



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

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCCEN

MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

MASTER EN CHIMIE

Option : Chimie Analytique

Par :

M^{elle}. Yettou Manal

Sur le thème

**Extraction du lanthane d'une solution synthétique contenant
des métaux de transition. Optimisation du procédé**

Soutenu, le 19 Juin 2018 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mr. Abderrahim Omar	Président	Professeur	Université de Tlemcen
Mme. Rekkab Amara Afaf	Examinatrice	MCB	C.U de Maghnia -Tlemcen
Mr. Belkhouche Nasr-Eddine	Encadreur	Professeur	Université de Tlemcen

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

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

Dédicaces

Au nom de Dieu, le clément, le très miséricordieux

A ma très chère mère et mon très cher père,

*Pour tous leurs sacrifices, leur amour, leur tendresse, leur soutien et
leurs prières tout de ma vie et dans mes études,*

A mes chères sœurs;

Fadwa et Anfel

A mes chers frères,

Rassim et Riyad

A toute ma famille

A tous mes amis ainsi qu'à tous mes camarades de "master"

Remerciements

Ce mémoire a été réalisé au sein du Laboratoire des Technologies de Séparation et de Purification (L.T.S.P) de l'Université Abou Bekr BELKAID de Tlemcen.

J'aimerais d'abord remercier mon encadreur Monsieur Belkhouche Nasr-Eddine, Professeur à l'université de Tlemcenn pour son encadrement, sa confiance, ses conseils, ces recommandations tout au long de ce travail, et surtout pour ses qualités humaines.

Je remercie aussi mon co-encadreur M^{lle} Sefrou Zineb pour leur soutien et leur encouragement, et pour sa présence à tout instant. J'ai pu, grâce à sa rigueur, disposer de données fiables ayant permis la réussite de ce travail.

Que Monsieur Omar Abderrahim, Professeur à l'Université de Tlemcen, trouve mes meilleurs remerciements d'avoir accepté de présider le jury de la soutenance.

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

Je remercie également M^e. BENAOUDA Wafaa pour son soutien technique et moral, si précieux tout au long de ce travail.

Je remercie également tous les collègues et amis de Laboratoire LTSP de leur sympathie.

Remerciements

Dédicaces

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des abréviations

INTRODUCTION GENERAL01



Chapitre 1 : Aperçue général sur les métaux

I. Introduction03

II. Utilisations des terres rares et comportements de certains métaux04

III. Aspects théoriques sur les métaux04

1. Le Lanthane04

1.1. Description générale04

1.2. Propriétés du lanthane.....05

1.3. Les minerais du lanthane05

1.4. Utilisation du lanthane05

1.5. Toxicité et impact sur l'environnement05

1.5.1. Effets sur la santé.....05

1.5.2. Effets sur l'environnement06

2. Le nickel.....06

2.1. Description générale.....06

2.2. Les propriétés physico-chimiques du nickel06

2.3. Les minerais de nickel07

a) Les minerais sulfuré07

b) Les minerais oxydés07

2.4. Les principales utilisations07

2.5. Toxicité.....07

3. Le Cobalt	07
3.1. Description générale	07
3.2. Propriétés du Cobalt	08
3.3. Les minerais de cobalt	08
3.4. Utilisation	08
3.5. Toxicité	08

Chapitre 2 : Extraction par point de trouble

I. Introduction	10
II. Définition	11
III. Principe	11
IV. Séparation par point de trouble	12
V. Application de l'extraction par point de trouble	13
VI. Avantage de l'extraction par point de trouble	14

Chapitre 3 : Aperçu général sur les tensioactifs

I. Introduction	15
II. Définition	15
III. Classification des tensioactifs	16
1. Tensioactifs anioniques	16
2. Tensioactifs cationiques	17
3. Tensioactifs non ioniques	17
4. Tensioactifs zwitterionique ou amphotère	18
IV. Propriétés des tensioactifs	18
1. Adsorption aux interfaces	18
2. Tension superficielle	18
3. Concentrations micellaire critique "CMC"	19
4. Micellisation.....	19
5. Solubilité	20

V. Utilisation	20
VI. Les alcools polyéthylés	21
1. L'alcool C ₁₃ E ₁₀	22

Chapitre 4 : Technique D'analyse

I. Introduction	23
II. Dosage par spectrophotométrie d'absorption atomique(SAA)	23
1. Généralité	23
2. Principe	24
3.Appareillage.....	24
III. Dosage par spectrophotométrie UV-Visible	25
1. Généralité	25
2. Principe	25
3.Appareillage	26



I. Produits chimiques	27
II. Appareils et instruments de mesure	27
III. Dosage des ions métalliques	27
1.Dosage par complexométrie visible du lanthane (III)	27
2.Dosage par spectrophotométrie d'absorption atomique à flamme du cobalt(II) et nickel(II)	28
IV. Procédure d'extraction des ions métalliques par la technique de point de trouble.....	28
V.Détermination des conditions optimales de l'extraction	29
1. Effet de la concentration du tensio-actif sur la température du point de trouble	29
2.Effet du temps du chauffage d'extraction	29
3. Effet du pH initial de la solution métallique	29

4. Effet de la concentration d'alcool C ₁₃ E ₁₀ sur l'extraction	30
5. Effet de la force ionique	30
6. Influence du sel de sodium sur la concentration d'alcool	30
7. Effet de la concentration initiale des ions métallique	30
8. Pré-concentration des ions métalliques	30



I. Etude de la prédominance des ions métalliques	31
II. Optimisation de dosage du La (III) par complexométrie-visible.....	35
III. Dosage des ions métalliques : La(III), Ni(II) et Co(II)	36
IV. Etude de l'extraction de La ³⁺ , Co ²⁺ et Ni ²⁺ par la technique de point de trouble	38
1. Effet de la concentration du tensio-actif sur la température du point de trouble	38
2. Effet du temps du chauffage d'extraction.....	39
3. Effet du pH initial de la solution métallique	40
4. Effet de la concentration d'alcool C ₁₃ E ₁₀ sur l'extraction	41
5. Effet de la force ionique	44
6. Influence du sel de sodium sur la concentration d'alcool	45
7. Effet de la concentration initiale des ions métallique	47
8. Pré-concentration des ions métalliques	47
CONCLUSION GENERAL	49

Références bibliographique

Liste des figures

- Figure 1:** Position des lanthanides dans le tableau périodique avec leur numéro atomique ;
- Figure 2:** schéma du phénomène de point de trouble ;
- Figure 3:** Schéma du principe d'extraction par point de trouble ;
- Figure 4:** Schéma du principe d'extraction par point de trouble ;
- Figure 5:** Représentation schématique d'une molécule de tensioactif ;
- Figure 6:** Exemple de tensioactif anionique - le dodécylsulfate de sodium ;
- Figure 7:** Exemple de tensioactif cationique - le bromure de cétyltriméthylammonium ;
- Figure 8:** Exemple de tensioactif non ionique – le Tween 20 ;
- Figure 9:** Exemple de tensioactif zwitterionique - le cocamidopropylbétaine ;
- Figure 10:** Les molécules internes et les molécules superficielles ;
- Figure 11:** Micelle'' Agrégat de molécules de surfa-actif'' ;
- Figure 12:** Classement de type de matrice analyse par spectroscopie ;
- Figure 13:** Principe de fonctionnement de la SAA
- Figure 14:** Un spectrophotomètre d'absorption atomique à flamme « Type Perkin Elmer Pin AA clé 900 H » ;
- Figure 15:** Schéma général d'un spectrophotomètre ;
- Figure 16:** Procédure d'extraction par point trouble ;
- Figure 17:** Prédominance des espèces de nitrate de lanthane en fonction du pH. Logiciel MEDUSA ;
- Figure 18:** Prédominance des espèces de nitrate de nickel en fonction du pH. Logiciel MEDUSA ;
- Figure 19:** Prédominance des espèces de nitrate de cobalt en fonction du pH. Logiciel MEDUSA ;
- Figure 20:** Prédominance des espèces de nitrate de lanthane en fonction du pH. Logiciel CHEAQS ;
- Figure 21:** Prédominance des espèces de nitrate de Nickel en fonction du pH. Logiciel CHEAQS ;

Figure 22: Prédominance des espèces de nitrate de Cobalt en fonction du pH. Logiciel CHEAQS ;

Figure 23: Structure du complexe (Az(III)-La) ;

Figure 24: Bande d'absorption visible des ions La(III) ;

Figure 25: Courbe d'étalonnage du La(III) ;

Figure 26: Courbe d'étalonnage du Co(II) ;

Figure 27: Courbe d'étalonnage du Ni(II) ;

Figure 28: Evolution de la température de trouble en fonction de la concentration du tensioactif C₁₃E₁₀ ;

Figure 29: Evolution du rendement d'extraction des ions de La³⁺, Co²⁺, Ni²⁺ en fonction du temps de chauffage. T=69°C ;

Figure 30: Evolution du rendement d'extraction de La³⁺, Co²⁺ et Ni²⁺ en fonction du pH.

T=69°C, t=210 min ;

Figure 31: Evolution du rendement d'extraction de La³⁺, Co²⁺ et Ni²⁺ en fonction de la concentration d'alcool C₁₃E₁₀. pH =5,65, T=69°C, t=210 min ;

Figure 32: Evolution du rendement d'extraction de La³⁺, Co²⁺ et Ni²⁺ en fonction de la concentration d'alcool C₁₃E₁₀. pH =9,05, T=69°C, t=210 min ;

Figure 33: Evolution de l'épaisseur du coacervat d'extraction de La³⁺, Co²⁺ et Ni²⁺ en fonction de la concentration d'alcool C₁₃E₁₀. T= 69 °C et t=210 min, pH =5,65 et 9,05 ;

Figure 34: Evolution du rendement d'extraction de La³⁺, Co²⁺ et Ni²⁺ en présence du sel de sodium, [C₁₃E₁₀]= 1 g, T=69°C, t=210 min, pH=5,88 ;

Figure 35: Evolution de l'épaisseur du coacervat d'extraction de La³⁺, Co²⁺ et Ni²⁺ en fonction de la masse de sel (NaCl), [C₁₃E₁₀]= 1g, T= 69 °C et t=210 min, pH=5,88 ;

Figure 36: Evolution du rendement d'extraction de La³⁺, Co²⁺ et Ni²⁺ en fonction de la concentration d'alcool C₁₃E₁₀. m_{NaCl}= 1 g, T= 69 °C et t=210 min, pH=5,64 ;

Figure 37: Evolution de l'épaisseur du coacervat d'extraction de La³⁺, Co²⁺ et Ni²⁺ en fonction de la concentration d'alcool C₁₃E₁₀, m(NaCl) =1g, T =69°C et t=21 min ;

Figure 38: Evolution du rendement d'extraction de La³⁺, Co²⁺ et Ni²⁺ en fonction de la concentration du mélange, [C₁₃E₁₀]= 1 g, m(NaCl)= 1 g, T= 69 °C et t=210 min ;

Figure 39: Evolution de la pré-concentration des ions La³⁺, Co²⁺ et Ni²⁺ après leurs extractions par l'alcool C₁₃E₁₀.

Liste des Tableaux

Tableau 1 : Propriétés physico-chimiques du nickel ;

Tableau 2 : Propriétés physico-chimiques du cobalt ;

Tableau 3 : Structure des tensioactifs classés selon le nombre de chaînes hydrophobes, le nombre de têtes hydrophiles ;

Tableau 4 : Présente la répartition de la production européenne de tensioactifs en fonction des différentes classes (en 2007) ;

Tableau 5 : Exemple sur les tensioactifs non ioniques poly éthoxylés les plus courants ;

Tableau 6 : Propriétés physico-chimiques du C₁₃E₁₀ ;

Tableau 7 : Conditions optimales d'extraction de La(III), Co(II) et Ni(II) par C₁₃E₁₀ en utilisant EPT .

Liste des abréviations

A : Absorbance ;

C_I : concentration initiale du métal dans la phase d'alimentation ;

C_F : concentration d'ion métallique dans la phase d'alimentation après extraction ;

CMC : concentration micellaire critique ;

CPE : Cloud point extraction ;

ELL : Extraction liquide-liquide ;

EPT : Extraction par point de trouble ;

I₀ : Intensité du faisceau incident ;

I : Intensité du faisceau émergent de la solution ;

ICP : spectrométrie d'émission atomique plasma induit ;

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

ppm : Particule par million (mg/l)

R : Rendement de l'extraction de métal, % ;

SAA : spectrométrie d'absorption atomique a flamme ;

SAAE : spectrométrie d'absorption atomique électrothermique ;

SM : spectrométrie de masse ;

T : Température : C°

t : temps : min ou h ;

TA: Tensioactif ;

TCP : Température point de trouble ;

TER : Terres rares ;

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

Introduction générale

Le lanthane fait partie des terres rares. Ce ne sont pas des éléments rares : avec une teneur d'environ 0,08 %, les terres rares se trouvent dans l'écorce terrestre en quantité plus importante que le cuivre ou le plomb. Le lanthane joue un rôle important dans de nombreux domaines de la science des matériaux avancés en raison de leurs propriétés spectroscopiques et magnétiques exceptionnelles. Leur usage est incontournable dans différents industries telles que : Automobiles, électroniques, convertisseurs catalytiques, alliages nickel-lanthane,... etc. Le lanthane peut se trouver avec le nickel et/ou le cobalt dans les produits de recyclage comme les batteries NiMH (nickel-métal-hydrure) où le nickel est la composante principale des électrodes dans telles batteries avec des lanthanides légers.

La demande industrielle pour cette ressource est en constante augmentation. Ceci a conduit à un effort soutenu pour améliorer les techniques d'extraction basées sur des procédés hydrométallurgiques dont l'efficacité repose sur celle des nombreux prétraitements. L'extraction par solvant consiste à dissoudre les matériaux à traiter dans un milieu aqueux acide, puis à en extraire les éléments recherchés en utilisant des solvants. Il faut trouver un élément peu présent parmi beaucoup d'autres très largement majoritaires. L'hydrométallurgie est donc intéressante, sous réserve de faire attention, car l'extraction, comme le recyclage, peut être très polluante. Il faut donc des procédés dès le début responsables et permettant de minimiser l'impact sur l'environnement.

Par ailleurs, l'application de nouvelles méthodes performantes qui s'adhèrent avec les principes de la chimie verte et qui assurent un bon aspect économique est privilégiée. Dans cette optique, l'un des principaux axes de recherche concerne la substitution des supports chimiques actuels, et en particulier les solvants organiques volatils par les tensioactifs non-ioniques polyéthoxylés, et les utiliser dans l'extraction liquide-liquide des métaux lourds et des terres rares. La technique d'extraction par point de trouble (EPT), extraction par coacervat ou extraction à deux phases aqueuses, peut constituer une bonne alternative à l'extraction-liquide-liquide des terres rares et de métaux lourds, qui est largement utilisée à l'échelle industrielle. L'EPT permet la séparation grâce à la déshydratation des tensioactifs non ioniques (alcools polyéthoxylés) causée par l'agrégation des micelles lors de l'augmentation de la température et permet la récupération d'ion, préalablement complexé, dans un faible volume. Cette capacité à séparer et à pré-concentrer, très recherchée dans le domaine environnemental, a été démontrée pour de nombreux contaminants d'intérêts dans diverses matrices environnementales.

De ce fait, nous avons opté d'utiliser l'alcool polyéthoxylés (decaethylene glycol monotridecyl ether ($C_{13}E_{10}$), comme agent extractant pour la récupération et la séparation du lanthane présent avec le nickel et le cobalt. L'optimisation de procédé d'extraction est basée sur l'optimisation d'un paramètre expérimental à la fois tout en maintenant les autres constants.

Ce mémoire se subdivise en trois grandes parties :

- ✚ Première partie englobant des chapitres bibliographiques : Aperçu sur les métaux, Extraction par point de trouble, les tensioactifs et les techniques d'analyses.
- ✚ Deuxième partie est consacrée à l'expérimental afin de décrire l'ensemble des expériences menées sur l'extraction et la séparation de La(III), Co(II) et Ni(II) à partir de leur mélange équimolaire
- ✚ La dernière partie présente les résultats obtenus ainsi que les interprétations requises.

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

Partie Théorique

I. Introduction

Le métal est un matériau conducteur pour l'électricité et la chaleur, généralement flexible et perméable et réfléchit la lumière (éclat métallique), et lie les atomes de métal les uns aux autres au moyen de liaisons métalliques. L'atome du métal peut perdre des électrons pour former des cations et former des liaisons ioniques dans le cas des métaux alcalins. Les minéraux sont l'un des trois groupes d'éléments de la table périodique, caractérisés par leurs propriétés d'ionisation et de liaison chimique, les deux autres sont des métalloïdes et des non-minéraux. Des métaux alcalins et alcalino-terreux, des métaux de transition (éléments partiellement remplis), des lanthanides ou des terres rares (partiellement remplis de 4f) et des actinides (couche 5f partiellement remplie) ont été caractérisés. [1]

Les métaux lourds sont généralement des éléments minéraux à une masse volumique importante (plus de 5 grammes par centimètre cube). Chaque année, les industries libèrent entre 300 et 500 millions de tonnes de métaux lourds, de solvants, de boues toxiques et d'autres effluents. 70% des déchets industriels produits par les pays en développement sont rejetés dans l'eau sans traitement ni contamination de l'eau domestique. [2]

Dans une approche physico-chimiques, la découverte des terres rares (TER) est très ancienne et très compliquée [3]. C'est dans les terrains granitiques, qu'en Suède fut la première découverte au XVIIIème siècle. [4]

Lanthanides auxquels s'ajoutent le scandium et l'yttrium souvent trouvées ensemble dans la nature à de faibles concentrations et de composition semblable, les TER sont difficiles à séparer les unes des autres. Elles sont divisées en « terres rares légères » et en « terres rares lourdes ».

