Collège Doctoral du Languedoc-Roussillon

THÈSE

Pour obtenir le grade de

Docteur

Délivré par l'Université Montpellier II

Préparée au sein de l'école doctorale Sciences Chimiques (ED459)
Et de l'unité de recherche Institut de Chimie Séparative de Marcoule (ICSM) et du Commissariat à l'Énergie Atomique (CEA)

Spécialité : Chimie et Physicochimie de la matière molle

Présentée par Cyril MICHEAU

Tensioactif carboxylique polyéthoxylé pour la flottation ionique : étude fondamentale de la solution à la mousse.

Soutenue le 13 novembre 2013 devant le jury composé de

Dr. Patrick LACROIX-DESMAZES	Directeur de recherche, CNRS Montpellier	Président du jury
Pr. Véronique RATAJ	Professeur, Université de Lille 1	Rapporteur
Dr. François BOUE	Directeur de recherche, CNRS Grignon	Rapporteur
Dr. Sylvain FAURE	Docteur, CEA Marcoule	Directeur de thèse
Dr. Pierre BAUDUIN	Docteur, ICSM	Examinateur
Dr. Frédéric VILLIERAS	Directeur de recherche, CNRS Loraine	Examinateur
Dr. Guillaume BROTONS	Maître de conférences, Université du Mans	Examinateur

DE LA RECHERCHE À L'INDUSTRIE cea

UNIVERSITÉ MONTPELLIER 2 SCIENCES ET TECHNIQUES

REMERCIEMENTS

C'est au bout de trois courtes années que s'achève ce travail de thèse, mais celui-ci ne serait rien sans les nombreuses personnes qui ont participé à cet aboutissement.

Je tiens tout d'abord à remercier mes encadrants de master CSMP, Nicolas DACHEUX et André AYRAL, pour m'avoir conforté dans l'idée de continuer dans le domaine de la recherche et sans doute pour m'avoir convaincu de poursuivre mes études en doctorat.

Je remercie mon directeur de thèse, Sylvain FAURE, pour avoir eu l'idée de ce sujet, pour la confiance qu'il m'a accordé et qui m'a permis d'évoluer de manière autonome sur ce travail de thèse.

Je remercie également très fortement mon encadrant CEA, Pierre BAUDUIN, pour m'avoir suivi sans relâche pendant ces trois années, pour avoir eu confiance dans mes choix scientifiques et qui a toujours su être à l'écoute et se rendre disponible lorsque cela était nécessaire. Pour tout cela je lui dis encore merci.

J'adresse également à l'ensemble de mes chefs de laboratoire un grand merci pour m'avoir accueilli dans leur équipe respective ; plus particulièrement à Olivier DIAT qui m'a ouvert au monde de la diffusion et des expériences sur les grands instruments et pour toute l'aide et l'écoute qu'il m'a apportés ; et aussi à Frédéric GOETTMANN pour sa perpétuelle bonne humeur et nos discussions pas toujours très scientifiques.

Je remercie l'ensemble des membres du jury d'avoir accepté de juger mon travail ainsi que pour les très nombreuses questions enrichissantes posées lors de la soutenance.

Merci aussi aux chercheurs et thésards du LLB, Jacques JESTIN, Fabrice COUSIN, François BOUE et Anne-Laure FAMEAU qui m'ont aidé dans l'exploitation des résultats et pour les réflexions sur les mousses.

Je me souviendrai toujours du merveilleux accueil que j'ai reçu au sein du LIIA, plus particulièrement celui de Gaëlle qui m'a pris sous son aile lors de mon premier jour à l'ICSM, et qui m'a initié aux joies de la tensiométrie à goutte. Merci aussi à Bruno et Alban pour leurs aides techniques, Luc pour ses différents conseils, Julien pour son amour contagieux du cinéma, ainsi que mes compagnons de galère doctorants, post-doctorants et stagiaires au sein du laboratoire : Laurence, Jonathan, Pierre-Marie, Caroline B., Damien, Benoit, Jimmy, Thibaut, Maria, Christine, et Andreas, sans omettre l'éternel oublié Romain B., pour la bonne humeur et l'humour de bon goût instaurés dans le labo lors des manips. Un grand merci aussi à Aude qui, pour moi, fait partie intégrante du LIIA pour y avoir passé énormément de temps à manipuler, ranger et nettoyer, et pour avoir été notre DJ attitré.

Pour tous ces bons moments qui donnent envi tous les matins d'aller travailler, j'exprime mes plus sincères remerciements à l'ensemble du personnel de l'ICSM. Les chercheurs, Jérémy, Sandrine, Guilhem, Damien B., Jérôme M., Bertrand, Stéphanie, Stéphane et Thomas, pour l'aide et le soutiens qu'ils m'ont apportés ; mes rivaux dans le monde des bulles, Tony, Matthieu, Rachel, et Sergueï, qui m'ont souvent adopté (ou supporté) ; les ingénieurs et techniciens, Cyrielle, Véronique, Henri-Pierre, Gilles et Renaud, pour leur travail de fond ; ainsi que l'ensemble des membres de l'administration,

Hélène, Vainina, Alice, Amélie, Myriam et Dominique, pour leurs perpétuels accueils en sourire, charme et bonne humeur.

Je remercie les stagiaires, thésards et post-doctorants de l'ICSM, Virginie, Nathalie, Laure, Ghislain, Vincent, Fanny M., Simon, Antoine, Marie, Wolfräm, Moustapha, Arnaud, Remy, Alvaro et Julien M. ainsi que Mr BORRINI, avec qui c'était toujours un plaisir de discuter en haut des escaliers, de pique-niquer ou de s'affronter à la coinche.

La collaboration au cœur même de cette thèse m'a permis de travailler au sein du LPAD/LCFI, riche en personnalités attachantes, diverses et variées. Ça a été un réel plaisir de travailler avec vous, et un bonheur de retrouver, à chacun de mes séjours, cette ambiance propre au laboratoire que vous avez su créer. Je n'oublierai pas Seifallah et son crâne de bon goût, Cyril mon double du côté obscure, Romain C. qui m'a ouvert de nombreux portails, Sabrina et ses connaissances solides dans les mousses, Guillaume le petit fils de ma voisine, les reines de volupté Mymy câline et Virginie, M'hamed Kamal qui, je l'espère, réalisera son rêve culturel, Fadi avec qui j'ai partagé le temps précieux de notre directeur de thèse, Didier pour son aide sur le titrateur, Caroline M. l'acheteuse de wii, Julie et Yves qui m'ont beaucoup aidé pour ma partie biblio, Célia et nos bonjours d'après-midi, ainsi qu'Arnaud P. que je croisais plus souvent à l'ICSM qu'au LCFI.

Ces trois années ont également fait l'objet d'un drôle de jeu de chaises musicales dans mon bureau, ce qui m'a permis de côtoyer pas moins de six nationalités différentes. Ce fut un plaisir de partager joutes verbales, concours de blagues, discussions engagées et parties de cartes avec Gaëlle, Laurence, Alexey, Lhoussaine, Moussa, Bernard, Moheddine, Julien R., Damien et Alban.

J'ai également eu la chance au cours de cette thèse d'organiser au sein du club JS-SFEN ICSM le 19ème colloque jeunes sociétaires : Nucléaire et Santé. J'ai beaucoup apprécié ce travail d'équipe qui a été à la fois une riche expérience professionnelle et personnelle. Pour tous ces moments de labeur ensemble je remercie notre président et ami, Pierre-Marie, notre trésorière Camille, notre organisateur de la soirée de gala Grégory, nos démarcheurs de sponsors Stéphanie et Aude, ainsi que nos responsables logistiques Raphael et Sabah. Pour l'organisation, le soutien et l'aide engagée du CEA, je remercie également Sylvain GRIGNON, Cédric GARNIER et Christian BONNET.

La thèse a également donné lieu à de belles rencontres, qui font que ces trois années se sont vite et agréablement déroulées. Merci beaucoup à Xavier mon compagnon Magic, le professeur CRÉTAZ et le Docteur EL MOURABIT pour tous ces bons moments passés ensemble et surtout pour ceux à venir.

Un grand merci à toute ma famille, Philippe, Sophie, Jérôme et Karel, dont le soutien indéfectible aussi bien professionnel que personnel, m'a permis de tenir le rythme durant l'ensemble de mes études. Merci aussi à mes amis, Nicolas, Christophe, Ahmed, Julien, William et Sylvain qui même si on ne se donne pas souvent des nouvelles, on ne s'oublie pas. Un grand merci à mon Aniki, CDC 2009, Dr LECLERCQ, qui a été là quand il fallait et qui m'a démontré que j'avais de la chance d'avoir un ami comme lui. Et enfin un grand merci à toi, Camille, avec qui je partage ma vie, mon travail et ma maison et que je ne remercierai jamais assez pour tout ce que tu fais pour moi. Encore merci à toi.

Et à tous ceux que j'aurai oublié, merci à vous.

« Que toute loi soit claire, uniforme et précise : l'interpréter c'est presque toujours la corrompre »

Voltaire

Extrait du Dictionnaire Philosophique, 1764

À ceux qui comptent

…

TABLE DES MATIÈRES

Introduction générale 1

PARTIE I: CONTEXTE ET OBJECTIFS DE L'ETUDE 8

I.1- Nature des ions en solution 8

I.1.1- Contamination nucléaire 9

I.1.2- Contamination par métaux lourds 11

I.1.3- Matières premières critiques et métaux rares 13

I.2- Introduction aux procédés d'extraction et de décontamination des effluents liquides ... 16

I.2.1- Procédés d'extraction liquide-liquide 16

I.2.1.1- Extraction par solvant 16

I.2.1.1.i- Principe 16

I.2.1.1.ii- Application dans le domaine du nucléaire 17

I.2.1.1.iii- Avantages et inconvénients 17

I.2.1.2- Extraction par système microhétérogène 18

I.2.1.2.i- Principe 18

I.2.1.2.ii- Avantages et inconvénients 19

I.2.2- Procédés d'extraction solide-liquide 20

I.2.2.1- Précipitation par traitement chimique 20

I.2.2.1.i- Principe 20

I.2.2.1.ii- Avantages et inconvénients 21

I.2.2.2- Échange ionique sur résine 21

I.2.2.2.i- Principe 21

I.2.2.2.ii- Avantages et inconvénients 21

I.2.3- Extraction par évaporation et procédés alternatifs 22

I.2.3.1- Évaporation 22

I.2.3.1.i- Principe 22

I.2.3.1.ii- Avantages et inconvénients 22

I.2.3.2- Procédés alternatifs 22

I.2.3.2.i- Biotechnologies 22

I.2.3.2.ii- Procédés électrochimiques 23
I.2.3.2.iii- Procédés supercritiques 23
I.2.3.2.iv- Méthodes combinées 23
I.2.4- Bilan sur les procédés d'extraction 24
I.2.5- Définition et potentialité de la flottation 25
I.3- Flottation ionique 27
I.3.1- Techniques de séparation par adsorption sur bulle 27
I.3.2- Principe de la flottation 29
I.3.3- Méthodes de génération et de récupération des mousses pour la flottation 30
I.4- Conclusion et objectifs de l'étude 32

PARTIE II: PHYSICOCHIMIE DE LA SOLUTION DE FLOTTATION 36

II.1- Sels de métaux en solution 36
II.1.1- Choix des ions modèles et caractéristiques 37
II.1.1.1- Terres rares et lanthanides 37
II.1.1.2- Sels minéraux et métaux de transition 39
II.1.1.3- Contre ion anionique 41
II.1.2- Spéciation en solution en fonction du *pH* 42
II.1.2.1- Lanthanides 45
II.1.2.2- Alcalino-terreux et métaux de transition 48
II.1.2.3- Alcalins 49
II.2- Physicochimie des tensioactifs 50
II.2.1- Définitions générales 50
II.2.2- Acides gras 54
II.2.2.1- Propriété acide-base 55
II.2.2.2- Solubilité et propriétés tensioactives 56
II.2.3- Tensioactifs polyéthoxylés 59
II.2.3.1- Point de Trouble 59
II.2.3.2- Propriétés tensioactives 60
II.2.4- Tensioactif collecteur 61
II.2.4.1- Description 61
II.2.4.2- Propriétés acides 63
II.2.4.3- Propriétés tensioactives 65

II.2.4.4- Propriétés d'agrégation 67
II.3- Système(s) ion/tensioactif 74
II.3.1- Influence des ions sur les propriétés du collecteur 74
II.3.1.1- Effet des ions sur la charge de surface 75
II.3.1.2- Modification des propriétés tensioactives 76
II.3.1.3- Influence des ions sur les propriétés d'agrégation 78
II.3.2- Étude de la complexation 79
II.4- Conclusion 84

PARTIE III: MOUSSE DE FLOTTATION IONIQUE 88

III.1- Les mousses : généralités 88
III.1.1- Définition de mousse liquide 88
III.1.1.1- Les grands types de mousses 88
III.1.1.2- Propriétés recherchées et exemples de mousses 90
III.1.1.3- Structure des mousses 91
III.1.2- Génération de mousses aqueuses 93
III.1.2.1- Méthodes de génération des bulles 93
III.1.2.1.i- Formation de bulles par dispersion 93
III.1.2.1.ii- Formation de bulles par condensation 94
III.1.2.2- Stabilisation de la mousse 94
III.1.3- Vieillissement 97
III.1.3.1-Drainage 98
III.1.3.2- Mûrissement d'Ostwald et de Mullins 98
III.1.3.3- Coalescence et rupture 99
III.1.4- Techniques d'analyses et grandeurs caractéristiques 100
III.1.4.1- Grandeurs caractéristiques : qualité d'une mousse 100
III.1.4.2- Techniques d'analyses de mousse 103
III.2- Mesures conductimétriques et analyses d'images dans les mousses 104
III.2.1- Protocole de mesure 104
III.2.2- Influence des paramètres expérimentaux sur les propriétés de la mousse 105
III.2.2.1- Influence de la concentration en tensioactif 106
III.2.2.2- Influence de la hauteur et du débit de gaz 108
III.2.2.3- Effet du pH et du néodyme 112

III.3- Mesure de l'épaisseur du film interbulle par diffusion de neutrons 115
III.3.1- Théorie de la réflectivité de neutrons 115
III.3.2- Diffusion de neutrons sur mousse 116
III.3.2.1- Préparation des solutions moussantes et montage expérimental 116
III.3.2.2- Protocole expérimental 117
III.3.3- Mesure d'épaisseur de film par DNPA 117
III.3.3.1- Diffusion de neutrons en équilibre dynamique 117
III.3.3.2- Effet de la hauteur sur l'épaisseur des films 118
III.3.3.3- Expérience en drainage libre 119
III.3.3.4- Influence du *pH* sur l'épaisseur du film 120
III.3.3.5- Influence de la nature de l'ion sur la mousse 122
III.4- Résumé des grandeurs calculées et modèles 125
III.5- Conclusion 128

PARTIE IV: EXTRACTION D'ION PAR FLOTTATION IONIQUE 132

IV.1- Principes théoriques de l'extraction et de la séparation par flottation 132
IV.1.1- Grandeurs caractéristiques 133
IV.1.2- Analyse critique des paramètres d'efficacité de la flottation ionique 135
IV.1.3- Cinétique de la flottation 140
IV.1.4- Modèle thermodynamique 142
IV.2- Extraction en colonne de flottation 146
IV.2.1- Description du réacteur et protocole standard de flottation 146
IV.2.2- Extraction du néodyme : de l'excès d'ions aux ultra traces 147
IV.2.2.1- Flottation de l'AKYPO® RO 90 VG 147
IV.2.2.2- Extraction du néodyme en conditions stœchiométriques 149
IV.2.2.3- Extraction du néodyme en conditions équimolaires 154
IV.2.2.4- Extraction du néodyme jusqu'aux ultras traces. 157
IV.2.3- Flottation de l'ion cuivre 158
IV.2.3.1- Extraction du cuivre en conditions stœchiométriques 158
IV.2.3.2- Extraction du cuivre en conditions équimolaires 160
IV.2.4- Flottation du Lithium 162
IV.2.5- Extraction d'ions sans ajout de base ou d'acide 164
IV.3- Évaluation des constantes de sélectivité de l'AKYPO® 167

IV.3.1- Ions de même charges 167
IV.3.2- Séparation d'ions de charges distinctes 169
IV.4- Conclusion 172
Conclusion générale 174
Annexes 178
Annexe A : Partie expérimentale 180
Annexe B : Tables de Fedors 198
Annexe C : Fiche technique de l'AKYPO® RO 90 VG 200
Annexe D : Courbes de dosage pHmétrique 204
Références Bibliographiques 206

