

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

Université D^r. Tahar Moulay SAIDA

Faculté : Technologie

Département : Génie des Procédés

جامعة د الطاهر مولاي سعيدة

كلية التكنولوجيا

قسم : هندسة الطرائق



Rapport du projet de fin d'étude

Pour l'obtention du diplôme licence

En Génie des Procédés

Option: Génie des Procédés

THEME

***Généralités et éléments bibliographiques sur
les trois techniques d'extraction des métaux
lourds et terres rares.***

Présenté par :

Mr. BERKANE Imed Yacine

Mr. CHEBAIKI Mohamed Farouk

Dirigé et encadré par :


Dr. OUAZENE. Mokhtar

Année Universitaire : 2019-2020



Remerciements

Nos premiers remerciements vont à ALLAH tout puissant qui nous a donné le courage, la force et la patience d'achever ce modeste travail.



Je tiens exprimé ma plus vive reconnaissance au personnel, tout corps confondu de laboratoire, pour leur conseil qu'il m'a toujours prodigué


*Ce travail ne serait pas aussi riche et n'aurait pas pu avoir le jour sans l'aide et l'encadrement de **Mr. OUAZENE .Mokhtar**, je le remercie pour la qualité de son encadrement exceptionnel, pour sa patience, sa rigueur et sa disponibilité durant mon préparation de ce travail.*

*Mon remercie s'adresse à **M. BELARBI** pour son aide et son soutien moral et ses encouragements.*

*On remercie aussi **Mr. DOUADI Sofiane** pour son aide et son encouragement.*

Mon remercie s'adresse également à tous mes professeurs pour leurs générosités et la grande patience dont ils ont su faire preuve malgré leurs charges.

Mes profonds remerciements vont également à toutes les personnes qui m'a aidée et soutenue de près ou de loin, principalement à tous l'effectif de la spécialité génie des procédés.



A decorative border made of stylized leaves and flowers, framing the entire page.

Dédicaces

A mes parents vous qui avez toujours cru en moi et su me redonner confiance Lorsque la motivation n'était plus au rendez-vous. Acceptez ce travail comme le témoignage de mon profond amour et mon attachement indéfectible.

A mes frères Salim et Mohamed qui n'ont cessé d'être pour moi des exemples de persévérance, de courage et de générosité.

Une grande dédicace à ma petite sœur de cœur que j'aime plus que tout, ma confidente, mon épaule, ma voix, mon avenir, à toi ma sœur adorée,

A mes tantes et mes oncles

Que ce travail soit un témoignage de ma gratitude et mon profond respect.

A mes amis

Pour leur soutien

Berkane Imed Yacine

A decorative border made of black line art, featuring a central floral motif with symmetrical, swirling leaves and flowers, extending into a vine-like pattern that frames the entire page.

Dédicaces

*A mes parents, pour tous leurs sacrifices et leurs prières tout au long
de mes études*

*A ma famille, mes proches et mes amie Djilali et Yacine Berkane et
Yassine koudri et Rebie haitem et tous mes amis qui m'aiment*

A mon encadreur Dr. OUAZENE et tous ceux qui m'ont aidé

*Et nous n'oublions pas Gargotier bo lahya a cote de Résidence
universitaire Ahmed Medagheri*

CHEBAIKI Mohamed Farouk

Résumé

Ce travail consacré aux rappels bibliographiques concernant des généralités et éléments bibliographiques sur les trois techniques d'extractions (Liquide-Liquide, Solide-Liquide et point de trouble) comme des méthodes de récupération et de valorisation des cations, afin de pouvoir faire des comparaisons entre eux.

L'ensemble des rappels bibliographiques nous a enfin permis de conclure que l'extraction au point de trouble se présente donc comme une alternative aux systèmes conventionnels, car elle offre l'énorme avantage d'exclure totalement l'intervention de solvants organiques. Cela permet de s'orienter vers une chimie "verte", laquelle consiste à concevoir des procédés non polluants et peu coûteux en énergie.

Mots clés : Liquide-Liquide, Solide-Liquide, Point de trouble.

Abstract

This work devoted to bibliographical reviews concerning generalities and bibliographical elements on the three extraction techniques (Liquid-Liquid, Solid-Liquid and cloud point) as well as methods of recovery and valuation of cations, in order to be able to make comparisons between them.

All of the bibliographical reviews have finally enabled us to conclude that cloud point extraction therefore presents itself as an alternative to conventional systems, because it offers the enormous advantage of completely excluding the use of organic solvents. This makes it possible to move towards a "green" chemistry, which consists in designing non-polluting processes that are inexpensive in energy.

Keywords : Liquid-Liquid, Solid-Liquid, Cloud point.

Table des matières

Introduction Générale	01
------------------------------------	-----------

Chapitre I : Généralités et éléments bibliographiques Sur l'extraction liquide-liquide

1. Introduction	02
2. Définition	02
2. a. Solvant	02
2.b Extractant	02
2.c Diluant	03
3. Principe de l'extraction liquide-liquide	03
4. Différents types d'extraction liquide-liquide	04
4.a. Simple équilibre	04
4.b. Extraction multiple	04
5. Evaluation du pouvoir d'extraction	04
5.a. Coefficient de distribution	04
5.b. Rendement	05
6. Les différents système d'extraction	05
6.a. Extraction par solvatation	05
6.b. Extraction par échange de cations	05
6.c. Extraction par échange d'anions	06
6.d. Extraction par chélation	06
7. Applications du procédé d'extraction liquide-liquide	06
8. Rappels Bibliographiques	07

Chapitre II : Généralités et éléments bibliographiques Sur l'extraction Solide -liquide

1. Introduction	08
2. Principe	08
3. Choix de la phase solide	08
4. Etapes d'une extraction liquide-solide	09
5. Mécanismes de l'extraction Liquide-Solide	09
5.a Adsorption	09
5.b Partage d'ions	10
5.c Complexation	10
5.d Chélation	10
5.e Echange	11
6. Avantages de l'extraction liquide-solide	12
7. Domaines d'applications	12
8. Equilibre d'adsorption	12
9. Concept d'isotherme d'adsorption	13
10. Approche thermodynamique Les polyphénols	13
11. Cinétique d'adsorption	14
11.a Modèle cinétique du pseudo premier ordre	15
11.b Modèle du pseudo second ordre	15
12. Modèles de diffusion	15
12.a Diffusion à travers le film liquide	16
12.b Diffusion à travers le solide	16
12.c Diffusion par réaction chimique	17
13. Rappels Bibliographiques	17

Chapitre III :
Généralités et éléments bibliographiques
Sur l'extraction Au Point Trouble

1. Introduction	18
2. Histoire	18
3. Définition d'un surfactant	18
4. Classification des surfactants	19
4.a Surfactant anionique	19
4.b Surfactant cationique	20
4.c Surfactant zwitterionique (Amphotères)	20
4.d Surfactant non ionique	21
5. Point de trouble des surfactants non-ioniques	21
6. L'Intérêt de la méthode de point trouble	22
7. Principe d'extraction au point de trouble	22
8. Micelles et Concentration Micellaire Critique (CMC)	23
9. Applications	23
10. Rappels Bibliographiques	24
Conclusion	25
Références	27

Liste des figures et des Schéma

Figure 1: Schéma de Principe de l'Extraction Liquide-Liquide	03
Figure 2: Etapes de transfert de masse pour l'adsorption sur un solide	16
Schéma 1: Représentation schématique d'un Surfactant	19
Schéma 2: Exemple de tensioactif anionique (dodécylsulfonate de sodium)	19
Schéma 3: Exemple de tensioactive cationique amine secondaire RNH_2 m acide ...	20
Schéma 4: Exemple de tensioactif amphotère	20
Schéma 5 : Exemple de tensioactif non ionique	21
Schéma 4: Schéma du principe d'extraction par point de trouble	23



Introduction



Générale

La pollution des eaux et des sols, accidentellement ou volontairement par certains produits chimiques d'origine industriel (hydrocarbures, phénols, colorants, acides organiques...) ou agricole (pesticides, engrais,) est devenue actuellement un problème crucial et de grande inquiétude, puisqu'elle constitue une source de dégradation de l'environnement et suscite à l'heure actuelle un intérêt particulier à l'échelle internationale.

Les produits chimiques en général ont une certaine toxicité, sont considérés comme des micropolluants cancérigènes et dangereux même lorsqu'ils existent sous forme des traces. L'élimination de ces polluants à partir des rejets industriels est très souvent réalisée par des traitements chimiques classiques tels que : la coagulation-floculation, l'électrocoagulation entre autres, se sont révélés efficaces, mais dans la plupart des cas, très onéreux.

Plusieurs moyens et stratégies de dépollution ont été déployés pour lutter contre ce fléau. On peut citer à titre d'exemple trois techniques d'extraction (l'extraction liquide-liquide, l'extraction liquide-solide et l'extraction au point trouble) et on a fait une comparaison entre ces trois techniques :

L'extraction liquide-liquide est, après la distillation, le procédé de séparation le plus utilisé dans l'industrie chimique, para chimique (pharmacie, biotechnologie) et alimentaire. Ce procédé d'extraction en vue de la protection de l'environnement, constitue une voie très efficace pour valoriser ou rendre inerte des déchets industriels

L'extraction liquide-solide, a montré de grandes capacités de dépollution des eaux usées contenant des métaux lourds comme le cadmium, le plomb et le nickel.

