3. À ce pH, le complexe formé est particulièrement stable, et il présente une absorption maximale à une longueur d'onde de 660 nm [10]. Cette absorption spectrale caractéristique permet de détecter et de quantifier efficacement la présence d'ions Lanthane(III) dans une solution, offrant ainsi une méthode fiable et précise pour leur dosage.

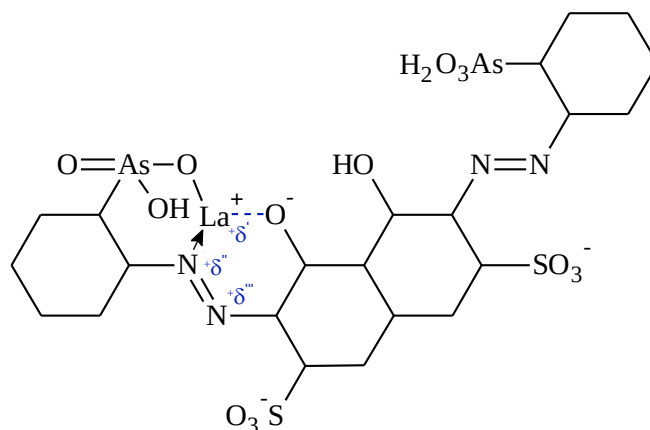


Figure 22. Structure du complexe (Arz(III)-La) [57]

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

Pour déterminer les concentrations de Lanthane(III), Cobalt(II) et Nickel(II), différentes concentrations de ces ions ont été utilisées pour établir les courbes d'étalonnage respectives **Figures 23, 24 et 25**. La quantification du Lanthane(III) a été réalisée par spectrophotométrie d'absorption visible, en utilisant la technique de dosage par complexométrie avec l'arsenazo(III). En revanche, la détermination des concentrations de Cobalt(II) et de Nickel(II) a été effectuée par la technique d'absorption atomique.

Le domaine de linéarité de Beer-Lambert a été établi entre les concentrations utilisées pour tracer les courbes d'étalonnage.

La relation de Beer-Lambert est exprimée par l'équation suivante :

$$Absorbance = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon L C \quad (4, 5)$$

Où :

- I_0 : Intensité du faisceau incident ;
- I : Intensité du faisceau sortant de la solution ;
- ε : Coefficient d'extinction molaire ($L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$) ;
- L : Longueur du chemin optique (épaisseur de la cuve), en cm ;
- C : Concentration de la solution à analyser.

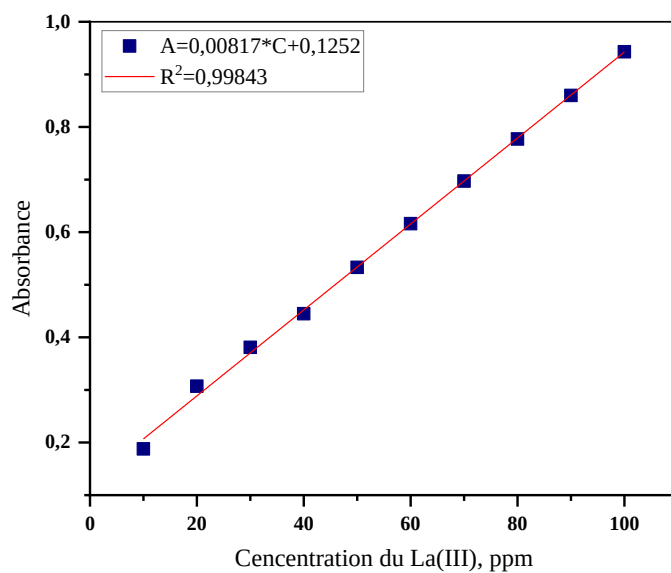


Figure 23. Courbe d'étalonnage du Lanthane(III)

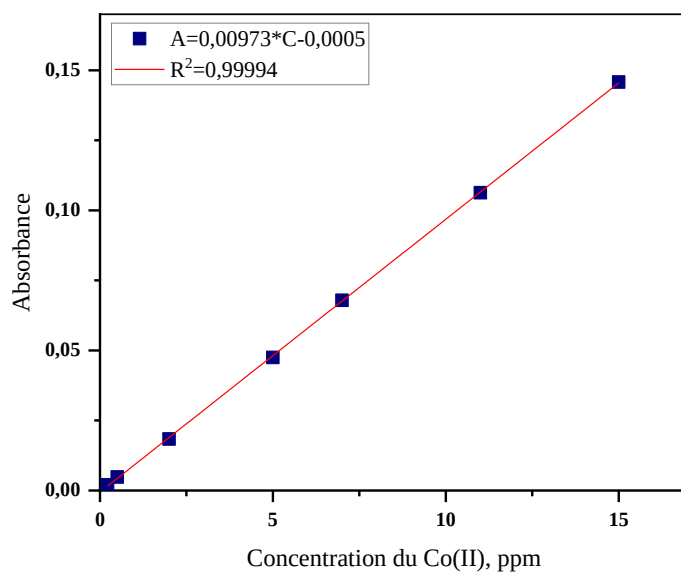


Figure 24. Courbe d'étalonnage du Cobalt(II)

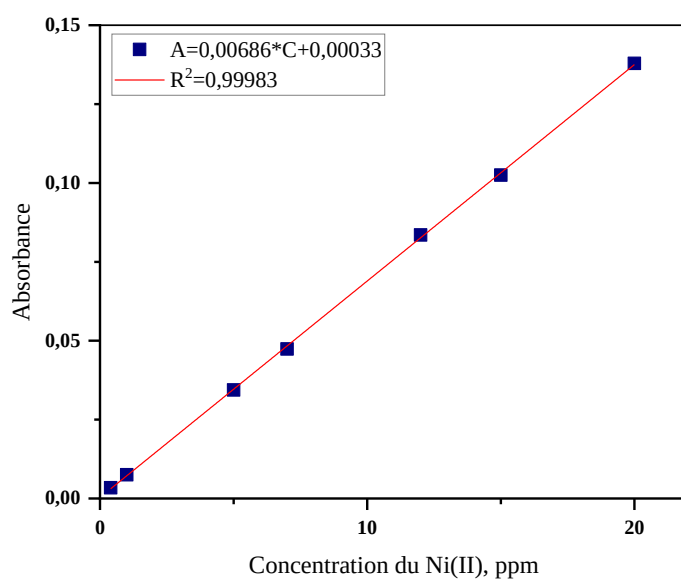


Figure 25. Courbe d'étalonnage du Nickel(II)

Les courbes représentées dans les **Figures 23, 24 et 25** démontrent une linéarité dans l'intervalle des concentrations choisies, confirmant ainsi la vérification de la loi de Beer-Lambert.