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Schéma d'un réacteur de flottation de type colonne thermostatée. 2
Figure 2 : (a) Schéma d'un film de mousse, (b) évolution du pourcentage d'ions adsorbés 3
Figure 3 : Schéma standard et formule topologique du tensioactif AKYPO® 90 VG. 4
Figure 4 : Principe de l'extraction liquide-liquide d'un mélange de Cu(II) et Fe(III) par le TBP 17
Figure 5 : Schéma de principe de l'extraction par systèmes microhétérogènes en deux étapes. 19
Figure 6 : Schéma d'une colonne de flottation à air.. 26
Figure 7 : Classification des différentes méthodes de séparation par adsorption sur bulles 27
Figure 8 : Schéma de principe de la flottation ionique 30
Figure 9 : Photographies de différents systèmes de récupération de mousses. 31
Figure 10 : Schéma de principe de la démarche scientifique choisie pour l'étude 33
Figure 11 : Courbe de dosage d'une solution de nitrate de néodyme. 46
Figure 12 : Spéciation du Nd(III) en fonction du pH. 47
Figure 13 : Résumé des différents types de flottation mis en jeu suivant l'élément à extraire 48
Figure 14 : Schéma d'une molécule amphiphile 50
Figure 15 : Détermination de la CMC et de l'air par tête à saturation par tensiométrie. 51
Figure 16 : Forme des agrégats de tensioactifs en solution en fonction du *CPP* 53
Figure 17 : Courbe de solubilité d'un tensioactif en fonction de la température 57
Figure 18 : Spectre de masse de l'AKYPO® utilisé dans le cadre de ces travaux de thèse. 62
Figure 19 : Dosage d'une solution d'AKYPO® à $4{,}75.10^{-4}$ M par de la soude 0,1 M. 64
Figure 20 : Évolution du pKa apparent moyen du tensioactif en fonction de sa concentration. 64
Figure 21 : Courbes de tension de surface de l'AKYPO® à différents pH. 65
Figure 22 : Potentiel zéta de l'AKYPO® à 0,5 mM et aire par tête polaire en fonction du pH. 67
Figure 23 : Évolution du *CPP* de l'AKYPO® en fonction du pH 68
Figure 24 : Représentation log-log de l'intensité diffusée par les micelles d'Akypo® à différents pH. 69
Figure 25 : Intensité diffusée par les micelles d'Akypo® à différentes concentrations 71
Figure 26 : Spectre de diffusion des rayons-X de micelles d'Akypo® à différents pH. 72
Figure 27 : Potentiel zéta des micelles d'AKYPO® en fonction de la force ionique 75
Figure 28 : Courbes de tension de surface de mélange équimolaire M^{n+}/AKYPO® à différents pH 76

Figure 29 : Spectres SAXS à différents rapports Nd^{3+}/AKYPO® et à différents pH 78
Figure 30 : Dosage du mélange équimolaire AKYPO®/Nd par de la soude 0,1 M 81
Figure 31 : Spéciation établie à partir de la simulation 1 et de la simulation 2. 83
Figure 32 : Résumé en image des différents effets observés en solution pour notre système 85
Figure 33 : Classification moderne et selon *Bikerman* des dispersions de gaz dans un liquide 89
Figure 34 : Structure multi-échelle des mousses liquides et ordre de taille 91
Figure 35 : Équilibre d'un film où la pression de disjonction égale la pression capillaire 95
Figure 36 : Schéma de principe de l'effet *Marangoni*. 97
Figure 37 : Schémas des deux principaux types d'écoulements rencontrés dans les mousses. 97
Figure 38 : Interaction hydrophobe liée à la rupture des films 100
Figure 39 : Évolution de deux mousses au cours du temps par coalescence et mûrissement 102
Figure 40 : Photographie du Foamscan, du système optique et schéma technique de la colonne 105
Figure 41 : Évolution de la moussabilité en fonction de la concentration en AKYPO® 106
Figure 42 : Évolution de la stabilité en drainage libre en fonction de la concentration 107
Figure 43 : Influence du débit de gaz sur la fraction liquide de la mousse 109
Figure 44 : Influence de la hauteur de liquide et de la hauteur de mousse sur la fraction liquide. ... 110
Figure 45 : Évolution de la taille des bulles en paroi au cours du drainage. 111
Figure 46 : Influence du pH sur la fraction liquide et le rayon moyen des bulles 112
Figure 47 : Figure en paroi d'une mousse acide et d'une mousse en présence de néodyme 113
Figure 48 : Schéma de principe de la réflectivité de neutrons sur les films de mousse. 115
Figure 49 : Représentation schématique de la colonne de diffusion de neutrons.. 116
Figure 50 : Représentation de l'intensité diffusée de la mousse a différents intervalles de temps ... 118
Figure 51 : Courbes de diffusion de mousses en bullage continu et représentation de *Porod* 119
Figure 52 : Évolution de la structure de la mousse de l'équilibre dynamique au drainage libre. 120
Figure 53 : Représentation en $I(Q)Q^4$ de mousse d'AKYPO® à différentes pH 121
Figure 54 : Courbes de diffusion de mousses d'AKYPO® en présence de Na^+, de Ca^{2+} où de Nd^{3+}..... 122
Figure 55 : Évolution de demi épaisseur et de longueur de *Debye* en fonction de la force ionique .. 124
Figure 56 : Modèle d'un film de mousse 126
Figure 57 : Évolution du rapport de concentration et du pourcentage d'ions adsorbés 127
Figure 58 : Résumé en image des différents effets observés sur la mousse de flottation 129
Figure 59 : Schémas d'expériences d'extraction par flottation sur colonne thermostatée.. 134
Figure 60 : Valeurs du facteur de séparation en fonction des grandeurs de l'expérience 139
Figure 61 : Montage expérimental des expériences de flottation ionique semi-continue 147

Figure 62 : Paramètres d'efficacités de l'extraction par flottation de l'AKYPO® à 0,5 mM 148
Figure 63 : Formule chimique tu tensioactif Brij® O10. 149
Figure 64 : Paramètres d'efficacité de l'extraction par flottation du néodyme par le Brij® O10 150
Figure 65 : Spéciation du néodyme en fonction du pH et photographies d'une mousse Brij® O10 . 151
Figure 66 : Paramètres d'efficacité de l'extraction du néodyme par l'AKYPO® RO 90 VG 152
Figure 67 : Spéciation du néodyme en conditions stœchiométriques et rendement d'interface. 153
Figure 68 : Évolution du coefficient de stœchiométrie à l'interface du néodyme en fonction du pH 153
Figure 69 : Paramètres d'efficacité de l'extraction du néodyme dans les conditions équimolaires. . 155
Figure 70 : Spéciations du néodyme en conditions équimolaires..... 156
Figure 71 : Évolution du coefficient de stœchiométrie à l'interface en condition équimolaire. 157
Figure 72 : Paramètres d'efficacité de l'extraction du cuivre en condition stoechiométrique 159
Figure 73 : Évolution du coefficient de stœchiométrie à l'interface du cuivre en fonction du pH 160
Figure 74 : Paramètres d'efficacité de l'extraction du cuivre dans les conditions équimolaires..... 161
Figure 75 : Évolution du coefficient de stœchiométrie du cuivre en conditions équimolaires. 162
Figure 76 : Paramètres d'efficacité de l'extraction du lithium en conditions stoechiométriques 163
Figure 77 : Évolution du coefficient de stœchiométrie à l'interface du lithium en fonction du pH... 164
Figure 78 : Résumé en image des différents effets observés au cours du procédé de flottation.. 173

Figure A-1 : Schéma du système standard d'injection d'échantillons d'un ICP 181
Figure A-2 : Schéma standard d'un montage de diffusion aux petits angles. 185
Figure A-3 : Schéma de principe du traitement des données en diffusion aux petits angles 186
Figure A-4 : Schéma de principe de la théorie de la double couche 188
Figure A-5 : Schéma des forces de cohésion dans un système biphasique 191
Figure A-6 : Schéma de la dynamique d'adsorption d'un tensioactif 192
Figure A-7 : Schéma d'une électrode de verre combinée 195
Figure A-8 : Schéma du réacteur thermostaté pour les dosages pHmétrique..... 196

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Constituants chimiques issus de l'exploitation du combustible 10
Tableau 2 : Classification des éléments traces métalliques 12
Tableau 3 : Concentrations des éléments Cu, Zn, Cr et Ag dans les rejets d'eaux industrielles 12
Tableau 4 : Exemples de sources de contamination indirectes de l'eau en France 13
Tableau 5 : Matières stratégiques de l'Union Européenne 14
Tableau 6 : Comparatif des principaux procédés de séparation 24
Tableau 7 : Propriétés des éléments des terres rares. 37
Tableau 8 : Propriétés des alcalins 39
Tableau 9 : Propriétés des alcalino-terreux 40
Tableau 10 : Électronégativité moyenne selon Allred & Rochow de quelques ligands 41
Tableau 11 : Ordre de dureté selon Pearson de quelques ligands anioniques et cations métalliques 41
Tableau 12 : Propriétés chimiques à 25°C des sels de nitrates choisis pour l'étude 42
Tableau 13 : Constante d'autoprotolyse de l'eau en fonction de la température 43
Tableau 14 : Constantes de complexation et de dissociation à 25°C d'éléments trichargés 45
Tableau 15 : Constantes de complexation et de dissociation à 25°C d'éléments dichargés 48
Tableau 16 : Constante de complexation et de dissociation à 25°C d'éléments monochargés 49
Tableau 17 : Concept HLB de Griffin pour la classification des tensioactifs. 54
Tableau 18 : Évolution du pKa d'acides gras en fonction de la longueur de la chaîne alkyle 55
Tableau 19 : CMC et aire par tête d'acides gras en fonction de la force ionique 58
Tableau 20 : Coefficient de diffusion de l'acide caprique et de l'acide myristique. 59
Tableau 21 : Point de trouble de tensioactifs polyéthoxylés 60
Tableau 22 : Concentration micellaire critique et aire par tête de tensioactifs non-ioniques. 60
Tableau 23 : Coefficient de diffusion de tensioactifs polyéthoxylés. 61
Tableau 24 : « Carte d'identité » du tensioactif collecteur pour l'étude de la flottation ionique. 63
Tableau 25 : CMC, aire par tête et coefficient de diffusion apparent en fonction du pH à 25°C. 66
Tableau 26 : Densité de longueur de diffusion neutronique des différentes molécules utilisées 68
Tableau 27 : Paramètres de simulation des courbes de diffusion de neutrons en fonction du pH 70
Tableau 28 : Densité de longueur de diffusion électronique de la molécule d'AKYPO® 71

Tableau 29 : Paramètres de simulation des courbes de diffusion des rayons-X en fonction du pH. ... 73

Tableau 30 : CMC, aire par tête et coefficient de diffusion apparent de mélanges AKYPO®/M^{n+} 77

Tableau 31 : Constantes de complexation d'acétate métallique à différentes forces ioniques. 80

Tableau 32 : Constantes de complexation déterminées à partir de simulation de courbe de dosage 82

Tableau 33 : Épaisseur de film de mousse en fonction de la hauteur de mousse 119

Tableau 34 : Épaisseur de film de mousse en fonction du pH 121

Tableau 35 : Résumé de l'épaisseur de films de mousse en fonction de la hauteur de mousse 123

Tableau 36 : Fraction liquide, rayon des bulles et épaisseur de film de mousset en fonction du pH.125

Tableau 37 : Description des paramètres d'efficacité de l'extraction par flottation ionique. 137

Tableau 38 : Résumé de l'influence des paramètres d'efficacité sur les mécanismes de flottation. . 139

Tableau 39 : Solutions initiales de flottation sans modification du pH. 164

Tableau 40 : Évaluation des constantes de sélectivité à partir du rendement d'interface 167

Tableau 41 : Caractéristiques des solutions pour les expériences de séparation 169

Tableau A-1 : Raies d'émission utilisées pour chaque élément considéré 182

Tableau A-2 : Liste des techniques de détermination de tension de surface liquide 192

LISTE DES ÉQUATIONS

Équation 1 : Réaction générale d'hydrolyse (basique) des cations..... 43
Équation 2 : Réaction d'hydrolyse (acide) d'un cation..... 43
Équation 3 : Dissociation et constante de dissociation des hydroxydes métalliques solides..... 44
Équation 4 : Dissociation acide des hydroxydes métalliques solides..... 44
Équation 5 : Isotherme de Gibbs développé pour les solutions diluées à un seul soluté..... 52
Équation 6 : Expression de l'aire par tête en fonction de l'excès superficiel..... 52
Équation 7 : Expression du paramètre d'empilement. 52
Équation 8 : Longueur de Tanford (en Å) d'une chaîne alkyle (R)..... 52
Équation 9 : Volume de Tanford (en $Å^3$) d'une chaîne alkyle linéaire..... 53
Équation 10 : HLB pour les tensioactifs non-ioniques de type C_iE_j. 54
Équation 11 : Réaction d'hydrolyse basique d'un acide gras..... 55
Équation 12 : Degré d'ionisation d'un acide gras en fonction du pH. 56
Équation 13 : Structure du couple acide/base de l'AKYPO® RO 90 VG..... 61
Équation 14 : Définition du pH dans le cas d'un acide faible RCOOH dilué. 64
Équation 15 : Expression du *Guinier* pour la diffusion. 69
Équation 16 : Expression de l'intensité initiale calculée en fonction des paramètres expérimentaux. 69
Équation 17 : Expression de l'intensité diffusée pour un objet type cœur/coquille. 72
Équation 18 : Équilibres chimiques pris en compte pour la détermination de la complexation..... 81
Équation 19 : Composition du volume d'une mousse 89
Équation 20 : Définition de la fraction liquide 89
Équation 21 : Loi de Laplace appliquée à une interface liquide air..... 92
Équation 22 : Loi de *Laplace* appliquée à un film de mousse plan 95
Équation 23 : Expression de la pression de disjonction dans un film de mousse. 96
Équation 24 : Expression du module élastique de *Gibbs-Marangoni*. 96
Équation 25 : Coefficient de diffusion effectif du gaz à travers une paroi liquide..... 99
Équation 26 : Définition de la capacité moussante..... 101
Équation 27 : Définition du foisonnement d'une mousse 101
Équation 28 : Facteur de stabilité volumique 102
Équation 29 : Taux moyen de coalescence statique 102
Équation 30 : Facteur de stabilité liquide..... 102

Équation 31 : Relation de *Maxwell* pour les mousses humides 104
Équation 32 : Relation de *Lemlich* pour les mousses sèches. 104
Équation 33 : Relation empirique de la conductivité relative de la mousse 104
Équation 34 : Expression de la surface spécifique d'une mousse 113
Équation 35 : Expression de la fraction liquide de la mousse en fonction de la densité de films 113
Équation 36 : Relation entre l'épaisseur des films de mousse et la période des oscillations 115
Équation 37 : Calcul de la fraction liquide des films d'empilement cubique de cubes 125
Équation 38 : Définition de la concentration d'une tranche dans le film pour l'adsorption 126
Équation 39 : Définition de la concentration d'une tranche dans le film pour la déplétion 126
Équation 40 : Définition du pourcentage d'ions adsorbés. 127
Équation 41 : Équilibres d'adsorption à l'interface liquide-air et constantes d'équilibre 133
Équation 42 : Équilibre d'échange ionique à l'interface entre cations de charge différente 133
Équation 43 : Conservation du flux de liquide 133
Équation 44 : Conservation de la masse en mode continu 133
Équation 45 : Conservation du volume de liquide 135
Équation 46 : Conservation de la masse en mode semi-continu 135
Équation 47 : Conservation de matière d'un soluté dans la mousse collapsée. 136
Équation 48 : Définition du rendement d'interface et du rendement de transpor d'un soluté 136
Équation 49 : Définition du coefficient de stœchiométrie moyen à l'interface 140
Équation 50 : Sélectivité d'un soluté X par rapport à un soluté Y 140
Équation 51 : Définition de la constante de sélectivité à partir des rendements d'interfaces 140
Équation 52 : Isotherme d'adsorption d'un métal à la surface d'une bulle 141
Équation 53 : Vitesse d'ascension d'une bulle dans un liquide pure d'après la relation de Stokes 141
Équation 54 : Équation cinétique d'extraction d'un métal par flottation. 141
Équation 55 : Équilibre d'échange ionique à la surface des bulles. 142
Équation 56 : Coefficient de sélectivité défini comme la constante de sélectivité apparente 142
Équation 57 : Variation de la concentration en ion en fonction de la quantité d'interface créée 143
Équation 58 : Équation différentielle générale pour l'extraction des ions par échange ionique. 143
Équation 59 : Relation entre la concentration des ions et le coefficient de sélectivité. 143
Équation 60 : Énergie libre standard de Gibbs pour l'adsorption. 144
Équation 61 : Définition de la concentration en tensioactif déprotoné après dissolution des sels 165
Équation 62 : Équilibre d'échange ionique à l'interface entre deux ions de même charge. 168
Équation 63 : Équilibre d'échange ionique entre le néodyme et un ion monochargé 169

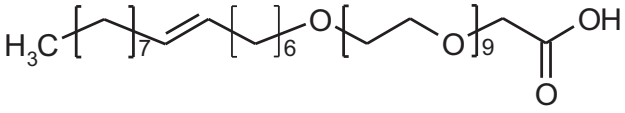
Équation 64 : Équilibre d'échange ionique entre le néodyme et un ion dichargé 169
Équation 65 : Équilibre d'échange de charges à l'interface 170