L'extraction au point trouble est un procédé d'extraction liquide-liquide préparatoire utilisée généralement pour la préconcentration d'une solution d'analyte (métal, organique ou inorganique) ou pour l'extraction des métaux d'un échantillon en phase aqueuse. Elle trouve un large domaine d'applications industrielles surtout ces dernières années

C'est pourquoi nous nous sommes intéressés à ces procédés comme des techniques alternatives qui s'avèrent intéressantes par rapport aux autres procédés en termes de productivité et de pureté.

Outre l'introduction et la conclusion générale, ce manuscrit est structuré en trois chapitres, à savoir : Généralités et éléments bibliographiques sur l'extraction liquide-liquide, l'extraction liquide-solide et l'extraction au point trouble.



Chapitre I :

Généralités et éléments bibliographiques

Sur l'extraction liquide-liquide



1. Introduction :

L'extraction liquide-liquide [1, 2] est un processus par lequel une substance chimique est transférée d'une phase liquide dans une autre par contact entre ces deux phases. Dans la majorité des cas, l'une des phases est aqueuse et l'autre phase est constituée d'un solvant organique immiscible avec la phase aqueuse.

Les extractions par solvant ont fait l'objet de nombreuses études dont la majorité a porté sur les équilibres de réactions chimiques entre les espèces en solution. Le soluté à extraire est transféré d'une phase dans l'autre jusqu'à ce que s'établisse l'état d'équilibre thermodynamique.

L'extraction liquide - liquide a connu au cours de la seconde moitié du XX^{ème} un essor considérable notamment avec le développement de l'énergie nucléaire. Ses applications touchent des domaines variés comme l'hydrométallurgie, la pharmacie, le traitement des effluents industriels. Elle permet d'extraire et de séparer une grande variété de solutés (métaux, acides, molécules organiques telles que le phénol ou les colorants) à partir de solutions aqueuses (jus de lixiviation, effluents industriels, ...). Elle repose sur la différence de solubilité du soluté entre deux phases non miscibles.

1. Définitions :**2.a Solvant :**

C'est un composé organique capable de donner des combinaisons avec le soluté métallique soluble dans la phase organique. Il présente des propriétés physico-chimiques lui permettant de former une phase organique continue, non miscible à la phase aqueuse.

2.b Extractant :

C'est un composé qui possède le pouvoir de former avec le soluté métallique de la phase aqueuse un complexe organométallique soluble dans la phase organique. Suivant la nature chimique de l'extractant et la composition de la phase aqueuse ; les phénomènes d'extractions peuvent être classés en quatre catégories essentielles :

- ✓ Echange d'anions : extractant basique.
- ✓ Echange de cations : extractant acide.
- ✓ Solvatation : extractant neutre.
- ✓ Chélation : agent chélatant.

2.c Diluant :

C'est un composé qui ne possède aucune affinité pour le soluté à extraire et qui a un grand avantage de former une phase organique continue non miscible avec une solution aqueuse. On l'emploie généralement pour solubiliser les extractants, diluer les solvants et surtout pour stabiliser les propriétés physico-chimiques de la phase organique.

3. Principe de l'extraction liquide-liquide

L'extraction liquide-liquide parfois appelée extraction par solvant consiste à transférer un ou plusieurs solutés contenus dans une solution liquide L_o vers un autre liquide non miscible S_o (le solvant). La concentration finale du soluté dans chaque phase (L et S) dépend de sa solubilité dans les liquides mis en jeu. Le solvant s'enrichit en soluté et est alors appelé extrait(E), la solution de départ s'appauvrit en soluté, elle est alors appelée raffinat (R). [3,4].

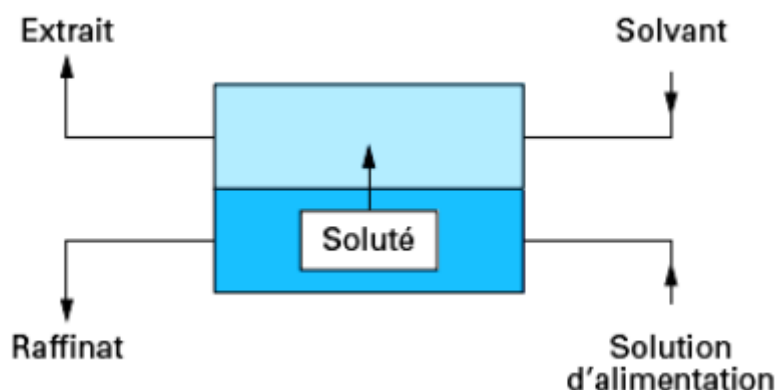


Figure 1 : Schéma de Principe de l'Extraction Liquide-Liquide

- Une phase organique constituée par un extractant ou un extractant dissous dans un diluant.

Pour réaliser cette extraction liquide-liquide deux opérations distinctes doivent être effectuées :

- Le mélange intime de deux phases par brassage (agitation).
- La séparation des deux phases par décantation.

4. Différents types d'extraction liquide-liquide :

Il existe plusieurs manières de réaliser un système d'extraction liquide-liquide [5,6] :

4.a Simple équilibre :

On réalise l'équilibre entre deux phases miscibles par agitation, puis séparation des deux liquides mécaniquement. Cet équilibre peut être une simple extraction, une dés extraction ou un lavage.

4.b Extraction multiple :

La réalisation de ce mode peut être soit continue soit discontinue.

- Extraction discontinue : on fait subir à la phase aqueuse des extraction successives, on utilise à chaque fois une phase organique neuve.
- Extraction continue : elle peut être réalisée par le passage continu du solvant organique à travers la solution aqueuse immobile.
- Extraction chromatographique : la phase liquide mobile est une phase aqueuse. Elle est plus polaire que la phase stationnaire qui est une phase organique adsorbée par un support hydrophobe et poreux.

5. Evaluation du pouvoir d'extraction :

Pour évaluer le degré d'extraction d'une espèce pour un système d'extraction donné, on fait appel au coefficient de partition " P " ou de distribution " E ". Sur le plan pratique, la notion la plus utilisée est celle du rendement d'extraction « R »

5.a Coefficient de distribution :

Dans le domaine pratique, on utilise de préférence le coefficient de distribution " D " qui ne tient compte que de la concentration globale de l'élément métallique " M " dans les deux phases :

$$D = \frac{C_{M\text{ aq}}}{C_{M\text{ org}}} = \frac{m_i - m_f}{m_f} \times \left(\frac{V_{\text{aq}}}{V_{\text{org}}} \right)$$

Avec

$$C_M = \sum n_j C_j$$

5.b Rendement :

Le rendement d'une extraction « R » est la fraction de la quantité totale d'un élément, initialement dans un volume (V_{aq}) de solution aqueuse, qui est passée dans un volume (V_{org}) de solution organique.

$$R = \frac{(m_i - m_f)}{m_i} * 100 \%$$

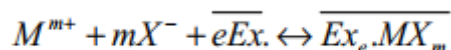
6. Les différents système d'extraction :

Le mode d'action d'un extractant dépend de ces propriétés chimiques et des interactions avec le métal à extraire. Il existe quatre modes d'extraction [7,8] :

6.a Extraction par solvation :

Les atomes donneurs (O, S, P, N....) liés directement ou par l'intermédiaire d'atomes de phosphore ou de soufre au squelette carboné d'un composé organique peuvent engager un doublet électronique dans une liaison de coordination avec les protons et certains atomes métalliques. La molécule organique dotée de ces atomes 'solvatants' possède alors des propriétés extractives utilisables.

L'extraction par solvation peut se résumer ainsi :

**6.b Extraction par échange de cations :**

Certains acides organiques forment avec les cations métalliques des sels organo -solubles. Ce sont essentiellement des acides possédant une acidité suffisante comme les acides carboxyliques, sulfoniques et phosphoriques.

L'extraction se produit par simple réaction de l'acide organique avec les cations métalliques de la phase aqueuse, en échangeant ces derniers avec les propres protons de l'acide. L'extraction peut être décrite par l'équilibre général suivant :



Et la relation suivante en appliquant le logarithme :

$$\text{Log } E = \text{Log } K + m \text{ Log } H E + m \text{ pH}$$

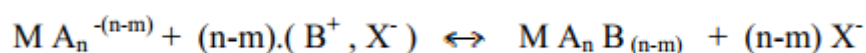
6.c Extraction par échange d'anions :

Certains milieux aqueux complexent les cations métalliques en formant des espèces anioniques. L'extraction peut être décrite par l'équilibre général suivant :



Avec : $n > m$

Ces entités ne sont extraites qu'en présence d'un extractant possédant un anion pouvant être échangé contre l'anion métallique, soit :



Les principaux extractants qui relèvent de ce mécanisme sont les cations ammonium et arsonium. Les plus utilisés restent les sels d'ammonium quaternaires et les amines tertiaires à longues chaînes carbonées

6.d Extraction par chélation :

Dans ce système, l'extraction fonctionne à la fois comme échangeur de cation et comme solvant. Il s'agit d'un composé comportant un groupement fonctionnel acide d'une part et un atome donneur de doublets électroniques d'autre part.