IV. Etude de l'extraction de La(III), Co(II) et Ni(II) par la technique de point de trouble

Ce chapitre se focalise sur l'étude de l'extraction des ions de Lanthane(III), Cobalt(II) et Nickel(II) à partir de leur mélange équimolaire en utilisant l'alcool polyéthoxylé C₁₂E₁₀ comme tensioactif.

L'objectif principal est d'optimiser un paramètre expérimental à chaque étape pour améliorer le rendement d'extraction, tout en maintenant les autres variables constantes.

La méthode d'évaluation de l'efficacité de l'extraction repose sur deux mesures principales. Tout d'abord, le rendement d'extraction est calculé en pourcentage à l'aide de la relation (6), cette mesure fournit une indication directe de l'efficacité de l'extraction des ions métalliques du mélange.

$$R = \frac{C_I - C_F}{C_I} \times 100 \quad (6)$$

Avec :

- R : Rendement de l'extraction, % ;
- C_I : Concentration initiale de la solution métallique avant l'extraction, ppm ;
- C_F : Concentration finale de la solution métallique après l'extraction, ppm.

Ensuite, la fraction du coacervat (ϕ) est donnée par l'équation (7). Cette dernière est généralement contrôlée pour optimiser l'efficacité de l'extraction.

$$\phi = V_C / V_D \quad (7)$$

Avec :

- ϕ : Fraction du coacervat ;
- V_C : Epaisseur de la phase coacervat après l'extraction, en cm ;
- V_D : Epaisseur de la phase diluée avant l'extraction, en cm.

IV.1. Impact du chlorure de sodium sur la stabilité thermique de la technique de point de trouble

L'investigation de l'effet de la salinité sur le phénomène du point de trouble des solutions tensioactives a conduit à des découvertes intéressantes. L'ajout de chlorure de sodium avait un impact significatif sur le comportement thermique des tensioactifs non ioniques, influençant ainsi la stabilité du processus d'extraction par point de trouble. L'influence de la concentration

de NaCl sur le point de trouble peut provoquer l'élévation ou la diminution de sa température de trouble.

Pour confirmer cette étude, nous avons entrepris d'examiner l'impact du chlorure de sodium sur la température. Nous avons évalué la variation de la fraction du coacervat en fonction de la quantité de sel à différentes températures, comme illustré dans la **Figure 26**. Cette présente étude est prise des travaux antérieurs réalisés dans notre laboratoire [58].

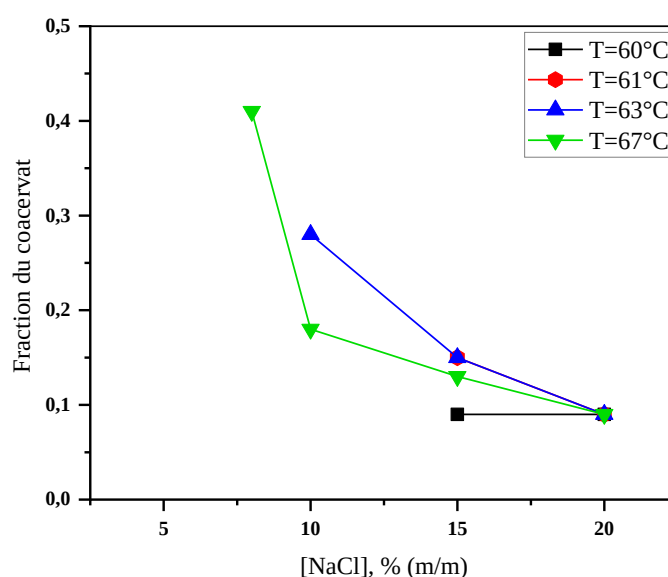


Figure 26. Évolution de la fraction du coacervat en fonction de la quantité de sel (NaCl) à différentes températures (60°C, 61°C, 63°C, 67°C) [58]

En observant l'évolution de la fraction du coacervat en fonction de la quantité de sel NaCl à différentes températures (60°C, 61°C, 63°C, 67°C), il est intéressant de noter qu'aucune formation de phase coacervat n'a été observée jusqu'à ce que la concentration de sel atteigne 10% (m/m) pour les températures de 60°C et 61°C. Au-delà de cette concentration, la fraction du coacervat reste relativement constante. Cependant, aux températures de 63°C et 67°C, on observe une diminution de la fraction du coacervat avec l'augmentation de la quantité de sel.

Cet abaissement de la température du point de trouble, peut être attribué au processus de solvation de l'électrolyte, qui diminue la force des liaisons hydrogène entre la molécule d'eau et la tête polaire du tensioactif, entraînant ainsi un effet de relargage « salting-out » [59]. De plus, il est probable que le sel affecte directement les interactions moléculaires au sein de la solution, notamment en agissant sur les unités PEG. Des études précédentes ont révélé qu'en ajoutant 10% (m/m) de chlorure de sodium, la température de point de trouble du tensioactif non ionique C₁₂E₁₀ (à une concentration de 1% (m/m)) pouvait être réduite de 97°C à 67°C [59]. Par conséquent, une température de 67°C a été sélectionnée pour la poursuite de notre étude.

IV.2. Effet de la force ionique sur l'extraction de La(III), Co(II) et Ni(II) par C₁₂E₁₀

Suivant les sources littéraires, il est établi que les tensioactifs non ioniques voient leur point de trouble augmenter de manière substantielle avec leur concentration.

Il est bien connu que la présence de l'électrolyte NaCl provoque une diminution de la température du point de trouble et minimise la fraction volumique du coacervat de tensioactif utilisé [60], en raison de la déshydratation des groupes éthoxy présents à la surface externe des micelles. Cette déshydratation renforce la solubilisation des composés dans les micelles à mesure que la concentration en sel augmente [59]. Cet effet de relargage « salting-out » impose donc un affaiblissement des liaisons hydrogène entre les unités oxyde d'éthylène des tensioactifs non ioniques et les molécules d'eau [59]. En général, une concentration plus élevée en sel favorise une plus grande solubilisation des composés dans les micelles, améliorant ainsi l'efficacité du processus.