Équation A- 1 : Concentration en tensioactif déterminée par analyse COT 183
Équation A- 2 : Réaction de Karl Fischer 183
Équation A- 3 : Réactions de dosage de l'eau par la méthode de Karl Fischer 183
Équation A- 4 : Définition du vecteur d'onde de diffusion 185
Équation A- 5 : Définition de l'intensité diffusée par un échantillon 185
Équation A- 6 : Définition de la densité de longueur de diffusion 185
Équation A- 7 : Calcul de l'intensité diffusée en unité absolue 187
Équation A- 8 : Équation de Henry (mobilité électrophorétique) 189
Équation A- 9 : Longueur de Debye 189
Équation A- 10 : Force ionique 189
Équation A- 11 : Théorie générale de la pression de disjonction de film liquide 190
Équation A- 12 : Équation de Gibbs 191
Équation A- 13 : Isotherme d'adsorption de Langmuir 193
Équation A- 14 : Équation de la dynamique d'adsorption de Ward-Tordai 193
Équation A- 15 : Définition du pH 194
Équation A- 16 : Définition de l'activité chimique 194
Équation A- 17 : Définition de constante de réaction 194
Équation A- 18 : Relation entre la différence de potentiels mesurée et le pH 195
Équation A- 19 : Fonction de Gran 195

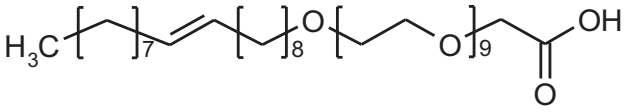
STRUCTURE DES MOLÉCULES

AKYPO® RO 90 VG :

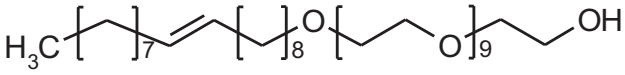
Mélange de



Et



Brij® O10 :



LISTE DES ABRÉVIATIONS

Abréviation	Signification
AIEA	Agence Internationale de l'Énergie Atomique (voir IAEA)
AKYPO®	AKYPO® RO 90 VG
An	Actinide(s)
APE	Agence de Protection de l'Environnement (voir EPA)
ASTM	American Society for Testing and Materials (voir SAEM)
BRGM	Bureau de Recherches Géologiques et Minières
CCD	Charged Coupled Device (dispositif à couplage de charge)
CEA	Commissariat à l'Énergie Atomique et aux énergies alternatives
CID	Unique Charge Injection Device (dispositif de transfert de charge)
CL	Cristal Liquide
COA	COAcervat
COT	Carbone Organique Total (voir TOC)
DEN	Direction de l'Énergie Nucléaire
DIAMEX	DIAmide Extraction
DLVO	Théorie de Derjaguin, Landau, Verwey and Overbeek
DNPA	Diffusion des Neutrons aux Petits Angles (voir SANS)
DTCD	Département de Traitement et de Conditionnement des Déchets
DXPA	Diffusion des rayons X aux Petits Angles (voir SAXS)
EPA	Environmental protection Agency (voir APE)
EPT	Extraction par Point de Trouble
ESI-MS	Spectrométrie de masse d'ionisation par électronébuliseur
ETK	Extraction par Température de Krafft
EXAM	EXtraction de l'AMéricium
GANEX	Grouped Actinide EXtraction (extraction groupée des actinides)
IAEA	International Atomic Energy Agency (voir AIEA)
ICP	Inductive Coupled Plasma (Plasma à Couplage Inductif)
ICSM	Institut de Chimie Séparative de Marcoule
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry (voir UICPA)
L2IA	Laboratoire des Ions aux Interfaces Actives
LCFI	Laboratoire de Chimie des Fluides complexes et d'Irradiation
LDV	Laser Doppler Velocimetry (vélocimétrie laser)
Ln	Lanthanide(s)
M^{n+}	Cation métallique
NDIR	Non Dispersive Infrared sensor (détecteur infrarouge non dispersif)
OES	Optical Emission Spectroscopy (Spectrométrie d'Émission Optique)

PUREX	Plutonium and Uranium Reduction and EXtraction
SAEM	Société Américaine pour les Essai et les Matériaux (voir ASTM)
SANEX	Séparation des ActiNides par EXtraction
SANS	Small Angle Neutron Scattering (voir DXPA)
SAXS	Small Angle X-ray Scattering (voir DNPA)
SPDE	Service des Procédés de Décontamination et d'Enrobage des déchets
T°	Température
TA	Tensioactif
TOC	Total Organic Carbon (voir TOC)
UF	Ultrafiltration
USGS	United States Geological Survey (Bureau d'étude géologique des USA)
VdW	Van der Walls

GRANDEURS PHYSIQUES UTILISEES

Dimensions

Grandeur de base	Symbole de la dimension
Longueur	[L]
Masse	[M]
Temps, durée	[T]
Courant électrique	[I]
Température thermodynamique	[θ]
Quantité de matière	[N]
Intensité lumineuse	[I]
Grandeur sans dimension	1
Grandeur de dimension 1	1

Caractères usuels minuscules

Symbole	Dénomination	Unité usuelle	Dimension
a	Activité chimique	sans unité	1
b	Pente initiale des courbes de tension de surface	$N.m^2.mol^{-1}$	$[L]^3[N]^{-1}[T]^{-2}$
b_i	Longueur de diffusion	$cm.mol^{-1}$	$[L][N]^{-1}$
d	Densité volumique	$entité.m^{-3}$	$[L]^{-3}$
d_B	Diamètre des bulles	mm	[L]
e	Épaisseur d'un film de mousse	Å	[L]
$e_{éch}$	Épaisseur échantillon	mm	[L]
f	Facteur d'expansion ou foisonnement	sans unité	1
h	Hauteur	mm	[L]
k_m	Coefficient de transfert de masse	$m.s^{-1}$	$[L][T]^{-1}$
l_c	Longueur de chaîne alkyle	Å	[L]
l_m	Longueur moléculaire	Å	[L]
n	Facteur d'espèce ou nombre de charge	sans unité	1
pH	Potentiel hydrogène	sans unité	1
pK_a	Cologarithme de la constante d'acidité	sans unité	1
pK_e	Constante d'autoprotolyse de l'eau	sans unité	1
r_b	Rayon moyen des bulles	mm	[L]
r_i	Rayon ionique	Å	[L]
r_p	Rayon de particule	nm	[L]
s	Solubilité	$g.L^{-1}$	$[M][L]^{-3}$
t	Temps	s	[T]

$t_{œ}$	Temps d'apparition d'un œil dans une mousse	s	[T]
v_C	Volume de chaine alkyle	Å^3	[L]^3
v_e	Vitesse d'extraction	s^{-1}	[T]$^{-1}$
z	Nombre de charge	sans unité	1

Caractères usuels majuscules

Symbole	Dénomination	Unité usuelle	Dimension
A	Aire ou surface par tête polaire	Å^2	[L]^2
A^M	Quantité de surface totale développée par la mousse	M^2	[L]^2
C	Concentration molaire	mol.L^{-1}	[N][L]$^{-1}$
C^C	Concentration dans le concentrât	mol.L^{-1}	[N][L]$^{-1}$
C^i	Concentration initiale	mol.L^{-1}	[N][L]$^{-1}$
C^R	Concentration dans le retentât	mol.L^{-1}	[N][L]$^{-1}$
$C_{TA}^{dép}$	Concentration en tensioactif déprotoné par complexation	mol.L^{-1}	[N][L]$^{-1}$
CM	Capacité moussante	sans unité	1
CMC	Concentration micellaire critique	mol.L^{-1}	[N][L]$^{-1}$
CPP	Paramètre d'empilement	sans unité	1
D	Coefficient de diffusion	m^2.s^{-1}	[L]^2[T]$^{-1}$
D_{eff}	Coefficient de diffusion effectif du gaz entre deux bulles	m^2.s^{-1}	[L]^2[T]$^{-1}$
D_f	Coefficient de diffusion volumique du gaz	m^2.s^{-1}	[L]^2[T]$^{-1}$
D_l	Facteur de dilution	sans unité	1
E	Paramètre d'enrichissement	sans unité (%)	1
E_e	Différence de potentiel	mV	[L]^2[M][I]$^{-1}$[T]$^{-3}$
E_{GM}	Module élastique de *Gibbs-Marangoni*	MPa	[M][T]^2[L]$^{-1}$
F	Force ionique	mol.L^{-1}	[N][L]$^{-1}$
FD	Facteur de décontamination	sans unité (%)	1
G	Énergie libre de Gibbs	J.mol^{-1}	[M][L]^2[T]$^{-2}$
H	Courbure	mm^{-1}	[L]$^{-1}$
HLB	Balance hydrophile-lipophile	sans unité	1
$I(Q)$	Intensité de diffusion	cm^{-1}	[L]$^{-1}$
K	Constante de réaction thermodynamique	sans unité	1
K'	Constante de réaction thermodynamique apparente	sans unité	1
K_a	Constante d'acidité	sans unité	1
K_e	Produit ionique de l'eau	sans unité	1
K_L	Constante d'équilibre d'adsorption de *Langmuir*	mol^{-1}	[N]
K_S	Constante de solubilité (ou de dissociation) basique	sans unité	1
K_S^W	Constante de solubilité (ou de dissociation) acide	sans unité	1
K_X^Y	Constante de sélectivité	sans unité	1
L	Distance échantillon détecteur	mm	[L]

M	Masse molaire	g.mol^{-1}	[M][N]
N_{agg}	Nombre d'agrégation	sans unité	1
N_C	Nombre de carbones	sans unité	1
$N_{micelle}$	Concentration en micelle	micelle.cm^{-3}	[L]$^{-3}$
P	Pression	Pa	[M][T]^2[L]$^{-1}$
$P(Q)$	Facteur de forme	sans unité	1
P_C	Pression capillaire	Pa	[M][T]^2[L]$^{-1}$
Q	Vecteur d'onde de diffusion	Å^{-1}	[L]$^{-1}$
Q_{air}	Débit d'air	mL.min^{-1}	[L]^3[T]$^{-1}$
Q^C	Débit de concentrât	mL.min^{-1}	[L]^3[T]$^{-1}$
Q^i	Débit d'entrée	mL.min^{-1}	[L]^3[T]$^{-1}$
Q^R	Débit de retentât	mL.min^{-1}	[L]^3[T]$^{-1}$
P	Paramètre de pollution	Sans unité (%)	1
R	Rendement	sans unité (%)	1
R^I	Rendement d'interface	sans unité (%)	1
R^T	Rendement de transport	sans unité (%)	1
R_1, R_2	Rayons de courbure principaux	cm	[L]
R_C	Rayon de cisaillement	nm	[L]
R_G	Rayon de giration	cm	[L]
S	Paramètre de séparation	sans unité	1
S_{int}	Surface interne d'une bulle	mm^2	[L]^2
$S(Q)$	Facteur de structure	sans unité	1
SL	Stabilité liquide	sans unité (%)	1
ST	Coefficient de stœchiométrie à l'interface	sans unité	1
SV	Stabilité volumique	sans unité (%)	1
T	Paramètre de transport	sans unité (%)	1
T	Température absolue	K	[θ]
T_{CS}	Taux moyen de coalescence statique	cm^3.s^{-1}	[L]^3[T]$^{-1}$
T_r	Coefficient de transmission	sans unité	1
U_B	Vitesse d'ascension d'une bulle	m.s^{-1}	[L][T]$^{-1}$
U_E	Mobilité électrophorétique	m^2.V^{-1}.s^{-1}	[T]^2[I][M]$^{-1}$
V	Volume	mL	[L]^3
V_m	Volume moléculaire	Å^3	[L]^3
V^C	Volume de concentrât	mL	[L]^3
V^i	Volume initiale	mL	[L]^3
V^R	Volume de rétentât	mL	[L]^3
$V_{micelle}$	Volume d'une micelle	cm^3	[L]^3
V_{mol}	Volume molaire	cm^3.mol^{-1}	[L]^3[N]

Caractères grecs

Symbole	Dénomination	Unité usuelle	Dimension
α	Degré d'ionisation d'un acide gras	sans unité	1
β	Constante de complexation (ou d'hydrolyse basique)	sans unité	1
β^w	Constante d'hydrolyse acide	sans unité	1
γ	Tension de surface	$mN.m^{-1}$	$[M][T]^2$
Γ	Excès superficielle	$mol.m^{-2}$	$[N][L]^{-2}$
ε	Permittivité du milieu	$F.m^{-1}$	$[T]^4[I]^2[M]^{-1}[L]^{-3}$
ε_r	Permittivitté diélectrique relative (constante diélectrique)	sans unité	1
ζ	Potentiel zéta	mV	$[L]^2[M][T]^{-3}[I]^{-1}$
η	Viscosité dynamique	Pa.s	$[M][L]^{-1}[T]^{-1}$
η_S	Viscosité dynamique de surface	Pa.s	$[M][L]^{-1}[T]^{-1}$
θ	Angle de diffusion/réflectivité	rad	1
κ^{-1}	Longueur de Debye	Å	[L]
λ	Longueur d'onde	nm	[L]
μ	Potentiel chimique	$J.mol^{-1}$	$[L]^2[M][N]^{-1}[T]^{-2}$
Π	Pression de disjonction	Pa	$[M][T]^2[L]^{-1}$
$\bar{\rho}$	Densité de longueur de diffusion	cm^{-2}	$[L]^{-2}$
σ	Conductivité électrique	$S.m^{-1}$	$[I]^2[T]^2[M]^{-1}[L]^{-3}$
Σ	Surface spécifique de la mousse	m^{-1}	[L]
Σ_X^Y	Sélectivité	sans unité	1
φ	Humidité ou fraction volumique de liquide	sans unité (%)	1
ϕ	Fraction volumique	sans unité (%)	1
ϕ_0	Potentiel de surface	mV	$[L]^2[M][T]^{-3}[I]^{-1}$
ϕ_D	Potentiel de Stern	mV	$[L]^2[M][T]^{-3}[I]^{-1}$
χ	Coefficient d'activité chimique	sans unité	1

Constantes

Symbole	Dénomination	Valeur
e_e	Charge élémentaire	$1{,}60217657.10^{-19}$ C
ε_0	Permittivité du vide	$8{,}854187.10^{-12}$ $F.m^{-1}$
F_a	Constante de *Faraday*	96 485,3365 $s.A.mol^{-1}$
h_E	Constante de Henry (dépend du gaz/liquide et de T)	en $mol.Pa^{-1}.m^{-3}$
k_B	Constante de *Boltzmann*	$1{,}3806488.10^{-23}$ $m^2.kg.K^{-1}.s^{-2}$
l_B	Longueur de *Bjerrum*	≈ 7 Å à 298 K
N_A	Constante d'*Avogadro*	$6{,}02214129.10^{23}$ $entité.mol^{-1}$
R	Constante des gaz parfaits	8,3144621 $J.mol^{-1}.K^{-1}$
r_e	Rayon de l'électron	$2{,}81.10^{-13}$ cm

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Suite à la loi Bataille de 1991[i] et à la loi de 2006,[ii] la recherche dans le domaine du nucléaire a pris un nouvel essor, et met un point d'honneur à maîtriser et contrôler la nature et la quantité des déchets produits par l'industrie de l'énergie. La décontamination, la séparation et la valorisation des matières produites au cours et en conséquence de la réaction de fission, sont au centre des préoccupations de l'Institut de Chimie Séparative de Marcoule (ICSM/L2IA) et du Laboratoire de Chimie des Fluides complexes et d'Irradiation (DEN/DTCD/SPDE/LCFI). Dans cette optique, ces derniers proposent d'étudier la flottation ionique pour permettre de décontaminer les effluents liquides en utilisant de l'air. Cette technique laisse imaginer un éventuel procédé de substitution à la séparation liquide-liquide poussée (séparation entre actinides et lanthanides) ou à l'évaporation. Le procédé de flottation a quant à lui été éprouvé dans les domaines de l'extraction/séparation du minerai ou encore le désencrage du papier. Son application englobe l'extraction de métaux lourds ou critiques dont la Commission Européenne établie une liste des éléments présentant un enjeu économique majeur pour le développement des nouvelles technologies émergentes, dans son rapport de 2010.[1] Parmi ces éléments figurent notamment les lanthanides, membres du groupe des terres rares et des produits de fissions.

La flottation ionique, utilisée pour la récupération et l'extraction des ions à partir de solutions aqueuses diluées, reste une technologie de séparation émergente. Dans ce procédé, un tensioactif (collecteur) constitué par une chaîne hydrocarbonée et une tête polaire chargée est utilisé. Cette dernière a pour but de s'associer, par effet électrostatique ou par complexation, aux ions à extraire présents en solution. Ce tensioactif est employé afin d'assurer l'adsorption des ions de charge opposée (colligend) sur l'interface liquide/gaz. La génération de mousse par circulation d'air conduit le collecteur accompagné de son colligend à se concentrer. L'extraction/séparation est ensuite opérée par écumage de la mousse. La forte capacité d'enrichissement des ions et les faibles coûts des installations font de la flottation ionique un procédé technologiquement et économiquement attractif pour le traitement de grands volumes de solutions aqueuses diluées que d'autres méthodes de séparation classiques (l'extraction par solvant, la précipitation ou encore l'évaporation).

Le schéma de principe d'un montage de laboratoire est résumé en Figure 1. Il se compose d'une colonne double enveloppe thermostatée avec à sa base un verre fritté utilisé pour maintenir la solution et permettre l'injection de gaz, et à son sommet d'un récipient de récupération de mousse (ballon) où cette dernière va collapser et donner naissance au concentrât.

[i] LOI n° 91-1381 du 30 décembre 1991 relative aux recherches sur la gestion des déchets radioactifs (1) (JORF n°1 du 1 janvier 1992 page 10).
[ii] LOI n° 2006-739 du 28 juin 2006 de programme relative à la gestion durable des matières et déchets radioactifs (1) (JORF n°149 du 29 juin 2006 page 9721 texte n° 1).