7. Applications du procédé d'extraction liquide-liquide :

Cette technique est efficace et peu coûteuse, elle a fait l'objet de plusieurs études et améliorations portant sur la récupération et la purification de molécules chimiques ou de biomolécules. Actuellement, ce procédé est tout particulièrement utilisé lorsque les conditions technologiques ou physico-chimiques lui sont favorables, comme c'est le cas pour :

- La séparation des composés à températures d'ébullition voisines (séparation de certains hydrocarbures aromatiques et aliphatiques)
- La séparation de composés thermosensibles ou instables (obtention des antibiotiques)

- La concentration et la purification de solutions diluées, opérations souvent plus économiques que la distillation (cas des solutions diluées de sels métalliques tels que cuivre, l'uranium et le vanadium)
- Production des radionucléides, un grand nombre parmi ces derniers utilisés en agriculture, médecine et dans le domaine de la recherche scientifique sont obtenus par extraction liquide-liquide.

8. Rappels Bibliographiques Concernant L'extraction Et La Récupération Des Métaux :

Nous évoquerons dans ce qui suit, les travaux les plus importants réalisés dans le domaine de l'extraction liquide-liquide des métaux.

- Récemment, *Kassem. A. T* et coll. ont réalisé l'extraction de Pd (II) à l'aide de Cyanex 471X (tributylphosphine sulphide). L'extraction a été réalisée dans le chloroforme par deux techniques, à savoir l'extraction liquides-liquide et l'extraction membranaire [9].
- *Victoria. M* et coll, ont réalisé en 2014 l'extraction des ions cadmium à l'aide de Cyanex 272 dans du kérosène comme solvant organique. Il permet d'atteindre une récupération très efficace (95%) [10].
- *Formiga.T.S* et coll. ont réalisé en 2016, la récupération du cérium à partir d'un mélange contenant les éléments de terres rares (La, Ce, Pr, Nd) par l'extraction liquide-liquide. Les meilleurs résultats ont été obtenus en milieu nitrique en utilisant les extractants (P507 ou D₂EHPA) donnant plus de 99% d'extraction de cérium avec 99% de pureté [11].
- Une étude publiée en 2013, par *Rout.A* et coll. s'est intéressée à la récupération du néodyme (III) par l'extraction liquide-liquide, en utilisant les liquides ioniques dialkylphosphates. Le comportement d'extraction a été comparé à celui obtenu avec l'acide bis (2- éthylhexyl) phosphorique (DEHPA). Les résultats obtenus ont montré que le cation ionique liquide à une influence particulière sur les propriétés d'extraction [12].

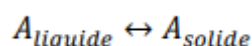


Chapitre II :

Généralités et éléments bibliographiques
Sur l'extraction Solide-Liquide

1. Introduction :

L'extraction liquide-solide ou l'extraction en phase solide (Solid Phase Extraction, SPE) est un procédé de transfert de matière d'une ou de plusieurs espèces d'une phase liquide (en Générale aqueuse) vers une phase solide. Elle est apparue à la fin des années 1960 et connaît Un essor considérable. Aujourd'hui, elle représente une part importante à l'échelle de Laboratoire et industriel dans le cadre de développement des technologies de séparation et de Purification. Comme pour l'extraction liquide-liquide, le soluté A se partage entre deux phases, liquide et solide, et l'équilibre suivant s'établit:



A_{liquide} et A_{solide} représentent, respectivement, les concentrations du soluté A dans la phase liquide et dans la phase solide.

Le coefficient de distribution (partage) D est défini par la relation suivante [13] :

$$D = \frac{A_{\text{solide}}}{A_{\text{liquide}}}$$

2. Principe :

Le principe d'une extraction liquide - solide est similaire à celui de l'extraction liquide-liquide, sauf que pour le procédé d'extraction liquide-solide, le transfert des espèces métalliques se fait de la phase liquide (dans la laquelle se trouve l'échantillon contenant le métal) vers la phase solide (adsorbant, échangeurs d'ions et/ou chélateurs). Les molécules qui retiennent les solutés sont greffées ou adsorbées sur une phase solide organique (résines) ou minérale (zéolithe).

3. Choix de la phase solide :

Le choix de la phase solide (résine) est régit par les critères suivants :

- La phase solide doit être insoluble dans l'eau,
- Possibilité d'être imprégnée par des extractants organiques,
- Grande affinité vis-à-vis de l'élément à extraire,
- Simplicité du procédé du recyclage.

4. Etapes d'une extraction liquide-solide :

Généralement, l'extraction en phase solide se déroule en quatre étapes :

- La première étape est le conditionnement par des lavages préliminaires de la résine (support) afin d'éliminer les contaminants (impuretés et produits résiduels de synthèse) piégés dans les pores. Elle permet d'activer les sites de rétention et la solvation des groupements fonctionnels pour favoriser les échanges entre le soluté et la phase solide.
- La seconde étape est la fixation de l'analyte (sorption en surface et en profondeur) de l'échantillon sur la phase solide. Le but est de provoquer une rétention quantitative des analytes d'intérêts sur le solide, pour un maximum d'efficacité, le contact entre la phase solide et l'échantillon doit être optimal.
- L'étape suivante est le lavage de la phase solide afin d'éliminer les interférents faiblement retenus. Un choix du solvant de faibles forces éluantes est conseillé pour n'éluer que les interférents et de conserver la structure et la morphologie de la phase solide.
- La dernière étape est celle de l'élution. Il est préférable d'utiliser un éluant modérée capable d'entraîner la totalité du soluté et en évitant la dégradation de la matrice solide. Le choix de l'éluant est aussi guidé par sa facilité d'évaporation, son effet sur l'environnement et sa comptabilité avec la technique de récupération de l'analyte qui suivra.

5. Mécanismes de l'extraction Liquide-Solide :

La rétention d'ions métalliques dans une extraction liquide-solide peut se faire par un ou une combinaison des mécanismes suivants :

- Adsorption,
- Partage,
- Echange d'ion,
- Complexation,
- Chélation

5.a Adsorption :

La technologie de séparation par adsorption est le processus au cours duquel des molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelé adsorbat, viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé

adsorbant. Par la surface du solide, on sous-entend les surfaces externes et internes engendrées par le réseau des pores et cavités à l'intérieur de l'adsorbant.

Il existe deux types de processus d'adsorption : adsorption physique (ou physisorption) et adsorption chimique (ou chimisorption).

- **La physisorption** est une adsorption de type physique, où la fixation des molécules d'adsorbat sur la surface d'adsorbant se fait essentiellement par le biais des forces de Van der Waals et les forces dues aux interactions électrostatiques. L'adsorption physique se produit sans modification de la structure moléculaire et elle est parfaitement réversible.
- **La chimisorption** est une adsorption de type chimique, qui résulte des forces de liaison de nature chimique, nettement supérieures aux forces de Van der Waals avec mise en commun d'un transfert d'électrons. Dans cette adsorption, il y a des ruptures et des créations de liaisons chimiques en surface entre le réactif et les sites actifs de l'adsorbant. Le processus est beaucoup moins réversible et même parfois irréversible.

5.b Partage d'ions :

Elle est basée sur l'utilisation des phases greffées obtenues par synthèse. Sur un noyau tel que la silice, le polystyrène, les polyméthanés ou la cellulose, généralement inerte vis-à-vis des solutés à séparer ; on greffe des groupements actifs. La séparation n'est plus fondée sur une adsorption mais sur un partage des solutés entre la phase greffée et la phase mobile. Elle dépend donc des différences d'interactions des solutés avec les motifs organiques greffés.

Les phases greffées peuvent être polaires ou apolaires. Le mécanisme de partage est réversible et le mécanisme principal de rétention des corps organiques est dû aux interactions de type Van Der-Waals [14].

5.c Complexation :

Les interactions complexantes ou interactions métal-ligand sont dues à la formation de liaisons datives (liaison de coordination). Elles sont fondées sur les réactions de formation de complexes entre un soluté à séparer (ion métallique) et un ligand fixé dans la phase stationnaire par liaisons ioniques et/ou covalentes.

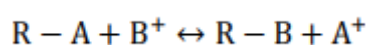
5.d Chélation :

Les hétéroatomes des groupes fonctionnels sont capables de chélater les métaux. Les atomes les plus fréquemment utilisés sont l'azote, l'oxygène et le soufre. La nature du groupe

fonctionnel donnera une idée sur la sélectivité du ligand vers les métaux. Différents ligands immobilisés sur une variété de matrices solides ont été utilisés avec succès pour la préconcentration, la séparation et la quantification des ions métalliques en traces [15].

5.e Echange d'ions :

L'échange d'ions est un procédé dans lequel les ions d'une certaine charge contenus dans une solution (par exemple des cations) sont éliminés de cette solution par sorption sur un matériau solide (l'échangeur d'ions), pour être remplacés par une quantité équivalente d'autres ions de même charge émis par le solide. Les ions de charge opposée ne sont pas affectés. Les réactions d'échange d'ions sont réversibles et sélectives.