Afin de mieux appréhender l'influence de la force ionique sur l'extraction du Lanthane, du Cobalt et du Nickel à partir de leur mélange nitré par le tensioactif non ionique C₁₂E₁₀, nous avons sélectionné le chlorure de sodium comme électrolyte dans une gamme de concentrations allant de 3 à 20% (m/m). Les rendements d'extraction et la fraction du coacervat de ces métaux en fonction des quantités de sel sont représentés graphiquement dans **Figure 27** et **28**.

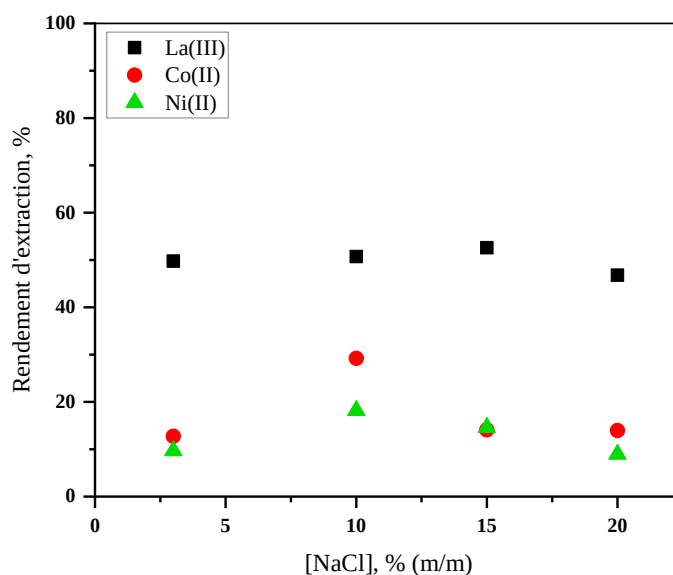


Figure 27. Évolution des rendements d'extraction de La(III), Co(II) et Ni(II) en fonction de la concentration de sel (NaCl). $[La^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+}] = 100$ ppm ; pH = 5,92 ; $[C_{12}E_{10}] = 5,0\%$ (m/m) ; température = 67°C ; temps = 150 minutes.

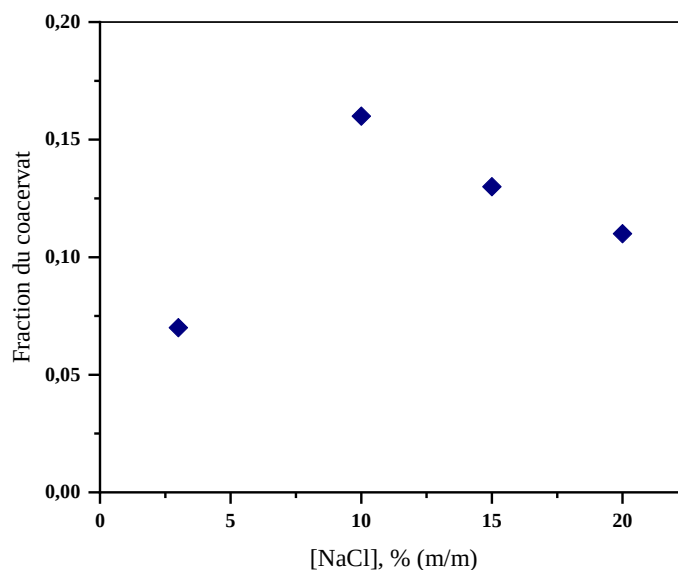


Figure 28. Évolution de la fraction du coacervat de La(III), Co(II) et Ni(II) en fonction de la concentration de sel (NaCl). $[La^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+}] = 100$ ppm ; pH = 5,92 ; $[C_{12}E_{10}] = 5,0\%$ (m/m) ; température = 67°C ; temps = 150 minutes.

L'analyse des résultats expérimentaux révèle une corrélation significative entre la concentration en sel de chlorure de sodium (NaCl) dans les solutions aqueuses et les rendements d'extraction des ions La(III), Co(II) et Ni(II), ainsi que la fraction de coacervat formée. Tout d'abord, il est observé que les rendements d'extraction des ions La(III), Co(II) et Ni(II) augmentent initialement avec l'augmentation de la concentration en NaCl, avant de diminuer légèrement à des concentrations plus élevées, atteignant un maximum de 52,59% à une concentration de 15% (m/m) de NaCl pour le Lanthane. En revanche, les ions Co(II) et Ni(II) sont extraits respectivement à 29,21% et 18,21% à une concentration de 10% (m/m) de NaCl.

Concernant la fraction de coacervat (épaisseur du coacervat) formée, elle semble également être influencée par la concentration de sel. Elle diminue avec l'augmentation de la concentration de NaCl, objet de l'extraction (**Figure 28**), atteignant son maximum ($\Phi=0,16$) à une concentration de 10% (m/m) de NaCl, avant de diminuer à 15% (m/m) de NaCl. Cette observation pourrait être due à des changements dans les interactions entre les composants du système à différentes concentrations de sel, ce qui influence la formation et la stabilité du coacervat. Des résultats similaires ont été trouvés par d'autres auteurs [60, 61].

Deux concentrations de NaCl, soit 10,0% et 15,0% (m/m), ont été sélectionnées pour la poursuite de notre étude afin d'éliminer toute anomalie potentielle dans le processus d'extraction des ions La(III), Co(II) et Ni(II).

IV.3. Influence de la concentration du tensioactif $C_{12}E_{10}$ sur l'extraction de La(III), Co(II) et Ni(II)

Dans le cadre de la technique d'extraction par point de trouble « EPT », la concentration du tensioactif non ionique représente un facteur clé qui influence directement l'efficacité et la stabilité du processus. Une EPT performante doit simultanément optimiser le rendement d'extraction des ions métalliques tout en minimisant le volume du coacervat, ce qui entraîne une réduction de son épaisseur dans le tube d'extraction [60].

Afin d'explorer cette relation, des expériences ont été menées en variant la concentration du tensioactif non ionique $C_{12}E_{10}$ sur un intervalle allant de 1% à 20% (m/m). Ces expériences ont été réalisées à deux concentrations différentes en sel de NaCl (10% et 15% (m/m)) pour garantir la fiabilité des résultats. Les résultats de ces expériences sont présentés dans la **Figure 29** à **31**.