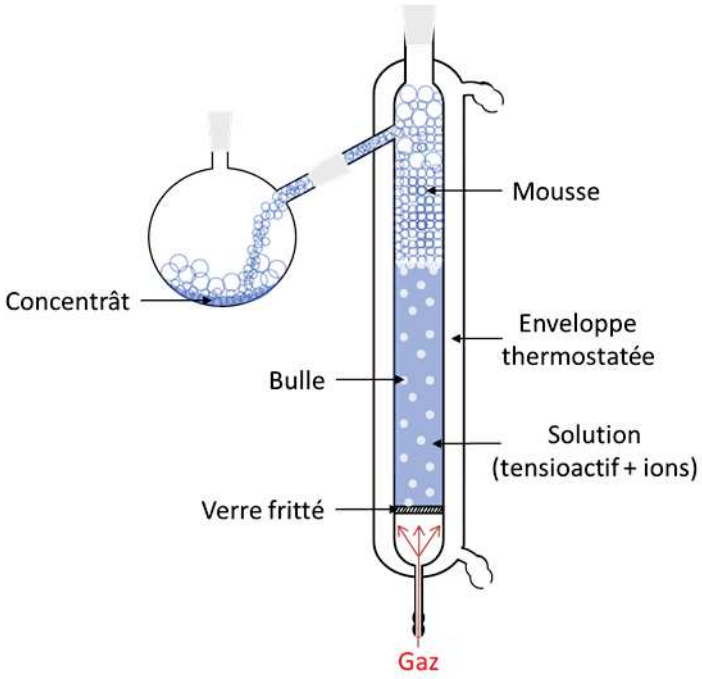


Figure 1 : Schéma d'un réacteur de flottation de type colonne thermostatée.

L'originalité et l'avantage d'un tel procédé repose sur l'utilisation de la mousse. Celle-ci permet de développer une grande quantité d'interfaces et par conséquent d'accroitre l'efficacité de l'extraction tout en réduisant le volume des effluents produits. Ces interfaces extractantes se situent principalement dans les films de mousse qui peuvent se décomposer en deux parties (Figure 2 (a)): un cœur, contenant la solution à décontaminer, dont l'épaisseur peut être modifiée sous l'effet du drainage ; et deux couches superficielles où les ions vont s'adsorber. De ce fait, la répartition de la quantité totale d'ions au sein d'un film de mousse se fera entre les couches adsorbées et le cœur du film, et dépendra à la fois de l'épaisseur du film et de la concentration dans le liquide. Une illustration intéressante du rôle des interfaces se base sur le cas de la décontamination de l'eau de mer. Celle-ci contient de nombreux ions de charges et de concentrations différentes allant de l'échelle des ultra-traces pour l'uranium U (≈ 1,5 ppb) à plusieurs grammes par litre pour le sodium Na (≈ 10 $g.kg^{-1}$).[2] La Figure 2 (b) présente les prédictions de l'évolution de la quantité d'ions adsorbés à l'interface eau/air par rapport à la quantité d'ions totale en fonction de l'épaisseur du film, en supposant une couverture monomoléculaire d'ions à l'interface. Elle nous montre que pour des ions à de fortes concentrations comme le sodium (Na^+) ou le calcium (Ca^{2+}), il faudra ainsi atteindre des épaisseurs de films inférieures à la dizaine de micromètres pour que l'effet des interfaces devienne significatif, tandis que pour les ions dilués comme le strontium (Sr^{2+}) ou fortement dilués comme l'uranium (UO_2^{2+}), des épaisseurs respectivement de l'ordre du millimètre et du mètre suffisent. L'extraction sera donc d'autant plus efficace que l'épaisseur du film est faible. Cela implique non seulement de travailler avec des complexants très forts et très sélectifs dans le cas d'effluents peu concentrés, mais surtout de contrôler l'épaisseur des films, c'est-à-dire les mécanismes régissant l'humidité de la mousse, et par là même le volume des effluents produits.

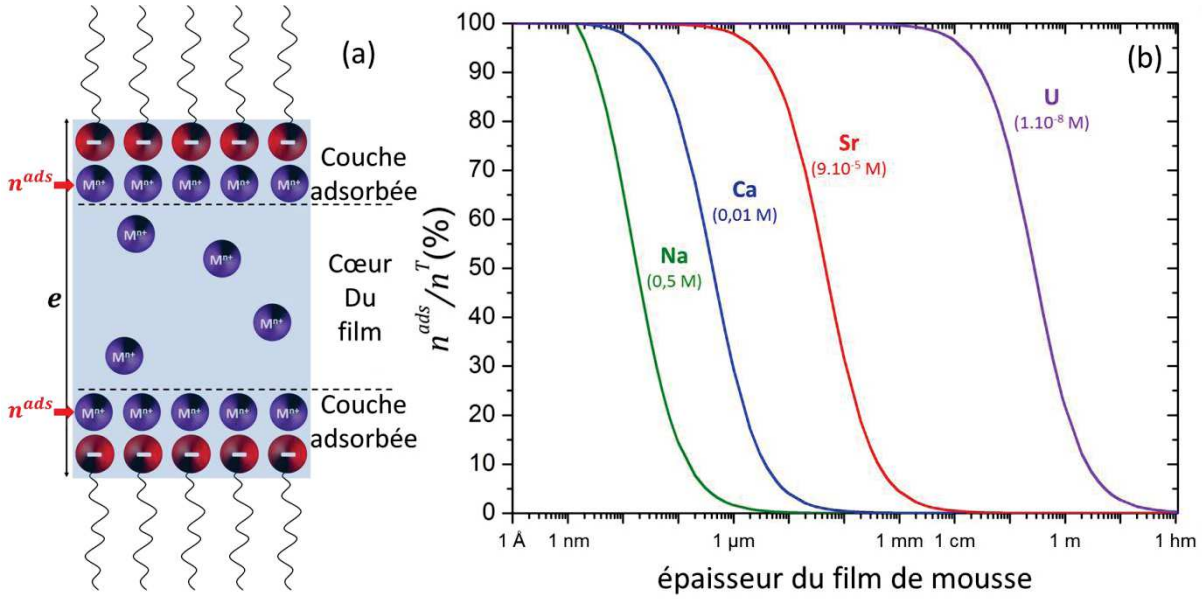


Figure 2 : (a) Schéma d'un film de mousse, (b) évolution du pourcentage d'ions adsorbés en fonction de l'épaisseur du film de mousse pour différents ions contenus dans de l'eau de mer en considérant une couverture monomoléculaire d'ions à l'interface.

Généralement les mousses créées en flottation ionique sont stabilisées par des tensioactifs formant des films de type *Langmuir* (couple tensioactif/ion possédant une solubilité inférieure à 10^{-6} – 10^{-7} M) qui, après collapse de la mousse, donnent naissance à un résidu solide contenant le métal (sublate). De tels résidus solides, de par leur composition et leur état, restreignent les possibles voies de recyclage et de conditionnement. Citons notamment comme exemple de tensioactif, formant ce type de films une fois complexé, le chlorure de dodécylamine ($C_{12}H_{25}NH_3Cl$) utilisé pour l'extraction d'anions de types chlorocomplexes ou cyanocomplexes,[3] ou le dodécylsulfate de sodium ($C_{12}H_{25}SO_4Na$) employé pour l'extraction de cations métalliques.[4] D'autre part, l'utilisation de mousses stabilisés par des tensioactifs formant des films de *Gibbs* (couple tensioactif/ion soluble avec formation de micelles) qui, après collapse de la mousse, conduit à la formation d'un nouveau liquide a été très peu étudiée en flottation ionique. Ce type de mousse présente pourtant un avantage certains en termes de concentration, de recyclage et de traitement des déchets, du fait de l'obtention d'effluents sous forme liquide. Cependant les tensioactifs généralement utilisés pour former de tels films précipitent systématiquement lorsque l'ion à extraire est multichargé.

L'objectif de cette thèse est l'étude fondamentale du procédé de flottation ionique pour l'extraction et la séparation d'ions mono et multichargés faisant intervenir des mousses stabilisées par des films liquides. Ce travail cherche donc à poser les bases de la compréhension physicochimique d'un tel procédé afin d'imaginer son potentiel développement à l'échelle industrielle. Cette étude se base tout d'abord sur le choix d'un tensioactif possédant à la fois de bonnes propriétés moussantes et complexantes et ne précipitant pas en présence d'ions multichargés. Celui-ci doit posséder les propriétés structurales d'un amphiphile classique et une partie ionique potentiellement complexante. On se propose donc d'utiliser le tensioactif industriel AKYPO® RO 90 VG ($C_{16\text{-}18:1}E_9COOH$), fourni par la société KAO Chemicals (Emmerich, Allemagne). Ce composé possède les propriétés tensioactives et complexantes requises permettant l'extraction des ions tout en permettant la formation de mousses à films de *Gibbs* relativement stables, et ayant la propriété très particulière de ne pas précipiter même en présence d'ions multichargés (Figure 3).

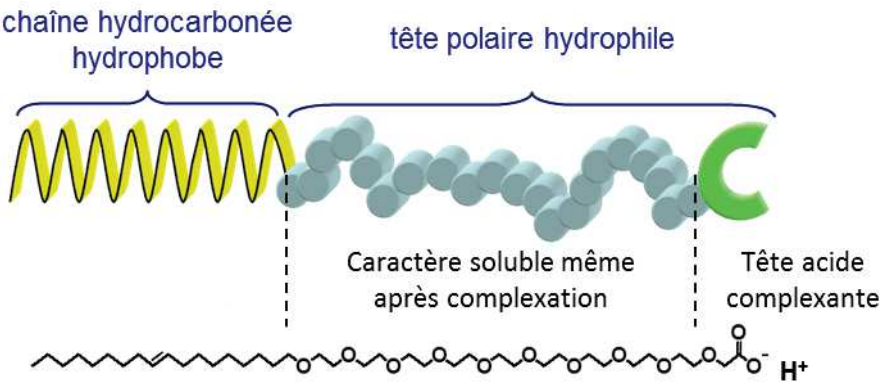


Figure 3 : Schéma standard et formule topologique du tensioactif AKYPO® 90 VG utilisé pour l'étude de la flottation ionique.

Le choix des colligends est motivé par le contexte économique et les problématiques liées au nucléaire et à la décontamination des métaux lourds ou critiques. Ce travail va se focaliser principalement sur le néodyme, lanthanide trichargé en solution, et le cuivre, métal de transition. L'europium, le strontium, le calcium, le lithium et le sodium sont également sélectionnés pour l'étude de la séparation par flottation ionique.

Dans une première partie, nous détaillerons l'origine des ions rencontrés dans divers effluents industriels en montrant qu'ils peuvent être considérés à la fois comme des déchets ou comme des matières valorisables selon la situation économique et sanitaire. Un bref rappel des procédés d'extraction courant permettra de mettre en exergue leurs avantages et inconvénients, et ainsi de situer la flottation ionique dans le contexte actuel. Le procédé sera alors détaillé en soulignant la pluridisciplinarité de la technique.

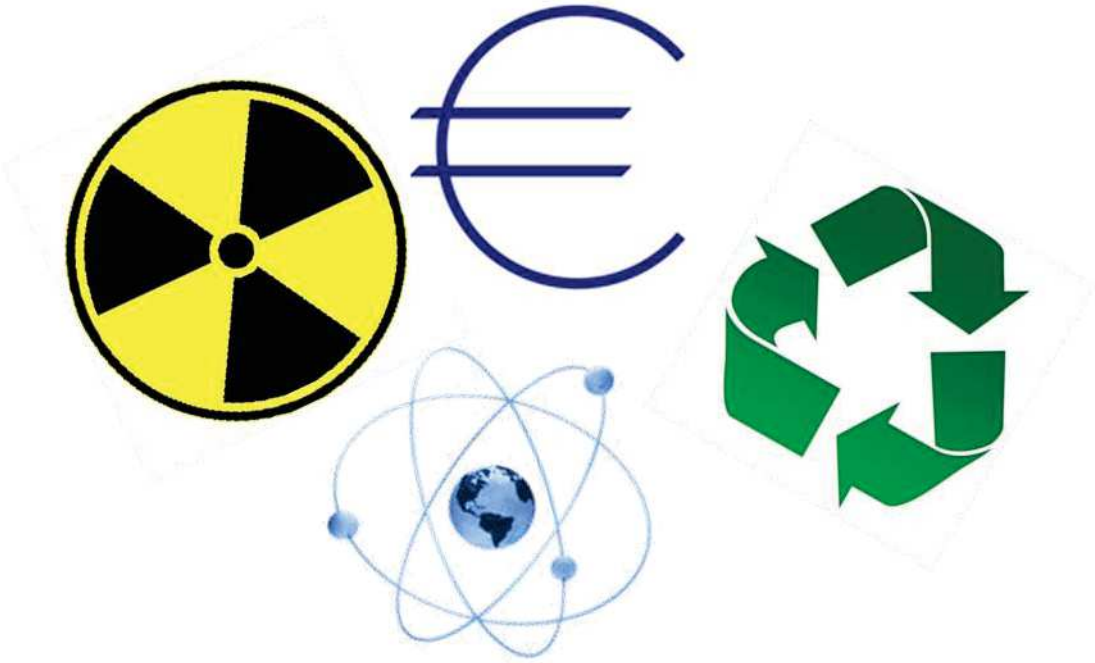
Nous nous intéresserons dans la seconde partie à la physicochimie des solutions moussantes. Dans un premier temps, nous justifierons le choix des ions sélectionnés pour l'étude de la flottation en précisant la nature et la répartition des espèces présentent en solution en fonction du pH (spéciation). Dans un second temps, les propriétés acide-base et tensioactives du collecteur choisi seront caractérisées respectivement par *pH*métrie et par tensiométrie, Diffusion des rayons X aux Petits Angles (DXPA) et Diffusion de Neutron aux Petits Angles (DNPA). Cela nous permettra d'estimer notamment le pK_a de la fonction carboxylique du tensioactif, la concentration micellaire critique (CMC) ainsi que la forme des agrégats formés en solution. Enfin l'étude des mélanges tensioactif/ion par mesure électrophorétique et *pH*métrique sur les agrégats nous renseignera sur la nature des interactions misent en jeu et permettra de discuter des ordres de sélectivité et d'estimer des constantes de complexation.

La troisième partie se penchera sur l'étude des mousses de flottation. On déterminera les paramètres expérimentaux permettant d'obtenir des mousses de stabilité convenable pour la flottation. Ces mousses seront analysées par conductimétrie, DNPA et analyse d'images et leurs stabilité et propriétés en fonction du pH et en présence de sels seront discutées en lien avec les résultats obtenus dans les parties précédentes. Ces analyses permettront d'évaluer les paramètres de conception et les paramètres physicochimiques à fixer, tels que la concentration en tensioactif initiale, le débit de gaz ou la hauteur de réacteur, afin de réaliser les expériences de flottation dont les réacteurs sont fortement inspirés des travaux d'Annabelle Laplace.[5]

Enfin, les expériences de flottation ionique sur colonne à l'échelle du laboratoire seront traitées, dans la dernière partie, en prenant en compte les analyses physicochimiques précédentes. Nous montrerons comment analyser l'efficacité du collecteur en termes d'extraction, de séparation et de concentration des ions afin d'élucider les mécanismes fondamentaux régissant les rendements du procédé de flottation ionique.

PARTIE I :

Contexte et objectifs de l'étude



PARTIE I: CONTEXTE ET OBJECTIFS DE L'ÉTUDE

Cette première partie introduit les concepts généraux du procédé de flottation ionique utilisé pour l'extraction et la séparation d'ions, aussi bien dans le domaine de la décontamination des liquides que dans le domaine du recyclage des métaux.

Dans la première section, l'origine ainsi que la nature des ions rencontrés en solution sont présentées faisant état de la diversité des effluents liquides ainsi que de leur composition chimique qui permettra de justifier dans la suite le choix des ions modèles pour l'étude du procédé d'extraction.

Dans la seconde section, une synthèse bibliographique des procédés actuels de décontamination des liquides ainsi que leurs divers avantages et inconvénients permet de mettre en avant les atouts d'un procédé faisant appel à l'utilisation d'une mousse.

Dans la troisième section, la description du procédé de flottation ionique permet de mettre en avant ses potentialités comme procédé d'extraction de métaux rares et de matières polluantes.

Enfin dans la dernière section, un rappel est fait sur les objectifs de la thèse ainsi que sur le choix des axes scientifiques de l'étude.

I.1- Nature des ions en solution

Les ions rencontrés en solution sont de différentes natures. Ils peuvent être simples[i] comme la majorité des cations métalliques, ou polyatomiques du fait d'une **complexation**[ii] ou d'une hydrolyse. Ils peuvent également différer par la nature de leur charge mais également par leur nombre de charges. Ce nombre de charges dépend des degrés d'oxydation des éléments qui composent l'ion.[iii] Une autre caractéristique des ions en solution est leur nombre de coordination qui dépend aussi bien de leur taille que de leur charge (nature et nombre), et souligne leur capacité à complexer. Ces différentes caractéristiques définissent la **spéciation** des ions, c'est-à-dire leur distribution parmi l'ensemble des espèces chimiques définit dans un système.[6] Dans le cadre de l'extraction/séparation, cette spéciation joue un rôle important sur le choix des molécules à employer afin d'optimiser les interactions et donc les sélectivités. Du fait de l'importance de la spéciation des ions en solution, une section de la PARTIE II y est consacrée.