À ce jour, leur production se fait à 95 % à partir de trois minéraux auxquels s'ajoutent des argiles ioniques, soit :

- ✓ La bastnaésite ;
- ✓ La monazite ;
- ✓ La xénotime ;
- ✓ Les argiles ioniques.

Aujourd'hui, encore on s'aperçoit l'existence d'une forte demande de TER dans l'industrie, dès les concerné sont censé travailler pour l'amélioration des techniques d'extraction basées sur des procédés hydrométallurgies. Généralement leur travail consiste en :

- une lixiviation avec un acide ou une base pour améliorer la dissolution des TER en phase aqueuse.

- Ensuite, leur concentration et leur purification se font par extraction liquide-liquide (ELL) et échange ionique,

-leur récupération finale est souvent effectuée par précipitation ou par électrolyse. [5]

II. Utilisations des terres rares et comportements de certains métaux

Parmi les utilisations des terres rares dans la fabrication des aimants, dans les télévisions en couleur, les pots catalytiques, les batteries des téléphones portables, les alliages magnétiques, les ampoules basse consommation. Elles ont, aussi, de nombreuses applications médicales. [4]

III. Aspects théoriques sur les métaux

III.1.Le Lanthane

III.1.1.Description générale

Le lanthane a été découvert en 1839 par Carl Gustaf Mosander en Suède, où il s'agit d'un métal blanc gris appartenant à la série des lanthanides, ductile. [6]

Le lanthane et les lanthanides forment une série de quinze éléments métalliques aux propriétés chimiques très similaires. Dans le tableau périodique des éléments, les lanthanides, avec le lanthane, occupent une seule et même case du tableau. [7]

Les 14 éléments qui le suivent contiennent des nouveaux électrons qui s'ajoutent à la périphérie de l'atome se logent dans la couche 4f masquée par les électrons des couches plus éloignées du noyau. Ceci explique que les propriétés chimiques sont invariables dans la famille des lanthanides de $Z=57$ à 71.

¹ H													
³ Li	⁴ Be												
¹⁹ K	²⁰ Ca	²¹ Sc	²² Ti										
³⁷ Rb	³⁸ Sr	³⁹ Y	⁴⁰ Zr										
⁵⁵ Cs	⁵⁶ Ba	⁵⁷ La	⁷² Hf										
⁵⁸ Ce	⁵⁹ Pr	⁶⁰ Nd	⁶¹ Pm	⁶² Sm	⁶³ Eu	⁶⁴ Gd	⁶⁵ Tb	⁶⁶ Dy	⁶⁷ Ho	⁶⁸ Er	⁶⁹ Tm	⁷⁰ Yb	⁷¹ Lu

Figure 01. Position des lanthanides dans le tableau périodique avec leur numéro atomique

III.1.2. Propriétés du lanthane

Ce métal est relativement répandu dans la nature, c'est le 28ème élément le plus abondant. Il s'oxyde facilement et ternit au contact de l'air, réagissant avec l'eau en donnant lieu à un dégagement d'hydrogène. Il réagit aussi avec les oxydants et s'enflamme facilement. Sa configuration électronique est $[Xe]5d1 6s2$, sa densité est de 6.18. [6]

III.1.3. Les minerais du lanthane

Généralement le lanthane n'existe pas seul mais se trouve avec d'autres minéraux de terres rares sous forme de monazite (Ce, La, Y, Nd,Th) PO₄. La monazite brute contient 25% du lanthane, 50% du cérium, 15% de néodyme et 10% d'autres éléments terres rares. La bastnaésite qu'est un carbonate naturel anhydre de type (La, Ce) (CO₃) F, le xénotime, la loparite et d'autres minéraux tels que l'apatite Kola ainsi que des minerais ioniques chinois. [6]

III.1.4. Utilisation du lanthane

Le développement de certaines technologies comme la catalyse, la métallurgie, l'optique, les industries électroniques et optiques ont augmenté l'utilisation du lanthane.

- Le lanthane impur est utilisé dans des alliages métalliques tels que le misch-métal, dont le lanthane est un constituant majeur, cet alliage est employé dans les pierres de briquet.
- On trouve aussi l'une des principales applications du lanthane en optique ; dans la fabrication de certaines qualités de verres optiques qui ont des propriétés réfractrices spécifiques, d'où un indice de réfraction élevé ; ces derniers sont utilisés pour construire des lentilles et des appareils photos coûteux.
- On a découvert que les composés du lanthane sont de bons fertilisants et ont été largement utilisés en agriculture.
- Les isotopes radioactifs de ce métal ont été testés pour le traitement du cancer.
- Un nouveau médicament LaCl₃ (Fosrénol) a été proposé pour le traitement de l'insuffisance rénale (chronicrenalfailure CRF). [6]

III.1.5. Toxicité et impact sur l'environnement**III.1.5.1. Effets sur la santé**

Le lanthane dans la plupart du temps est dangereux et toxique, car les ions +3 sont absorbés au minimum par l'intestin humain. En milieu de travail, il doit être manipulé avec précaution car on peut respirer des vapeurs et des gaz avec l'air ; et ceci peut causer des

embolismes de poumons particulièrement pendant l'exposition à long terme. En conclusion, ce peut être une menace au foie et au système nerveux central quand il s'accumule dans le corps humain. [6]

III.1.5.2. Effets sur l'environnement

Les industries productrices d'essences (catalyseurs pour craquage, additifs) jettent le lanthane et les terres rares dans l'environnement par. Dans les milieux aquatiques le lanthane corrode les membranes des cellulaires des daphnies (*Daphnia*) qui sont très importantes et servent d'aliments pour les poissons ; à une concentration supérieure à 57 µg/l. L'accumulation de ce dernier dans l'environnement, dans les eaux, va augmenter sa concentration chez l'homme, les animaux et le sol. [6]

III.2. Le nickel

III.2.1. Description générale

Le nickel est un métal gris-argent, dur mais malléable, réagit avec les acides mais pas avec les bases. Il peut être rendu brillant par polissage. Dans les conditions habituelles il ne réagit pas avec l'air humide. On trouve cinq isotopes stables de Ni. Dans les minerais, le nickel (Ni) est souvent associé au fer (Fe), cuivre (Cu), chrome (Cr) et cobalt (Co). [8]

III.2.2. Les propriétés physico-chimiques du nickel

Métal	Ni
Nombre atomique	28
Configuration électronique	[Ar] 3d ⁸ 4s ²
Masse atomique (g/mole)	58,71
Point de fusion (°C)	1453
Point d'ébullition à 1 atm (°C)	2732
Electronégativité (v)	1,8
Potentiel normal M ⁿ⁺ / M (v)	-0,25
Rayon atomique (Å)	1,24
Rayon ionique (Å)	0,69/0,6
Masse volumique à 20°C (g. cm ⁻³)	8,9
Energie de 1ère ionisation (KJ .mol ⁻¹)	738
Energie de 2ème ionisation (KJ .mol ⁻¹)	1753
Energie de 3ème ionisation (KJ .mol ⁻¹)	3387

Tableau 1. Propriétés physico-chimiques du nickel**III.2.3. Les minerais de nickel**

Il existe deux principaux types de minerais.

a) Les minerais sulfurés (65% de la production de Ni), sous forme de pentlandite, (Ni, Fe₉S₈), ont des teneurs variant de 0,7 à 3% de nickel et contiennent du cuivre, des platinoïdes, du cobalt, de l'argent et de l'or.

b) Les minerais oxydés (35% de la production de Ni), sont exploités à ciel ouvert. Ils ne contiennent pas de métaux précieux, mais renferment du cobalt. [8]

III.2.4. Les principales utilisations

Le nickel est surtout utilisé en métallurgie, dépendant du marché de la sidérurgie.

- Le nickel est généralement utilisé sous forme d'alliages avec d'autres métaux notamment ceux dont on recherche des caractéristiques de résistance à la corrosion, comme les aciers inoxydables, le Monel, l'Invar, l'Inconel et les Hastelloys. D'autres alliages du nickel, tels que le Nichrome, le Permalloy et le Constantan, ont des propriétés électriques et magnétiques qui les rendent très utiles (résistances, câbles sous-marins, couples thermoélectriques, gaines de moteurs électriques).
- On utilise aussi le Nickel dans le verre (coloration verte), en bijouterie (or blanc), comme catalyseur d'hydrogénation (huiles, graisses, margarine, etc.) et comme couche protectrice sur d'autres métaux. Cette dernière opération, appelée nickelage, est pratiquée par l'industrie automobile et pour la fabrication de divers produits. [8]

III.2.5. Toxicité

Certains types d'empoisonnement causés par l'industrie des métaux sont causés par l'utilisation de nickel. Les sels de nickel et le métal lui-même peuvent occasionner un eczéma allergique. Des manifestations de bronchites chroniques, de rhinites et de sinusites peuvent être observées chez des travailleurs exposés à des poussières à base de nickel. Les composés peu solubles peuvent être à l'origine de cancers des fosses nasales et du poumon. [9]

III.3. Le Cobalt**III.3. Description générale**

Le cobalt c'est un élément relativement rare dans la croûte terrestre, a été découvert par BRANDT en 1742. Le 'Co' est un métal blanc, bleuâtre, doué de propriétés magnétique, le bleu de cobalt était utilisé l'antiquité comme colorant dans la fabrication des poteries. [10]

III.3.2. Propriétés du Cobalt

Métal	Co
Nombre atomique	27
Configuration électronique	[Ar] 3d ⁷ 4s ²
Masse atomique (g/mole)	58,93
Point de fusion (°C)	1495
Point d'ébullition à 1 atm (°C)	2900
Electronégativité (v)	1,8
Potentiel normal M n+/ M (v)	-0,28/1,84
Rayon atomique (Å)	1,25
Rayon ionique (Å)	0,78/0,36
Masse volumique à 20°C (g. cm-3)	8,9
Energie de 1ère ionisation (KJ .mol-1)	757
Energie de 2ème ionisation (KJ .mol-1)	1666,3
Energie de 3ème ionisation (KJ .mol-1)	3226

Tableau 2. Propriétés physico-chimiques du cobalt

III.3.3. Les minerais de cobalt

Ses principaux minerais sont : le sulfure (linnéite) et l'arsénio-sulfure (cobaltine) [10]

III.3.4. Utilisation

- Les sels de cobalt naturel sont utilisés comme pour colorer les verres, les céramiques et les émaux. Ils accélèrent le séchage des peintures.
- Parmi les applications métallurgiques on peut citer : les super alliages (aviation) et les aciers (stellites).
- Dans les organismes vivants, le cobalt est un constituant de la vitamine B 12. nécessaire à la synthèse de l'ADN et à la division cellulaire. Il est indispensable à la vie des plantes et joue un rôle important dans la nutrition humaine et animale. [10]

III.3.4. Toxicité

Le cobalt stable et ses composés provoquent un empoisonnement grave (reins, système nerveux, cœur, vaisseaux sanguins et système digestif) en cas d'une concentration très élevée. Dans l'atmosphère, la présence de fines particules de cobalt peut entraîner un risque d'inhalation de fibrose pulmonaire. La valeur maximale des concentrations de poussières de

cobalt sur le lieu de travail (8 heures d'exposition et 40 heures par semaine) a été attribuée par l'ACGIH (American Conference of Governmental Industrial Hygienists) à $5 \cdot 10^{-2} \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$. [10]

I. Introduction

Le problème de la pollution de l'environnement reste toujours d'actualité car de nombreuses activités industrielles continuent à générer des polluants divers, notamment des substances organiques et des métaux lourds, susceptibles de créer des nuisances importantes. Face à des réglementations de plus en plus restrictives, les industries doivent obligatoirement traiter leurs effluents avant de les réintroduire dans le milieu naturel : pour cela diverses techniques classiques de purification sont utilisées. Néanmoins, à l'heure actuelle, le développement de technologies propres est de plus en plus souhaité afin de préserver l'environnement. [11]

De nos jours, on trouve différentes techniques pour extraire les métaux (la lixiviation, la Flottation, l'extraction liquide-liquide par solvant, l'échange d'ions, la précipitation, ...) et, il y a l'extraction par point de trouble. [12]

On dit l'extraction par point de trouble, l'extraction par coacervat ou l'extraction à deux phases aqueuses, c'est une technique d'extraction liquide-liquide basée sur la séparation des composants de mélange aqueux à travers l'utilisation de tensioactifs. De type non ionique ou zwitterionique. [13]

L'extraction à deux phases aqueuses ou extraction par coacervat tire son origine de la propriété que possèdent un certain nombre d'agents tensioactifs non ioniques polyéthoxylés de présenter dans le diagramme de phase température-composition du binaire H₂O-AE, une courbe de démixtion à point critique inférieur. Les solutions aqueuses des alcools polyéthoxylés deviennent troubles quand elles sont chauffées au-dessus d'une température dit précisément « point de trouble ». Au-delà de cette température la solution de tensioactif est dite « coacervat » et celle dont la concentration du tensioactif est proche de sa concentration micellaire critique est dite « phase diluée ». Grâce à la solubilisation micellaire de composés hydrophobes, amphiphiles ou même ionique et à leur concentration dans le volume de coacervat, une extraction à deux phases aqueuses peut être réalisée et appliquée à des opérations de dépollution d'effluents industriels. A la concentration ou à la séparation de substances à haute valeur ajoutée. [14]

L'origine de l'extraction à deux phases aqueuses (extraction par coacervat) résulte des propriétés que possèdent nombre d'agents tensioactifs non ioniques polyéthoxylés de présenter, la solution de tensioactif se trouble puis se sépare en deux phases liquides en

équilibre, la phase la plus concentrée en tensioactif étant appelée coacervat et l'autre phase diluée. [11]

II. Définition :

Le phénomène de trouble est défini par de nombreuses interprétations très convergentes qui se complètent. Dans les années 60 à 90, le mécanisme d'élimination a été discuté, mais il reste une source de controverse.

Théoriquement, l'attraction hydrophobe entraîne les molécules non polaires (queues hydrophobes, par exemple) à s'attirer entre elles dans un milieu aqueux afin de réduire les interactions non favorables avec l'eau en diminuant l'aire "interfaciale". En d'autres expression, la présence d'un corps hydrophobe détruit la structure initiale des molécules d'eau et oblige ces molécules à adopter un nouveau système (Tandford, 1980) [11]

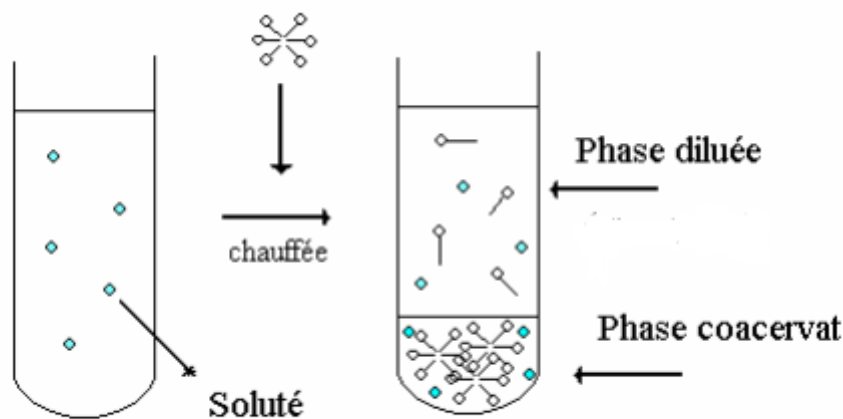


Figure 2. Schéma du phénomène de point de trouble

III. Principe

Le phénomène du point de trouble C'est un paramètre caractéristique des surfaces non ioniques. Lorsqu'une solution micellaire contenant des alcools polyéthoxylés AE, l'apport d'énergie thermique conduit à une déshydratation partielle de la chaîne qui aime l'eau "chaîne hydrophile" en rompant les liaisons hydrogène entre l'oxyde d'éthylène et les molécules d'eau. Si le nombre de ces liaisons est insuffisant pour équilibrer l'enchaînement de la chaîne hydrocarboné du tensioactif, la taille des micelles augmente rapidement et sépare le système

en deux phases en équilibre. Le tensio-actif la plus concentré est le coacervat et l'autre phase diluée, et la concentration en tensio-actif est généralement proche de la CMC.

L'opération d'extraction repose sur les trois étapes suivantes:

- 1 ère étape : l'analyte solubilise dans les agrégats micellaires formés ;
- 2ème étape : apparition du trouble (sous l'effet de température) ;
- 3ème étape : séparation de phases pour analyse (une phase coacervat dense et très concentrée en TA et une autre phase dite diluée pauvre en TA). [13]

On définit les deux phases en présence par :

* une phase aqueuse micellaire très diluée pauvre en tensioactif.