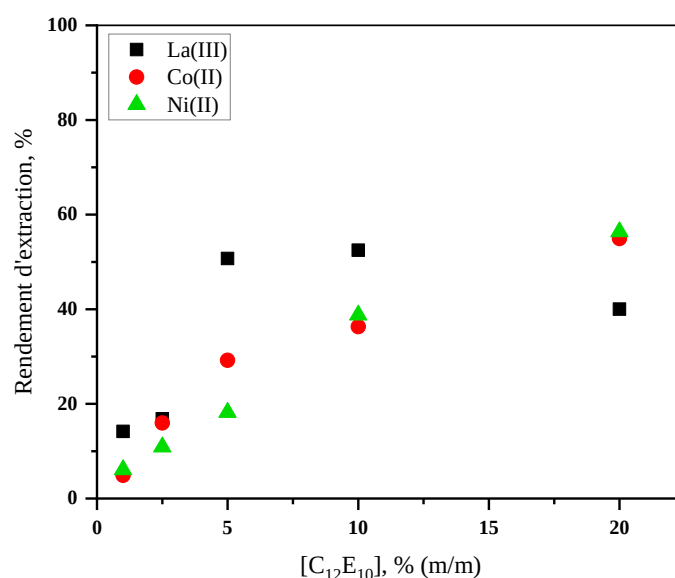


Figure 29. Variations des rendements d'extraction de La(III), Co(II) et Ni(II) en fonction de la concentration du tensioactif $C_{12}E_{10}$. [La^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+}] = 100 ppm ; pH = 5,92 ; [NaCl] = 10,0% (m/m) ; température = 67°C ; temps = 150 minutes.

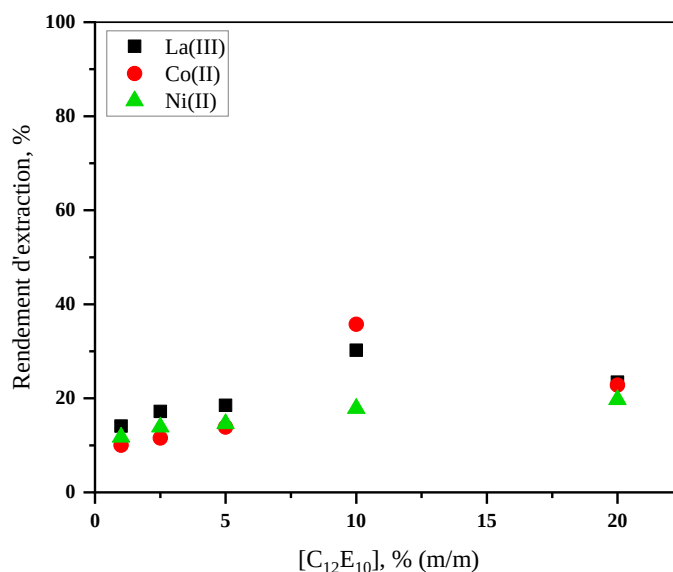


Figure 30. Variations des rendements d'extraction de La(III), Co(II), Ni(II) en fonction de la concentration du tensioactif C₁₂E₁₀. [La³⁺, Co²⁺, Ni²⁺] = 100 ppm ; pH = 5,92 ; [NaCl] = 15,0% (m/m) ; température = 67°C ; temps = 150 minutes.

Pour une concentration en sel de chlorure de sodium de 10% (m/m), il est observé que le rendement d'extraction de La(III) augmente progressivement avec l'augmentation de la concentration de C₁₂E₁₀ jusqu'à atteindre un maximum de 52,48% à 10% de C₁₂E₁₀, puis montrent une légère diminution à 20% (m/m) de C₁₂E₁₀. En parallèle, les rendements d'extraction du Co(II) et du Ni(II) augmentent de manière constante avec l'augmentation de la concentration de C₁₂E₁₀. Ils sont de 54,95% et 56,37% respectivement pour le Cobalt et le Nickel à 20% (m/m) de C₁₂E₁₀ mais dans ces conditions la fraction du coacervat atteint un maximum de $\phi=0,69$ (3,7 cm) ce qui n'est pas intéressant techniquement où on récupère un petit volume à doser de la phase métallique après extraction.

Pour une concentration de chlorure de sodium de 15% (m/m), les tendances sont similaires, bien que les rendements d'extraction de La(III) et Co(II) atteignent leur maximum (30,22%, 35,74% respectivement) à une concentration de C₁₂E₁₀ de 10% (m/m) avant de diminuer. Tandis que les rendements d'extraction de Ni(II) continuent d'augmenter avec la concentration de C₁₂E₁₀ (19,72% à 20% (m/m) en tensioactif).

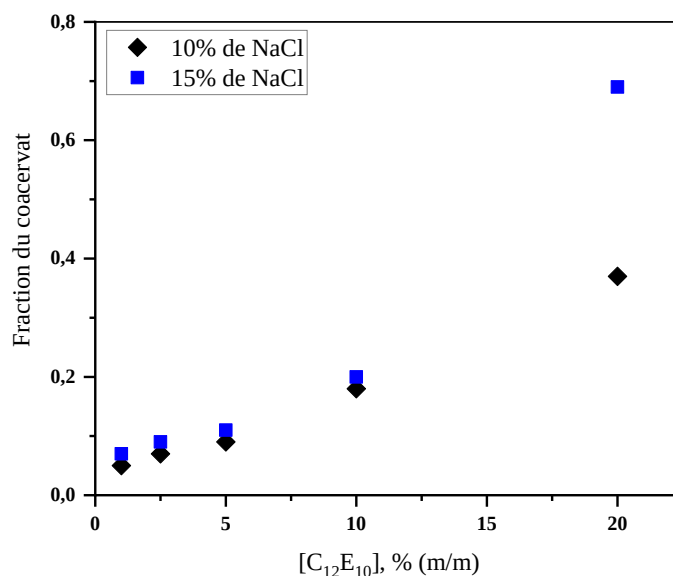


Figure 31. Variations de la fraction du coacervat en fonction de la concentration du tensioactif C₁₂E₁₀. [La³⁺, Co²⁺, Ni²⁺] = 100 ppm ; pH = 5,92 ; [NaCl] = 10,0% et 15,0% (m/m) ; température = 67°C ; temps = 150 minutes.

La fraction du coacervat augmente à mesure que la concentration de C₁₂E₁₀ dans la solution augmente, indépendamment de la concentration de chlorure de sodium (que ce soit à 10% ou 15% (m/m)). Cette observation demeure constante jusqu'à une concentration en tensioactif de 10% (m/m), puis l'ampleur augmente avec l'augmentation de la concentration de tensioactif, notamment dans le cas d'une concentration de 15% (m/m) de NaCl. Cela signifie que la fraction du coacervat formé lors des expériences d'EPT varie de manière proportionnelle à la concentration de tensioactif ajoutée à la phase d'alimentation (plus la concentration de C₁₂E₁₀ est élevée, plus la densité du coacervat formé est élevée), ce qui peut rendre la séparation des phases après l'extraction plus difficile et impossible. D'autres auteurs ont abouti à des conclusions semblables [62, 63].