Avec R le squelette de la résine

Ce procédé est surtout utilisé pour les eaux métallifères originaires des traitements métalliques de surface, tel que la galvanoplastie qui produit des eaux chargées en cyanure, en cuivre, en nickel ou en cadmium, ou originaires des industries électroniques et photographiques chargées en or ou en argent

L'échange d'ions est à la base d'un grand nombre de procédés chimiques qui peuvent se classer en trois catégories principales : substitution, séparation et élimination : [16]

➤ **Substitution**

L'ion à extraire (par exemple le cadmium) présent dans une solution est récupéré sur l'échangeur d'ion et on libère l'ion de l'échangeur. Donc, un ion est retiré de la solution et il est remplacé par un autre.

➤ **Séparation**

Une solution contenant un certain nombre d'ions différents est passée au travers d'une colonne de billes de résine. Les ions sont séparés par ordre croissant d'affinité pour la résine.

➤ **Élimination**

En utilisant une combinaison de résine échangeuse de cations (sous forme H⁺) et de résine échangeuse d'anions (sous forme OH⁻), tous les ions sont enlevés et remplacés par de l'eau (H⁺ /OH⁻). La solution est ainsi déminéralisée. Ceci est en réalité une variante particulière de la substitution.

6. Avantages de l'extraction liquide-solide :

Par rapport à l'extraction liquide-liquide, l'extraction liquide-solide présente plusieurs avantages notables [17,13] :

- La rapidité (pas de longue agitation et la séparation des phases s'effectuent par simple filtration),
- Haute sélectivité par un choix large d'échangeurs d'ions,
- Economique et moins polluante (pas de consommation de solvants organiques),
- Facilité de la régénération de la phase solide (par un lavage adéquat acide ou basique).

7. Domaines d'applications :

La principale application de l'extraction liquide-solide est dans le domaine analytique, c'est une méthode préliminaire très utile pour la préparation des échantillons selon les besoins suivants :

- **Enrichissement de l'analyse :** généralement les composés ciblés sont en trop faible quantité pour être détectés ou quantifiés, par conséquent une étape de préconcentration est nécessaire afin de dépasser les limites de détections des techniques d'analyses,
- **Elimination des espèces indésirables :** la présence des espèces interférentes peut perturber l'analyse. L'extraction en phase solide permet d'éliminer l'excès de contaminants,
- **Conservation des échantillons :** la plupart des méthodes de dosage se font en solution ou l'environnement chimique de l'analyte est perturbé. L'extraction en phase solide permet de conserver l'analyte en solution, dans son milieu d'origine ou dans une nouvelle matrice (éluant).

8. Equilibre d'adsorption :

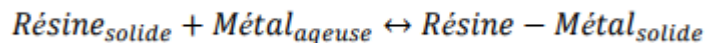
Les capacités des adsorbants à adsorber les différents composants d'un mélange constituent le facteur le plus déterminant pour les performances de la majorité des procédés d'adsorption. Il est par conséquent essentiel de bien connaître les propriétés d'équilibre adsorbat-adsorbant pour pouvoir concevoir et dimensionner correctement les procédés d'adsorption.

9. Concept d'isotherme d'adsorption :

Les isothermes d'adsorption sont des courbes expérimentales qui représentent les variations en masse, nombre de mole ou en volume du substrat adsorbé (gaz, liquide ou solide dissout dans un solvant) par poids d'adsorbant en fonction de la concentration du substrat en phase liquide ou de la pression du substrat en phase gazeuse à l'équilibre. Elles sont exprimées généralement sous formes d'équations mathématiques [18]. Les isothermes d'adsorption les plus utilisées sont : *Isotherme de Langmuir, Isotherme de Freundlich*

10. Approche thermodynamique :

L'utilisation d'isotherme d'équilibre permettra d'atteindre les valeurs thermodynamiques induites par le phénomène mais sans aucune spéculation quant au chemin. Pour l'équilibre de sorption suivant :



La constante d'équilibre K prend l'expression suivante :

$$K = \frac{[Résine - Métal_{solide}]}{[Métal_{aqueux}][Résine_{solide}]}$$

Et vu que la quantité de résine est constante et insoluble dans la phase aqueuse, on peut écrire K comme suit :

$$K = \frac{[Résine - Métal_{solide}]}{[Métal_{aqueux}]}$$

Dans ce type d'équilibre K est égale au coefficient de partage D (L de la phase aqueuse/g de résine).

La sorption est une réaction à l'équilibre. L'enthalpie libre de sorption est donnée par les relations suivantes :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$$\Delta G = -RT \ln K$$

Des deux équations, on peut déduire que :

$$\ln K = -\frac{\Delta G}{RT} = -\frac{\Delta H - T\Delta S}{RT} = -\frac{1}{RT}\Delta H + \frac{1}{R}\Delta S$$

Donc :

$$\ln K = \frac{-\Delta H}{R} \times \frac{1}{T} + \frac{1}{R}\Delta S$$

Où :

K : est la constante d'équilibre de l'extraction,

ΔH et **ΔS** sont respectivement les variations dans l'enthalpie et l'entropie du processus,

R : constante des gaz parfaits (8,314 j/mol.K),

T : température en kelvin (K).

La courbe qui exprime l'évolution de $\ln K$ en fonction de $1/T$, permettra de calculer ΔH , ΔS et ΔG à n'importe quelle température dans le domaine où le ΔH et le ΔS sont supposés constants.

11. Cinétique d'adsorption :

L'équilibre thermodynamique entre l'adsorbat fixé sur le solide et l'adsorbat restant en phase liquide est atteint avec une vitesse qui dépend non seulement de la vitesse avec laquelle les constituants diffusent dans l'adsorbant et dans le fluide mais aussi de l'interaction adsorbant-adsorbat [19].

L'étude cinétique d'adsorption est importante car elle nous fixe le temps d'équilibre, temps nécessaire pour réaliser les isothermes dans des conditions satisfaisantes [20]. Plusieurs modèles sont donnés dans la littérature pour décrire la cinétique d'adsorption [21].

La modélisation des cinétiques de sorption est basée sur la représentation que l'on se fait de la détermination de la sorption selon les trois situations suivantes [22] :

- La vitesse de sorption est déterminée par les interactions entre les molécules (ions) de solutés et les surfaces.
- La vitesse de sorption à un instant donné est déterminée par l'écart entre l'état du système à cet instant et son état à l'équilibre. Ces modèles sont désignés par la

dénomination « Driving force models », ce sont des modèles basés sur la composition des milieux.

- La vitesse de sorption est déterminée par la diffusion moléculaire (ionique), il s'agit des modèles de diffusion.

11.a Modèle cinétique du pseudo premier ordre :

Dans ce modèle (modèle de Lagergren), on suppose que la vitesse de sorption à l'instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre (q_e) et la quantité (q_t) adsorbée à cet instant et que l'adsorption peut être réversible [22].

La loi de vitesse s'écrit :

$$\frac{d q_t}{dt} = K_1 (q_e - q_t)$$

Où K_1 (mn^{-1}) est la constante de vitesse.

L'intégration de l'équation avant donne :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - K_1 t$$

11.b Modèle du pseudo second ordre :

Ce modèle suggère l'existence d'une chimie-sorption, un échange d'électrons par exemple, entre une molécule d'adsorbat et l'adsorbant solide [22].

Il est représenté par l'équation suivante :

$$\frac{d q_t}{dt} = K_2 (q_e - q_t)^2$$

Où K_2 (mg/g.mn) est la constante de vitesse.

L'intégration de l'équation avant donne :

$$\frac{t}{q_t} = \left(\frac{1}{q_e^2 K_2} \right) + \frac{t}{q_e}$$

12. Modèles de diffusion :

L'adsorption des ions métalliques sur des supports solides, à partir de solutions aqueuses, doit être considérée comme une réaction en phase liquide-solide qui comprend plusieurs étapes [23] :

- La diffusion des ions de la solution à la surface du solide (résine).
- La diffusion des ions dans le solide
- La réaction chimique entre les ions et les groupes fonctionnels du solide.

Ces étapes de diffusion peuvent être schématisées par la figure 1 suivante :

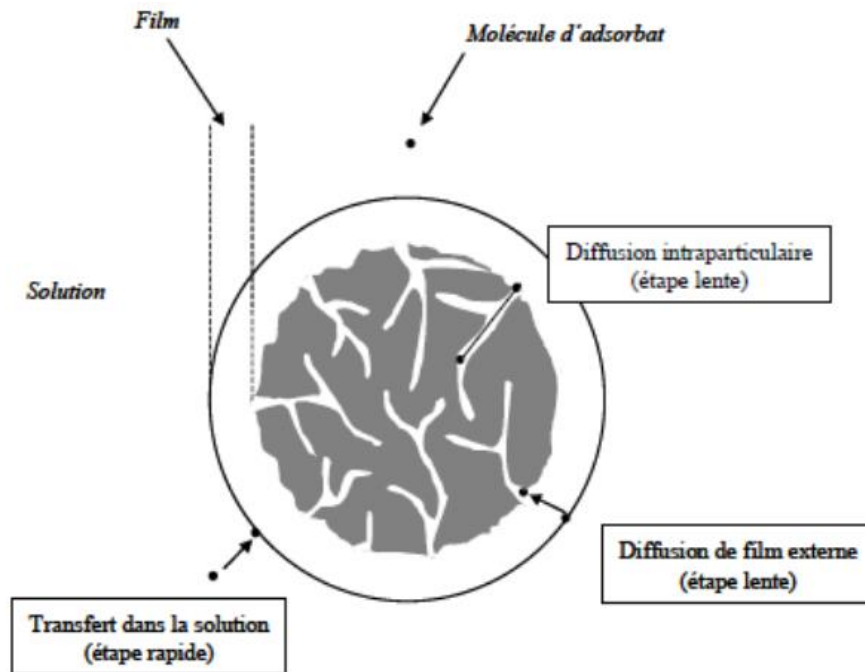


Figure 2 : Etapes de transfert de masse pour l'adsorption sur un solide

L'adsorption du métal est régie par l'étape la plus lente. Les modèles diffusionnelles ont été établis pour les trois cas décrits ci-dessus.