*une phase très riche en micelles inverses solubilisant un peu d'eau dans leur cœur et dont la structure est mal connue. [15]

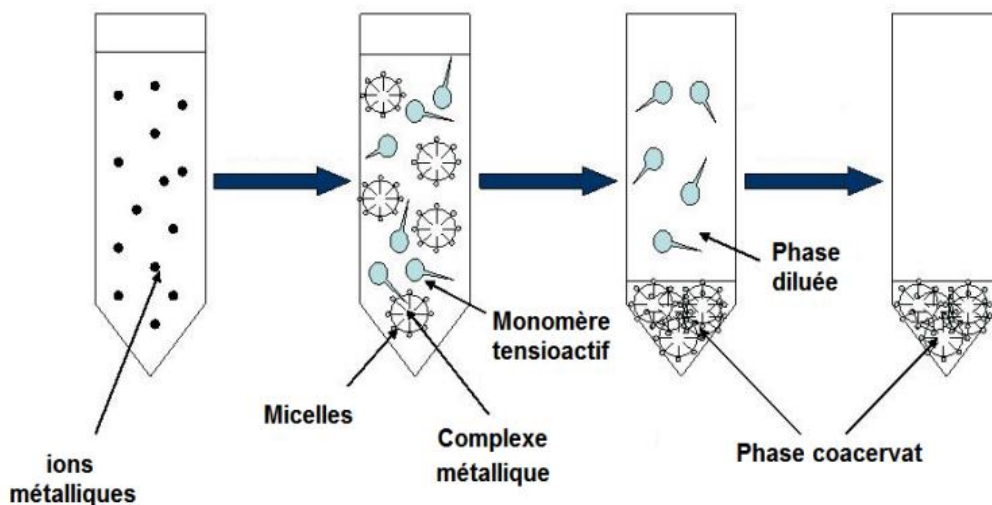


Figure 3 .Schéma du principe d'extraction par point de trouble

IV. Séparation par point de trouble

Les tensioactifs peuvent être capables d'agrégation pour former des agglomérats de masse colloïdale, qui sont des organismes microscopiques nommées des micelles. Pendant leur formation, les micelles de tensio-actif peuvent capturer de nombreuses substances hydrophobe ainsi les isoler du reste de la solution.

La solubilité de tensioactif non ionique ou zwitterionique en solution aqueuse est significativement réduite en dehors de la température précisément définie, la température du point de trouble (TCP). En déterminant la température de la solution au-dessus de la température de la solution TCP. La solution a deux phases ; une riche en tensio-actif et l'autre phase pauvre en tensioactif, qui est à une concentration proche de la concentration micellaire critique (CMC).

L'extraction par coacervat est donc le résultat de la séparation d'un soluté entre les deux phases aqueuses, l'une riche et l'autre pauvre en tensioactif, en fonction de son affinité avec le tensioactif. [16]

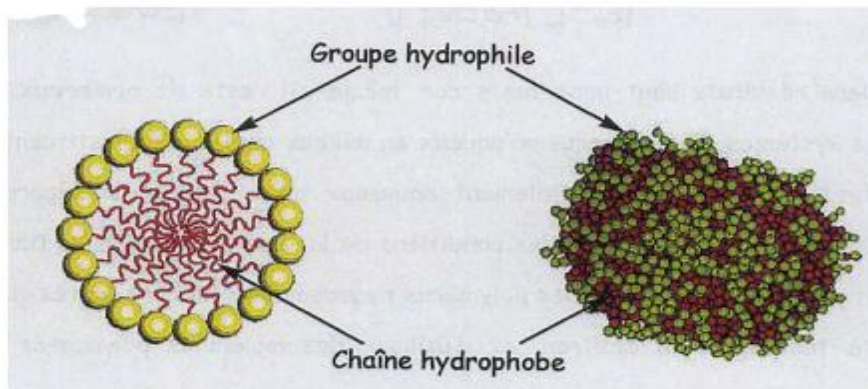


Figure4. Présentation schématique d'une micelle

V. Application de l'extraction par point de trouble

L'extraction par point de trouble est utilisée pour la séparation et/ou la pré-concentration de molécules d'importance biologique est utilisée comme pré-étape pour au dosage d'analytes ou la récupération de polluants industriels liquides.

L'extraction par point de trouble, en l'absence d'un d'agent chélatant, est une technique efficace pour récupérer des ions métalliques. Un agent chélatant peut sélectivement sélectionner ces ions en formant des complexes hydrophobes solubles dans une solution micellaire du tensio-actif. Depuis les premiers travaux de Watanabe et al. Lors de l'extraction du nickel et du zinc, un grand nombre de ligands ont été utilisés pour la récupération des ions métalliques. [16]

VI. Avantage de l'extraction par point de trouble

- Les tensioactifs non ioniques sont moins dangereux que les solvants organiques couramment utilisés pour l'extraction liquide et liquide. Ils ne sont ni volatils ni inflammables. Ils sont biodégradables, ce qui permet de classer la CEE comme un processus de chimie verte;
- Les tensio-actifs utilisés pas cher. Leurs prix sur le marché sont raisonnables ;
- Les tensio-actifs ont une grande capacité à se concentrer sur un large éventail d'analytes de nature différente et à faible concentration, même au niveau de traces;
- CPE nécessite une petite quantité de tensioactif (généralement quelques milligrammes);
- La température basse du point de trouble permet à certains tensioactifs de séparer ou de pré-concentrer des molécules thermosensibles d'importance biologique ou environnementale;
- Le développement expérimental du processus de séparation et / ou de pré-concentration est très simple à mettre en œuvre et a été décrit par différents chercheurs ; [13]

I. Introduction

Un certain nombre de substances ou molécules lorsque dissoutes dans un solvant tendent à se concentrer à la surface ou l'interface. De telles molécules sont dites « actives » à la surface et souvent appelées surfactant ou tensioactif. [17]

Les tensioactifs, utilisés par les humains depuis longtemps pour fabriquer des détergents. Le premier détergent connu est le savon qui existe depuis l'antiquité [18]. Au début du XXI^e siècle, la production de matières tensioactives était estimée à 11 millions de tonnes dans le monde, dont 2,4 millions en Europe [19]. Ces dernières années, l'objectif de beaucoup de recherches a été de comprendre son rôle dans de nombreux processus chimiques et opération de génie chimique. [20]

Les tensioactifs sont généralement associés à des structures industrielles pour tirer parti de leurs caractéristiques individuelles distinctives. Les molécules amphiphiles apportent souvent leurs propres propriétés d'absorption aux interfaces, où leur présence a des effets étonnants: les énergies interstitielles sont réduites, l'écoulement des liquides peut être bloqué au contact des interfaces, et les interactions entre interfaces peuvent changer dans la nature. [21]

II. Définition

Les tensioactifs sont également appelés agents de surface, Surfactants ou Amphiphiles. Ce nom de famille est précisément défini comme ce type de particule parce qu'il vient du grec: amphi signifiant «les deux côtés», et phile signifiant «qui aime». En effet, une molécule amphiphile est constituée d'un enchaînement organique peu lipophile (ou hydrophobe) à faible solubilité, soluble dans les huiles et peu soluble dans l'eau, associée à une polarité hydrophobe (ou lipidique) et donc soluble dans l'eau. [22]



Figure 5. Représentation schématique d'une molécule de tensioactif

Les tensio-actifs peuvent avoir sur des structures très différentes. [19]





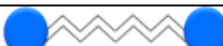

Schéma du tensioactif	Structure
	Monocaténaire
	Bicaténaire
	Tricaténaire
	Bolaforme simple chaîne
	Bolaforme double chaîne
	Géminé

Tableau 3. Structure des tensioactifs classés selon le nombre de chaînes hydrophobes, le nombre de têtes hydrophiles.

III. Classification des tensioactifs

Les tensioactifs peuvent être classés en fonction de la structure de leur molécule, ou selon le type de séparation qui se produit dans l'eau. On distingue les surfactants ionique (cationique ou anionique), les surfactants non ionique et les surfactants zwitterionique (ou amphotère). [17]

III.1. Tensioactifs anioniques

Les tensioactifs anioniques se dissocient en un anion et un cation, qui est en général un métal alcalin ou un ammonium quaternaire [21]. Les tensioactifs anioniques contiennent un ou plusieurs groupes fonctionnels, et ceux-ci sont les plus couramment utilisés à l'échelle industrielle et se trouvent principalement dans les produits cosmétiques. Tels que le savon, le shampooing et le gel douche, et qui présentent une forte résistance au moussage et à l'émulsification. Mais son efficacité diminue dans l'eau dure.

Il peut être divisé en trois groupes principaux: les savons dont la partie hydrophile est un sel de sodium ou de potassium d'un acide carboxylique. [18]



Figure 6. Exemple de tensioactif anionique - le dodécylsulfate de sodium.

III.2. Tensioactifs cationiques

Les tensioactifs cationiques dans la solution aqueuse est séparé en cation organique et anion, généralement de type halogénure, et la majorité en tensioactifs cationiques est constituée de composés azotés de sel d'amine grasse ou de sel d'ammonium quaternaire. [17].

Ces tensioactifs sont les moins utilisés à l'échelle industrielle. Ils sont utilisés par exemple comme adoucissants de textiles émulsionnants, bactéricides shampoings. [22]



Figure 7. Exemple de tensioactif cationique - le bromure de cétyltriméthylammonium.

III.3. Tensioactifs non ioniques

Ce type de tensioactif ne s'ionise pas en solution aqueuse, la tête polaire n'est pas chargée mais possède un moment dipolaire non nul [23]. Cette classe de tensioactifs est composée de plusieurs groupes tels que les alcools polyéthoxylés, les alkyl-phénols polyéthoxylés, les esters d'acides gras et de polyéthylène-glycols, etc. [24]

Les tensioactifs non ioniques représentent environ 30% de la production mondiale [22]. Cette classe est la deuxième en application industrielle et la première dans les publications scientifiques. [19]

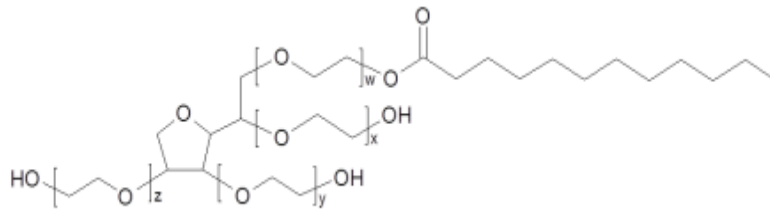


Figure 8: Exemple de tensioactif non ionique – le Tween 20.

III.4. Tensioactifs zwitterionique ou amphotère

Les tensioactifs amphotères ou tensioactifs ou zwitterioniques ont une tête polaire constituée d'une charge positive et d'une charge négative. Selon les conditions dans lesquelles ils sont présents, ces tensioactifs peuvent devenir cationiques, anioniques ou électriquement neutres [19]. Ils y a principalement: les bétaïnes, les sulfo-bétaïnes, les dérivés des aminoacides, etc. Ces classes représentent les tensioactifs traditionnels, comme il existe d'autres tensioactifs non traditionnels : les sels biliaires (sels d'acide cholique) et les drogues comme le dexverapamil-HCl.[24]

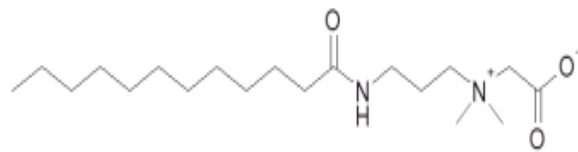


Figure 9. Exemple de tensioactif zwitterionique - le cocamidopropylbétaine.

IV. Propriétés des tensioactifs

Les propriétés de base des tensioactifs qui permettent de comprendre les phénomènes observés et qui déterminent leurs domaines d'application sont :

IV.1. Adsorption aux interfaces

Les molécules des tensioactifs ont tendance à se focaliser sur les interfaces et à s'orienter pour augmenter les interactions attractives (partie hydrophile/eau et partie lipophile/phase lipophile). Ce phénomène d'adsorption du tensioactif provoque une diminution de la tension superficielle ou de la tension interfaciale jusqu'à la saturation de l'interface. [20]

IV.2. Tension superficielle

Les surfaces, ou d'une manière plus générale les interfaces, ont des propriétés physiques différentes de celles de la phase massique. La manifestation la plus importante de ces différences de propriétés est la tension superficielle. Des effets particulièrement énergétiques et entropiques se produisent à la surface et conduisent à des forces de solvation, de déplétion, et à des interactions hydrophobes plus intenses que celle qui se produit dans le liquide. Bien sûr, il existe également des forces "classiques" entre les surfaces qui créent des interactions entre les molécules. [11]

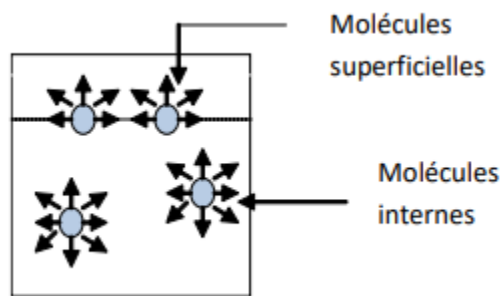


Figure 10. Les molécules internes et les molécules superficielles.

IV.3. Concentrations micellaire critique "CMC "

Après la saturation de l'interface par le tensioactif et sous l'influence des forces ioniques, de la température et de la nature de la tension qui a formé les micelles ou les agrégats, on appelle cette dernière la concentration micellaire critique. Avec l'adsorption en interface, la caractéristique la plus intéressante des tensioactifs dans l'eau est certainement leur capacité à former les agrégats ordonnés [18]. La valeur CMC dépend notamment de la nature chimique du tensioactif, comme la longueur de la chaîne, la taille de la tête polaire ainsi que celle du contre-ion ainsi que des facteurs externes tels que la concentration en sel et la température. [23]

IV.4. Micellisation

Au cours où les micelles sont formées, la surface du liquide est saturée avec les tensioactifs, le liquide est saturé avec des composés tensioactifs. Ceux-ci n'ont d'autre alternative que d'adopter la conformation la plus stable en formant les micelles. [18]

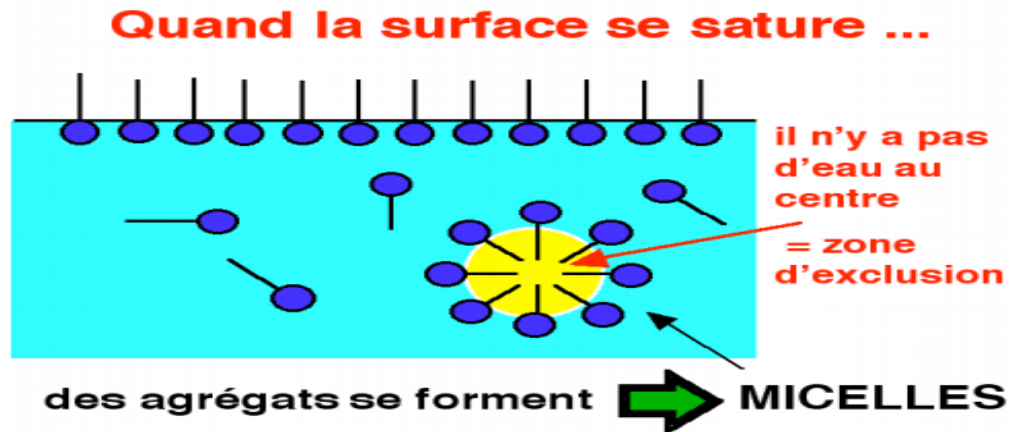


Figure 11. Micelle'' Agrégat de molécules de surfa-actif ''.

IV.5. Solubilité

La soluté est généralement soluble dans l'eau et augmente linéairement sa solubilité avec la température. Il est présent sous deux cas : sous la forme d'un précipité ou sous la forme hydratée dispersée dans l'eau. Contrairement aux solvants dissous, la tensioactif a une structure amphiphile qui donne à la fois l'affinité et la répulsion de l'eau. Ils peuvent avoir différents états intermédiaires en raison de ce caractère amphiphile. Il existe deux paramètres physico-chimiques importants influencent l'état dans lequel le tensioactif se trouve: la température de Krafft (ou le point de trouble pour les tensioactifs non-ioniques) et la Concentration d'Agrégation Critique (CAC). [19]

V. Utilisation

Les tensio-actifs sont utilisés dans de nombreux domaines tels que les produits ménagers, les cosmétiques ou l'industrie pétrolière. Jouer un rôle clé dans l'utilisation des produits formulés: sans eux, les mousses et les émulsions ne peuvent pas être stabilisées. Les propriétés de la mousse, de l'émulsification ou des détergents des tensioactifs proviennent de leur capacité à absorber sur les surfaces interstellaires en raison de leur structure chimique amphiphile. Toutes les zones d'application combinées, seulement 20% des matériaux tensio-actifs utilisés sont d'origine végétale, la grande majorité des produits pétrochimiques restant. Afin de contribuer au développement durable et donc de protéger l'environnement, l'utilisation de molécules issues de la pétrochimie doit être limitée et des alternatives à faible impact environnemental sont nécessaires. [19]

Classes de tensioactifs	Volume de production en Europe (10 ³ tonnes)
Anioniques	1215
Non ioniques	1447
Cationiques	252
Zwitterioniques	91
Total	3005

Tableau 4. présente la répartition de la production européenne de tensioactifs en fonction des différentes classes (en 2007)

VI. Les alcools polyéthylés

Les tensioactifs utilisés dans ce travail sont l'alcool éthylique de polyéthylène à longue chaîne produit à partir d'oxyde d'éthylène et d'alcool gras avec une longue chaîne carbonée, et l'avantage de ces tensioactifs est leur biodégradabilité. Ils ont un certain nombre de propriétés intéressantes liées à leur comportement dans les solutions aqueuses. Parmi ces caractéristiques, la plus évidente est le "point de trouble". [25]

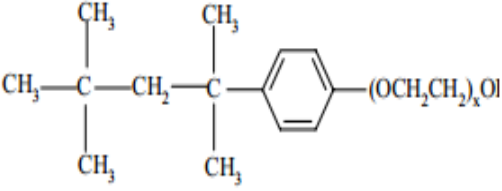
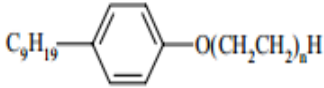
Tensioactifs	Abréviation courante	Formule chimique générale
Monoéthers de polyoxyéthylène glycol	C_iE_j	$C_iH_{2i+1}-(OCH_2CH_2)_j-OH$
Polyoxyéthylène méthyl-n-alkyl éthers	$C_1E_mC_n$	$CH_3-(OCH_2CH_2)_m-O(CH_2)_nH$
t-Octylphénoxy polyoxyéthylène éthers	OPE _x ou Triton X-	
Polyoxyéthylène nonyl phényl éthers	NPE _n	

Tableau 5. Exemple sur les tensioactifs non ioniques poly éthoxylés les plus courants.