Par conséquent, une concentration de 10% (m/m) en tensioactif C₁₂E₁₀ (en présence de 10% (m/m) de NaCl) est choisie pour le reste du travail afin d'avoir une conception optimale de la technique d'extraction à deux phases tout en minimisant la fraction du coacervat.

IV.4. Influence de la nature du sel sur l'extraction de La(III), Co(II) et Ni(II) par C₁₂E₁₀

Dans le but d'améliorer le rendement d'extraction, nous avons exploré l'effet de divers types d'électrolytes, notamment le chlorure de sodium (NaCl), le chlorure de potassium (KCl) et le sulfate de sodium (Na₂SO₄), sur l'extraction de La(III), Co(II) et Ni(II) par C₁₂E₁₀. La **Figure 32** présente les résultats obtenus, mettant en évidence les variations observées dans le processus en fonction du type spécifique de sel utilisé.

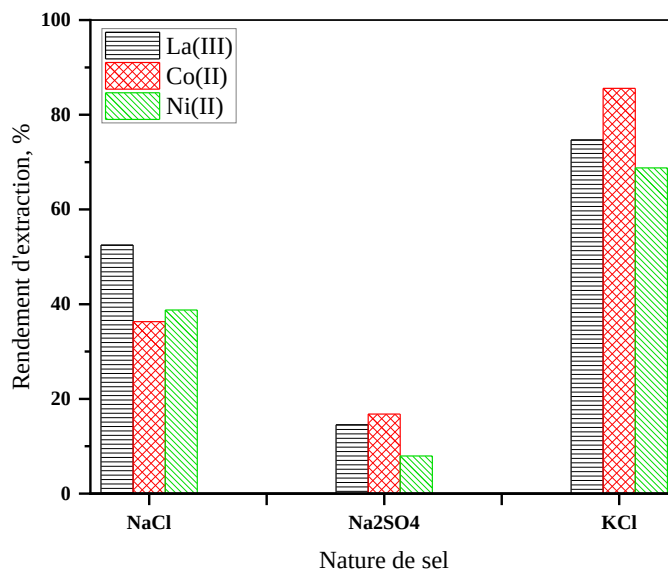


Figure 32. Variations des rendements d'extraction de La(III), Co(II) et Ni(II) en fonction de nature du sel. $[La^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+}] = 100 \text{ ppm}$; $[C_{12}E_{10}] = 10,0\% \text{ (m/m)}$; $[NaCl] = [Na_2SO_4] = [KCl] = 10,0\% \text{ (m/m)}$; $pH = 5,92$; température = $67^\circ C$; temps = 150 minutes.

L'utilisation de différents sels a conduit à des performances différentes en termes de rendements d'extraction des ions métalliques.

Pour les sels, le chlorure de sodium (NaCl) et le sulfate de sodium (Na_2SO_4) ont donné des rendements d'extraction plus faibles pour les ions La(III), Co(II) et Ni(II). En revanche, l'utilisation du chlorure de potassium (KCl) a conduit à des rendements d'extraction nettement plus élevés pour tous les ions métalliques. Ils sont de 74,68%, 85,59%, et 68,77% respectivement pour le Lanthane, Cobalt et Nickel. Ceci peut être expliqué par les propriétés structurantes de l'eau induite par l'électrolyte (KCl), de manière à réduire sa disponibilité pour hydrater les agrégats micellaires. Ce phénomène, connu sous le nom d'effet de relargage (salting-out), provoque un affaiblissement des liaisons hydrogène entre les molécules d'eau et la tête du tensioactif [59].

Dans ce contexte, le choix du KCl pour le reste du travail est justifié par ses performances supérieures en termes de rendement d'extraction des ions métalliques. Sa nature lyotrope le rend approprié pour abaisser la température de point de trouble, facilitant ainsi le processus d'extraction des ions métalliques.

VI.5. Effet de la concentration initiale de la phase d'alimentation

La concentration initiale des ions métalliques La(III), Co(II), et Ni(II) dans la phase d'alimentation est un paramètre déterminant dans les processus d'extraction. Ce gradient de concentration a un impact sur le transfert de masse lors de l'extraction, en particulier dans la technique de point de trouble [38].

La **Figure 33** illustre l'évolution du rendement d'extraction des ions La(III), Co(II), et Ni(II) en fonction des concentrations initiales des ions métalliques dans le mélange.

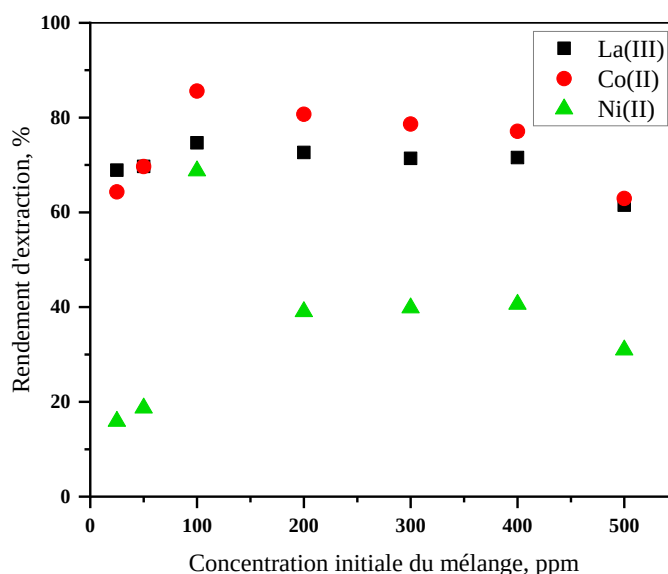


Figure 33. Variations des rendements d'extraction de La(III), Co(II) et Ni(II) en fonction de la concentration du mélange métallique. $[C_{12}E_{10}] = 10,0\%$ (m/m) ; $[KCl] = 10,0\%$ (m/m) ; $pH = 5,92$; température = $67^{\circ}C$; temps = 150 minutes.

Les résultats indiquent que l'alcool $C_{12}E_{10}$ a une capacité d'extraction notable des ions La(III), Co(II), et Ni(II) à une concentration initiale de 100 ppm. Cependant, au-delà de cette concentration, les rendements d'extraction diminuent pour tous les métaux étudiés. Des conclusions similaires ont été tirées lors de l'extraction des lanthanides(III) par le TritonX-100, avec et sans la présence d'agent complexant [37].