12.a Diffusion à travers le film liquide :

Si la diffusion à travers le film liquide contrôle le processus d'adsorption, la relation suivante est utilisée :

$$- \ln(1 - F) = kt$$

12.b Diffusion à travers le solide :

Si la diffusion des ions dans le solide (résine) contrôle le processus, l'équation utilisée est :

$$- \ln(1 - F^2) = kt$$

Dans les deux équations avant, k est le coefficient cinétique (constante de vitesse). K est donné par l'expression suivant :

$$K = \frac{D_r \pi^2}{r_0^2}$$

Où :

D_r est le coefficient de diffusion dans la phase solide,

r_0 est le rayon moyen des particules de solide (résine) supposée sphérique ($\approx 0,5$ mm).

12.c Diffusion par réaction chimique :

Lorsque l'adsorption des ions métalliques implique le transfert de masse accompagné par une réaction chimique, le processus peut être expliqué par le modèle de liaison mobile. Dans ce cas, l'équation de diffusion est donnée par la relation suivant :

$$3 - 3(1 - F)^{2/3} - 2F = Kt$$

Où F est donné par la relation

$$F = \frac{q_t}{q_e}$$

13. Rappels Bibliographiques :

- ❖ La méthode d'extraction liquide-solide a été utilisée par O. Abderrahim et M.A. Didi et D. Villemin et N. Ferrah en 2010, pour récupérer le Cu (II) à partir d'une solution aqueuse (l'eau contaminée diluée) en utilisant acide polyéthylèneimineméthylène phosphorique (polymère) Ce nouveau polymère phosphoré est stable dans une gamme de pH de 0 à 14, inerte contre les réactifs oxydants tels que le HNO₃ jusqu'à une concentration de 3 M et insoluble dans tous les solvants courants [23].
- ❖ La méthode d'extraction liquide - liquide et **liquide-solide** a été utilisée par Amara. A et coll en 2015, afin de récupérer le samarium (III) à partir d'une solution aqueuse en utilisant l'acide (di-2-éthylhexyl phosphorique) (D₂EHPA) et la résine chélatante "Chelex 100" comme des extractants. Les résultats obtenus ont montré que le rendement de récupération dépasse le 99,6% [24].



Chapitre III :

Généralités et éléments bibliographiques
Sur L'extraction Au Point Trouble

1. Introduction :

L'extraction au point de trouble est une technique d'extraction prometteuse qui est basée sur l'usage de surfactants, comme une alternative à l'extraction liquide-liquide classique. Quand on chauffe une solution surfactant au dessus de la température du point de trouble, la solution est séparée facilement en deux phases : une phase riche en surfactant de petit volume et une phase aqueuse[24].

Ce type d'extraction est donc une bonne alternative aux techniques classiques d'extraction, car c'est, dans la majorité des cas, une méthode simple, efficace, peu coûteuse et considéré comme « verte » puisque les solvants organiques toxiques ne sont pas utilisés. Cette technique est en développement et peu connue dans le monde de la chimie. Il y a donc encore des études effectuées sur cette technique pour la développer.

2. Histoire :

A notre connaissance Watanabe et Tanaka (1978) [25] ont été parmi les premiers chercheurs à étudier en détail la concentration des chélates métalliques en utilisant l'extraction par point de trouble. Postérieurement, Bordier (1981)[26] a étendu la technique en vue de l'extraction des protéines hydrophobes et hydrophiles à l'aide d'un octylphénolpolyéthoxylé. Par la suite, des nombreux auteurs [27] ont mis en évidence l'efficacité de l'extraction par point de trouble dans l'élimination des polluants organiques.

D'autres auteurs [28] ont montré également que les systèmes micellaires non ioniques permettent de doser des traces des nombreux métaux présentes dans des solutions aqueuses. Il faut préciser que cette procédure, utilisée à des fins analytiques, exige l'emploi d'agents ayant des fortes capacités complexantes. Si la solubilisation des solutés variés dans des micelles, pures ou mixtes, a donné lieu à un grand nombre des travaux [29], il semble que la solubilisation sélective des plusieurs solutés homologues n'ait pas encore été étudiée de façon systématique[30]. Il reste donc beaucoup à faire en ce qui concerne la sélectivité de l'extraction par coacervat.

3. Définition d'un surfactant

Les tensioactifs, également appelés agents de surface ou surfactant, sont des molécules amphiphiles, d'origine naturelle ou synthétique, dont la structure chimique est constituée de deux parties de polarités différentes : une tête polaire à caractère hydrophile (polaire ou chargée) liée à une chaîne hydrocarbonée à caractère hydrophobe.

comme l'illustre la Schéma-1-.

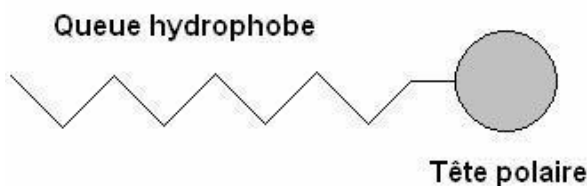


Schéma 1: Représentation schématique d'un Surfactant

L'antagonisme au sein d'une même molécule entre les effets hydrophobe et hydrophile est à l'origine des contraintes locales qui provoquent l'adsorption de molécules de surfactant sur diverses surfaces ou à diverses interfaces (air-eau, huile-eau). Ceci suggère que leur partie polaire se trouve dans l'eau et que leur partie hydrophobe se trouve dans un solvant organique ou à la surface et, par le fait même, ces molécules altèrent les propriétés de surfaces ou d'interfaces [24].

4. Classification des surfactants

Les agents surfactants sont historiquement répartis selon la charge qu'ils libèrent en solution aqueuse. Il en existe ainsi quatre grandes classes : cationiques, anioniques, amphotères et non ioniques [31].

4.a Surfactant anionique

Les surfactants anioniques s'ionisent en solution aqueuse pour fournir un anion organique surfactant et un cation généralement de faible masse moléculaire, souvent un métal alcalin, un ammonium quaternaire ou une éthanolaamine. Cette classe de surfactants est la plus importante industriellement : elle représente environ 55 % de la production mondiale. Dans ce groupe on trouve les alkylbenzènesulfonates, les alkylsulfates, les lignosulfonates, etc.

Cependant, les représentants les plus anciennement connus et utilisés appartiennent aux sels d'acides gras, plus couramment appelés savons. Leur partie hydrophile est un groupement carboxylique (sous forme de sel de sodium ou de potassium) tandis que leur partie lipophile est une chaîne alkyle linéaire, saturée ou non, comportant entre 7 et 21 atomes de carbone.

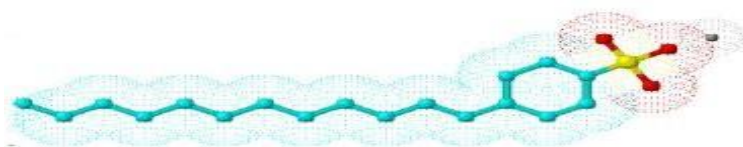
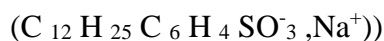


Schéma 2 : Exemple de tensioactif anionique (dodécylsulfonate de sodium



4.b Surfactantcationique

Ces surfactants possèdent un ou plusieurs groupements qui s'ionisent en solution aqueuse en donnant naissance à un cation organique tensioactif et à un anion de faible masse mol soit à celle des hétérocycles azotés. La propriété qui les distingue des autres tensioactifs et qui assure leur développement, est leur caractère bactéricide. De plus, ils ont la propriété physico- chimique de s'adsorber très facilement sur les surfaces chargées négativement, normalement hydrophiles, pour les rendre lipophiles. Cette propriété remarquable est mise à profit dans tous les cas où l'on désire inverser la mouillabilité d'une surface.

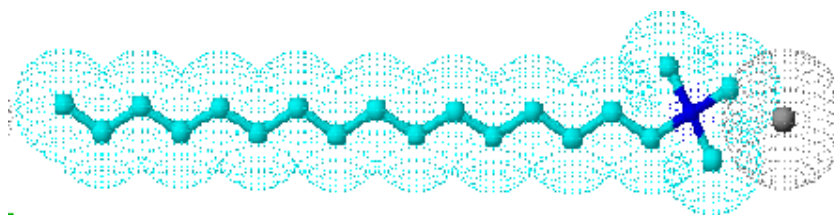


Schéma 3 : Exemple de tensioactive cationique amine secondaire RNH_2 en milieu acide (HCl)

4.c Surfactant zweterionique(Amphotères)

Les surfactants dits amphotères possèdent deux groupes fonctionnels, l'un anionique et l'autre cationique, comme par exemple les alkylamino acides et les bétaines.