VI.1. L'alcool $C_{13}E_{10}$:

Le poly-oxythylène 10 tri-decyl éther c'est un alcool poly éthyle "AE" de formule abrégé $C_{13}E_{10}$ et de structure « $C_{13}H_{27}(OCH_2CH_2)_{10}OH$ ».

Propriétés	Valeurs
Nom	Poly-oxythylene 10 tri-decyl éther
Synonyme	$C_{13}E_{10}$
Forme	Liquide
Point d'ébullition	$\geq 150\text{ C}^\circ$ a 1.013 hPa
Point de rupture	$\geq 110\text{ C}^\circ$
Densité	0.98 g/cm^3

Tableau 6. Propriétés physico-chimiques du $C_{13}E_{10}$.

I. Introduction

Les métaux peuvent être analysés par des méthodes chimiques classique (volumétriques et gravimétriques) et / ou par des méthodes instrumentales (méthodes spectroscopique,). Les méthodes spectroscopiques, sont des techniques analytiques permettant une identification rapide de la composition chimique plus rapidement que les dosages conventionnels. Ils permettent des analyses simultanées de différents composants très rapidement, une petite quantité d'échantillon peut être récupérée, si nécessaire, à un coût relativement faible. Les plus couramment utilisées sont : spectrométrie d'émission atomique à plasma induit (ICP), spectrométrie de masse (SM), **UV/Visible**, **spectrophotométries d'absorption atomique à flamme (SAA)** et électrothermique (SAAE) ,...etc [26]

La spectroscopie est un vaste domaine qui comprend de nombreuses subdivisions qui peuvent être classées selon le type de matrice qui a été analysé. [27]

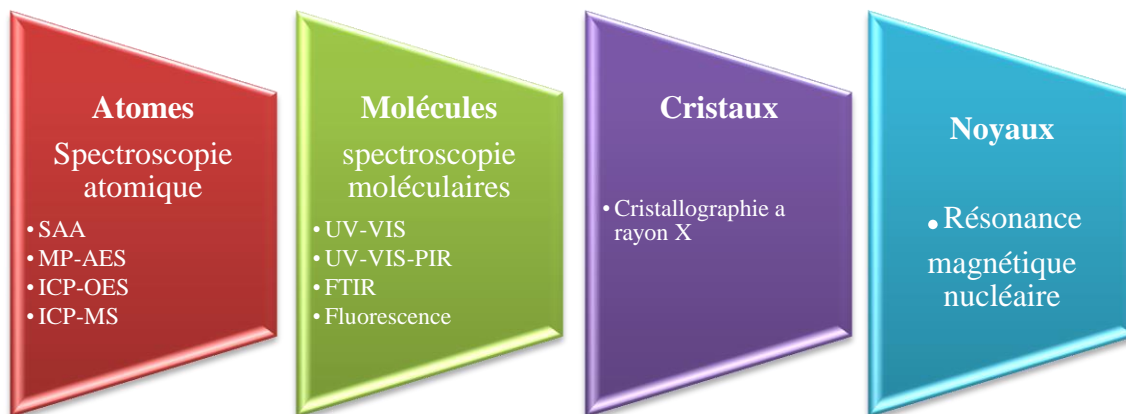


Figure 12. Classement de type de matrice analyse par spectroscopie

II. Dosage par spectrophotométrie d'absorption atomique(SAA)

II.1. Généralité

La spectroscopie d'absorption atomique est une méthode d'examen des éléments chimiques basée sur l'absorption du rayonnement atomique en phase vapeur. [28]

La spectrométrie d'absorption atomique de flamme (AAS) a connu une croissance significative depuis le début des années 1960. Sa sensibilité relative ainsi que sa spécificité, sa rapidité et sa facilité d'utilisation ont été et sont appréciées dans de nombreux domaines, [29].

II.2. Principe

Les techniques de spectrométrie d'absorption atomique (AAS) reposent sur le fait qu'un petit élément absorbe une lumière de longueur d'onde caractéristique, l'amenant à laisser de l'état fondamental à un état excité. La quantité d'énergie lumineuse absorbée correspond au nombre d'atomes d'analyse dans le chemin optique. Cette technique est étalonnée en introduisant des concentrations connues d'atomes convertis dans le trajet optique et en faisant un graphique d'absorption en fonction de la concentration. [27]

Le principe de l'analyse quantitative est de mesurer l'intensité transmise avec l'échantillon I , sans l'échantillon (solvant seul) I_0 . L'absorption A est la quantité la plus utile car elle est proportionnelle à la concentration des espèces absorbées dans la zone de validité de la loi de Beer-Lambert. [30]

$$A = \log \frac{I_0}{I} \quad \text{et} \quad A = \varepsilon LC \quad \dots\dots\dots \text{(Eq 1 et 2)}$$

avec : ε : coefficient d'absorption spécifique, L :trajet optique et C : concentration.

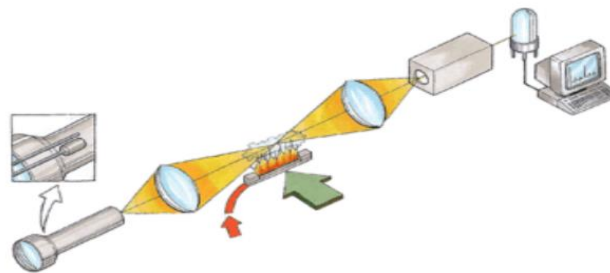


Figure 13. Principe de fonctionnement de la SAA

II.3/-Appareillage

La solution contenant l'élément à doser est aspirée à travers un capillaire et dirigée vers le nébuliseur. Et puis pulvérisé très rapidement dans une chambre où les grosses gouttelettes sont éliminées à travers une bille brise-jet. La solution est ensuite évaporée par le combustible à travers le brûleur à la sortie où se produit la combustion. Après la dissociation thermique dans la flamme, le rayonnement incident qui est fourni par une lampe à cathode creuse est émis en le spectre de l'élément à doser sont absorbées. La mesure de cette absorption permet de déterminer la concentration de l'élément à doser. [28]



Figure 14. Un spectrophotomètre d'absorption atomique à flamme

Type Perkin Elmer Pin AA clé 900 H.

III. Dosage par spectrophotométrie UV-Visible

III.1. Généralité

La spectroscopie d'absorption l'ultraviolet et visible est une technologie dont le développement a été très important ces dernières années dans le but de faciliter la mise en œuvre. Plus rapide et plus efficace. Elle est relativement simple dans la construction et n'inclut pas beaucoup de méthodes complémentaires dans son utilisation. Elle est très efficace dans l'analyse qualitative et l'analyse quantitative. [31]

III.2. Principe

En spectroscopie UV-visible, une molécule est capable d'absorber un rayonnement d'énergie lumineuse correspondant au domaine UV-visible (200 à 800 nm) passant de la molécule d'un état fondamental à un état excité d'énergie plus élevée. Les transitions électroniques qui sont introduites après la formation des orbitales moléculaires sont faites pour différents types: σ et σ^* (combinaison linéaire des orbitales atomiques s ou p_z), π et π^* (combinaison linéaire des orbitales atomiques p_x et p_y) et n (paire d'électrons non liants localisés sur des hétéroatomes). L'absorption d'une intensité incidente du rayonnement par la molécule est proportionnelle à la concentration de l'échantillon qui est déterminée par la loi d'absorption de Beer-Lambert.

Dans l'absorption moléculaire UV-Vis, les transformations électroniques sont seulement importantes, sachant que la modification de l'énergie électronique provoque des turbulences et des perturbations de l'énergie vibration et de l'énergie de rotation. [32]

III.3/-Appareillage

Les spectres d'absorption sont enregistrés en utilisant des spectrophotomètres dont les plus couramment utilisés sont des optiques à double faisceau et ont une capacité de sélection automatique de longueur d'onde. Un spectrophotomètre est conçu autour de trois modules : la source lumineuse, le système dispersif et le système de détection.

Les spectromètres optiques à double faisceau sont caractérisés par un faisceau provenant du monochromateur séparé en deux, dont l'une traversant la cuve de l'échantillon et l'autre dans la cuve de référence. Deux miroirs en forme de secteurs rotatifs, synchronisés avec le mouvement pas-à-pas du réseau, permettent au détecteur de comparer exactement les intensités transmises par l'un ou l'autre des deux chemins pour exactement la même longueur d'onde.

L'appareil peut être équipé d'un détecteur ou de deux détecteurs en même temps. [32]

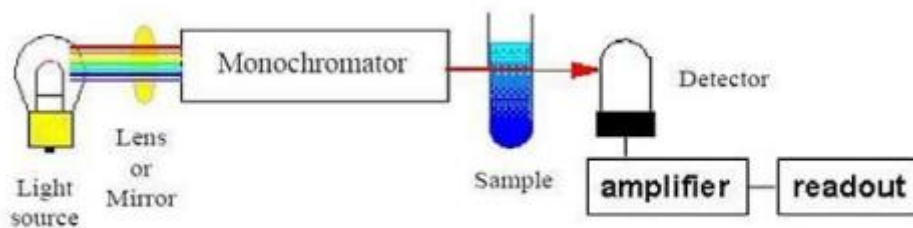


Figure 15. Schéma général d'un spectrophotomètre

Partie expérimentale

Partie expérimentale

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

I. Produits chimiques

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

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

II. Appareils et instruments de mesure

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

III. Dosage des ions métalliques

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

1. Dosage par complexométrie visible du lanthane (III)

Le protocole est comme suit :

- 1- On commence par la préparation des solutions nécessaires au dosage des ions de La(III) par l'arsenazo(III). Pour cela, on introduit dans une fiole jaugée de 100 ml, 0,0790 g d'arsenazo(III) et on complète avec de l'eau distillée afin d'obtenir une concentration de 10^{-3} mol. L⁻¹.
- 2- La solution tampon est préparée en dissolvant une quantité de 77,080 g d'acétate d'ammonium dans 500 ml d'eau distillée, auquel on ajoute de l'acide chlorhydrique à 5 M pour avoir un pH tampon égal à 3.3 puis on complète avec de l'eau distillée jusqu'à 1000 ml.
- 3- On prélève 100 μ l de la solution métallique La(III) qui est conduit à l'analyse tout en lui ajoutant 100 μ l d'arsenazo(III). (10^{-3} mol. L⁻¹) et 2ml de la solution tampon à pH=3.3.

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

Remarque :

- Avant le commencement du dosage, la ligne de base de l'appareil est corrigée en utilisant l'eau distillée où les solutions de tampon et d'Arsenazo(III) sont mises respectivement dans les cuvettes de référence et de travail.
- Le dosage de lanthane(III) par complexométrie au Visible, a été optimisé antérieurement [33].

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

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

IV. Procédure d'extraction des ions métalliques par la technique de point de trouble

L'extraction des ions métalliques (La (III), Co (II) et Ni(II)) en milieu aqueux par la technique du point de trouble s'effectue dans des tubes à essai dans lesquelles sont mélangés l'alcool polyéthoxylé non ionique (C₁₃E₁₀), et le mélange des métaux sous leur forme de sel (nitrate de lanthane, nitrate de cobalt et nitrate de nickel). Le tout est mis sous chauffage à 69°C pendant un certain temps pour permettre une décantation complète des deux phases (coacervat et phase diluée) et une stabilisation de leur composition (établissement de l'équilibre). Après écoulement de ce temps, on distingue la phase diluée de la phase coacervat. Puis, on dose le lanthane (III) présent dans cette phase par spectrophotométrie UV-visible, le cobalt (II) et le nickel (II) par spectrophotométrie d'absorption atomique.

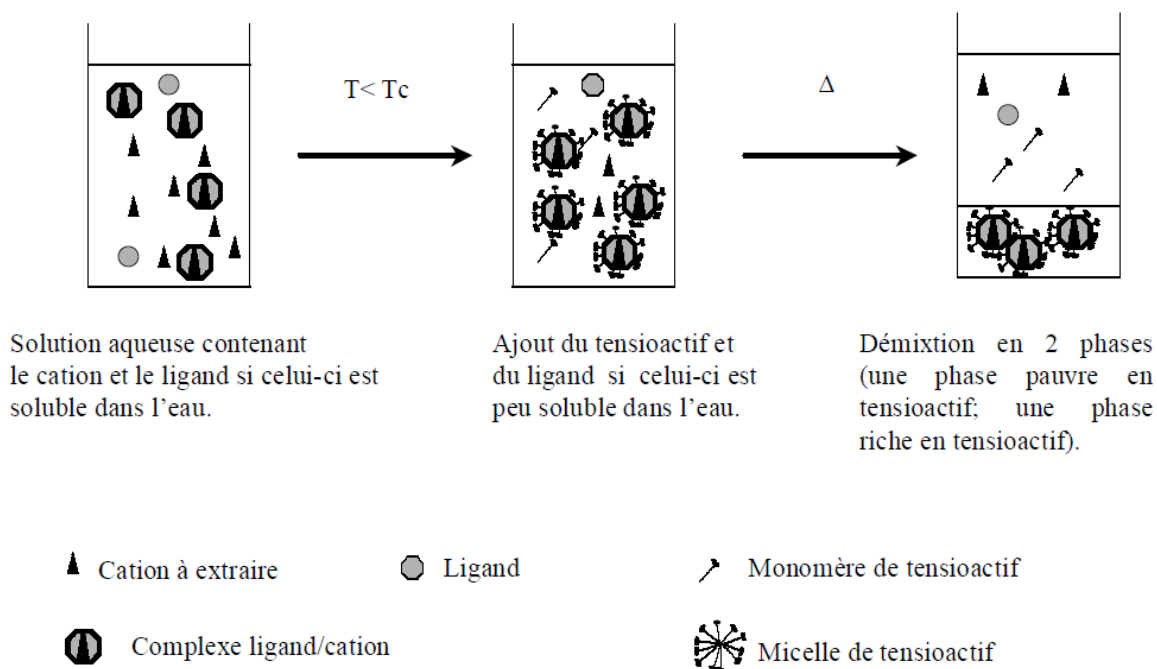


Figure 16. Procédure d'extraction par point trouble

V. Détermination des conditions optimales de l'extraction

1-Effet de la concentration du tensio-actif sur la température du point trouble

Ce paramètre a été étudié et discuté à partir des résultats de travaux antérieurs [14]. Les concentrations d'alcool utilisées étaient dans le même domaine de notre étude.

2-Effet du temps de chauffage

L'étude a été menée en utilisant alcool polyéthoxylé (C₁₀E₁₃) à 0,5 g, comme extractant et le mélange équimolaire synthétique des ions de La³⁺, Co²⁺, Ni²⁺ nitrates, à 100 ppm comme phase aqueuse d'alimentation, à pH=5,84 (pH de l'eau distillée). Les temps de chauffage ont été variés de 50 à 240 minutes où la température de point de trouble était égale à 69°C. Le volume de la phase aqueuse d'alimentation était de 10 ml.

3-Effet du pH initial de la solution métallique

Les expériences de l'influence de pH initial du mélange métallique (La³⁺, Ni²⁺ et Co²⁺) sur l'extraction ont été réalisées en changeant les pH initiaux de la phase métallique de 1 à 9. L'ajustement du pH a été fait par l'ajout de l'acide nitrique ou la soude. Les autres conditions d'extraction ont été maintenues constantes.

4-Effet de la concentration d'alcool C₁₃E₁₀

L'étude consiste à suivre l'influence de la concentration d'alcool polyéthoxylés sur le rendement d'extraction des ions métalliques à partir de leur mélange équimolaire. En effet, la concentration a été variée jusqu'à 2 g tout en maintenant les autres paramètres. Les expériences ont été faites pour le pH=5,65 (pH d'eau distillée) et pH=9,05 durant un temps de 210 min.

5-Effet de la force ionique

L'influence de la force ionique sur le rendement d'extraction des ions métalliques par l'alcool a été conduite par l'ajout du sel de chlorure de sodium à la phase d'alimentation. La quantité du sel ajoutée a été variée de 0,25 g à 3 g. Notons que les conditions optimisées précédemment ont été maintenues constantes.

6- Effet de l'ajout du sel de sodium sur la concentration d'alcool

Les expériences de l'évolution du rendement d'extraction des ions métalliques en fonction de la concentration d'alcool en présence du sel de sodium ont été réalisées en changeant la concentration de l'extractant et en maintenant la quantité du sel à sa valeur optimisée dans l'étude précédente. Le pH initial de la solution d'alimentation était celui de l'eau distillée (pH=5,64) alors que les conditions optimisées précédemment ont été maintenues constantes.

7-Effet de la concentration initiale de la phase d'alimentation

Différentes concentrations de la solution d'alimentation ont été utilisées dans cette étude. Les concentrations aqueuses de mélange métalliques équimolaire ont été variées de 25 à 500 ppm alors que les conditions optimisées précédemment ont été maintenues constantes.

8- Pré-concentration des ions métalliques

La pré-concentration des ions métalliques à été réalisée par une solution aqueuse acide. L'acide nitrique à 10^{-2} M a été utilisé pour l'élution des ions métalliques une fois extraits par notre alcool, dans les conditions optimales. Donc plusieurs étapes d'élution sont faites avec un rapport des volumes constant entre la phase d'épuration et celle du coacervat. La quantification des ions métalliques élués a été faite par dosage de la solution acide suivant les protocoles de dosage des ions de lanthane, cobalt et nickel, cités précédemment.