Les ions sont présents à l'état naturel aussi bien dans les sols que dans les eaux minérales et sont parfois utilisés dans la formulation de cosmétiques. Leur présence est souvent synonyme de bienfaits ou ne présente pas de dangers pour la santé. Cependant, dans certains cas, ceux-ci sont présents en trop grandes quantités et rendent impropre à la consommation comme dans l'eau de mer. Parfois ces ions sont issus d'une source extérieure au milieu modifiant sa teneur. Ces ions sont alors

[i] Ou monoatomique.
[ii] Formation d'une entité moléculaire impliquant deux ou plusieurs entités chimiques (ioniques ou non chargées). La liaison entre les composants est généralement plus faible qu'une liaison covalente. En chimie inorganique il est préférable de parler de liaison de coordination et d'entité coordonnée. (*IUPAC goldbook*)
[iii] Ou l'entité coordonnée.

considérés comme des **contaminants**.[i] Suivant l'utilisation et les propriétés des ions, ceux-ci seront considérés soit comme des matières valorisables, pouvant être recyclées pour être réutiliser dans la construction de nouveaux matériaux, soit être considérés comme des contaminants qu'il faut séparer.

Un **contaminant** est une substance décelée dans un milieu, où elle ne se trouve pas normalement.[ii] La **contamination** est alors avérée lorsque la concentration de l'élément **contaminant** est significativement supérieure à la concentration naturelle.[iii, 7, 8] Si cette contamination engendre une gêne ou une nuisance par altération des propriétés ou qualité du milieu, on parle alors de **pollution**.[iv] Dans le cas de la contamination des eaux, cette pollution provient de différentes sources et la nature des ions contaminants dépend de leur origine.

I.1.1- Contamination nucléaire

On parle de contamination nucléaire d'effluent lorsque l'ion contaminant est un **radioisotope** ou **radionucléide**, c'est-à-dire un ion dont le noyau est instable. Les principales sources de la contamination nucléaire sont :[9]

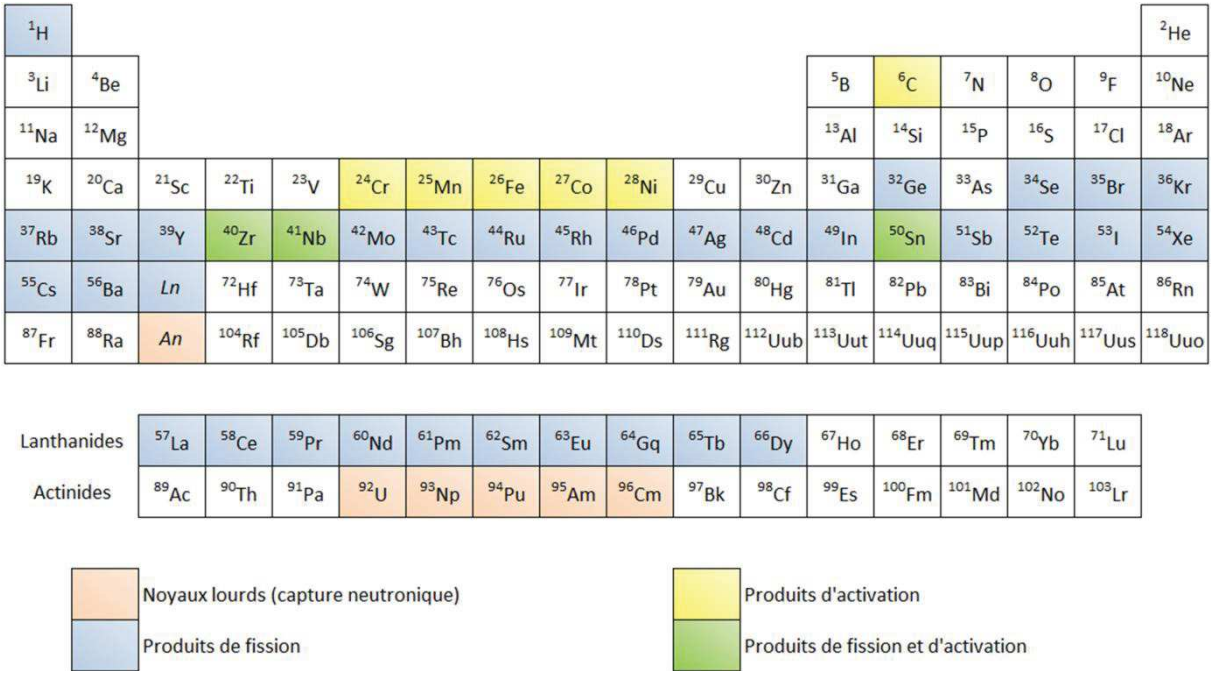
- L'exploitation des centrales nucléaires
- Les opérations du cycle du combustible
- La recherche nucléaire
- L'utilisation et la production de radio-isotopes (médecine)
- Le démantèlement des installations

Ces cinq activités peuvent entraîner la contamination des installations mais le plus souvent l'impact sur l'homme et sur l'environnement est réduit grâce à l'emploi d'équipements adaptés (protections individuelles, enceintes de confinement, etc.). Ces sources génèrent des radio-isotopes de diverses durées de vie et activités (faible, moyenne et haute), ainsi que différents volumes de liquides et solides à traiter. Les radionucléides provenant de l'exploitation des centrales sont principalement des produits issus de la fission de l'uranium 235 (^{235}U) et de l'activation par capture neutronique des matériaux de structure et de gainage du combustible (voir Tableau 1).[10, 11] Ces radionucléides sont pour la plupart de faible et moyenne activité et s'étendent principalement du germanium (Ge) aux lanthanides (Ln) et couvrent une partie des transuraniens/actinides. On les retrouve sous forme liquide lors de l'étape de dissolution du combustible par l'acide nitrique (HNO_3) dans les opérations de recyclage et de traitement du combustible usé. D'autres effluents liquides sont également produits lors de l'exploitation des centrales nucléaires et proviennent notamment des circuits primaires (circuit caloporteur), secondaires et de refroidissement et contiennent entre autre des gaz de fissions dissous (xénon, iode), des produits de fission et des adjuvants chimiques tels que le lithium (Li) ou l'acide borique (H_3BO_3).[v]

[i] Élément ou substance contenu dans l'air, l'eau et les sédiments (sols) en quantité anormale (non naturelle). Une matière solide, liquide ou gazeuse, un micro-organisme, un son, une vibration, un rayonnement, une chaleur, une odeur, une radiation ou toute combinaison de ces éléments susceptibles d'altérer de quelque manière la qualité de l'environnement (P. MELQUIOT, *1001 mots et abbréviations de l'environnement et du développement durable, éd. Récyconsult*, Lyon 1990).
[ii] www.ospar.org.
[iii] www.nsf.org.
[iv] Définition donnée par l'Académie des Sciences dans le glossaire de son rapport n°42 (1998).
[v] www.rapport-dd-2010.edf.com/fr/rejets_effluents_radioactifs_liquides

Les radionucléides provenant des opérations du cycle sont essentiellement issus du retraitement, notamment de la dissolution du combustible (voir Tableau 1), couvrant le plus large spectre d'activité, et contiennent de nombreux radio-isotopes à vie longue dont les actinides qui sont présents à des concentrations d'environ 0,1 mol/L (≃ 25 g/L).[11] La recherche nucléaire comme l'utilisation et la production de radio-isotopes génèrent des radionucléides qui sont principalement à vie courte.

Tableau 1 : Constituants chimiques issus de l'exploitation du combustible[11]



Dans le cas du démantèlement, les radionucléides se situent dans les composants de construction et d'équipement, et sont conditionnés sous forme solide. Certains procédés avancés de décontamination permettent de transporter la contamination en phase liquide par procédé mousse[12] ou par électro-décontamination. D'autres sources de contaminations nucléaires existent mais ne sont pas toujours contrôlées. Il s'agit des accidents nucléaires rencontrés lors de disfonctionnement des centrales, comme ce fut le cas à Tchernobyl en 1986 et à Fukushima en 2011, ou encore la contamination liée aux essais nucléaires.

Si ces sources génèrent des radionucléides, d'autres éléments non radioactifs sont produits et recouvrent la quasi-totalité du tableau périodique.

Finalement, la contamination liée au nucléaire n'est pas uniquement radioactive mais ouvre la voie à la chimie des éléments lourds tels que les éléments du bloc f (lanthanides et actinides) dont le plutonium et l'américium représentent environ 20% de la masse des combustibles du futur.[11] De plus les concentrations en ions se trouvant en solution sont relativement élevées, de l'ordre de la mole par litre, et entraîne des problèmes liés à la chimie des milieux concentrés (force ionique, viscosité, précipitation) et des milieux très acides (lié à l'étape de dissolution du combustible). Cependant le nucléaire n'est pas la seule source de contamination des liquides en ions. D'autres sources de contamination industrielles existent dont la contamination par les métaux lourds.

I.1.2- Contamination par métaux lourds

L'appellation « **métaux lourds** » est généralement utilisée pour désigner les métaux de masse volumique supérieure ou égale à 5 kg/L ou possédant un caractère toxique.[13-16] Certains métaux toxiques ne sont pas lourds tel que le titane (Ti), et d'autres éléments toxiques ne sont pas des métaux mais des **métalloïdes**[i] comme l'arsenic (As).[13, 14] C'est pourquoi cette appellation, plutôt d'usage du langage courant, est considérée impropre d'un point de vue scientifique car elle regroupe des éléments de natures et propriétés différentes. Cependant elle reste porteuse de la notion de toxicité, de dangerosité pour l'homme ou l'environnement.

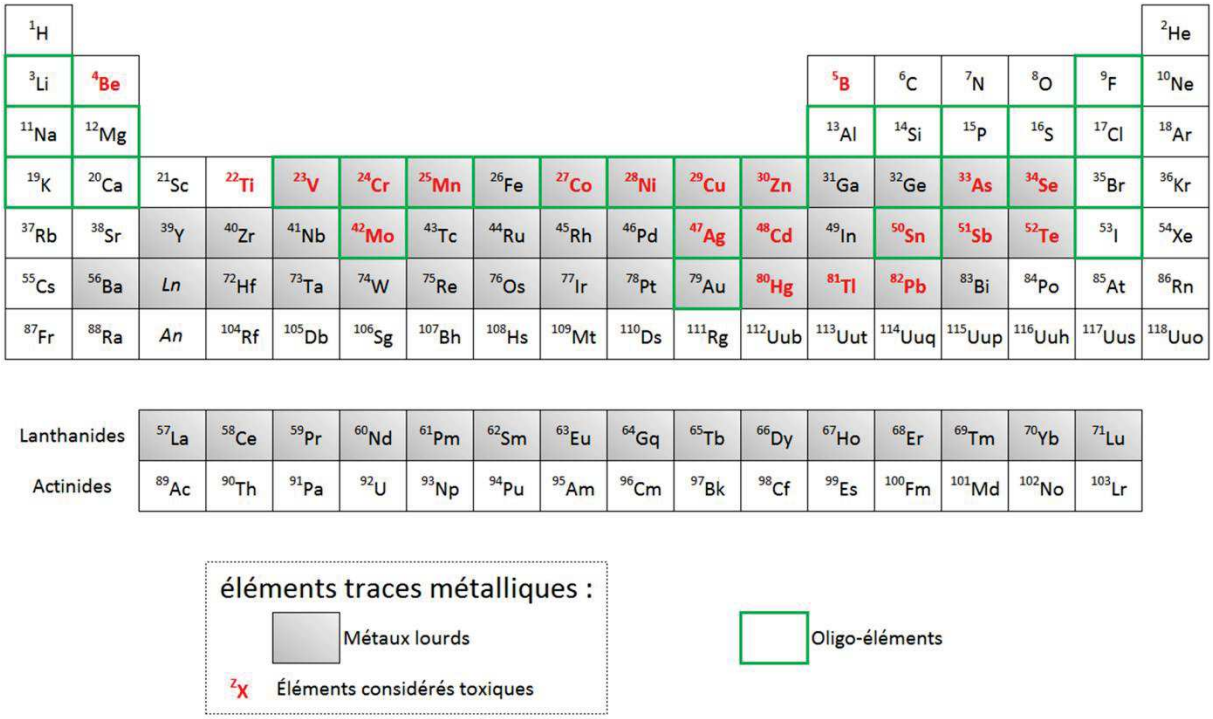
D'autre part certains métaux sont essentiels au bon fonctionnement du corps humains, par exemple le fer pour fixer l'oxygène sur l'hémoglobine, ou le cuivre permettant de lutter contre le stress. Ces éléments sont appelés **oligo-éléments**. Un manque de ces métaux peut entraîner des carences,[13, 15] mais de trop fortes doses provoquent des intoxications pouvant entrainer des dystrophies (excès de fer) ou encore une hypertension artérielle (surdose de cuivre).[14]

Ces éléments toxiques, oligo-éléments métalliques et métaux lourds, se regroupent sous l'appellation d'**éléments en traces métalliques** ou d'**éléments traces** (voir Tableau 2).[13-15] L'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (IUPAC) définit les traces comme étant les éléments dont la concentration moyenne est inférieure à 100 atomes par million d'atomes (100 ppm) ou inférieure à 100 $\mu g.g^{-1}$.[17] Cela correspond, dans l'eau, à des concentrations massiques inférieures à 100 $mg.L^{-1}$. En effet, les métaux toxiques sont présents en faible voir très faible concentration dans les sols et les eaux tout comme les oligo-éléments, excepté en cas d'accidents ou de pollution.

Ces composés sont donc considérés comme dangereux pour la santé et pour l'environnement à cause de leur caractère toxique. C'est pourquoi les grandes instances de santé imposent des règlementations sur ces éléments et certains d'entre eux disposent d'une attention toute particulière. Ce sont l'arsenic (As), le chrome (Cr), le cuivre (Cu), le nickel (Ni), le sélénium (Se), le zinc (Zn), mais surtout le mercure (Hg), le plomb (Pb) et le cadmium (Cd).[14]

[i]Éléments dont les propriétés physiques et chimiques sont intermédiaires entre celles d'un métal et d'un non métal. Cette dénomination n'est pas mentionnée par l'UIPAC (*IUPAC)*.

Tableau 2 : Classification des éléments traces métalliques



Quelques exemples de sources de contamination de certains de ces éléments métalliques ainsi que leurs limites maximales autorisées, établi par l'agence de protection environnementale (EPA),[18] sont donnés dans le Tableau 3.

Tableau 3 : Concentrations des éléments Cu, Zn, Cr et Ag mesurées dans les rejets d'eaux industrielles[18, 19]

Élément	Limite autorisée (mg/L)	Source	Concentrations détectées (mg/L)
Cuivre (Cu)	1	Fabrication de peinture/pigment	0,04-100
		Revêtement des moteurs	0,5-33
		Bain de cuivrage	2,2-183
		Drainage minier acide	0,12-128
		Raffinage du pétrole	0,0-1,4
		Extraction du minerai de cuivre	0,28-20
		Industries du cuir	1,5-55
Zinc (Zn)	5	Fabrication de peinture	0,3-77,4
		Revêtement au zinc	2-1050
		Fabrication de pigment	0-1702
		Traitement des métaux	0,2-1,0
		Teintures	2-6
		Aciéries	2,1-1210
Chrome (Cr)	0,5	Industries chimiques	1,1-17,7
		Industries du cuir	1,7-55
		Fabrication de peinture	2,5-30
Argent (Ag)	0,002	Industries photographiques	100-260 000
		Puits de vapeur géothermique	100-300 000
		Saumure des puits de pétrole	10-100

Ces éléments se retrouvent dans les eaux usées des industries et sont parfois rejetés directement dans les fleuves à proximité.[14] De plus, les émissions atmosphériques liées à l'activité industrielle, le trafic autoroutier ou encore l'érosion de certains résidus industriels augmentent les concentrations en métaux lourds détectées dans les fleuves et nappes phréatiques (voir Tableau 4).[14] Les concentrations détectées notamment pour le mercure (Hg), le plomb (Pb) et le chrome (Cr) sont de l'ordre du µg/L (ppb), ce qui correspond au domaine des **ultras traces**.

Tableau 4 : Exemples de sources de contamination indirectes de l'eau en France[i, 14]

Élément	Source	Milieu contaminé	Concentration détectée (µg/L)
Mercure (Hg)	Incinération des ordures ménagères	Fleuve	0,28-11,9[a]
Plomb (Pb)	Trafic autoroutier (gaz d'échappement)	Eau de pluie	150[b]
Chrome (Cr)	Inondation d'Ugine Acier à l'Ardoise (30)	Nappe phréatique	50-250[c]

Mesure relevée en [a]2000, [b]2002, [c]2010

Ces faibles concentrations détectées s'expliquent par l'adsorption préférentielle de ses métaux sur les particules solides contenues dans les sédiments, qui deviennent par la suite des sources potentielles de pollution en se dispersant ou se solubilisant.

Certes, ces éléments sont considérés comme des polluants car dangereux pour la santé et l'environnement mais certains d'entre eux présentent un intérêt important de par leur faible présence sur terre et leurs propriétés intéressantes qui en font un enjeu économique pour l'avenir.