Selon les conditions du milieu, ils peuvent s'ioniser en solution aqueuse en conférant au surfactant un caractère anionique aux pH alcalins et un caractère cationique aux pH acides.

Au voisinage du point isoélectrique leurs solutions aqueuses ne sont pas conductrices car ils possèdent les deux charges à la fois.

De plus, dans ces conditions, ils présentent la particularité d'avoir une solubilité et des propriétés surfactives minimales.

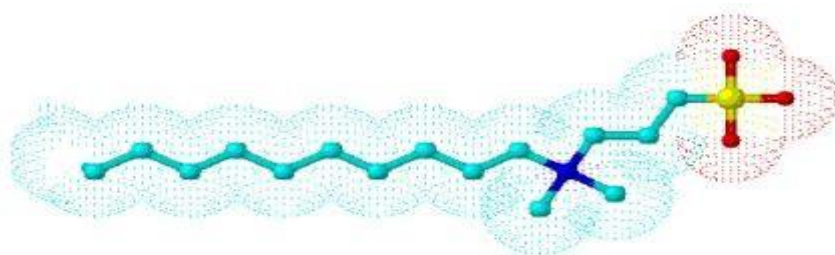


Schéma 4 : Exemple de tensioactif amphotère
(N-dodécyl N,N-diméthylammoniopropanesulfonate ($\text{C}_{12}\text{H}_{31}\text{N}^+, \text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2\text{SO}^-$))

4.d Surfactant non ionique

Durant les trois dernières décennies, les surfactants non ioniques ont pris chaque jour plus d'importance, jusqu'à représenter aujourd'hui plus de 35% de la production mondiale. Ces surfactants sont constitués de substances qui ne s'ionisent pas en solution aqueuse : leur charge est donc a priori nulle. Cependant, ils ont la particularité de posséder de longues chaînes polaires capables de former des liaisons hydrogène avec des molécules d'eau.

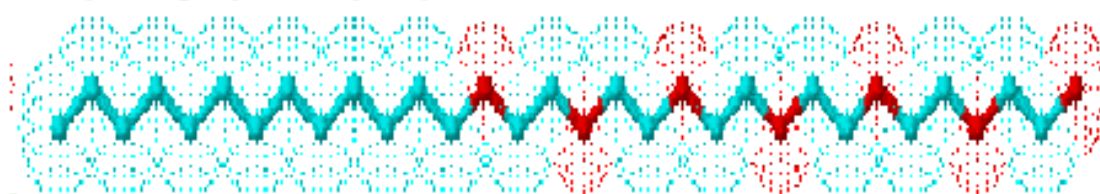


Schéma 5 : Exemple de tensioactif non ionique (dodécanolhexaéthoxylé n - $C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_6H$).

5. Point de trouble des surfactants non-ioniques

En chauffant progressivement une solution de surfactant non-ionique, on peut observer une transition du comportement de phase à une température appelée point de trouble (cloud point).

L'expérience est très simple ; il suffit d'augmenter lentement (1 ou 2 °C/min.), la température d'un tube à essai contenant une solution (par exemple à 1 %) de surfactant, et d'observer la transparence de la solution. A une certaine température, appelée point de trouble, apparaît une opalescence. Si on continue de chauffer au-dessus du point de trouble, on voit des gouttelettes qui sédimentent, et il se produit, finalement, une séparation de phase. Le point de trouble correspond à la température à laquelle commence une transition de phase, dans laquelle une phase contenant du surfactant hydraté se sépare de la solution aqueuse. Le point de trouble est pratiquement indépendant de la concentration du surfactant.

On explique ce phénomène de la manière suivante : au fur et à mesure que la température augmente, les chaînes poly-oxyde d'éthylène se désolvatent, ce qui produit une réduction de l'hydrophilicité du surfactant. La CMC du surfactant diminue et le nombre d'agrégation croît ; les micelles augmentent de taille et en arrivant à une certaine valeur (quelques centaines d'Ångströms) commencent à interagir avec la lumière, produisant une turbidité. Si on continue d'augmenter la température, les micelles arrivent à une taille suffisante (micromètre) pour que

la gravité puisse les sédimenter, provoquant ainsi une séparation de phase.

Les électrolytes diminuent les interactions hydrophile/eau et ont tendance à abaisser la CMC, donc à diminuer la température à laquelle se produit la séparation de phase [32].

6. L'Intérêt de la méthode de point trouble :

L'utilisation de systèmes micellaires comme une alternative de séparation présente les avantages suivants [33] :

-Les tensioactifs non ioniques sont moins dangereux que les solvants organiques employés généralement dans l'extraction liquide-liquide. Ils ne sont ni volatils, ni inflammables. Ils sont biodégradables, ce qui permet de classer la CPE parmi les procédés de chimie verte.

- Les surfactifs utilisés sont bon marché. Leurs prix sur le marché sont accessibles.
- Ils possèdent une ample capacité de concentrer une grande variété d'analytes de natures diverses et à de faibles concentrations même à l'échelle de traces.
- La CPE nécessite une quantité minimale de tensioactif (en général quelques milligrammes).
- Le caractère hydrophobe du tensioactif (TA) influe sur le rendement de la séparation. Il doit être plus ou moins grand par rapport à celui de la substance à analyser.
- La basse température du point de trouble pour certains tensioactifs permet la séparation ou la préconcentration des molécules thermosensibles d'intérêt biologique ou environnemental.
- La mise au point expérimentale du procédé de séparation et / ou de préconcentration est très simple à réaliser et il a été décrit par différents chercheurs.

7. Principe d'extraction au point de trouble

Le phénomène du point de trouble est notamment à la base de l'extraction à deux phases aqueuses (ou extraction par coacervat). Les phénomènes de solubilisation et de point de trouble rendent donc possible l'extraction par coacervat, utilisable par exemple dans des opérations de dépollution d'effluents industriels ou de concentration de produits de la chimie fine en vue de leur valorisation. Un tiers corps dissous dans l'eau, tel qu'un composé organique ou une

macromolécule biologique, se partagera nettement en faveur du coacervat grâce au phénomène de solubilisation micellaire (Mackay,1987)

Il s'établit un équilibre dont les caractéristiques dépendent de la nature et de la quantité de tensioactif et de solubilisant ainsi que de la température[31].

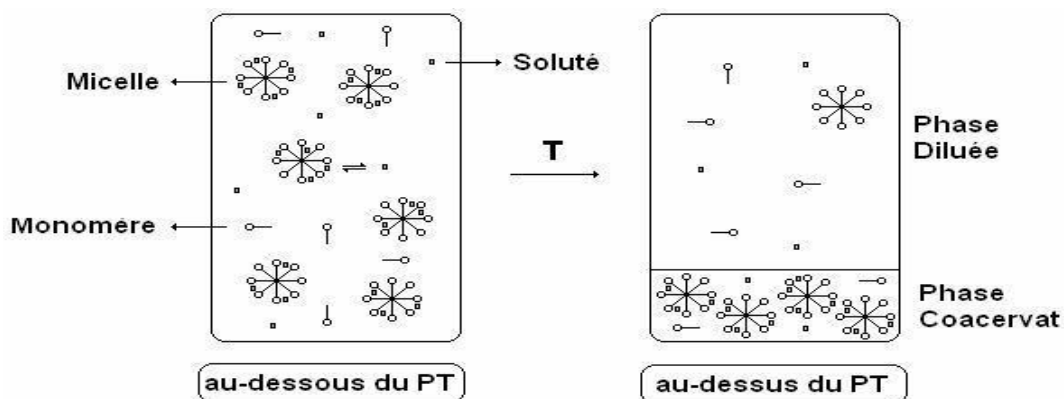


Schéma 6 : Schéma du principe d'extraction par point de trouble.

8. Micelles et Concentration Micellaire Critique (CMC)

On utilise les guillemets pour les termes "saturation" et "solubilisation" car ils sont employés dans un sens non conventionnel. Il serait plus correct de dire qu'à partir d'une certaine concentration, les interactions hydrophobes entre molécules de surfactants deviennent suffisamment importantes par rapport aux interactions hydrophiles surfactant/eau pour que se forme spontanément une association.

En milieu aqueux, les micelles peuvent regrouper plusieurs dizaines voire centaines de molécules ; la dimension et la géométrie de ces conglomerats dépendent essentiellement de la structure du surfactant et de l'environnement physico-chimique [32].