Partie résultats et discussions

I. Etude de la prédominance des ions métalliques

Ce chapitre est dédié à l'étude des espèces chimiques des ions de lanthane(III), nickel(II) et cobalt(II) susceptibles d'être formées, en milieu aqueux nitré à différent pH afin de déceler d'éventuelles informations sur leur extraction par l'alcool polyéthoxylés C13E10 en utilisant la technique de point de trouble. La gamme du pH d'étude est de 1 à 10 alors que la concentration du mélange des ions métallique était maintenue à 100 ppm.

La recherche bibliographique sur la prédominance des ions métalliques en question en fonction du pH a montré que :

Les ions de nickel et cobalt se présentent sous leur forme libre (Ni^{2+} et Co^{2+}) dans les milieux aqueux jusqu'à un pH de 7,5. Au-delà de ce dernier, ces ions se précipitent sous la forme d'hydroxyde métalliques ; $\text{Ni}(\text{OH})_2$ et $\text{Co}(\text{OH})_2$ [26].

Alors les données bibliographiques de la prédominance de nos ions métalliques sont comparés avec ceux établis par des logiciels semi-empiriques tels que : MESDUSA (Make Equilibrium Diagrams Using Sophisticated Algorithms, 2013) et CHEAQs Pro.3 (Chemical Equilibria in Aquatic Systems, 2013).

Les résultats tirés par le logiciel MEDUSA montrent que :

Le lanthane se présente sous sa forme libre (La^{3+}) dans les domaines de pH allant de 1 à 7. Au-delà de ce dernier le lanthane(III) se dépose sous forme de $\text{La}(\text{OH})_3$ où un composé hydrosoluble ($\text{La}(\text{OH})^{2+}$) apparaît à $\text{pH}=8$ (Figure 17).

Le nickel est sous sa forme libre (Ni^{2+}) dans des solutions aqueuses nitré de pH entre 1 à 7. Il se dépose sous forme de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ à un pH supérieur à 8 (Figure 18).

De même le cobalt est sous sa forme libre (Co^{2+}) jusqu'à un pH égal à 8. Il se précipite à un $\text{pH}=9$ où il apparaît la formation un composé hydrosoluble ($\text{Co}(\text{OH})^+$) dans un intervalle de pH entre 7 et le début de précipitation (Figure 19).

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

Suivant le logiciel CHEAQs, le lanthane est toujours présent sous sa forme libre (La^{3+}) dans les domaines de pH allant de 1 à 7. Ceci est en accord avec les résultats donnés par MEDUSA. On retrouve le composé $\text{La}(\text{OH})_3$ à un pH de 9. Egalement, le $\text{La}(\text{OH})^{2+}$ est présent à un pH égal à 6. Le nitrate de lanthane (LaNO_3)²⁺ fait apparition à un pH de 2 à 8 (Figure 20).

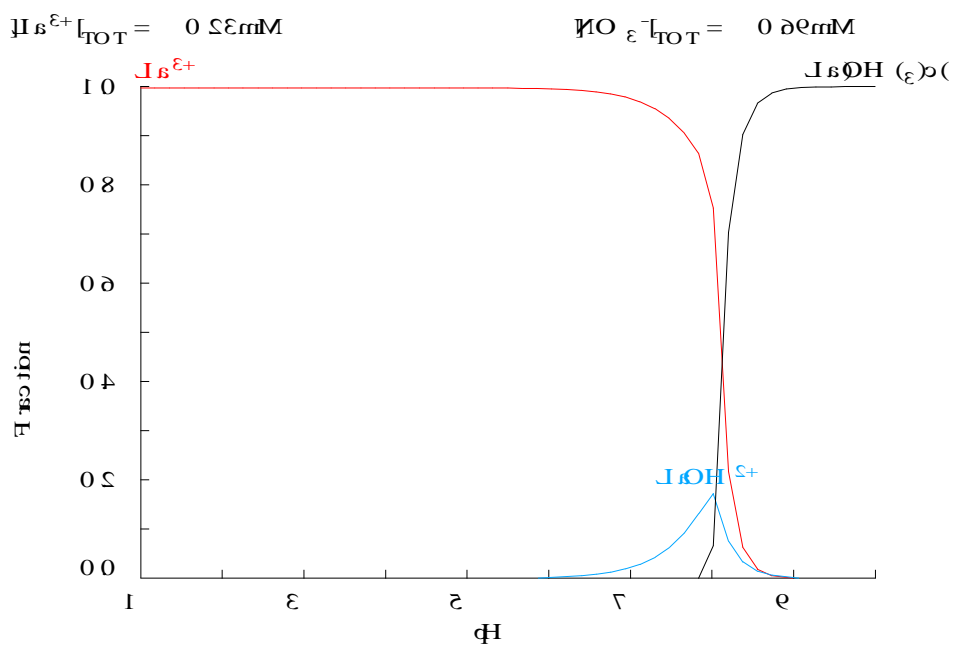


Figure 17. Prédominance des espèces de nitrate de lanthane en fonction du pH.

Logiciel MEDUSA

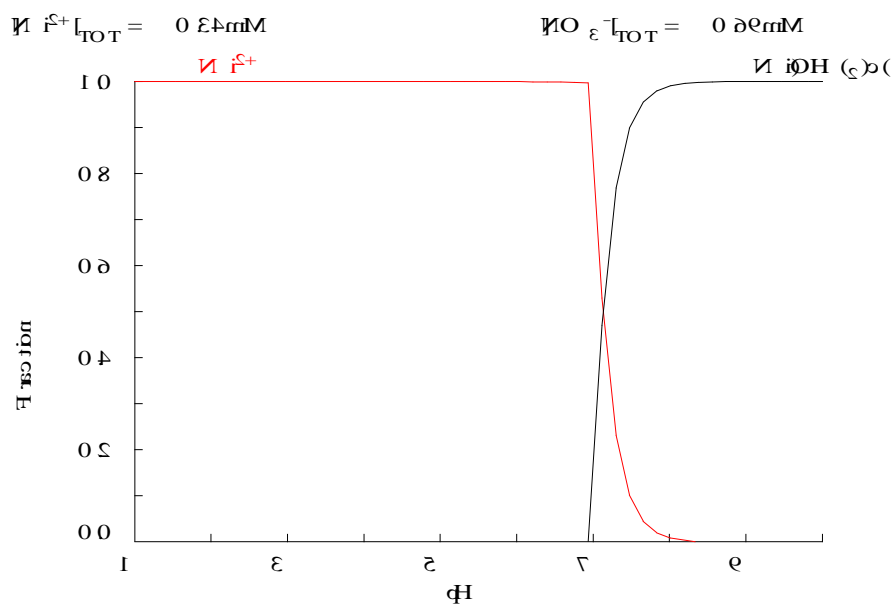


Figure 18. Prédominance des espèces de nitrate de nickel en fonction du pH.

Logiciel MEDUSA

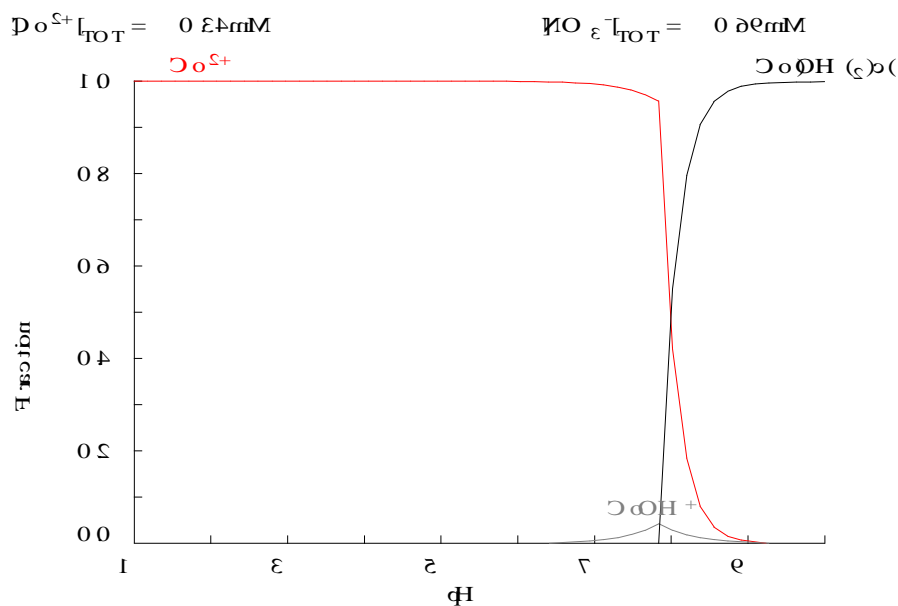


Figure 19. Prédominance des espèces de nitrate de cobalt en fonction du pH.

Logiciel MEDUSA

La prédominance des espèces de nickel et cobalt par le logiciel CHEAQS a montré que les ions de $Co(II)$ et $Ni(II)$ se trouvent sous leur forme libre (Ni^{2+} et Co^{2+}) dans le même domaine de pH, allant de 1 à 8 (Figures 21 et 22). D'autres espèces métalliques apparaissent telles que : $NiNO_3^+$ (pH=2-9), $NiOH^+$ (pH=7-10), $Ni_4OH_4^{4+}$ (pH=9-10), $NiOH_3^-$ (pH=10) et $CoOH_3^-$ (pH=10) (Figures 21 et 22).

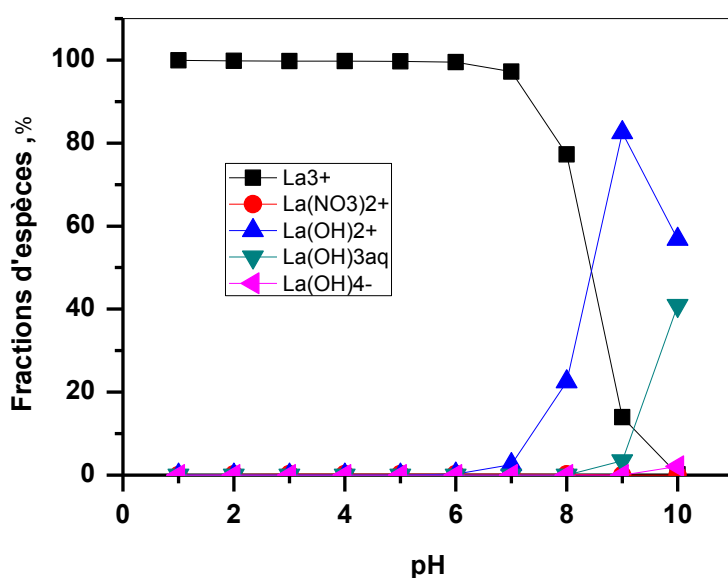


Figure 20. Prédominance des espèces de nitrate de lanthane en fonction du pH.

Logiciel CHEAQS

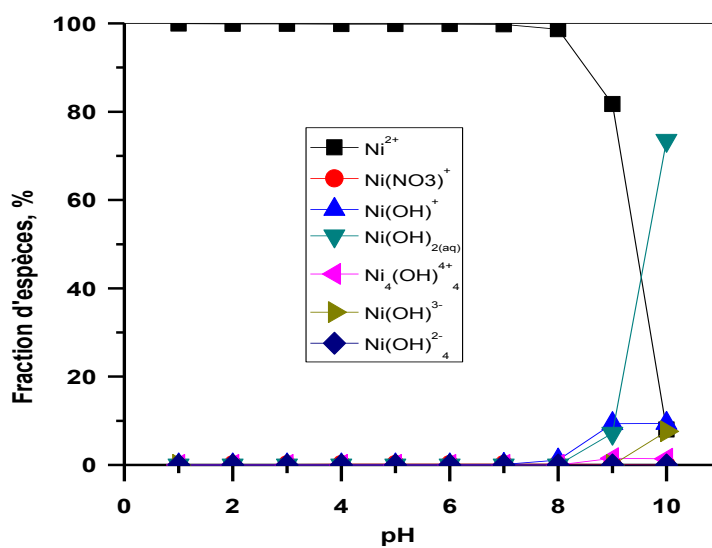


Figure 21. Prédominance des espèces de nitrate de nickel en fonction du pH.

Logiciel CHEAQS

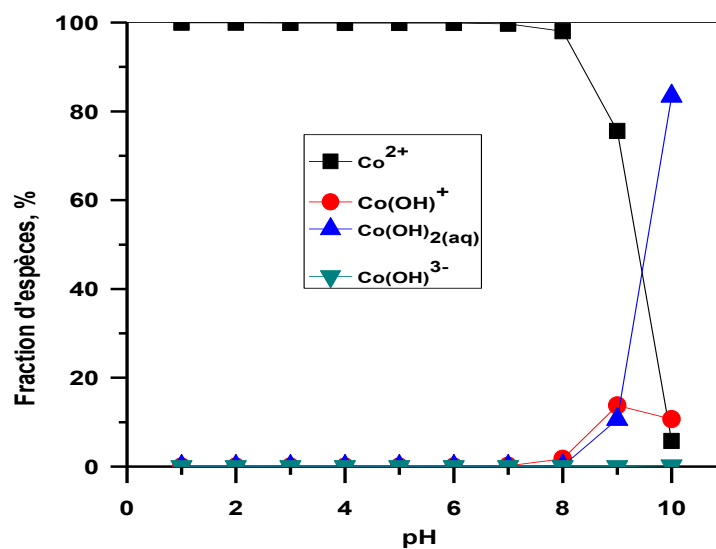


Figure 22. Prédominance des espèces de nitrate de cobalt en fonction du pH.

Logiciel CHEAQS

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

L'Arsenazo(III) est un complexant très connu. Il est généralement utilisé dans le dosage spectrophotométrique de plusieurs ions métalliques [1] y compris le lanthane(III). La figure 2 montre la structure du complexe formé (Az(III)-La) de couleur mauve. L'Arsenazo (III) forme un complexe stable avec l'ion La(III), à pH=3.3, en absorbant à une longueur d'onde caractéristique de 660 nm [33] (voir figure 23).

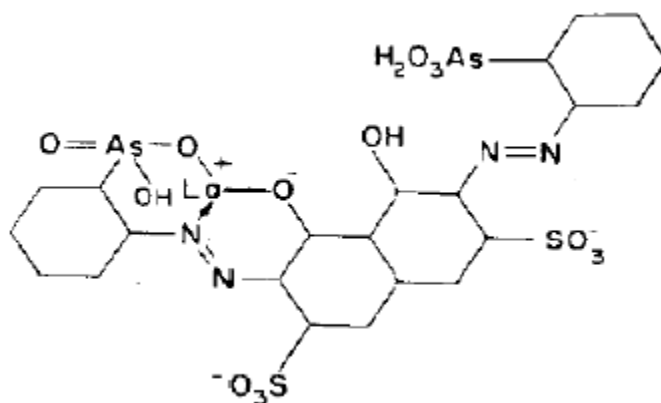


Figure23. Structure du complexe (Az(III)-La)

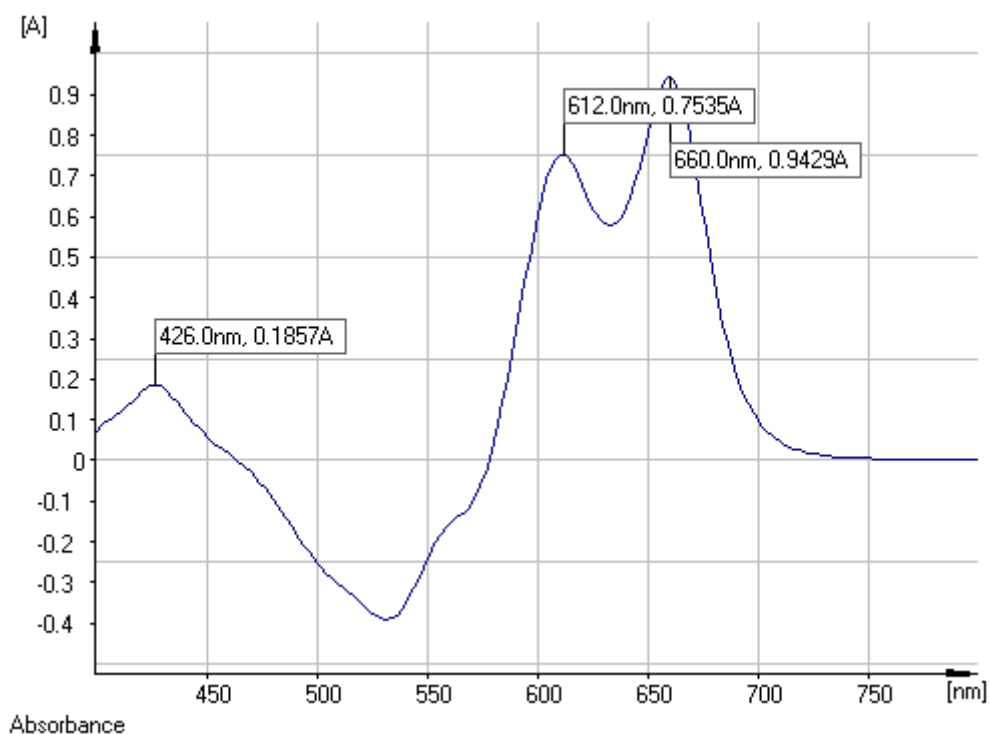


Figure 24. Bande d'absorption visible des ions La(III)

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

Différentes concentrations en lanthane (III), cobalt (II) et Nickel (II) ont été utilisées pour tracer les courbes d'étalonnage correspondantes (figures 25-27). La quantification du La (III) est faite par la technique de spectrophotométrie d'absorption Visible, et ce au moyen d'un dosage par complexométrie en utilisant l'Arsenazo (III). Par contre, la détermination du Co(II) et Ni(II) est faite par la technique d'absorption atomique.