I.1.3- Matières premières critiques et métaux rares

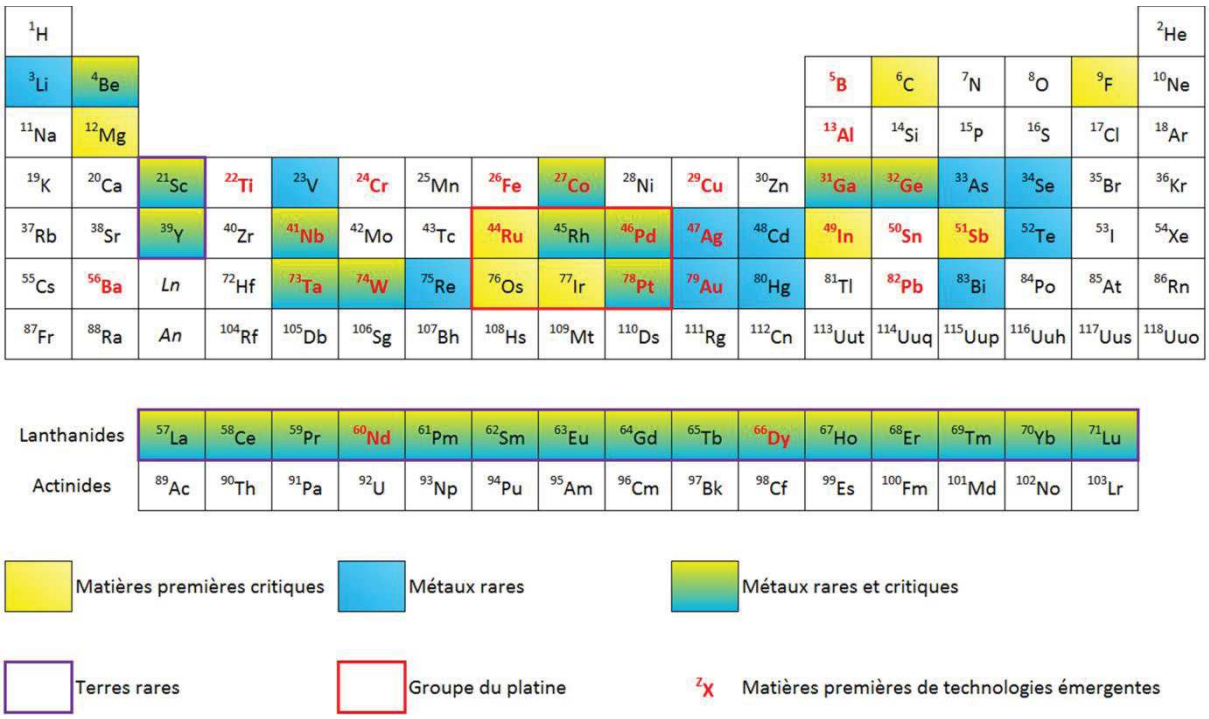
Les matières premières nécessaires au développement économique et technologique tendent à se raréfier du fait des faibles productions mondiales et de l'amenuisement des ressources. La Commission Européenne qualifie de **matières premières critiques**, les matières premières dont les risques de pénurie d'approvisionnement et leurs impacts sur l'économie sont plus élevés par rapport à la plupart des autres matières premières.[1] Ces risques tiennent compte de la stabilité économique et politique des pays producteurs, du niveau de concentration de la production, des potentialités de substitution et de recyclage de ces matériaux mais également des risques environnementaux pouvant mettre en danger l'approvisionnement de ces matières premières.[ii, 1] Ces **matières premières critiques** diffèrent d'un pays à un autre suivant leurs besoins. Pour l'Europe, celles-ci sont résumées dans le Tableau 5 et rassemblent notamment la famille des terres rares et le groupe du platine. Pour la France, l'évolution des besoins nous montre que le stockage de matières premières relève d'une volonté stratégique et économique. En effet, alors qu'en 1971, la priorité de stockage de matériaux précieux de la France était basée sur le nickel (Ni) et le cuivre (Cu), celle-ci se tourne en

[i] www.basol.ecologie.gouv.fr
[ii] Notamment par la mise en place des pays à faible performance environnementale de mesures restrictives et contraignantes.

1980 vers l'argent (Ag), le zirconium (Zr), le titane (Ti), le phosphore (P) et le cobalt (Co) pour finir par se concentrer sur le stockage du platine (Pt) en 2011.[20]

D'autre part, la production minière de matières premières minérales tente de répondre à la demande croissante des pays industrialisés. Cette tendance s'applique tout particulièrement aux métaux[i] dont les besoins augmentent considérablement.[21, 22] Cependant certains métaux répondent à des marchés spécifiques dits de niche. Ces marchés de niche sont associés aux technologies d'exploitation souvent très complexes rendant la production de ces métaux peu attirante pour les grands groupes miniers. Le Bureau de Recherches Géologiques et Minières (BRGM) qualifie ces métaux de **métaux rares**. Il s'agit des métaux dont la production annuelle mondiale ne dépasse pas 100 000 tonnes (voir Tableau 5).[23] Ils recouvrent en grande partie les **métaux critiques** associant ainsi le besoin à la rareté.

Tableau 5 : Matières stratégiques de l'Union Européenne[1, 20-23]



Ces **métaux rares et critiques** se retrouvent donc associés aux technologies émergentes, jouant un rôle majeur dans le développement de procédé à faible impact environnementaux, favorisant l'efficacité de production d'énergie et la diminution des émissions de gaz à effet de serre.[20] Un exemple marquant est l'utilisation des terres rares, plus particulièrement du néodyme (Nd) et du dysprosium (Dy) dans les aimants permanents des éoliennes à générateur synchrone.[ii, 1] Leur utilisation s'étend également aux domaines du bâtiment (matériaux de construction), de l'électronique, de l'électrique, de la chimie, des verres et des lasers.[1, 20] D'autres matériaux, non critiques ou non rares, voient également leur domaine d'utilisation s'étendre avec le développement des nouvelles technologies émergentes. Il s'agit du cuivre (Cu), de l'or (Au) et de l'argent (Ag) que l'on retrouve dans les téléphones portables,[iii] mais aussi dans les automobiles en tant que

[i] Utilisé au sens large, incluant les métalloïdes et le sélénium, un non métal.
[ii] Aimants permanents Nd-Dy-Fe-B d'environ 600 kg par éolienne dont environ 24,6 kg de Dy et 186 kg de Nd (US Department of Energy).
[iii] On retrouve par téléphone environ 16 g de Cu, 0,35 g d'Ag et 0,034 g d'Au. (USGS 2005).

composants des moteurs électriques et de l'électronique embarquée où l'on trouve également du tungstène (W) et de l'étain (Sn).[i, 1]

Finalement les ions rencontrés en solution sont de différentes natures et recouvrent la quasi-totalité du tableau périodique (voir Tableau 1, Tableau 2 et Tableau 3). Leur origine peut être naturelle comme pour les oligoéléments ou bien issus de contaminations industrielles. De plus certains métaux se distinguent par leur toxicité et leur valeur économique du fait de leur rareté et de leurs propriétés chimiques particulières. Il s'agit principalement des éléments du groupe des terres rares, plus particulièrement le néodyme (Nd) et le dysprosium (Dy), mais également une grande partie des métaux de transition, plus spécifiquement les éléments de la colonne d^9 (cuivre (Cu), argent (Ag) et or (Au)).

La récupération de ces métaux est donc un enjeu important pour l'avenir aussi bien du point de vue de la décontamination des liquides et du démantèlement des installations nucléaires que de l'extraction et du recyclage de matières précieuses.

De nombreuses techniques permettent de procéder à la récupération et à la séparation des ions contenus par exemple dans les effluents liquides.

[i] www.delphi.com

I.2- Introduction aux procédés d'extraction et de décontamination des effluents liquides

Le retraitement des **effluents**[i] liquides dépend de leur classification. Soit ceux-ci sont réutilisés par exemple dans un procédé à boucle fermée, soit ils sont considérés comme des **déchets**.[ii] Dans ce cas ces déchets sont dits **primaires**.[iii] Ils peuvent contenir des matières valorisables comme des métaux, ou des **contaminants**.

Si ces déchets ne peuvent être retraités dans les conditions techniques et économiques du moment, ils sont dits **ultimes**[iv] et partent dans les filières de conditionnement et de stockage. Le but de ces dernières est d'éliminer la possibilité que les contaminants, contenus dans le déchet, soient dispersés dans l'environnement en les immobilisant dans des matrices comme c'est le cas des bitumes ou des colis de verres.[11, 24] Sinon ces déchets sont traités par divers procédés de recyclage afin de séparer la matière valorisable des contaminants. Ces procédés peuvent être de différentes natures et font généralement appel à l'utilisation ou la formation d'une nouvelle **phase**[v] contenant une molécule **extractante** dont l'affinité chimique particulière pour une espèce chimique donnée permet sa séparation.[11] Il s'agit principalement des procédés d'extraction/séparation liquide-liquide, liquide-solide et de l'évaporation appliqués au domaine des ions. Leurs natures, leurs principes ainsi que leurs avantages sont présentés ici, en se limitant au traitement des effluents aqueux.

I.2.1- Procédés d'extraction liquide-liquide

Ces procédés regroupent essentiellement l'**extraction par solvant** rencontrée par exemple dans le recyclage du combustible nucléaire ainsi que dans les procédés d'**extraction par systèmes microhétérogènes**.

I.2.1.1-Extraction par solvant[11, 25]

I.2.1.1.i-Principe

Elle se déroule en trois étapes (voir Figure 4). Tout d'abord les propriétés chimiques de l'effluent aqueux peuvent être modifiées par l'ajout de complexants, d'acides ou de réducteurs afin de se placer dans les conditions optimales d'extraction. La phase organique non-miscible dans l'eau et contenant la molécule extractante **sélective**,[vi] c'est à dire spécifique à un type ou une famille d'éléments, est ensuite mise en contact avec la phase aqueuse. Le mélange est **émulsionné** afin d'augmenter la surface de contact entre les deux phases. Le mécanisme d'extraction est de type solvation d'un complexe non chargé. Finalement les phases se séparent par simple décantation.

[i] Tout liquide usé ou autre déchet liquide ou gazeux qui est émis par une source et s'en éloigne (*IUPAC goldbook*).
[ii] Tout résidu d'un processus de production, de transformation ou d'utilisation, toute substance, matériau, produit ou plus généralement tout bien meuble abandonné ou que son détenteur destine à l'abandon (*Code de l'Environnement*, Titre IV, Art. L. 541-1).
[iii] Désigne un déchet qui n'a pas encore subi de tri ou de traitement en installations collectives, par opposition au déchet secondaire qui résulte du tri ou traitement des déchets primaires (P. MELQUIOT, *1001 mots et abbréviations de l'environnement et du développement durable, éd. Récyconsult*, Lyon 1990).
[iv] Déchet, résultant ou non du traitement d'un déchet, qui n'est plus susceptible d'être traité dans les conditions techniques et économiques du moment, notamment par extraction de la part valorisable ou par réduction de son caractère polluant ou dangereux. (*Code de l'Environnement*, Titre IV, Art. L. 541-1).
[v] Une entité d'un système de matière qui est uniforme dans sa composition chimique et son état physique (*IUPAC goldbook*).
[vi] Également peu soluble en phase aqueuse.

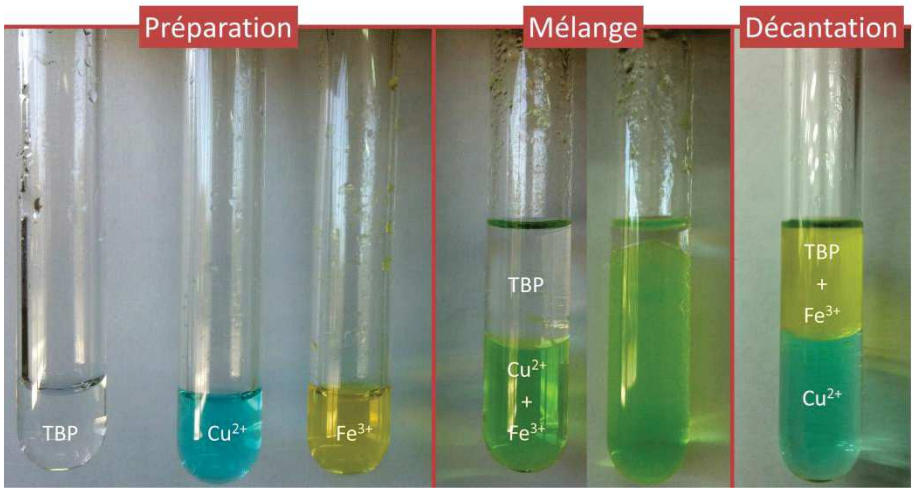


Figure 4 : Principe de l'extraction liquide-liquide d'un mélange de Cu(II) et Fe(III) par le TBP

I.2.1.1.ii-Application dans le domaine du nucléaire

C'est en aval du cycle du combustible nucléaire que l'on retrouve les procédés de séparation liquide-liquide pour le retraitement du combustible usé. Différentes stratégies de recyclage des actinides mineurs sont envisagées. Elles diffèrent par la(les) molécule(s) extractante(s) utilisée(s) ainsi que par la ségrégation réalisée. On rencontre notamment le procédé **GANEX** qui a pour objectif la séparation groupée de l'uranium, du plutonium, du neptunium, de l'américium et du curium des produits de fission et des lanthanides par l'utilisation d'extractants malonamides (DMDOHEMA) et acides (HDEHP) en présence de solvant organique TPH.[26] On rencontre également le procédé **PUREX** qui permet, par l'utilisation de la molécule extractante de tributylphosphate (TBP) en condition acide nitrique, la séparation de l'uranium et du plutonium des autres produits de fission (Ln, Am, Cm, …) qui constituent le **raffinat**.

Le procédé PUREX s'inscrit comme étape préliminaire dans les procédés de séparation poussée. Citons parmi ces derniers le procédé **DIAMEX-SANEX** qui permet, à partir du raffinat, la séparation de l'américium (Am) et du curium (Cm) des autres produits de fission par l'utilisation du système extractant DMDOHEMA/HDEHP/HEDTA. Le malonamide DMDOHEMA extrait les éléments du bloc f à faible pH alors que l'acide HDEHP sert à contenir les lanthanides en phase organique lors de l'étape de désextraction des actinides en solution aqueuse à l'aide du complexant sélectif HEDTA. Citons également le procédé **EXAm** qui sépare l'américium du curium, des lanthanides et produits de fission. Cette séparation s'opère tout d'abord par une coextraction de l'americium et des lanthanides légers (La à Nd) par un diamide (DMDOHEMA) puis par une désextraction sélective de l'américium par un complexant acide polyamino carboxylique (DTPA).

I.2.1.1.iii-Avantages et inconvénients

Ce procédé d'extraction permet d'atteindre des **facteurs de décontamination**[i] supérieurs à 99 %. De plus, l'extraction par solvant conventionnelle pour le traitement des déchets de faibles activités génère de larges volumes d'effluents secondaires organiques et aqueux qu'il faut recycler.[27] Le recyclage s'effectue en plusieurs étapes de désextraction augmentant le coût et la taille des installations. Dans le cadre du traitement du combustible usé, le solvant est également soumis à la

[i] Rapport de la teneur en impureté, normalisée par celle du produit, avant et après traitement.

radiolyse qui donne naissance à des produits gazeux toxiques (CO), hydrocarbonnés (C_1-C_4) et azotés (N_2, NO, N_2O, et NO_2), et des produits de dégradation complexants ou tensioactifs pouvant entraîner une forte diminution des rendements d'extraction.

I.2.1.2-Extraction par système microhétérogène[28]

I.2.1.2.i-Principe

Ce procédé est utilisé pour l'extraction d'ions métalliques présents en phase aqueuse par l'utilisation de colloïdes formés à partir de **tensioactifs** ou de **polymères**.[i] Ces molécules amphiphiles peuvent former des agrégats en suspension (micelles, vésicules) de dimensions colloïdales, solubles dans l'eau. Elles donnent naissance à un système micro-hétérogène formé de deux **pseudophases** : l'une étant la partie continue de la suspension (l'eau contenant les ions métalliques), et l'autre la somme des domaines dispersés (l'ensemble des micelles ou des agrégats), nommée ici phase micro-hétérogène. L'extraction du métal se déroule alors en deux grandes étapes (voir Figure 5). Tout d'abord le métal doit être transporté dans la phase micro-hétérogène, (i) en se coordonnant à la surface de la micelle fonctionnalisée par exemple par une base de Lewis ou une fonction complexante,[29, 30] (ii) en se solubilisant dans la particule (micelle) par analogie à l'extraction liquide-liquide ou (iii) en se coordonnant avec des agents-extractants, formant ainsi une entité dite **métallo-tensioactive**[ii] qui s'auto-agrège.[31] Ensuite il faut procéder à la séparation des deux **peudophases**. Suivant la nature de la molécule extractante utilisée et du produit formé, la séparation de phases peut suivre différentes voies ; (a) **ultrafiltration** (UF) des systèmes micellaires tensioactifs (notamment pour les acides gras)[32, 33] par passage au travers d'une membrane[iii] sous l'effet de la **pression osmotique**,[iv] (b) séparation par changement de température, soit par **point de trouble**[v] (EPT) en l'augmentant dans le cas de tensioactifs non-ioniques, soit par **température de Krafft**[vi] (ETK) en la diminuant dans le cas de tensioactifs ioniques,[34-36] ou (c) séparation de phase induite par la **complexation** de l'ion métallique conduisant par exemple à la formation de coacervat (COA)[vii, 37] ou de cristal liquide (CL) (une séparation de phase par précipitation reviendrait à une augmentation de la température de *Krafft* du tensioactif). Ces différentes étapes peuvent également nécessiter l'ajout de diverses molécules comme des ligands afin de solubiliser le métal dans le cœur hydrophobe des micelles[38] par complexation ou d'autres complexants rendant l'ion métallique actifs vis-à-vis de la fonction chimique à la surface de l'agrégat.