Plus précisément, les données suggèrent que le $C_{12}E_{10}$ peut extraire efficacement ces ions métalliques dans une certaine valeur de concentrations initiales, mais au-delà de ce seuil, il semble y avoir une saturation ou une inhibition de l'extraction. Les rendements d'extraction les plus élevés sont observés à 74,68% pour les ions de Lanthane(III), 85,59% pour le Cobalt(II), et 68,77% pour le Nickel(II).

Tableau 09. Conditions optimales d'extraction de La(III), Co(II) et Ni(II) par le tensioactif non ionique C₁₂E₁₀ en utilisant l'EPT

Paramètres expérimentaux	Conditions optimales		
	La(III)	Co(II)	Ni(II)
Température de point de trouble, °C	67		
Temps du chauffage, minutes	150		
pH initial de la solution d'alimentation	5,92		
Concentration de C ₁₂ E ₁₀ , % (m/m)	10		
Concentration du KCl, % (m/m)	10		
Concentration initiale du mélange métallique, ppm	100		
Rendements d'extraction, %	74,68	85,59	68,77

CONCLUSION GENERALE

Cette étude a démontré l'efficacité de la technique du point de trouble « EPT » en utilisant le tensioactif non ionique $C_{12}E_{10}$ « alcool polyéthoxylé » dans l'extraction des ions métalliques nitrates, notamment le Lanthane(III), le Cobalt(II) et le Nickel(II), à partir de leur mélange équimolaire. Les résultats obtenus ont permis d'optimiser les conditions expérimentales et de relever les conclusions suivantes :

- ❖ La présence de sel de chlorure de sodium « NaCl », a abaissé la température de trouble du tensioactif non ionique $C_{12}E_{10}$ de 97°C à 67°C, ce qui est en accord avec les recherches antérieures et confirme leurs résultats.

- ❖ L'étude de l'impact de la force ionique sur l'extraction d'ions métalliques par le $C_{12}E_{10}$ a montré que l'addition de sel de chlorure de sodium dans la solution métallique entraîne une augmentation du rendement d'extraction tout en réduisant la fraction de coacervat. Le rendement maximal (52,59%) a été obtenu à une concentration de 15% (m/m) de NaCl pour le Lanthane, tandis que les ions de Cobalt et Nickel ont été respectivement extraits à 29,21% et 18,21% à une concentration de 10% (m/m).

- ❖ Les rendements d'extraction s'améliorent avec l'augmentation de la concentration du tensioactif non ionique en atteignant des valeurs de 52,48% pour le Lanthane en utilisant 10% (m/m) $C_{12}E_{10}$, et 54,95%, 56,37% respectivement pour le Cobalt et le Nickel à 20% (m/m) de $C_{12}E_{10}$ à 10% (m/m) de NaCl, dont la fraction de coacervat est égale à 0,69 (3,7 cm). A 15% (m/m) de chlorure de sodium, les rendements diminuent, atteignant 30,22% pour le Lanthane et 35,74% pour le Cobalt à une concentration de 10% (m/m) de $C_{12}E_{10}$, tandis que le Nickel atteint 19,72% à 20% (m/m) de tensioactif. Par conséquent, les concentrations de 10% (m/m) en tensioactif $C_{12}E_{10}$ et 10% (m/m) de NaCl sont choisies 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'étude de l'influence de différents types d'électrolytes, notamment le NaCl, le KCl et le Na_2SO_4 , sur le processus d'extraction par point de trouble a mis en évidence une amélioration significative des rendements d'extraction des ions métalliques, en particulier avec le KCl. Les rendements d'extraction pour le Lanthane, le Cobalt et le Nickel ont été respectivement de 74,68%, 85,59% et 68,77% lors de l'utilisation de KCl.

- ❖ La variation de la concentration initiale du mélange métallique dans la phase d'alimentation a montré qu'on atteint des rendements maximaux de 74,68%, 85,59% et 68,77% respectivement pour le Lanthane, le Cobalt et le Nickel, et ce à une concentration de 100 ppm du mélange.

Références bibliographiques

- [1]. 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.
- [2]. Alex, S., & Biasotto, F. (2015). La séparation et la purification des terres rares : un beau casse-tête. *Chimiste et innovation*.
- [3]. Champagne, K. (2014). *Cadre de référence sur l'exploitation des terres rares au Québec selon le développement durable*. Université de Sherbrooke.
- [4]. Chakhmouradian, A. R., & Wall, F. (2012). Rare Earth Elements : Minerals, Mines, Magnets (and More). *Elements*, 8(5), 333-340.
- [5]. Oku, T. (2016). Periodic table. In *Solar Cells and Energy Materials* (p. XIII-XIV). De Gruyter.
- [6]. Birraux, C., & Kert, C. (2011). *Les enjeux des métaux stratégiques : le cas des terres rares* (N°3716). Assemblée Nationale.
- [7]. Drezet, E. (2010). Les terres rares : Quels impacts ? *ÉcoInfo*.
- [8]. Schüller, D., Buchert, M., Liu, R., Dittrich, S., & Merz, C. (2011). *Study on Rare Earths and Their Recycling*. Applied Ecology; The Greens/EFA Group in the European Parliament.
- [9]. Pajon-Perrault, N. (2023). *Les terres rares*. Eduterre.
- [10]. Benaissa, A. (2017). *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 de Tlemcen.
- [11]. Lanthanum - La (Element). (2024). *PubChem*.
- [12]. Bashyal, J. (2023). Lanthanum (La) Element: Properties, Uses, Reactions, Effects. *Science Info*.
- [13]. Brouziotis, A. A., Giarra, A., Libralato, G., Pagano, G., Guida, M., & Trifuoggi, M. (2022). Toxicity of rare earth elements : An overview on human health impact. *Frontiers in Environmental Science*, 10, 948041.
- [14]. McNaught, A. D., & Wilkinson, A. (1997). *Compendium of Chemical Terminology : IUPAC Recommendations* (2e éd.). Blackwell Science.
- [15]. Abada, A. (2016). *Calcul ab-initio des Propriétés Physiques des Matériaux Demi-Métalliques*. Thèse de doctorat. Université Mohamed Boudiaf d'Oran.