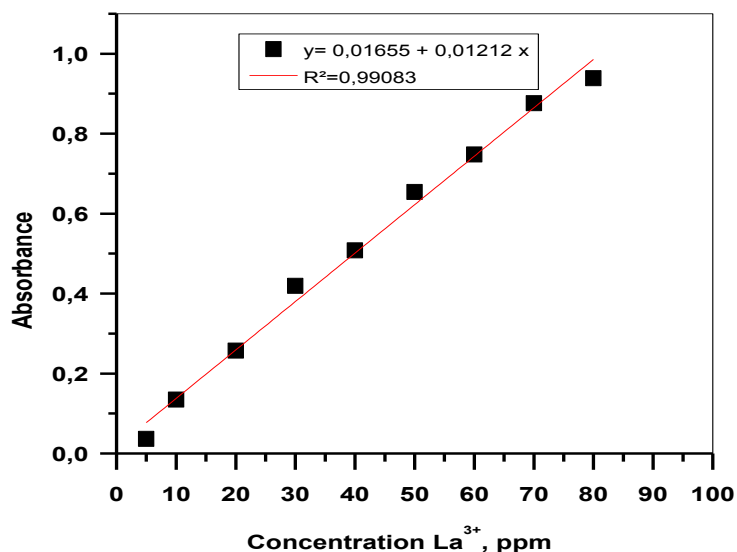


Figure 25. Courbe d'étalonnage du La(III)

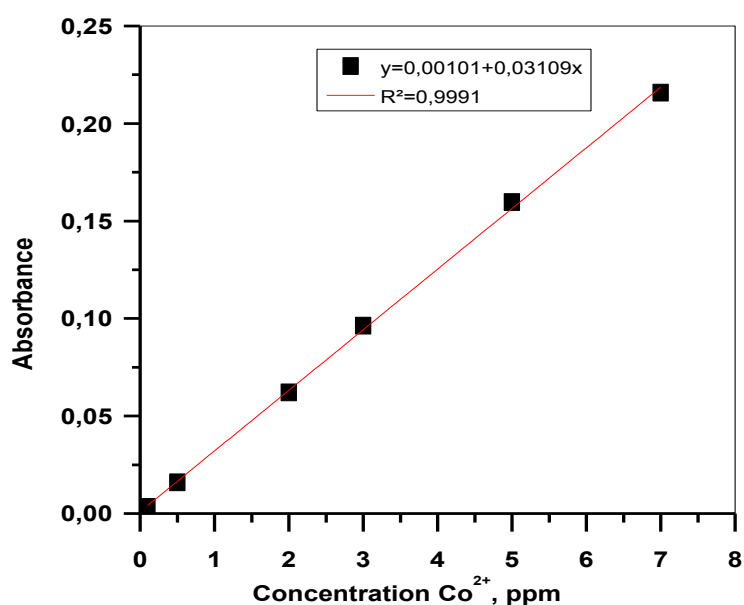


Figure 26. Courbe d'étalonnage du Co(II)

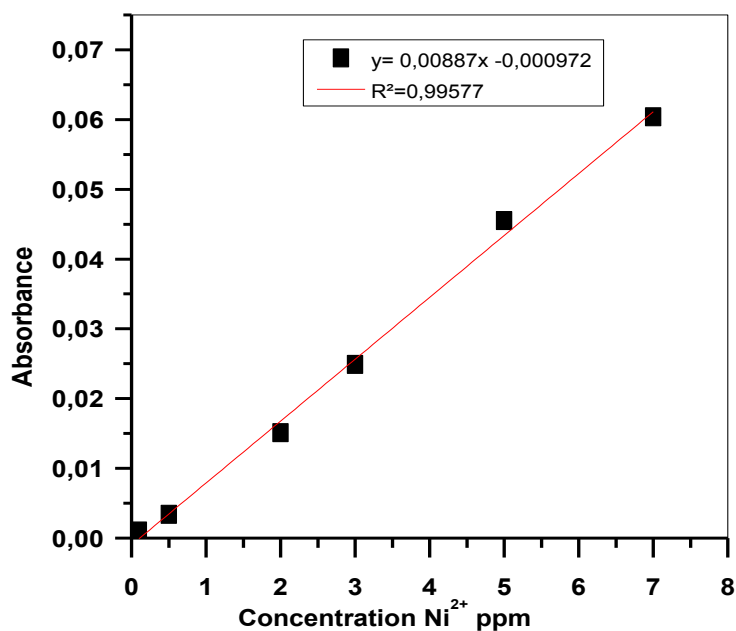


Figure 27. Courbes d'étalonnage du Ni(II)

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

$$\text{Absorbance} = \text{Log} \frac{I_0}{I} = \varepsilon L C \dots\dots\dots (\text{eq 1 et 2})$$

Où : I_0 : Intensité du faisceau incident ;

I : Intensité du faisceau émergeant de la solution ;

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

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

C : Concentration de la solution à analyser.

Les courbes ci-dessus (figures 25-27) sont linéaires dans l'intervalle de concentrations choisies, donc la loi de Beer-Lambert est vérifiée.

III. Etude de l'extraction de La^{3+} , Co^{2+} et Ni^{2+} par la technique de point de trouble

Ce chapitre est consacré à l'étude paramétrique de l'extraction des ions de La^{3+} , Co^{2+} et Ni^{2+} à partir de leur mélange équimolaire par l'alcool polyéthoxylés $\text{C}_{13}\text{E}_{10}$, en utilisant la technique de point de trouble (EPT). Les contre-ions sont les nitrates. L'étude du procédé d'extraction reposera sur l'optimisation d'un paramètre expérimental à la fois tout en maintenant les autres constants. La réponse analytique était le rendement d'extraction exprimé en pourcentage et donné par la relation suivante (Eq.3)

$$R = \frac{C_I - C_F}{C_I} \times 100 \quad \dots\dots\dots (3)$$

Avec : R : Rendement de l'extraction ;

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

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

1. Effet de la concentration du tensio-actif sur la température du point de trouble.

La température a un effet important sur l'extraction du soluté par la technique de point de trouble. A une forte température, la concentration micellaire critique (CMC) du tensioactif non-ionique (alcool polyéthoxylés) diminue. En effet, ce dernier devient hydrophobique dû à la déshydratation des oxygènes d'éther. Donc, le nombre de micelles augmente et par conséquent, la capacité de solubilisation augmente avec la température. [34]

Cette présente étude est prise des travaux antérieurs de notre laboratoire [14]. La figure 28 montre la dépendance du point de trouble en fonction de la concentration du tensioactif (alcool).

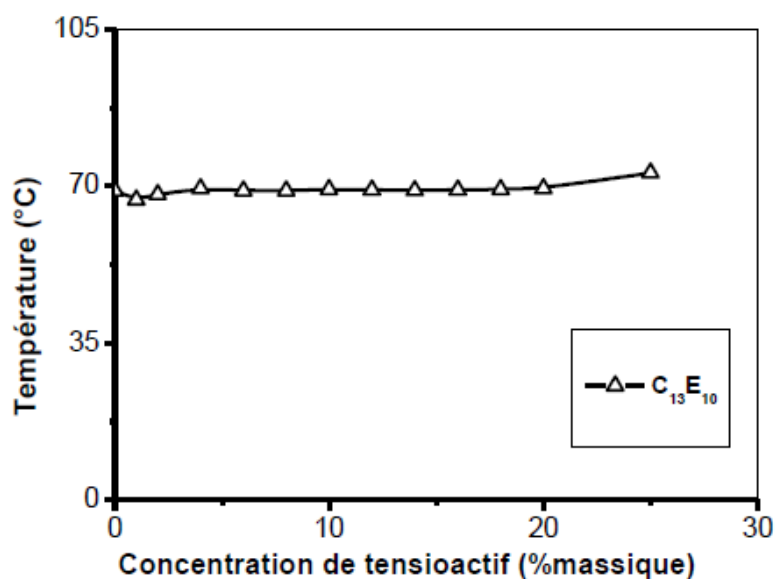


Figure 28. Evolution de la température de trouble en fonction de la concentration du tensioactif $C_{13}E_{10}$.

D'après la figure 28, le point de trouble est de 69°C . La diminution de ce dernier, à des concentrations de tensioactif plus faibles (0-2% en poids), pourrait être attribuée à l'augmentation de la densité de micelles présentes dans la solution de tensioactif. Donc, la séparation de phases résulte principalement de l'interaction attractive entre les micelles dans ce régime dilué. D'autre part, l'augmentation relative de la température de point de trouble à des concentrations de tensioactifs plus élevées est due au système eau/tensioactif plus structuré [35]. Dans notre cas, la concentration en alcool était de 5%. Deux mécanismes sont proposés pour expliquer ce phénomène, premièrement, la croissance micellaire rapide, c'est-à-dire une augmentation évidente du nombre d'agrégation des micelles en présence de chaleur. Deuxièmement, les interactions inter-micellaires attrayantes qui deviennent plus importants lors de l'approche du voisinage du point de trouble. De plus, les augmentations du nombre d'agrégation et de la taille micellaire de ce tensioactif approchant leur point de trouble ont été observées dans un travail précédent [35].

On remarque que le point de trouble est fortement influencé par le caractère hydrophobe du tensioactif [35].

2. Effet du temps du chauffage d'extraction

Dans l'extraction par le point de trouble, le temps d'incubation est un paramètre très critique pour la séparation facile de phase et une pré-concentration efficace des ions métalliques [36].

Les expériences d'extraction des ions de La^{3+} , Co^{2+} et Ni^{2+} par le tensioactif $C_{13}E_{10}$ ont été réalisées à une température de séparation de 69°C . Les résultats sont donnés par la figure 29. D'après cette dernière, on constate que 3 heures et 30 minutes sont révélées nécessaires pour accomplir une bonne séparation des deux phases à savoir la phase métallique et celle du coacervat (contenant l'alcool comme extractant).

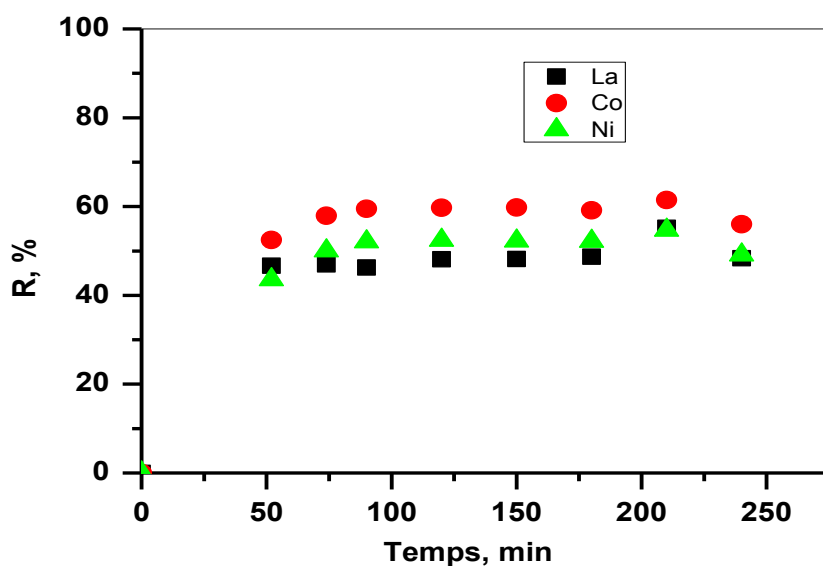


Figure 29. Evolution du rendement d'extraction des ions de La^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} en fonction du temps de chauffage. $T=69^\circ\text{C}$

3. Effet du pH initial de la solution métallique

L'efficacité de l'extraction par le point de trouble dépend de la forme et la charge de l'analyte à extraire. D'autre part, l'acidité de la solution métallique joue un rôle dans la prédominance des espèces métalliques. Ce qui génère la naissance de complexes métalliques hydrosolubles qui peuvent influencer le rendement d'extraction [37]. L'évolution du rendement d'extraction des ions La^{3+} , Co^{2+} et Ni^{2+} en fonction de leur pH initial, est donnée par la figure 30. Les résultats montrent que les ions de $\text{La}(\text{III})$ sont bien extraits (55,18%) avec notre tensioactif à $\text{pH}=5,84$ (pH de l'eau distillée). Alors les ions de cobalt et nickel sont extraits respectivement à 78,12% et 90,05 à un $\text{pH}=9,04$.

Des travaux antérieurs portant sur l'extraction du nickel à partir d'un milieu sulfaté par l'extractant salicylidèneaniline (mono base de Schiff), en utilisant la technique de point de trouble, ont montré que le rendement d'extraction augmente initialement et diminue quand le pH du milieu aqueux augmente. L'extraction atteint son maximum à des pH allant de 8,7 à 9. Ces auteurs suggèrent que le pH influe sur la formation des complexes Ni-extractant et la diminution de l'extraction est due à l'hydrolyse des ions de nickel. Même conclusions ont été avancées en utilisant d'autres extractants tels que : 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol (PAN), 8-hydroxyquinoline (HQ), ammonium pyrrolydinedithiocarbamate (APDC), 2-guanidinobenzimidazole (2-GBI) et base de Schiff dérivé de l'oxime [38]. Pour les micelles de tensioactifs non-ioniques, cet effet est généralement relativement faible [38]. D'autres auteurs

ont montré que l'extraction des ions lanthanides par le tensioactif non-ionique TritonX-100 avec un agent de complexation en utilisant l'EPT, est en fonction du pH initial de la solution d'alimentation. Ceci a été expliqué par la forme de l'espèce prédominante [39]. De même, l'extraction des ions du cobalt(II) par Triton X-100 et dodecyl sulfate de sodium (SDS) implique la formation préalable d'un complexe métal-extractant avec suffisamment d'hydrophobicité pour être extrait dans le coacervat [40]. Dans notre cas les espèces formées et responsables sur les rendements d'extraction optimaux sont : La(III) (Medusa et Cheaqs), Ni(II), NiOH⁺, Ni₄OH₄⁺⁴ (Cheaqs) et Co(II) CoOH⁺(Cheaqs).

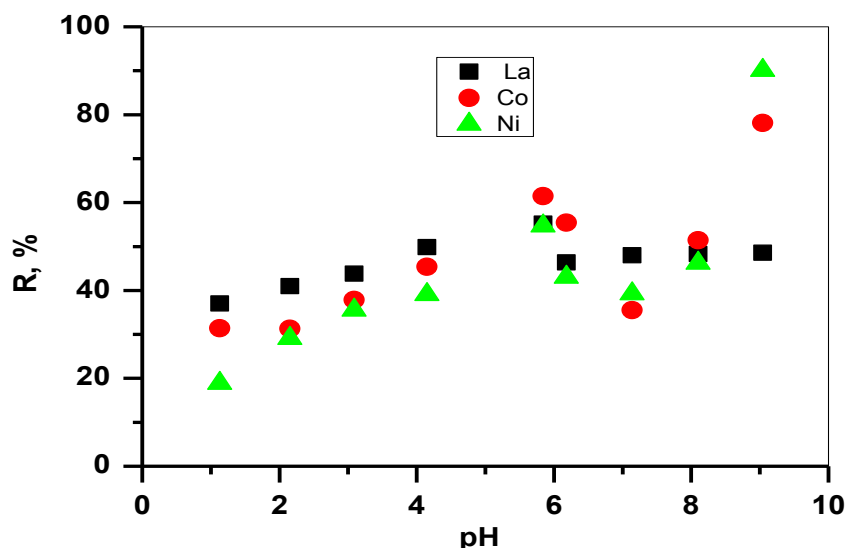


Figure 30. Evolution du rendement d'extraction de La³⁺, Co²⁺ et Ni²⁺ en fonction du pH.

T=69°C, t=210 min.

4. Effet de la concentration d'alcool C₁₃E₁₀ sur l'extraction

La concentration du tensioactif non-ionique utilisé comme extractant dans l'extraction par la technique de point de trouble constitue un paramètre important. Techniquement une EPT stable et efficace devrait maximiser le rendement de l'extraction d'ion métallique et minimiser le volume du coacervat (épaisseur dans le tube d'extraction) [40]. Pour cela, des expériences d'extraction ont été réalisées à deux pH différents à savoir celui de l'eau distillée (5,65) et du milieu basique (pH=9,05) afin d'enlever toutes anomalies quant à l'extraction des ions de La³⁺, Co²⁺ et Ni²⁺ à partir de leur mélange équimolaire. Les résultats sont présentés dans les figures (31 -33).

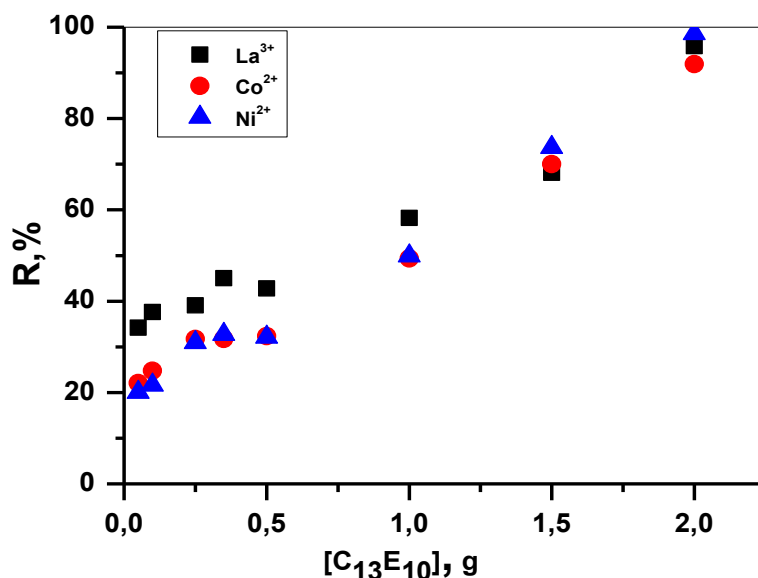


Figure 31. Evolution du rendement d'extraction de La³⁺, Co²⁺ et Ni²⁺ en fonction de la concentration d'alcool C₁₃E₁₀. pH = 5,65, T = 69°C, t = 210 min.