9. Applications

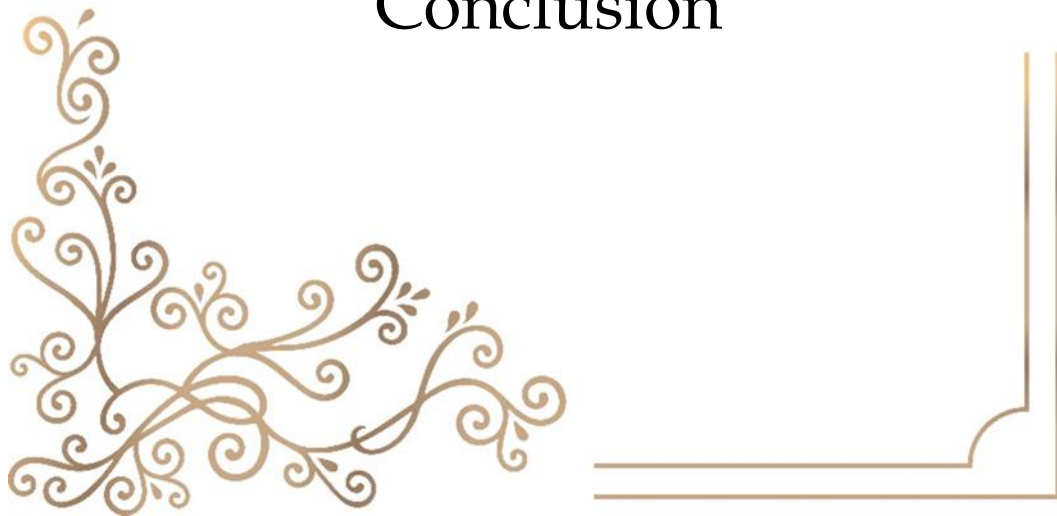
L'extraction au point de trouble est très employée dans divers domaines, tel que l'extraction des métaux lourds [34-40], l'extraction des protéines [41], la dépollution des sols contaminés [42], le traitement des eaux [43-47] et des hydrocarbures [48] et l'élimination des toxines [49].

10. Rappels Bibliographiques :

L'extraction au point de trouble (Cloud Point Extraction CPE) a été utilisée par *Niels De Jong et coll* en 2005, afin de récupérer le lanthane (III) et gadolinium (III) à partir des solutions aqueuses en utilisant des agents chélateurs lipophiles ,8-hydroxyquinoline (HQ) et Kelex 100 (K100). L'influence du pH, la structure de l'agent chélatant, le rapport molaire d'agent chélatant / lanthanides (III), sur l'efficacité et la sélectivité d'extraction est étudié. Une efficacité et une sélectivité d'extraction élevées pour le Gd (III) sont observées. Les résultats obtenus ont montré que le rendement de récupération de Gd (III) dépasse le 95% [50].



Conclusion

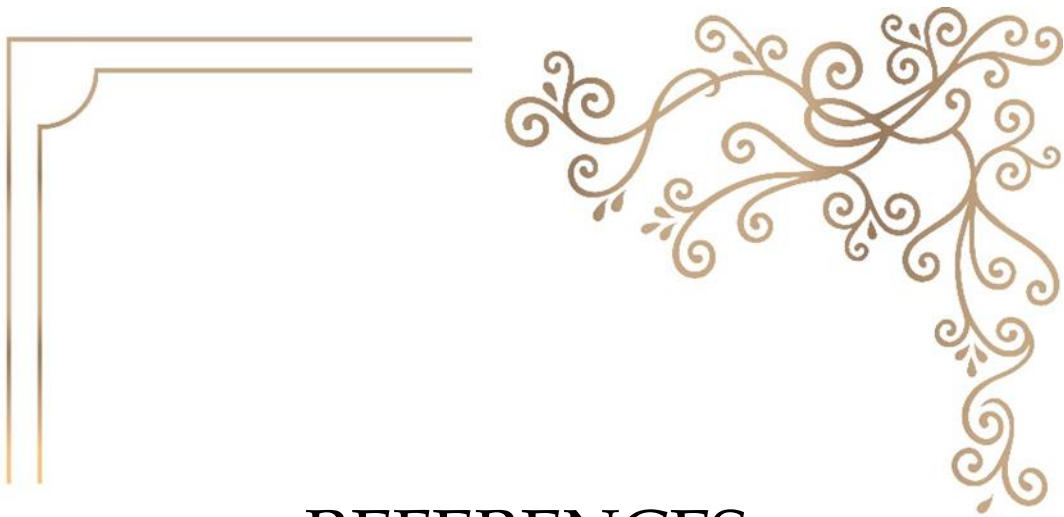


Conclusion :

Dans ce manuscrit, nous avons présenté des généralités et éléments bibliographiques sur les trois techniques d'extractions afin de pouvoir faire des comparaisons entre eux. Le tableau récapitulatif donne les avantages et les inconvénients de chaque technique. Cela nous permettra de favoriser la technique la plus performance.

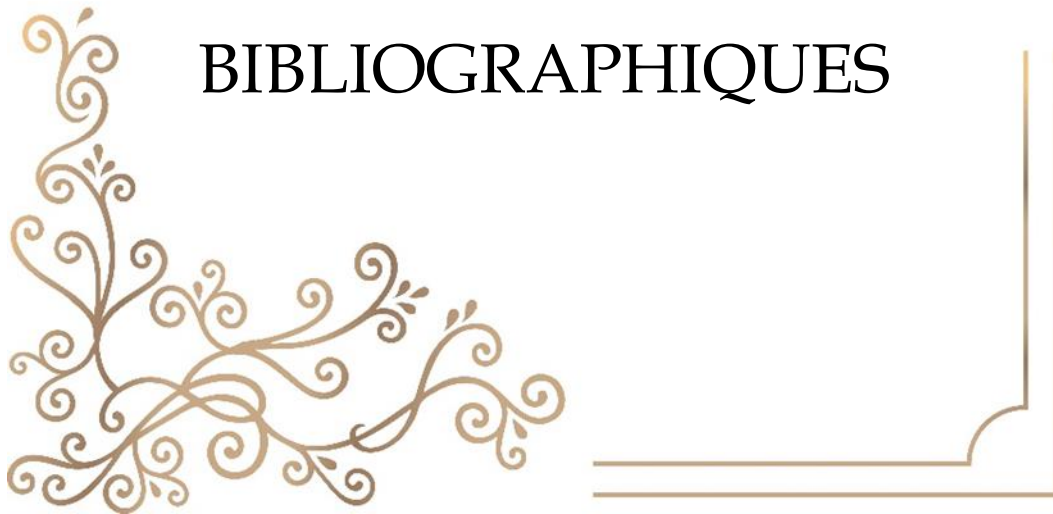
TYPE D'EXTRACTION	INCONVENIENTS	AVANTAGES
Liquide-Liquide	<ul style="list-style-type: none">- la présence des solvants organiques. Le choix de solvants doit répondre à certains critères- Certaines impuretés peuvent être présentes dans l'extractant.	<ul style="list-style-type: none">- Reproductible, économique et rapide-Aucun problème de séparation de phase-Taux de recouvrement élevés simple, robuste, efficace et de coût raisonnable-Permet de séparer des produits ayant des températures d'ébullition très voisines
Solide-Liquide	<ul style="list-style-type: none">-Certaines petites particules peuvent rester.-Souvent, il est utilisé avec Extraction liquide-liquide- Nécessite toujours un séchage et cela prend du temps	<ul style="list-style-type: none">-La séparation des phases s'effectue par simple rapide filtration-Haute sélectivité par un choix large d'échangeurs d'ions-Economique et moins polluante (pas de consommation de solvants organiques)
Point de trouble	<ul style="list-style-type: none">-Peut avoir une vitesse d'extraction lente et un taux d'efficacité plutôt faible si les échantillons sont pauvres en analyte- Les coefficients de partage relativement faibles de plusieurs espèces métalliques avec les <u>chélates</u> utilisés ne permettent pas une bonne séparation.	<ul style="list-style-type: none">- Trois critères se trouvent et caractérisent la technique d'extraction par point de trouble (EPT) : performantes, la chimie verte, aspect économique.-Economique et moins polluante (pas de consommation de solvants organiques).-Les tensioactifs non ioniques sont moins dangereux que les solvants organiques-Les surfactifs utilisés sont bon marché. Leurs prix sur le marché sont accessibles-Nécessite une quantité minimale de tensioactif (en général quelques milligrammes).

À notre avis le CPE (extraction au point de trouble) est une bonne alternative aux techniques classiques d'extraction, car c'est, dans la majorité des cas, une méthode simple, efficace, peu coûteuse en énergie et considéré comme « verte » non polluants, puisque les solvants organiques toxiques ne sont pas utilisés (**performantes, la chimie verte, aspect économique**). Cette technique est en développement et peu connue dans le monde de la chimie. Il y a donc encore des études effectuées sur cette technique pour la développer.