[i] Macromolécule résultant de l'assemblage de nombreux motifs identiques (monomères). Il existe également les copolymères ou bipolymères (polymère dérivé de plus d'un motif) dont les copolymères bloc (divisés en deux blocs de polymères constitué chacun d'un seul motif) qui possèdent des propriétés amphiphile du fait de la différence d'hydrophobie entre leurs blocs. (*IUPAC goldbook*)

[ii] Ou métallo-surfactante.

[iii] Diamètre des pores jusqu'à 0,1 µm ou encore 0,2 µm.

[iv] Pression crée entre deux milieux (liquides) séparés par une membrane semiperméable (perméable uniquement vis-à-vis du solvant), et engendrée par une différence de concentration du soluté entre les deux milieux (force motrice). (*IUPAC goldbook*)

[v] En augmentant la température, la solvatation de la partie hydrophile du tensioactif diminue entraînant une séparation en deux phase : une visqueuse et riche en tensioactif et l'autre contenant de l'eau et un peu de tensioactif sous forme monomère (pas ou peu de micelles).

[vi] En dessous d'une certaine température (température de Krafft), la solubilité du tensioactif diminue jusqu'à former une phase solide cristalline.

[vii] Gouttelette colloïdale riche en composés organiques en suspension dans une solution aqueuse (*IUPAC Goldbook*).

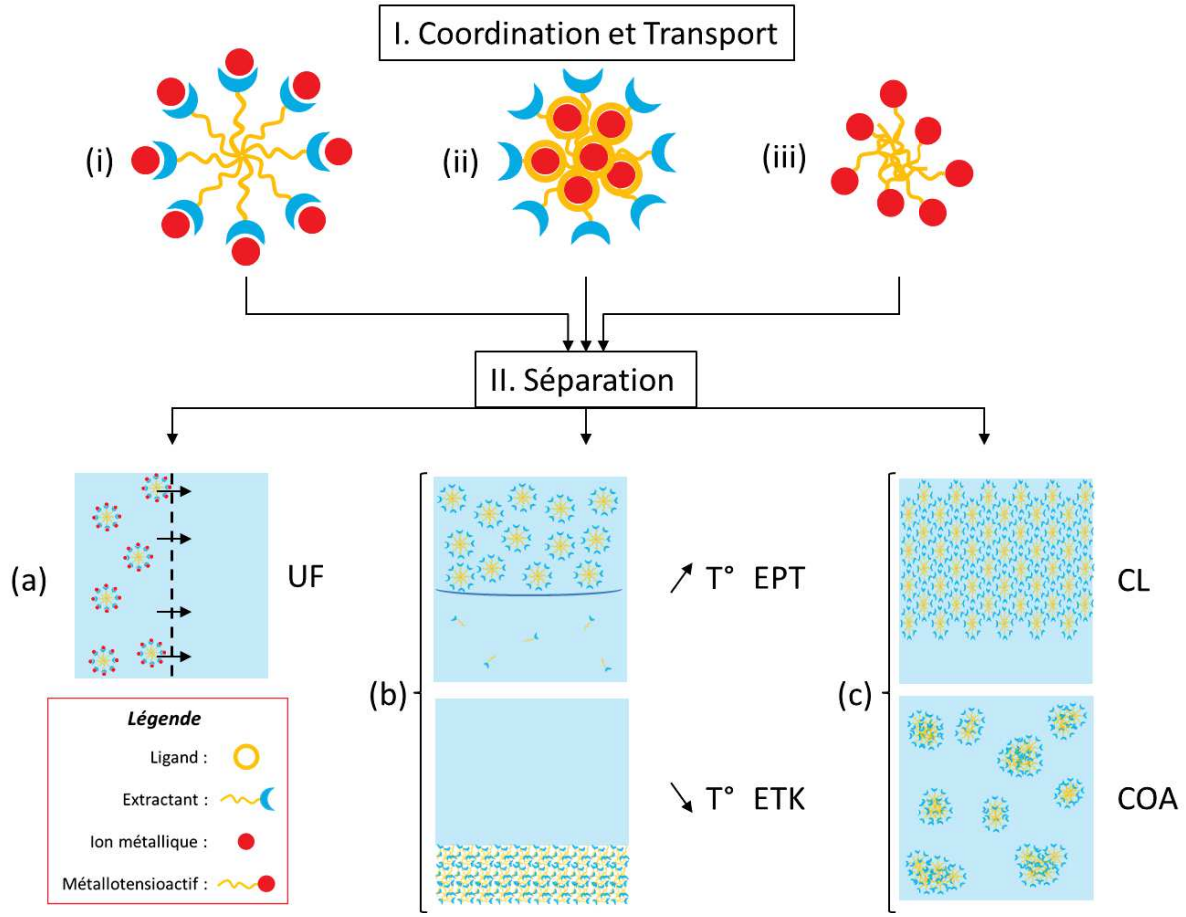


Figure 5 : Schéma de principe de l'extraction par systèmes microhétérogènes en deux étapes. I. Coordination et transport par (i) complexation de surface, (ii) solubilisation dans la micelle, (iii) formation d'agrégats de métallotensioactif ; puis séparation par (a) ultrafiltration UF, (b) extraction par point de trouble EPT ou température de Krafft ETK, (c) séparation induite par la complexation par formation de CL ou COA

I.2.1.2.ii-Avantages et inconvénients

L'avantage de tels procédés est que, contrairement à l'extraction par solvant, le large volume de phase organique est remplacé par un petit apport de tensioactif. De plus, l'étape d'ultrafiltration permet de diminuer la perte de tensioactifs dans les effluents. Cependant, la quantité d'extractants solubilisés dans la micelle, et donc la quantité de métal, est limitée et des problèmes de colmatage des membranes de filtration peuvent entraîner des coûts de maintenance élevés et diminuer les rendements. Enfin, le métal est piégé dans une matrice contenant de la matière organique qu'il faut désextraire.

I.2.2- Procédés d'extraction solide-liquide

Ces procédés sont ceux dont la séparation/extraction s'opère par l'emploi d'une phase solide tels que les résines échangeuses d'ions ou les adsorbants organiques et inorganiques ou par la formation d'une nouvelle phase solide dans le liquide par réaction chimique ou physique comme c'est le cas de la précipitation.

I.2.2.1-Précipitation par traitement chimique[39, 40]

I.2.2.1.i-Principe

La précipitation des ions est leur transformation chimique en espèces solides insolubles. Elle se produit généralement par ajout d'un réactif dit précipitant et débute lorsque l'équilibre de formation du précipité[i] est atteint, c'est-à-dire lorsque la solution est saturée. Cette précipitation peut se décomposer en une étape de nucléation, correspondant à la formation des premiers germes de précipité, et une étape de croissance conduisant à la formation de solide de taille plus importante. Les solides ainsi obtenus sont alors séparés du liquide par sédimentation, crémage, filtration ou centrifugation.

Dans certains cas, les précipités formés sont de dimensions colloïdales et restent en suspension dans la solution, rendant leur séparation avec le liquide difficile. Ce type de particules peut être récupéré en suivant une méthode basée sur le principe de séparation par coagulation-floculation. Tout d'abord, une étape de **coagulation** a pour but de former des pré-agrégats de précipité en neutralisant les répulsions entre colloïdes. Celle-ci est initiée par l'ajout de réactifs chimiques ou par ajustement du pH de la solution. Elle nécessite une agitation vigoureuse dans le but de disperser les agrégats formés et capturer au maximum l'élément à extraire.[ii, 39] L'étape suivante est la **floculation** qui consiste à former des particules plus larges afin de rendre leur séparation plus aisée. L'ajout de floculants est parfois nécessaire. Ces derniers se fixent sur les agrégats pour aider leur agglomération par réticulation.[iii]

Les éléments à extraire peuvent donc être entrainés de différentes manières, soit par précipitation directe, soit par **co-précipitation**[iv] ou encore par sorption sur un précipité précédemment formé.

Citons, comme exemple de réaction de précipitation, la précipitation du calcium en carbonate ($CaCO_3$) utilisé pour diminuer la **dureté de l'eau**,[v] ou encore la précipitation de métaux[vi] sous forme d'hydroxydes, de phosphates, de sulfates ou de ferrocyanates utilisés dans l'industrie nucléaire.

Notons ici que la technique de sorption sur des adsorbants minéraux ou organiques suit le même principe, cependant les matériaux adsorbants sont synthétisés au préalable avant d'être ajoutés à la solution.

[i] Inverse de l'équilibre de dissolution.
[ii] Par sorption ou co-précipitation.
[iii] Cette réticulation peut s'effectuer à l'aide de polymère ou encore d'ion (floculation cationique).
[iv] Précipitation simultanée d'un composant normallement soluble avec un macro composant contenu dans la même solution par la formation d'un cristal, par adsorption, occlusion ou piégeage mécanique. (*IUPAC goldbook*)
[v] Concentration en alcalino-terreux.
[vi] De degrés d'oxidation généralement supérieur à II.

I.2.2.1.ii-Avantages et inconvénients

La précipitation chimique tire un grand avantage de son faible coût et de sa facilité de mise en œuvre. De plus, ce procédé permet de décontaminer une large gamme d'éléments en jouant sur la nature des précipitants utilisés. Il permet également de traiter de grands volumes de liquides. Cependant leur efficacité dépend largement de la composition chimique (et radiochimique) du liquide à traiter et les facteurs de décontamination obtenus restent faibles comparés aux autres méthodes. Par ailleurs, l'automatisation du procédé en continu est difficile du fait de la nécessité de séparer le solide du liquide, entraînant des étapes de séparation supplémentaires. D'un point de vue environnemental, l'eau traitée contient de grandes quantités de sels inactifs[i] ce qui réduit également le choix d'un second procédé[ii] envisagé pour une séparation par étape. Finalement le produit obtenu est sous forme solide et dans un état cristallin pas toujours contrôlé. Cela diminue fortement la possibilité d'un recyclage, vouant généralement le solide formé à la filière des déchets, surtout dans le domaine du nucléaire.

I.2.2.2-Échange ionique sur résine[39, 41]

I.2.2.2.i-Principe

Le principe des résines est basé sur l'**échange ionique**, c'est-à-dire sur l'adsorption d'une ou plusieurs espèces ioniques présentent dans le liquide, induisant la désorption ou le déplacement d'une quantité équivalente d'une ou plusieurs autres espèces ioniques présentent sur la résine.[42] Les résines sont des matrices solides contenant des groupes polaires ionisables et pouvant être de nature organique ou inorganique. Lorsque la résine devient saturée, elle est retirée de la ligne de traitement et est considérée comme un déchet solide ; cependant les résines organiques peuvent être réutilisées après régénération à l'aide d'acides forts ou de bases fortes. Dans le domaine du nucléaire, les résines sont utilisées pour le nettoyage de l'eau des circuits de refroidissement primaires et secondaires des réacteurs à eau pressurisée ou de l'eau de stockage des déchets en piscine de refroidissement.[39]

I.2.2.2.ii-Avantages et inconvénients

Les résines échangeuses d'ions permettent d'obtenir des effluents de grande qualité (épurés) du fait des facteurs de décontamination importants, tout en étant adaptées à la nature des impuretés ioniques. De plus, du fait des hauts facteurs de concentrations atteignables, le volume des déchets solides est réduit. À ce jour, de nombreux matériaux spécifiques des radionucléides et d'autres contaminants sont disponibles, et la possibilité de séparer des colloïdes et d'automatiser le procédé le rend compétitif. Cependant les quantités de sels et de matières solides en suspension diminuent son efficacité et les molécules non échangées ou non chargées entraînent des difficultés supplémentaires. Certaines résines sont sensibles au pH et à la température et leur régénération donne naissance à des déchets secondaires liquides. De plus le coût de certaines résines organiques reste élevé.

[i] Qui augmente donc la force ionique de l'effluent.
[ii] Pouvant être une nouvelle étape de précipitation chimique.

I.2.3- Extraction par évaporation et procédés alternatifs

Dans les domaines du traitement des eaux usées et du retraitement des effluents issus du nucléaire, les procédés d'extraction faisant intervenir une phase gaz se résument essentiellement à l'évaporation. Sous l'appellation de « procédé alternatif » se regroupent les biotechnologies, les procédés électrochimiques et supercritiques. Il s'agit de techniques pouvant se substituer à certaines étapes de traitement ou prétraitement des différents procédés précédemment cités.

I.2.3.1-Évaporation[39]

I.2.3.1.i-Principe

L'évaporation permet de décontaminer et de concentrer les effluents afin de réduire le volume des déchets liquides. Ce procédé consiste à extraire l'eau sous la forme de vapeur en laissant dans la phase liquide les composés non-volatiles comme les sels ou les radionucléides. L'eau est ensuite condensée et ainsi purifiée. Les étapes de décontamination et de concentration peuvent être réalisées simultanément dans le cas de solutions à forte concentration ionique (> 5 $g.L^{-1}$) ou concentration en acide nitrique, c'est-à-dire avec une conductivité électrique élevée ; ou bien en deux étapes dans le cas de solutions peu concentrées. Dans ces deux cas, des évaporateurs à plusieurs étages peuvent être utilisés.

I.2.3.1.ii-Avantages et inconvénients

L'évaporation est un procédé industriel qui permet d'obtenir une efficacité de décontamination élevée pour de grands volumes de déchets traités, aussi bien dans le domaine de la décontamination nucléaire que dans le traitement des eaux polluées. Cependant l'évaporation présente un coût d'exploitation élevé, et le traitement à haute température entraîne des problèmes de corrosion importants. D'autres problèmes surviennent également tels que l'entartrage lié à la précipitation et au dépôt de particules solides sur les parois métalliques de l'évaporateur ou la formation de mousse in situ dans le liquide liée à la présence de matière organique et à la formation de bulles lors de l'ébullition.

I.2.3.2-Procédés alternatifs

I.2.3.2.i-Biotechnologies[27]

Citons tout d'abord les biopolymères qui peuvent présenter une forte densité de charge et même des groupes fonctionnels, chargés ou non, qui ont un potentiel de coordination. La solubilité de ces biopolymères varie, ce qui permet de les utiliser, pour les moins solubles, sous forme de résines échangeuses d'ions et, pour les plus solubles, comme agents de sorption ou de précipitation qui sont ensuite séparés par centrifugation ou filtration. Citons également les enzymes et microorganismes utilisés pour la sorption de radionucléides ou la dégradation de matières organiques.

L'avantage de ces molécules est qu'elles permettent de retirer les matières organiques toxiques qui peuvent interférer lors du stockage à long terme des déchets, et qu'elles réduisent les coûts d'exploitation et de sécurité, voire d'impact sur l'environnement, généralement engendrés par

l'industrie chimique. Cependant le comportement à long terme et la compatibilité de ces matières biologiques avec les procédés de stockage (cimentation) et de traitement ne sont pas encore assez bien connus.

I.2.3.2.ii-Procédés électrochimiques[27, 39]

Dans cette catégorie, nous rencontrons l'**électrodialyse** qui consiste à séparer les anions des cations par application d'un champ électrique au travers d'une membrane perméable aux ions. Cette technique permet de séparer les composants d'une molécule ou de séparer des colloïdes et peut se réaliser en plusieurs étages, afin d'augmenter les rendements de séparation.

D'autre part, il existe également des procédés électrochimiques faisant appel à des réactions d'oxydoréductions aux électrodes. Il s'agit soit d'une déposition directe sur une électrode de l'espèce à extraire, par formation d'un composé insoluble, soit de la coagulation de colloïdes par neutralisation de leurs charges négatives issu de la décomposition de l'anode[i] (**électrocoagulation**). Une autre possibilité est la dégradation de composés à l'électrode, comme la réduction de l'acide nitrique, ou l'utilisation de l'électrochimie pour la régénération de résines échangeuses d'ions.

L'avantage des procédés électrochimiques est qu'ils permettent un traitement des effluents aqueux sans ajout de composés chimiques. Cependant la dégradation/passivation des électrodes ainsi que l'encrassement et la déposition sur les électrodes et les membranes diminue l'efficacité du procédé et augmente son coût.

I.2.3.2.iii-Procédés supercritiques[27]

Il s'agit des procédés CO_2 supercritiques. Les **fluides supercritiques** sont obtenus lorsque le fluide est chauffé au-delà d'une température caractéristique, dite critique, et comprimé au-dessus d'une certaine pression, également dite critique. Dans ces conditions, le fluide possède des propriétés intermédiaires entre celles du liquide et celles du gaz, ce qui permet d'augmenter considérablement la solubilité des matières organiques. Ces dernières sont donc solubilisées dans le fluide avec de l'air entrainant leur combustion, tandis que les matériaux inorganiques précipitent.