D'après la figure 31, on constate que les rendements d'extraction de La³⁺, Co²⁺ et Ni²⁺ augmentent avec l'augmentation de la concentration d'alcool lorsque le pH initial de la solution d'alimentation est de 5,65 (pH d'eau distillée). La même remarque reste valable quant à l'épaisseur du coacervat (figure 33). Les rendements d'extraction atteindront 95,87%, 91,93% et 98,61% respectivement pour lanthane, cobalt et nickel à une concentration d'alcool égale à 2 g. Mais dans ces conditions, l'épaisseur du coacervat atteint un maximum de 5,5 cm ce qui n'est intéressant techniquement où on récupère un petit volume à doser, de la phase métallique après extraction.

Ce qui concerne les expériences d'extraction des ions métalliques à partir de leur mélange équimolaire à un pH initial de 9,05, les rendements d'extraction augmentent jusqu'à une concentration en alcool de 1 g puis ils deviennent constants (Figure 32). Ils sont de 74,86%, 85,57%, 86,91% respectivement pour lanthane, cobalt et nickel. En effet, l'épaisseur du coacervat augmente aussi avec la concentration en alcool même si le pH initial de la solution métallique est basique (pH = 9,05). Il manifeste de la même manière jusqu'à une concentration en alcool de 1 g, puis l'ampleur augmente avec l'augmentation de la quantité d'alcool dans le cas du pH = 5,65 (figure 33). Donc la concentration de 1 g en alcool est choisie pour le reste du travail afin d'avoir une conception optimale de la technique d'extraction à deux phases. Des travaux antérieurs ont montré que l'extraction du cobalt par le Triton X-100 et le

dodécylesulfate de sodium (SDS) en utilisant l'EPT diminue en augmentant fortement la concentration d'extractant[40]. Même remarques restent valable dans le cas de l'extraction des lanthanides par le Triton X-100[39].

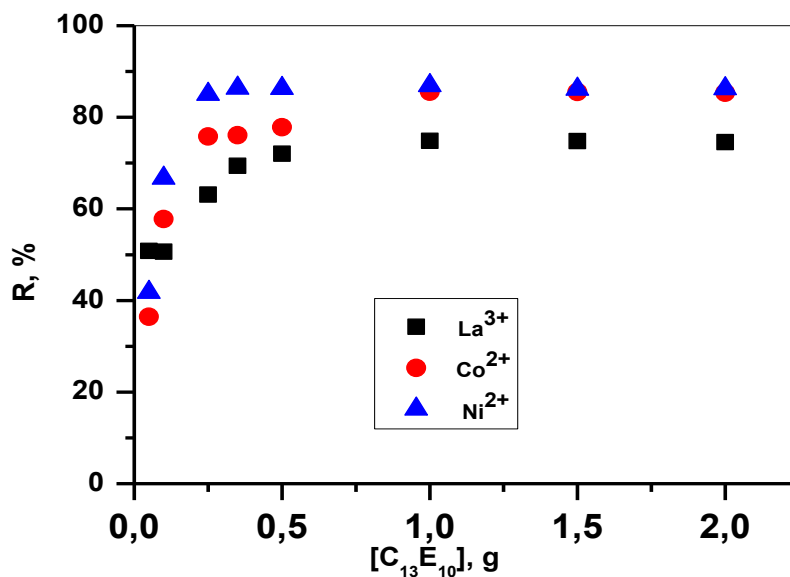


Figure 32. Evolution du rendement d'extraction de La³⁺, Co²⁺ et Ni²⁺ en fonction de la concentration d'alcool C₁₃E₁₀. pH = 9.05, T = 69°C, t = 210 min.

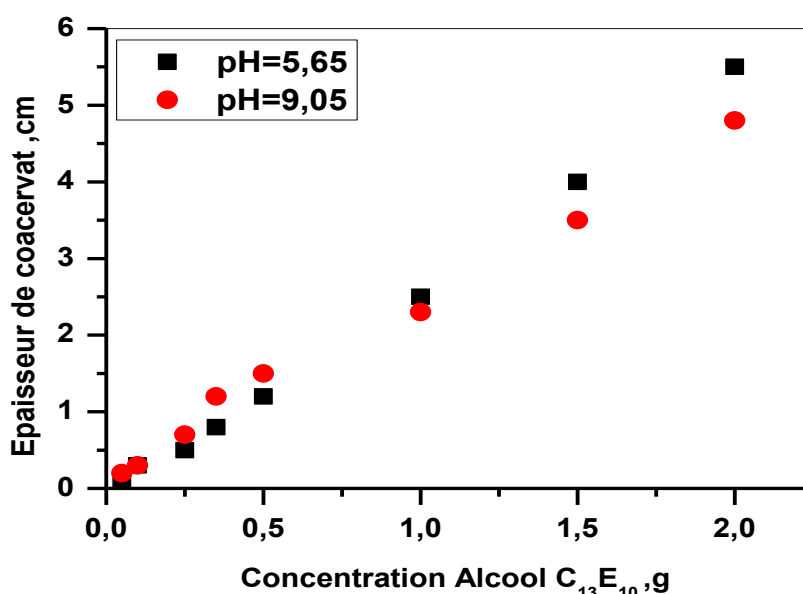


Figure 33. Evolution de l'épaisseur du coacervat d'extraction de La³⁺, Co²⁺ et Ni²⁺ en fonction de la concentration d'alcool C₁₃E₁₀. T = 69 °C et t = 210 min, pH = 5,65 et 9,05

5. Effet de la force ionique

Selon la littérature, le point de trouble de tensioactifs non ioniques augmente considérablement avec leur concentration. L'ajout du sel réduit la température du point de trouble et minimise la fraction volumique de la phase riche en tensioactif (coacervat) [40]. Les sels diminuent le point de trouble du tensioactifs en raison de l'effet de salting-out et favorisent la déshydratation du groupe éthyloxy sur la surface externe des micelles. Par conséquent, les concentrations de solubilisation dans les micelles sont favorisées à une concentration en sel plus élevée. [34]

L'étude de l'influence de la force ionique sur l'extraction des ions de La^{3+} , Co^{2+} et Ni^{2+} à partir de leur mélange nitré par l'alcool $\text{C}_{13}\text{E}_{10}$ en utilisant la technique de point de trouble a été réalisée en ajoutant différentes quantité de sel du chlorure de sodium à la phase aqueuse métallique. Les résultats sont reportés dans la figure 34. En effet, les rendements d'extraction des ions métalliques augmentent avec l'augmentation de la quantité du sel puis ils deviennent constants. Ils atteindront 51,53%, 46,21% et 43,92% respectivement pour lanthane, cobalt et nickel, et ce pour une concentration en alcool égale à 1g. Notons que l'épaisseur du coacervat diminue avec l'augmentation de la quantité du sel dans la solution métallique objet de l'extraction (figure 35). D'autre part, le coacervat devient en haut et la solution métallique sera plus limpide. La quantité de 1g en sel du chlorure de sodium est considérée dans le reste du travail. Des conclusions similaires ont été trouvées par d'autres auteurs [34,40].

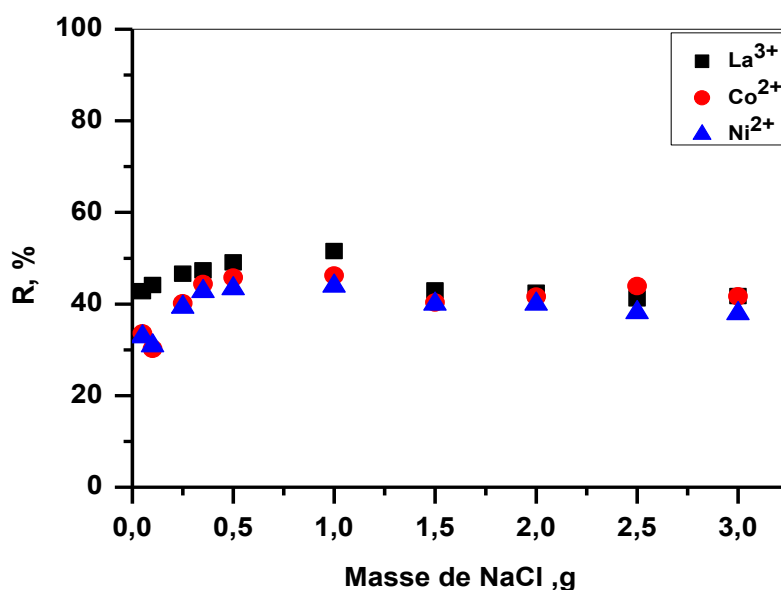


Figure 34. Evolution du rendement d'extraction de La^{3+} , Co^{2+} et Ni^{2+} en présence du sel

de sodium, $[C_{13}E_{10}] = 1 \text{ g}$, $T = 69^\circ\text{C}$, $t = 210 \text{ min}$, $\text{pH} = 5,88$

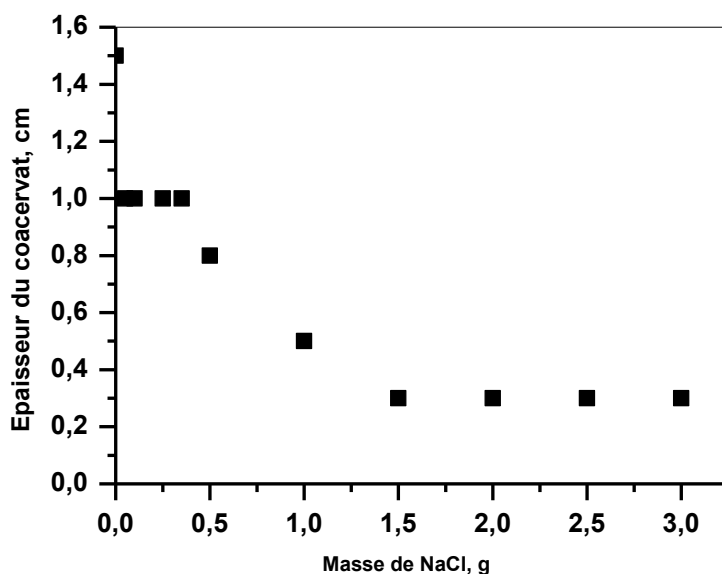


Figure 35. Evolution de l'épaisseur du coacervat d'extraction de La^{3+} , Co^{2+} et Ni^{2+} en fonction de la masse de sel (NaCl), $[C_{13}E_{10}] = 1 \text{ g}$, $T = 69^\circ\text{C}$ et $t = 210 \text{ min}$, $\text{pH} = 5,88$

6. Influence du sel de sodium sur la concentration d'alcool

Les résultats précédents ont montré que l'ajout du sel donnera plus de stabilité à la technique d'extraction de point de trouble en changeant le format où le coacervat devient plus léger que la solution aqueuse, et permettra la séparation facile des deux phases aqueuses. En effet, la détermination de la quantité optimale de la concentration en alcool s'avère importante pour augmenter davantage le rendement d'extraction des ions métalliques. Les résultats de l'influence de la concentration de l'extractant, en présence du sel, sur les rendements d'extraction sont donnés dans la figure 36. D'après cette dernière, les rendements d'extraction augmentent avec l'augmentation de la quantité d'alcool puis ils deviennent pratiquement constants. On a relevé des rendements de 56,93%, 58,92% et 49,08% respectivement pour les ions de lanthane, cobalt et nickel. La figure 37 montre l'évolution de l'épaisseur du coacervat en fonction de la concentration d'alcool, en présence du sel de chlorure de sodium. En effet, l'épaisseur du coacervat commencera à se stabiliser à partir d'une concentration en alcool d'1 g. Celle-ci peut mieux cerner la conception et la stabilité de la technique d'extraction mise en œuvre.

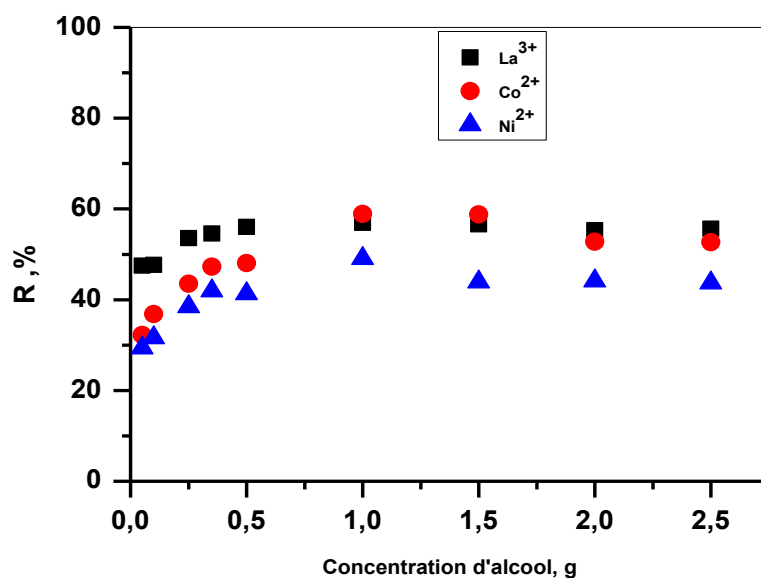


Figure 36. Evolution du rendement d'extraction de La³⁺, Co²⁺ et Ni²⁺ en fonction de la concentration d'alcool C₁₃E₁₀. m_{NaCl} = 1 g, T = 69 °C et t = 210 min, pH = 5,64

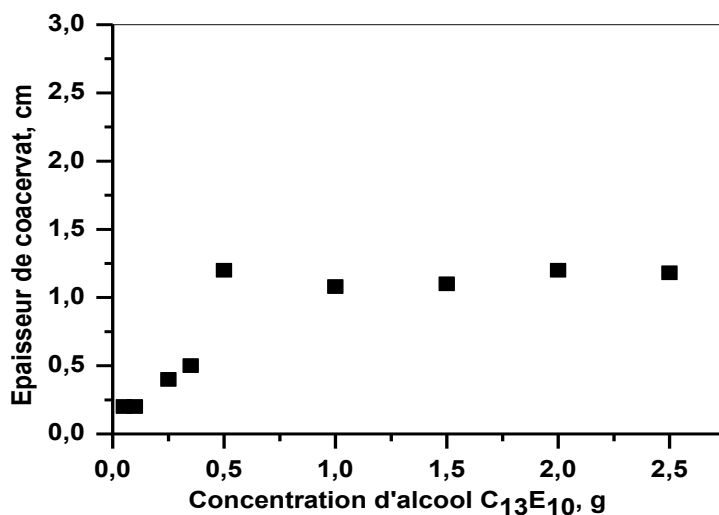


Figure 37. Evolution de l'épaisseur du coacervat d'extraction de La³⁺, Co²⁺ et Ni²⁺ en fonction de la concentration d'alcool C₁₃E₁₀, m(NaCl) = 1 g, T = 69 °C et t = 21 min.

7. Effet de la concentration initiale des ions métallique

Les résultats des expériences de l'influence de la concentration initiale des ions métalliques sur leur extraction par l'alcool polyéthoxylés sont donnés par la figure 38. On constate que les ions de La(III), Co(II) et Ni(II) sont bien extraits, à partir de leur mélange synthétique, par l'alcool C₁₃E₁₀ lorsque leur concentration initiale est de 200 ppm. Au-delà de cette dernière, les rendements diminuent. Ces mêmes conclusions ont été relevées dans le cas d'extraction des lanthanides(III) par le TritonX-100 avec et sans la présence d'agent complexant [39]. En effet, les meilleurs rendements d'extraction sont : 56,96%, 60,13% et 65,67% respectivement pour les ions de lanthane, cobalt et nickel.