REFERENCES

BIBLIOGRAPHIQUES



REFERENCES

- [1]. Y. Marcus ‘A.S. Kertes Ion Exchange and Solvent Extract of Métal Complexes -1969.
- [2]. R.E. Treybal Liquide Extract ‘Mc Graw - Hill 2nd ed.- 1963.
- [3]. W. W. Schulz, J. D. Navratil, Ed. CRC Press, Vol.1, P. 3, Florida, USA - 1984.
- [4]. A.Oubouzar, Thèse de magister, USTHB-Alger - 983.
- [5]. G. M. Ritcey and A. W. Ashbook, “Solvant Extraction Principales and Applications to ProcessMetallurgy ,Part 1 - 1984.
- [6]. Claude Poitrenand ‘Technique de l’ingenieur’ Extraction liquide-liquide, P.1425 -1-1426-13 ,10 - 1987.
- [7]. G. M. Ritcey and A. W. Ashbook, ‘Solvent Extraction- Principales Applications to ProcessMetallurgy’, part I; 19-97 - 1984.
- [8]. Y. Marcus et A. S. Kertes, ‘Ion Echange and Solvent Extraction of Metals Complexes WilleyInter Science, New York - 1969.
- [9]. Kassem. A. T, Masry. B. A. et coll, Extraction of Palladium from Nitrate Medium by Emulsion Liquid Membrane Containing CYANEX 471X as Carrier Solvent Extraction And Ion Exchange - 2017.
- [10]. Mánuel. V, Pinto. J, Mendiguchía. C et Moreno. C, Solvent extraction with organophosphorus extractants in environmental samples: determination of cadmium (II) in natural water. Open Chemistry – 2014.
- [11]. Formiga. T. S et de Morais, C. A, Cerium Separation from Light Rare Earth Concentrate by Liquid-Liquid Extraction. World Journal of Engineering and Technology – 2016.
- [12]. Rout. A, Kotlarska. J, Dehaen, W et Binnemans. K, Liquid–liquid extraction of neodymium (III) by dialkyl phosphate ionic liquids from acidic medium: the importance of the ionic liquid cation. Physical Chemistry Chemical Physics, 2013.
- [13]. R. S. Juang, Proc. Natl. Sci. Counc. ROC(A), 23(3). p 353 – 1999 .
- [14]. F. Zaoui, Thèse de magister. Extraction liquide-solide de Zn (II) en milieu acétate par des

- résinesamberlite XAD imprégnée d'extractant organophosphoré, Tlemcen-Algérie - 2002.
- [15]. V. Camel, Solid Phase Extraction of traces elements, Spectrochimica Acta Part B 58 – 2003
- [16]. F. de DARDEL Ingénieur-chimiste de l'École Polytechnique Fédérale de Zürich Rohm And Haas France SA référence internet J2783.
- [17]. G. D. Christian, Analytical chemistry, Ed John Willey and Sons - 1994.
- [18]. F. Almardini, Thèse de doctorat, Etude de l'adsorption du pesticide Bromacil sur Charbon actif en poudre en milieu aqueux, Effet compétiteur des matières organiques Naturelles, Poitiers-France – 2008.
- [19]. T. Abdellah, Thèse de doctorat, Etude de l'élimination du chrome et du bleu de Méthylène en milieu aqueux par adsorption, Rabat-Maroc - 2006.
- [20]. A. Alrajab, Thèse de doctorat, Impact sur l'environnement d'un herbicide non sélectif, Université de Lorraine-France - 2007.
- [21]. N. Barka, Thèse de doctorat, L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur Les phosphates naturels et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté, Agadir-Maroc - 2008
- [22]. N. Gherbi, Thèse de doctorat, étude expérimentale et identification du processus de Rétention des cations métalliques par des matériaux naturels. Constantine-Algérie - 2008.
- [23]. N. Ferrah, O Abderrahim, MA Didi , Villemin D Removal of copper ions from aqueous Solutions by a new sorbent, polyethyleneiminemethylenephosphonicacid. esalination 269 - 2011
- [24]. İlknur Durukan , Çiğdem Arpa Şahin, Nuray Şatıroğlu, Sema Bektaş, Determination of iron and copper in food samples by flow injection cloud point extraction flame atomic absorption spectrometry, Microchemical Journal 99 - 2011.
- [25]. Watanabe. H et Tanaka. H. A Nonionic Surfactant as a New Solvent for Liquid Liquid Extraction of Zinc (II) with 1-(2-Pyridylazo)-2-naphthol. Talanta, 25, 585-589 -1978
- [26]. Bordier. C. Phase Separation of Integral Membrane Proteins in Triton X-114 Solutions. J. Biol. Chem., 256, 1604-1607 - 1981
- [27]. Gullickson et al. 1989 ; Frankewich et Hinze, 1994 ; Komaromy-Hiller et Wandruska, 1995 ; Akita et Takeuchi, 1996 ; Kimchuwanit et al. 2000 ; Lins De Barros Neto et al. 2001
- [28]. Chen et Teo, 2001 ; Wuilloud et al. 2002 ; Manzoori et Tabrizi, 2002 ; Nascentes et Arruda, 2003 ; Paleologos et al. 2003 ; Garrido et al. 2004
- [29]. Abe. M., Kubota. T., Uchiyama. H., Ogino. K. 1989 Solubilization of oleyl alcohol by pure

and mixtures of surfactants. *Colloid Polym. Sci.*, 257, 365-370.

[30]. Gullickson. N.D, Scamehorn. J.F, Harwell. J.H. Liquid-Coacervate Extraction, in *Surfactant-Based Separation Processes*, ed. Scamehorn, J.F. and Harwell, J.H.; *Surfactant Science Series*, Vol. 33, Marcel Dekker, New York, 139-153 - 1989.

[31]. NOGUEIRA DUARTE Lindemberg de Jesus THESE Extraction A Deux Phases Aqueuses AL'aide D'alcools Polyethoxyles En Vue De L'élimination De Polluants Organiques Et D'ions Métalliques (UFRN – Brésil) – 2005.

[32]. Jean-Louis Salager CHAIER FIRP N° F201-A SURFACTIFS en SOLUTION AQUEUSE Version # 2 - 1993

[33]. Paleologos.E. K,Giokas.D.L,Karayannis.M. I. , Micelle-mediated separation and cloud point extraction, *Trends in Analytical Chemistry* – 2005.

[34]. Raúl A. Gil , José A. Salonia, José A. Gásquez, Alejandro C. Olivieri^b, Roberto Olsina^a, Luis D. Martinez *Microchemical Journal* 95 – 2010.

[35]. Jamshid L. Manzoori, Ahad Bavili-Tabrizi the application of cloud point preconcentration for the determination of Cu in real samples by flame atomic absorption spectrometry *Microchemical Journal* 72 – 2002.

[36]. George L. Donati ,Clésia C Acid extraction and cloud point preconcentration as sample preparation strategies for cobalt determination in biological materials by thermospray flame furnace atomic absorption spectrometry *Microchemical Journal* 82 -2006.

[37]. Nascentes, Ana Rita A. Nogueira, Marco A.Z. Arruda, Joaquim A. Nóbrega *Spectrochimica Cloud point extraction, preconcentration and simultaneous spectrophotometric determination of nickel and cobalt in water samples* A. Safavi H.Abdollahi, M.R. HormoziNezhad, R. Kamali *Acta Part A* 60 – 2004.

[38]. Rezende, Hélen C., Clésia C. Nascentes, and Nívia MM Coelho. "Cloud point extraction for determination of cadmium in soft drinks by thermospray flame furnace atomic absorption spectrometry." *Microchemical Journal* 97.2 – 2011.

[39]. Durukan, İlknur, et al. "Determination of iron and copper in food samples by flow injection cloud point extraction flame atomic absorption spectrometry." *Microchemical Journal* 99.1 – 2011.

[40]. Valfredo Azevedo Lemos, Griceite Teixeira David Cloud point extraction system for flame atomic absorption spectrometric determination of trace manganese in food samples

Microchemical Journal 94 – 2010.

[41]. Saitoh, Tohru, and Willie L. Hinze. "Use of surfactant-mediated phase separation (cloud point extraction) with affinity ligands for the extraction of hydrophilic proteins." *Talanta* 42.1 – 1995.

[42]. Komáromy-Hiller, Gábor, and Ray von Wandruszka. "Decontamination of oil-polluted soil by cloud point extraction." *Talanta* 42.1 – 1995.

[43]. Halil İbrahim Ulusoy ,RamazanGürkan, ÜmmügülsümAksoy, Mehmet Akçay
Development of a cloud point extraction and preconcentration method for determination of trace aluminum in mineral waters by FAAS *Microchemical Journal* 99 – 2011.

[44]. Nahid Pourreza , Mohammad Reza Fathi, Ali Hatami Indirect cloud point extraction and spectrophotometric determination of nitrite in water and meat products *Microchemical Journal* 104 – 2012.

[45]. Apichai Santalad , Supalax Srijaranai^a , Rodjana Burakham, Tadao Sakai, Richard L. Deming Acid-induced cloud-point extraction coupled to spectrophotometry for the determination of carbaryl residues in waters and vegetables *Microchemical Journal* 90 – 2008.

[46]. C.Padrón Sanz, Z. Sosa Ferrera, J.J. Santana Rodríguez Extraction and preconcentration of polychlorinated dibenzo-p-dioxins using the cloud-point methodology Application to their determination in water samples by high-performance liquid chromatography *Analytica Chimica Acta* 470 – 2002.

[47]. Chen, Jianrong, and Khay Chuan Teo. "Determination of cobalt and nickel in water samples by flame atomic absorption spectrometry after cloud point extraction." *Analytica Chimica Acta* 434.2 - 2001.

[48]. Jing-Liang Li a and Bing-Hung Chen Equilibrium partition of polycyclic aromatic hydrocarbons in a cloud-point extraction process *Journal of Colloid and Interface Science* 263 – 2003.

[49]. Yu, HongXia, et al. "Cloud-point extraction of nodularin-R from natural waters." *Analytica chimica acta* 509.1 – 2004.

[50]. De Jong, Niels, et al. "Lanthanum (III) and gadolinium (III) separation by cloud point extraction." *Journal of colloid and interface science* 291.1 – 2005.