-
- [16]. de Laeter, J. R., Böhlke, J. K., De Bièvre, P., Hidaka, H., Peiser, H. S., Rosman, K. J. R., & Taylor, P. D. P. (2003). Atomic weights of the elements. Review 2000 (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 75(6), 683-800.
- [17]. Bashyal, J. (2023). Cobalt (Co) Element : Properties, Amazing Uses, Facts. *ScienceInfo*.
- [18]. DJEBABRA, S. (2016). *Effet du milieu aqueux sur l'extraction liquide-liquide des métaux de transition par l'acide di-(2-ethylhexyl) phosphorique*. Thèse de doctorat. Université Mohamed Khider de Biskra.
- [19]. Grover, J. (2024). Cobalt : Uses, Properties, Characteristics and Applications. *Collegedunia*.
- [20]. 7 Uses of Cobalt You Mightn't Know. (2020). *Refractory Metals and Alloys*.
- [21]. Bashyal, J. (2023, avril 30). Nickel (Ni) Element : Important Properties, Uses, Health Effects. *Science Info*.
- [22]. VALLEE, K. (1999). *Le Nickel dans les eaux alimentaires application a des champs captants du bassin artois-picardie*. Thèse de doctorat. Université de LILLE I (E.U.D.I.L.).
- [23]. Sharma, K. (2023). Nickel alloys : Types, advantages, and applications. *Science Info*.
- [24]. Talbi, Z. (2017). *Extraction de pollution organique et métallique par tensioactifs biodégradables et liquides ioniques*. Thèse de doctorat. Université Mohamed Boudiaf d'Oran.
- [25]. Rondel, C. (2009). *Synthèses et propriétés de mélanges de nouvelles molécules polyfonctionnelles lipopeptidiques tensioactives*. Thèse de doctorat. Université de Toulouse.
- [26]. Neto, V. (2007). *Nouvelles méthodes d'élaboration de tensioactifs glycosylés par métathèse croisée et cycloaddition 1,3-dipolaire*. Thèse de doctorat. Université de Limoges.
- [27]. Kendi, B., & Outmoune, F. (2015). *Caractérisation physico-chimique de différentes classes de tensioactifs*. Mémoire de fin d'études. Université d'Alger.
- [28]. Naous, M. (2010). *Effet de la longueur de la chaîne sur les propriétés physico chimiques d'un système tensioactif mixte cationique non/ionique*. Thèse de magister. Université d'Oran.
- [29]. LARPENT, C. (1995). Tensioactifs. *Techniques de l'Ingénieur*.
- [30]. Lu, H. (2016). *Contribution à l'étude des relations structure-propriétés de molécules amphiphiles à tête sucre*. Thèse de doctorat. Université de Compiègne.
- [31]. Benkhedja, H. (2015). *Extraction au point de trouble de substances organiques et électrolytes à l'aide de mélangeurs-décanteurs*. Thèse de doctorat. Université de Toulouse, INPT.

-
- [32]. Broze, G. (Éd.). (1999). *Handbook of Detergents, Part A : Properties* (1e éd.). CRC Press.
- [33]. Schramm, L., Stasiuk, E., & Marangoni, G. (2003). Surfactants and their Applications. *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. C: Phys. Chem.*, 99, 3-48.
- [34]. Olkowska, E., Ruman, M., & Polkowska, Ż. (2014). Occurrence of Surface Active Agents in the Environment. *Journal of Analytical Methods in Chemistry*, 2014, e769708.
- [35]. Berthod, A., Tomer, S., & Dorsey, J. G. (2001). Polyoxyethylene alkyl ether nonionic surfactants : Physicochemical properties and use for cholesterol determination in food. *Talanta*, 55(1), 69-83.
- [36]. *Decaethylene glycol mono-dodecyl ether nonionic surfactant* | 9002-92-0. (s. d.). Merck.
- [37]. Mustafina, A., Elistratova, J., Burilov, A., Knyazeva, I., Zairov, R., Amirov, R., Solovieva, S., & Konovalov, 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(3), 863-868.
- [38]. Nogueira Duarte, L. de J. (2005). *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. Institut National Polytechnique de Toulouse.
- [39]. Mustafina, A., Zakharova, L., Elistratova, J., Kudryashova, J., Soloveva, S., Garusov, A., Antipin, I., & Konovalov, 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. *Journal of Colloid and Interface Science*, 346(2), 405-413.
- [40]. Liang, P., Sang, H., & Sun, Z. (2006). Cloud point extraction and graphite furnace atomic absorption spectrometry determination of manganese(II) and iron(III) in water samples. *Journal of Colloid and Interface Science*, 304(2), 486-490.
- [41]. Suljkanović, M., Suljagić, J., Hasić, N., & Hodžić, S. (2019). Cloud point extraction procedure for preconcentration and determination of lead(II) ions using triton X-100 at room temperature. *Acta Periodica Technologica*, 50, 286-294.
- [42]. Bezerra, M., Arruda, M., & Ferreira, S. (2005). Cloud Point Extraction as a Procedure of Separation and Pre-Concentration for Metal Determination Using Spectroanalytical Techniques : A Review. *Applied Spectroscopy Reviews*, 40, 269-299.
- [43]. Mehdaoui, S. (2013). *Extraction par point de trouble des matériaux employés dans les procédés catalytiques de dégradation de pollution organique*. Thèse de magister. Université d'Oran- Mohamed Boudiaf.

-
- [44]. Katsoyannos, E., Chatzilazarou, A., Gortzi, O., Lalas, S., Konteles, S., & Tataridis, P. (2006). Application of cloud point extraction using surfactants in the isolation of physical antioxidants (phenols) from olive mill wastewater. *Fresenius Environmental Bulletin*, 15(9), 1122-1125.
- [45]. Mortada, W. (2020). Recent developments and applications of cloud point extraction : A critical review. *Microchemical Journal*, 157, 105055.
- [46]. Samaddar, P., & Sen, K. (2014). Cloud point extraction : A sustainable method of elemental preconcentration and speciation. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(4), 1209-1219.
- [47]. Halko, R., Hagarová, I., & Andruch, V. (2023). Innovative approaches in cloud-point extraction. *Journal of Chromatography A*, 1701, 464053.
- [48]. Arya, S. S., Kaimal, A. M., Chib, M., Sonawane, S. K., & Show, P. L. (2019). Novel, energy efficient and green cloud point extraction : Technology and applications in food processing. *Journal of Food Science and Technology*, 56(2), 524-534.
- [49]. Genin, C. (2004). La spectroscopie d'absorption atomique : Un succès programmé ? *l'actualité chimique*, 274, 33-36.
- [50]. Dilhan, M., & Bourrier, D. (s. d.). *Spectroscopie par absorption atomique AAS*. Centrale technologique pour la Recherche Technologique de Base LAAS-CNRS.
- [51]. Ait Bouh, H., Zahry, F., Bounakhla, M., & Said, S. (2014). Validation interne des méthodes d'analyse par SAA et application sur les éléments (Cr, Pb, Fe, Zn Mn et Cu). *Les technologies de laboratoire*, 8(36), 9-21.
- [52]. Bernard, A.-S., Clède, S., Émond, M., Monin-Soyer, H., & Quérard, J. (2012). *Techniques expérimentales en Chimie*. DUNOD.
- [53]. Rouessac, F., & Rouessac, A. (2004). *Analyse chimique Méthodes et techniques instrumentales modernes* (6e éd.). Dunod.
- [54]. Puigdomenech, I. (2010). *Hydra/Medusa* (32 bits). Logiciel. Royal Institute of Technology, Inorganic Chemistry de Stockholm.
- [55]. Verweij, W., & Simonin, J.-P. (2024). *CHEAQS Next* (64 bits). Logiciel. CNRS de France.
- [56]. Sefrou, Z. (2020). *Séparation des ions de lanthane(III) par la technique de point de trouble. Optimisation expérimentale et statistique*. Thèse de doctorat. Université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen.
- [57]. Savvin, S. B. (1964). Analytical applications of arsenazo III—III : The mechanism of complex formation between arsenazo III and certain elements. *Talanta*, 11(1), 7-19.