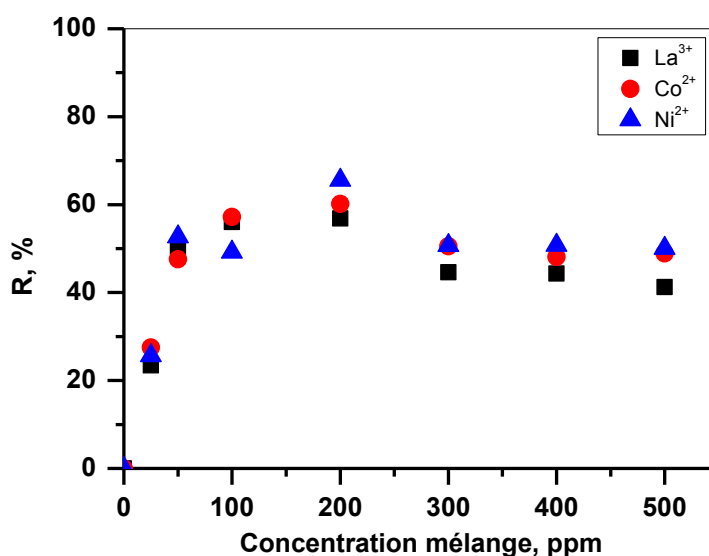


Figure 38. Evolution du rendement d'extraction de La³⁺, Co²⁺ et Ni²⁺ en fonction de la concentration du mélange, [C₁₃E₁₀]= 1 g, m(NaCl)= 1 g, T= 69 °C et t=210 min

8. Pré-concentration des ions métalliques

Les expériences de pré-concentration des ions de La(III), Co(II) et Ni(II) ont été réalisées par épuration de la phase de coacervat après leur extraction dans les conditions optimales (voir tableau 7). La phase de coacervat a été éluée plusieurs fois jusqu'à la pré-concentration maximale des ions métalliques avec la solution d'épuration qui est la solution aqueuse d'acide nitrique. La réponse analytique est donnée par l'équation (4). Les résultats d'éluion des ions métalliques extraits par l'alcool C₁₃E₁₀ sont représentés dans la figure 39. D'après cette dernière on constate que les ions de lanthane sont pré-concentrés totalement dès la première éluion. Alors deux étapes d'éluion sont nécessaires pour pré-concentré le maximum des ions

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

$$P = \frac{C_{\text{épuration}}}{C_0} \quad (4)$$

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

Tableau 7. Conditions optimales d'extraction de La(III), Co(II) et Ni(II) par C13E10 en utilisant EPT

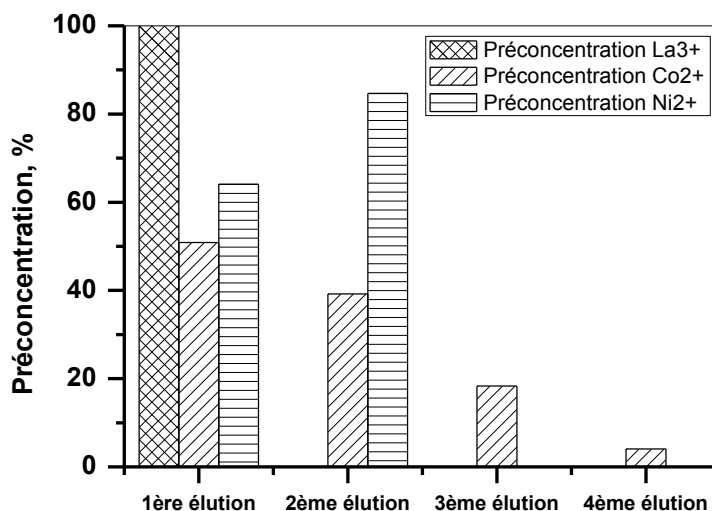


Figure 39. Evolution de la pré-concentration des ions La³⁺, Co²⁺ et Ni²⁺ après leurs extractions par l'alcool C₁₃E₁₀

Conclusion

Conclusion

L'étude de l'optimisation des conditions expérimentales d'extraction des ions de lanthane(III), nickel(II) et cobalt(II), à partir de leur mélange équimolaire synthétique avec les ions nitrates comme contre-ions, par l'alcool polyéthoxylés C₁₃E₁₀ en utilisant la technique point de trouble (EPT), nous a permis de déceler les conclusions suivantes :

- La température de point de trouble reste constante et égale à 69°C dans les domaines entrepris de concentration en alcool, conformément à ce qui a été trouvé antérieurement.
- Le temps requis pour le chauffage est de trois heures et trente minutes pour avoir une bonne séparation des deux phases à savoir la phase aqueuse et celle du coacervat (phase riche en alcool).
- L'effet du pH initial de la solution alimentation sur des rendements d'extraction des ions métalliques en question a montré que le La(III) est bien extrait (55,18%) avec notre tensioactif à pH=5,84 (pH de l'eau distillée) alors que les ions de cobalt et nickel sont extraits respectivement à 78,12% et 90,05 à un pH=9,04. Ceci était en accord avec les résultats de calcul menés avec des logiciels semi-empiriques ; (Medusa et Cheaqs) où ils ont prévu la formation des espèces telles que : La(III) (Medusa et Cheaqs), Ni(II), NiOH⁺, Ni₄OH₄⁺⁴ (Cheaqs) et Co(II) CoOH⁺(Cheaqs), considérées par l'extraction.
- Les rendements d'extraction s'améliorent avec l'augmentation de la concentration d'alcool en atteignant des valeurs de : 95,87%, 91,93% et 98,61% à pH=5,65 respectivement pour lanthane, nickel et cobalt(II) en utilisant 2 g d'alcool et une concentration de mélange de 100 ppm. Ils diminueront à 74,86%, 85,57%, 86,91% à pH=9,05 et à une concentration d'alcool de 1 g. Cette dernière est choisie pour le reste du travail afin d'avoir une conception optimale de la EPT qui tend à avoir une séparation nette des deux phases aqueuses tout en minimisant le volume du coacervat.
- L'ajout d'1 g du sel de chlorure de sodium au mélange métallique a pu diminuer le volume du coacervat en donnant des rendements de : 56,93%, 58,92% et 49,08% respectivement pour lanthane, cobalt et nickel lorsque la concentration en alcool était égale à 1g.
- L'augmentation de la concentration initiale de la phase d'alimentation a amélioré légèrement les rendements d'extraction des ions métalliques. Ils sont extraits à 56,96%, 60,13% et 65,67% respectivement pour les ions de lanthane, cobalt et nickel, à partir une concentration de leur mélange égale à 200 ppm. Quant à leurs éluions par l'acide nitrique, les pré-concentrations maximales sont de : 100% (une étape), 66,85% (deux étapes) et 51,64% (quatre étapes) respectivement pour lanthane, nickel et cobalt.

Références bibliographiques

Références Bibliographiques

- [1] Behaddou, H., Séparation et pré-concentration du Ni(II) et du Co(II) par la technique de membrane liquide Volumique(MLV). Mémoire de Master (2014), Université Abou Bekr Belkaid Tlemcen.
- [2] Sefrou, Z., Etude de la formulation d'émulsion dans l'extraction du plomb(II) par membrane liquide. Mémoire de Master (2012), Université Abou Bekr Belkaid Tlemcen.
- [3] Antônio Idivan, V., Transport d'ions sous l'effet d'un champ électrique en milieu poreux : Application à la séparation de terres rares par électrophorèse à focalisation. Thèse doctorat (1999), L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE
- [4] M. Patrick ,H., et Mme Delphine ,B., ÉTUDE DE FAISABILITÉ DE LA SAISINE SUR « Les enjeux stratégiques des terres rares ». Paris, le 8 juillet 2014 .
- [5] Alex, S. et Biasotto F., La séparation et la purification des terres rares : Un beau casse-tête. Hiver (2015), Chimiste et innovation
- [6] M'hamed, K., Synthèse d'acide phosphoniques & préparation de catalyseurs application à la catalyse et a l'extraction du Zn(II), Cu(II) et La(III). Thèse doctorat (2009), Université Abou Bekr Belkaid Tlemcen.
- [7] **chimie 2002**
- [8] Baudchon, G., ISEE - F., Mazzeo, IEOM, Le Nickel. indication précise de la source :ND N° 87, BP 823 - 988845 Nouméa Nouvelle-Calédonie (Juin 2002)
- [9] Hoet, P., Nickel et composés. EMC –Toxicologie-Pathologie professionnelle 2007 .
- [10] Les isotopes radioactifs du Cobalt dans l'environnement .La Société Française de Radioprotection, BP 720-92265 Fontenay aux Roses Cedex France.
- [11] Nogueira, D., Extraction a deux phases aqueuses à l'aide d'alcools polyethoxyles en vue de l'élimination de polluants organiques et d'ions métalliques. Thèse doctorat (2005), L'institut national polytechnique de Toulouse.
- [12] Semmoud, R., Extraction du Cuivre(II) par coacervat. Mémoire de Master (2016), Université Abou Bekr Belkaid Tlemcen.
- [13] Nait Tahar, S., Extraction par coacervat de polluants inorganiques: UO_2^{2+} , Sm^{3+} ET La^{3+} / Optimisation du procédé. Thèse doctorat (2016), Université Abou Bekr Belkaid Tlemcen.
- [14] Sekkal, AR., Extraction par membranes liquide supportée et par point de trouble du chrome(III) / Optimisation du procédé. Thèse doctorat (2009), Université Abou Bekr Belkaid Tlemcen.
- [15] Hélène, C., Etude physico-chimique de nouveaux tensioactifs complexant thermoréversibles. -Influence d'ions reconnus et non reconnus sur les propriétés d'agrégation. Thèse doctorat (2003), Université de VERSAILLES SAINT-QUENTIN-EN-YVELINES

Références Bibliographiques

- [16] Micheline, D., Système de séparation pour l'industrie nucléaire de l'élaboration du système a sa validation en milieu radioactif. Mémoire (2004), Université PIERRE ET MARIE CURIE, Paris VI
- [17] Benzine, M., Synthèse de nouveaux matériaux mésoporeux Application à l'extraction liquide-solide. Thèse de Magister (2007), Université d'Oran ES-SENIA
- [18] Messaad, A., et Hallab, W., L'effet de la température sur les propriétés(CMC) de tripolyphosphate de sodium (STPP). Mémoire de Master (2017), UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA
- [19] Audrey, A., Dispersions acide myristique-hydroxyde de choline : de la compréhension des mécanismes d'auto-association à l'étude des propriétés moussantes et émulsifiantes. Thèse doctorat (2015), Université Nantes Angers Le Mans.
- [20] Benhamza, M., Nouvelles formulations pour peintures, résines et adjuvants à base de tensioactifs biodégradables. Projet PNR, Université 08 Mai 1945 – Guelma.
- [21] Salles, K., Approche thermodynamique et cinétique de l'extraction a deux phases aqueuses à l'aide de tensioactifs non ioniques. Thèse doctorat (2004), Institut national polytechnique TOULOUSE.
- [22] Sébastien G., Aspects structuraux et thermodynamiques de la complexation en solution aqueuse de lanthanides trivalentes par des dérivés hydrophobes de l'acide gluconique et des molécules apparentées. Perspectives pour l'extraction liquide-liquide de ces cations. Thèse doctorat (1999), Université Henri Poincaré, Nancy 1.
- [23] Zelmat, CH., Micellisation d'un système model tensioactif mixte cationique/ non ionique. Mémoire Magister (2008), Université d'Oran ES-SENIA.
- [24] Benkhedja, H., Extraction au point de trouble de substances organique et d'électrolytes a l'aide de mélangeurs-decanteurs. Thèse doctorat (2015), Université de TOULOUSE
- [25] Talbi, Z., Extraction de pollution organique et métallique par tensioactifs biodégradables et liquides ioniques. Thèse doctorat (2017), Université d'Oran Mohamed Boudiaf.
- [26] Sekkal, Z., Etude paramétrique de la séparation de Co(II) et Ni(II) par nanofiltration. Mémoire de Master (2016), Université Abou Bekr Belkaid Tlemcen.
- [27] Fundamentals de la Spectroscopieatomique: Hardware,(2016), Academic et institutionel RESEARCH.
- [28] Spectroscopie par absorption atomique AAS, Central technologique pour la recherche technologique de base. LAAS-CNRS.
- [29] HOENIG, M., Spectrométrie d'absorption atomique électrothermique. Thèse doctorat (1990), Université des sciences et techniques de LILLE FLANDRES ARTOIS

Références Bibliographiques

- [30] Ait Bouh, H., et Bounakhla, M., Validation interne des méthodes d'analyse par SAA et application sur les éléments (Cr, Pb, Fe, Zn Mn et Cu). LES TECHNOLOGIES DE LABORATOIRE – 2014.
- [31] Bouacherine, S., Eliminations des polluants spécifiques par adsorption sur charbon actif et argile traitée et non traitée. Mémoire Magister (2013), Université Mohamed Chérif Messaadia –Souk-Ahras.
- [32] Saley, LM., Développement et validation d'une méthode de dosage du diclofenac sodique par UV-Visible : essais de décontamination par des adsorbants naturels. Thèse doctorat (2013), Université Mohamed V- SOUISSI.
- [33] Benaissa, A., Optimisation des conditions opératoires de l'extraction de La(III), Cd(II) et Pb(II) par les résines Lewatit TP 207, 214 et 260. Thèse doctorat (2017), Université de Tlemcen.
- [34] **Sirshendu.**, Surfactant based separation processes: Liquid membranes: fundamentals and modeling Micellar enhanced separation processes Cloud point extraction. Department of Chemical Engineering Indian Institute of Technology, Kharagpur.
- [35] Mesli, M., Séparation des ions de Pb(II) et Co(II) par les techniques d'émulsion et au point de trouble. Etude comparative et modélisation par les plans de Box-Benheken. Thèse doctorat (2017), Université de Tlemcen.
- [36] Nekouei, S., et Nekouei, F., Application of cloud point extraction for the determination of manganese (II) in water samples. Chiang Mai J. Sci. 2015; 42(2) : 417-428, 2014.
- [37] Yang, X., Jia, Z., Li, G., et Liao, X., Cloud point extraction-flame atomic absorption spectrometry for pre-concentration and determination of trace amounts of silver ions in water samples. Saudi Journal of Biological Sciences (2017) 24, 589–594.
- [38] Hadj Youcef, M., Benabdallah, T., et Reffas, H., Cloud point extraction studies on recovery of nickel(II) from highly saline sulphate medium using salicylideneaniline mono-Schiff base chelating extractant. Separation and Purification Technology (2015).
- [39] Mustafinaa, A., Elistratovaa, J., Buriilova, A., Knyazevaa, I., Zairov, R., Amirov, R., Solovieva, S., Konovalov, A., Cloud point extraction of lanthanide(III) ions via use of Triton X-100 without and with water-soluble calixarenes as added chelating agents. Kazan State University, Kremlyovskaya str. 18, Kazan 420008, Russia (2005).
- [40] Clesia, C., Nascentes, Marco Aurelio Z., Arruda, Cloud point formation based on mixed micelles in the presence of electrolytes for cobalt extraction and preconcentration. Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas*/Unicamp, PO Box 6154, 13084-862 Campinas SP, Brazil (2003).

Résumé

L'étude de l'extraction de lanthane(III), nickel(II) et cobalt(II), à partir de leur mélange équimolaire synthétique avec les contre-ions nitrates, par l'alcool polyéthoxylés (C₁₃E₁₀) en utilisant la technique point de trouble (EPT), a été réalisée en optimisant un paramètre expérimental à la fois. Les rendements d'extraction obtenus sont : 56,96%, 60,13% et 65,67% respectivement pour les ions de lanthane, cobalt et nickel, sous les conditions opératoires suivantes : Temps de chauffage égal à 210 min sous une température de 69°C et avec une concentration d'alcool de 10% m/m en présence de 1 g de chlorure de sodium. Et c'en travaillant avec une concentration d'alimentation égale à 200 ppm à pH de l'eau distillée (5,65). Les résultats donnés par les logiciels semi-empiriques (Medusa et Cheaqs) ont prévu la formation de plusieurs espèces susceptibles d'être extraites par l'alcool. Quant à la pré-concentration des ions métalliques extraits, leurs éluions par l'acide nitrique ont montré que le lanthane est récupéré à 100% en une seule étape alors que deux et quatre étapes sont nécessaires pour récupérer respectivement 66,85% de nickel et 51,64% de cobalt.

Abstract

The study of the extraction of lanthanum (III), nickel (II) and cobalt (II), from their synthetic equimolar mixture with the nitrate counter-ions, by polyethoxylated alcohol (C13E10) using the technique point of trouble (EPT), was performed by optimizing one experimental parameter at a time. The extraction yields obtained are: 56.96%, 60.13% and 65.67% respectively for the lanthanum, cobalt and nickel ions, under the following operating conditions: Heating time equal to 210 min at a temperature of 69 ° C and with an alcohol concentration of 10% w / w in the presence of 1 g of sodium chloride. And it works with a feed concentration of 200 ppm at pH distilled water (5.65). The results given by semi-empirical software (Medusa and Cheaqs) have predicted the formation of several species that can be extracted by alcohol. As for the pre-concentration of the extracted metal ions, their elutions with nitric acid have shown that lanthanum is recovered at 100% in a single step while two and four steps are necessary to recover respectively 66.85% of nickel and 51.64% cobalt.

المخلص:

دراسة استخلاص اللانثانوم (III) والنيكل (II) والكوبالت (II) ، من خليطها الاصطناعي متساوي المولية مع أيونات النترات المضادة ، بواسطة كحول polyethoxylated (C13E10) باستخدام تقنية نقطة التعكر (EPT)، تم تنفيذها عن طريق تحسين معلمة تجريبية واحدة في كل مرة. تكون حصيللة الاستخلاص التي يتم الحصول عليها هي: 56.96% ، 60.13% و 65.67% على التوالي بالنسبة لللانثانوم والكوبالت والنيكل ، في ظل ظروف التشغيل التالية: وقت التسخين يساوي 210 دقيقة عند درجة حرارة 69 درجة مئوية مع تركيز الكحول بنسبة 10 % m/m في وجود 1 غرام من كلوريد الصوديوم. وهو يعمل مع تركيز 200 ppm عند ماء مقطر (pH=5.65). وقد تنبأت النتائج التي قدمها البرامج شبه التجريبية (Medusa and Cheaqs) بتكوين عدة أنواع من المحتمل أن تستخرج بالكحول. أما بالنسبة للتركيز المسبق من أيونات المعادن المستخرجة ، فقد أظهرت شظفاتها بحمض النيتريك أن اللانثانوم يتم استرجاعه عند 100% في خطوة واحدة بينما هناك حاجة إلى خطوتين وأربع خطوات لاستعادة 66.85% من النيكل و 51.64 % من الكوبالت على التوالي.