-
- [58]. Belaidouni, S. (2020). *Pré-concentration de terres rares par la technique de point de trouble (EPT). Optimisation expérimentale classique*. Mémoire de master. Université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen.
- [59]. Didi, M. A., Sekkal, A. R., & Villemin, D. (2011). Cloud-point extraction of bismuth (III) with nonionic surfactants in aqueous solutions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 375(1-3), 169-177.
- [60]. Nascentes, C. C., & Arruda, M. A. Z. (2003). Cloud point formation based on mixed micelles in the presence of electrolytes for cobalt extraction and preconcentration. *Talanta*, 61(6), 759-768.
- [61]. Sefrou, Z., & Belkhouche, N.-E. (2020). Cloud point extraction of La(III) by C13E10 non-ionic surfactant : Statistical refinement of experimental optimization by L9 Taguchi's design. *Chemical Engineering Research and Design*, 153, 819-828.
- [62]. Akita, S., & Takeuchi, H. (1995). Cloud-Point Extraction of Organic Compounds from Aqueous Solutions with Nonionic Surfactant. *Separation Science and Technology*, 30(5), 833-846.
- [63]. 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(5), 893-898.

Résumé

Dans la présente étude, l'extraction par point de trouble est utilisée pour extraire et séparer le Lanthane(III), Cobalt(II), et le Nickel(II) à partir de leur mélange synthétique nitré. La méthodologie utilisée est basée sur la formation de complexes métalliques solubles dans une phase micellaire d'un tensioactif non ionique (alcool polyéthoxylé, $C_{12}E_{10}$). Les complexes métalliques sont ensuite extraits dans la phase riche en tensioactif à une température supérieure à la température du point de trouble. L'optimisation de l'extraction a été déterminée en optimisant un paramètre à la fois. Les résultats ont montré que les ions Lanthane, Cobalt, et Nickel ont été extraits à 74,68%, 85,59% et 68,77% respectivement, sous les conditions opératoires suivantes : un temps de chauffage égal à 150 minutes sous une température de 67°C, à une concentration en tensioactif non ionique $C_{12}E_{10}$ de 10% (m/m) en présence de 10% (m/m) de chlorure de potassium, et une concentration initiale du mélange de 100 ppm.

Mots clés : Procédé d'extraction ; Technique de point de trouble ; Lanthane(III) ; Cobalt(II) ; Nickel(II) ; Tensioactif non ionique (alcool polyéthoxylé, $C_{12}E_{10}$).

Abstract

In the present study, cloud point extraction is used to extract and separate Lanthanum(III), Cobalt(II), and Nickel(II) from their synthetic nitrate mixture. The methodology used is based on the formation of metal complexes soluble in a micellar phase of a non-ionic surfactant (polyethoxylated alcohol, $C_{12}E_{10}$). The metal complexes are then extracted into the surfactant-rich phase at a temperature above the cloud point temperature. Extraction optimization was determined by optimizing one parameter at a time. The results showed that the Lanthanum, Cobalt, and Nickel ions were extracted at 74.68%, 85.59% and 68.77% respectively, under the following operating conditions: Heating time equal to 150 minutes under a temperature of 67°C, at a concentration of non-ionic surfactant $C_{12}E_{10}$ of 10% (w/w) in the presence of 10% (w/w) of potassium chloride, and an initial concentration of the mixture of 100 ppm.

Keywords: Extraction process; Cloud point technique; Lanthanum(III); Cobalt(II); Nickel(II); Non-ionic surfactant (polyethoxylated alcohol, $C_{12}E_{10}$).

المخلص

في هذه الدراسة، تم استخدام استخلاص النقطة السحابية لاستخلاص وفصل اللانثانم(III)، الكوبالت(II)، والنيكل(II) من خليط النترات الاصطناعي. تعتمد المنهجية المستخدمة على تكوين معقدات معدنية قابلة للذوبان في مذيبات من مادة خافضة للتوتر السطحي غير الأيونية (الكحول متعدد الإيثوكسيلات، $C_{12}E_{10}$). يتم بعد ذلك استخلاص المعقدات المعدنية إلى طور الغني بالفاعل بالسطح عند درجة حرارة أعلى من درجة حرارة نقطة السحابة. تم تحديد تحسين الاستخراج من خلال تحسين معلمة واحدة في كل مرة. أظهرت النتائج أنه تم استخلاص أيونات اللانثانم والكوبالت والنيكل بنسبة 74.68%، 85.59% و 68.77% على التوالي، تحت ظروف التشغيل التالية: زمن تسخين يساوي 150 دقيقة تحت درجة حرارة 67 درجة مئوية، عند تركيز مادة الفاعل بالسطح غير الأيونية $C_{12}E_{10}$ بنسبة 10% (m/m) بوجود 10% (m/m) من كلوريد البوتاسيوم، وتركيز أولي للخليط بمقدار 100 ppm.

الكلمات المفتاحية: عملية الاستخراج؛ تقنية نقطة السحابة؛ اللانثانم(III)؛ الكوبالت(II)؛ النيكل(II)؛ الفاعل بالسطح غير الأيوني (الكحول متعدد الإيثوكسيلات، $C_{12}E_{10}$).