Dans le cas de l'extraction d'ion, il est nécessaire d'utiliser une molécule chelatante, solubles dans le fluide supercritique.[43] Cette molécule va ensuite se complexer avec l'ion d'intérêt. Le produit ainsi formé est récupéré par précipitation. Cette précipitation est provoquée par abaissement de la pression du fluide supercritique qui perd son pouvoir de dissolution.

L'intérêt de tels procédés est qu'ils permettent une oxydation rapide des composés organiques avec un faible temps de résidence en réacteur et que la matière inorganique est facilement séparée de l'effluent. Cependant ils nécessitent des températures et des pressions de fonctionnement élevées qui augmente la sensibilité à la corrosion et l'utilisation de matériels sophistiqués.

I.2.3.2.iv-Méthodes combinées[44]

Il s'agit de combiner les propriétés ou caractéristiques de deux procédés, soit par l'utilisation de matériaux aux propriétés multiples, soit par la combinaison de deux traitements différents en un seul procédé. Citons notamment les matériaux adsorbants et réactifs qui fonctionnent par coprécipitation

[i] Généralement en fer ou en aluminium.

et adsorption, ou encore les biosorbants. D'autres matériaux présentent également des propriétés de **photocatalyse**[i] et d'échange d'ions comme le dioxyde de titane. Dans les procédés en une étape on trouve l'électrosorption, les colonnes d'adsorption et d'échange d'ions ainsi que les procédés de photocatalyse et sorption.

I.2.4- Bilan sur les procédés d'extraction

Comme nous venons de le voir, les procédés actuels d'extraction et de décontamination des effluents aqueux recouvrent une large gamme de techniques faisant appel à différentes phases liquides, solides ou gazeuses et présentent de nombreux avantages et inconvénients. Ces derniers sont résumés dans le Tableau 6.

Tableau 6 : Comparatif des principaux procédés de séparation. Le mécanisme d'extraction est mentionné entre parenthèses.

Extraction par :	Avantages	Inconvénients	Étape finale	Déchets
Solvant (*transfert de phase*)	FD > 99% Possibilité de recycler Sélectivité importante	Grandes quantités de solvants Coût des installations	Désextraction	liquides organiques liquides aqueux
Système microhétérogène (*transfert de phase*)	Peu d'organiques utilisés Faible impact sur l'environnement	Rendement faible Colmatage des membranes d'UF Matières organiques dans l'effluent	Filtration	liquides aqueux solides
Précipitation (*fixation dans/sur un solide)*	Faible coût Facilité de mise en œuvre Grands volumes traités	FD faible Procédé non continu Effluents riches en sels État physicochimique du produit	Sédimentation Filtration Crémage Centrifugation	liquides aqueux solides
Résines échangeuses (*échange ionique*)	FD important Peu sensible aux impuretés Faibles volumes de déchets solides	Sensibilité au pH et à la T° Résines organiques chères Effluents liquides secondaires	Conditionnement Régénération	solides liquides aqueux
Évaporation (*concentration*)	FD important Grands volumes traités Facilité de mise en œuvre Concentration de l'effluent	Coût d'exploitation Corrosion Entartrage de l'évaporateur Formation de mousse Faible sélectivité		gazeux liquides aqueux

FD : Facteur de décontamination

T° : température

UF : Ultrafiltration

[i]Variation de la vitesse d'une réaction chimique ou de son initiation sous l'action d'un rayonnement ultraviolet, visible ou infrarouge, en présence d'une substance, dite photocatalyseur, qui adsorbe la lumière et est impliquée dans la transformation chimique des réactifs. (*IUPAC goldbook*)

Ces procédés actuellement utilisés dans le domaine du nucléaire[9, 11, 27, 39, 40, 45] comme dans les domaines de l'industrie chimique classique ou le traitement de l'eau[46, 47] présentent des facteurs de décontamination élevés généralement liés à des coûts d'exploitation importants. Leur utilisation engendre la formation de déchets secondaires qui peuvent parfois être retraités dans un procédé en plusieurs étapes ou tout simplement recyclés. Cependant ces déchets secondaires ne sont pas toujours dans un **état physicochimique**[i] compatible avec un recyclage ou un stockage sous forme de déchets ultimes du fait des incompatibilités liées aux procédés utilisés ou aux matrices de conditionnement employées. De plus, l'impact sur l'environnement dépend principalement de la nature et de la quantité des molécules extractantes utilisées mais il peut être réduit par l'utilisation de plus faibles quantités d'organiques ou par le choix de molécules facilement dégradables.

Un procédé simple permet de répondre à la majeure partie des inconvénients économiques et écologiques en générant de faibles volumes d'effluents secondaires. Cependant son efficacité d'extraction est fortement liée à la nature de l'espèce à extraire. Il s'agit de la **flottation**.

I.2.5- Définition et potentialité de la flottation

La **flottation** est une méthode de séparation, de type liquide-gaz, par entraînement à l'interface.[42] Cette technique met en jeux les différences d'hydrophobicité ou de densité existantes entre les espèces à séparer et le liquide. Si ces différences sont suffisamment importantes, comme dans le cas du déshuilages,[48, 49] la flottation se fait spontanément et on parle alors de **flottation naturelle**. Si ces différences sont faibles, la séparation est lente et nécessite l'utilisation d'additifs chimiques dont la flottation est rapide ; il s'agit de la **flottation assistée**. Dans le cas de matériaux qui ne flotte pas, la flottation peut être induite par la formation in situ d'agglomérats ; ce type de flottation est nommé **flottation provoquée**. Ces diverses techniques sont généralement couplées avec un système de génération de bulles ou de mousse afin d'augmenter la quantité d'interfaces créées et donc d'accroître l'efficacité de la séparation (Figure 6). On parle alors de **flottation à air** dont le premier brevet a été déposé en 1905 par *Minerals Separation Ltd*.[50]

La flottation prend ses racines, il y a plus de deux mille ans dans la civilisation grecque[51] où elle était employée pour séparer les minéraux précieux de leur gangue. Il faut attendre la fin du XIXème siècle pour voir apparaitre les premiers brevets[52] inscrivant la flottation dans les filières de l'industrie minière. Aujourd'hui la flottation s'est élargie aux domaines de traitements des effluents industriels ainsi qu'au traitement de l'eau et à l'industrie papetière pour le désencrage du papier.[53, 54] Son application s'étend même à l'industrie nucléaire pour l'extraction et la concentration de l'uranium, aussi bien en amont du cycle du combustible[55] que pour le traitement des déchets.[56]

[i] Qui regroupe l'état physique (solide, liquide ou gazeux) et son organisation (cristallin, amorphe, lyotrope, …) ainsi que sa composition chimique.

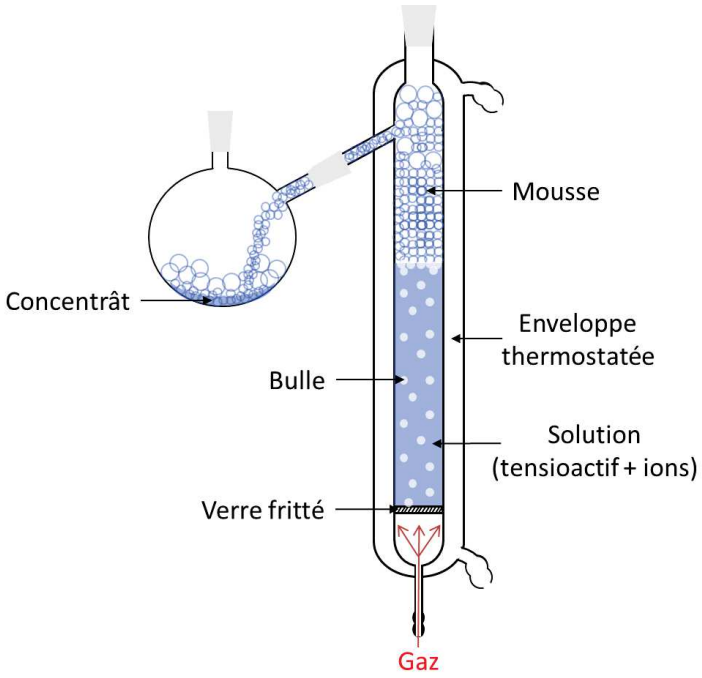


Figure 6 : Schéma d'une colonne de flottation à air. Les bulles sont générées par injection de gaz au travers d'un verre fritté.

L'intérêt principal de la flottation est son faible coût d'exploitation par l'utilisation de l'air[i] comme phase extractante, la simplicité des réacteurs utilisés qui se présentent principalement sous forme de cuves ou de colonnes, mais également sa facilité de mise en œuvre. De plus, l'utilisation de la mousse permet d'augmenter les facteurs de décontamination tout en concentrant l'espèce extraite et en diminuant le volume des déchets secondaires produits qui fait de ce procédé une bonne alternative à la technique d'évaporation. Par ailleurs, l'absence ou le faible ajout de matières organiques, permettant la séparation ou la génération de la mousse, réduit grandement l'impact sur l'environnement contrairement à l'extraction par solvant qui nécessite de grandes quantités de phase extractante. De plus, la nature des espèces à séparer - présentent dans la solution - couvre une large gamme. Il s'agit généralement de particules solides qui peuvent être de différents types : minerais,[57] minéraux,[58-60] colloïdes,[61] microorganismes,[62, 63] précipités[64] ou encore résines échangeuses d'ions.[65] Cependant, il est également possible de séparer des molécules[66, 67] (tensioactifs, protéines) ou encore des ions[4, 68, 69] (cations métalliques, halogénures) par cette méthode. Dans ce dernier cas, on parle de **flottation ionique**.

Dans le cadre de la décontamination des liquides comme dans le cas de l'extraction des métaux en solution, les éléments à extraire sont généralement sous forme d'ions. Dans ces domaines, le procédé de flottation le mieux adapté est par conséquent la **flottation ionique**.

[i] Ou d'un autre gaz.

I.3- Flottation ionique

I.3.1- Techniques de séparation par adsorption sur bulle

La **flottation ionique** s'inscrit dans le grand groupe de techniques de séparation par adsorption sur bulles[i, 66, 70, 71] (Figure 7). Ces techniques créent un gradient de concentration de la substance d'intérêt entre le volume du liquide et son interface. Certaines d'entre elles ne nécessitent pas la stabilisation des bulles à la surface du liquide, et celles-ci finissent donc par collapser. C'est le cas de la sublation sur solvant où le produit d'intérêt, adsorbé sur la surface des bulles de gaz dans le liquide, est collecté dans une couche supérieure d'un second liquide non miscible.[3, 72] Cette méthode est utilisée pour la récupération de colorants tels que le méthyl orange.[73] D'autre part, les techniques impliquant la génération d'une mousse, permettant de séparer le produit du liquide, se divisent en deux grandes catégories : *foam flotation*[ii] (flottation de mousse liquide) et *froth flotation* (flottation de mousse solide).

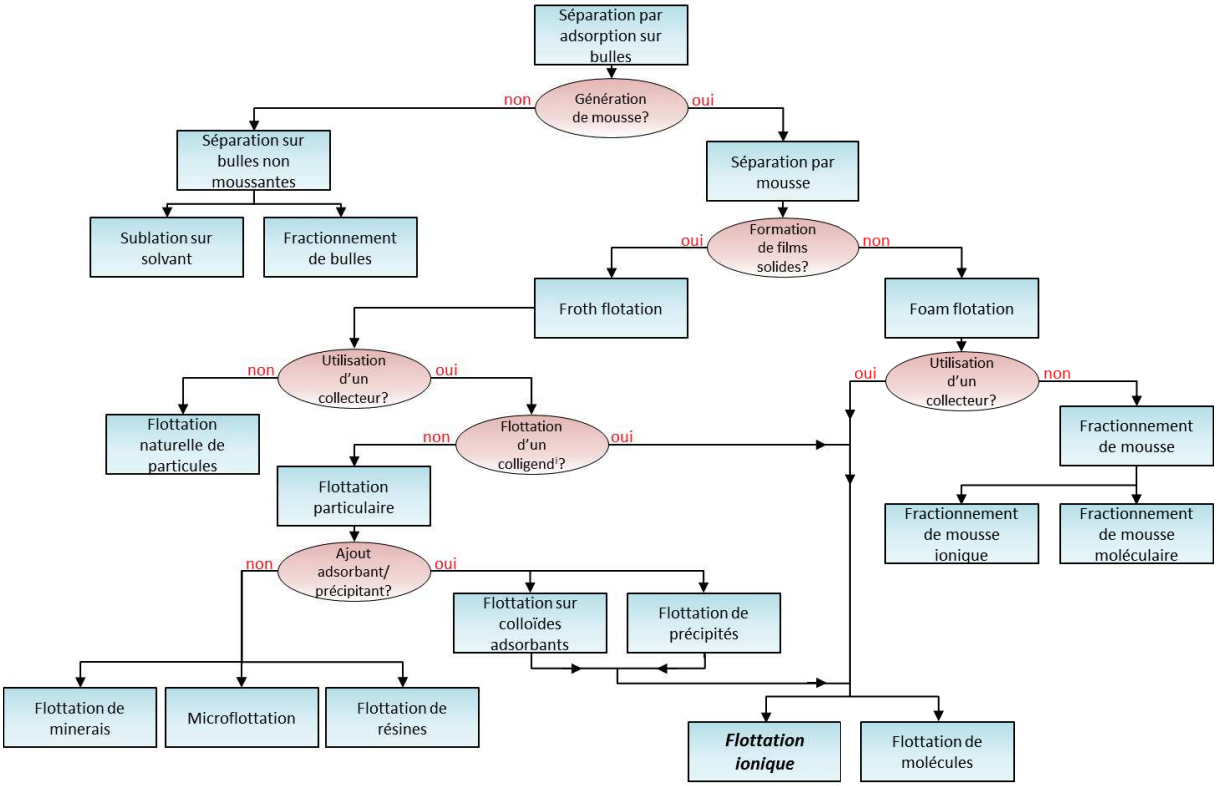


Figure 7 : Schéma de classification des différentes méthodes de séparation par adsorption sur bulles. La définition des différents termes se trouve dans le texte.

Les termes *foam* et *froth*[3] désignent les systèmes biphasiques comprenant une phase gaz discontinue et une phase liquide continue.[iii] Dans le cas des *foams*, le système est stabilisé par des monocouches

[i] Simplement nommées flottation par l'IUPAC ou encore "Adsubble Methods" par contraction de la traduction anglaise "Adsorptive Bubble Separation Methods".
[ii] Les termes anglais sont préférés ici car la langue française ne fait pas de réelle distinction entre ces deux types de mousses, les traductions données entre parenthèses ne sont qu'approximatives.
[iii] Cela correspond à la définition générale des mousses liquide.

de tensioactifs, orientés à l'interface liquide gaz, formant des monocouches de *Gibbs*.[i] Quand les *foams* coalescent aucun résidu solide n'est observé. D'autre part, dans le cas des *froths*, le système est stabilisé par des monocouches de tensioactifs quasi-insolubles, formant des monocouches de *Langmuir* à l'interface, c'est-à-dire formant des films condensés.[ii] Lorsqu'elles coalescent, les molécules à l'interface s'agglomèrent et donnent naissance à de petits cristaux ou à une écume.

La catégorie *foam flotation* se compose principalement du fractionnement sur mousse. Il s'agit des procédés de séparation dans lesquels un composant situé dans le liquide s'adsorbe préférentiellement à l'interface liquide/gaz et est séparé par moussage.[42] Ces composés sont tensioactifs par nature, parfois faiblement. Ce sont par exemple les protéines[66], les polymères[74] ou tout simplement les savons.

En ce qui concerne la catégorie *froth flotation*, les éléments à extraire (particules, molécules ou ions) sont non tensioactifs. Afin de procédé à leur entraînement à la surface des bulles, un tensioactif est ajouté. Celui-ci modifie les propriétés superficielles de l'élément à extraire et permet de collecter ce dernier dans la mousse. On le nomme **collecteur**.[3] Il peut s'adsorber à la surface des particules, les rendant plus hydrophobes, ou bien former des liaisons avec des éléments solubles (ions ou molécules) qui vont être extraits. Ces derniers sont appelés **colligends**[iii, 3] et le produit formé (colligend plus collecteur) peut être nommé **sublate** ou *sublate salt*.[3]

La **flottation particulaire** peut-être directe, comme par exemple pour la flottation de minerais[57], la microflottation[62, 63] (flottation de microorganismes ou colloïdes) et la flottation de résines échangeuses d'ions[65] ; ou indirecte. Dans ce dernier cas, une substance est ajoutée pour modifier l'élément à faire flotter. Il peut s'agir d'un colloïde (ex : microorganisme[62]) sur lequel va s'adsorber l'élément d'intérêt soluble[71], ou bien d'un ligand (ex : hydroxydes, chlorures) le faisant précipité. L'ensemble est ensuite extrait par flottation.

En plus de l'élément à extraire et du collecteur, des additifs peuvent être ajoutés au liquide pour modifier les propriétés des éléments en solution ou simplement les propriétés du liquide. Il peut s'agir de **moussants**[19] qui contrôlent la taille des bulles par diminution de la tension de surface (ex : methyl isobutyl carbinol, alcool, methyl ether, …), d'**activants** qui modifient la surface des solides afin de les rendre actifs vis-à-vis du collecteur, de **déprimants**, diminuant la réactivité des éléments par rapport au collecteur modifiant ainsi les ordres de sélectivité[75], ou encore de **dispersants** maintenant les particules en suspension. Certains tensioactifs peuvent coupler à la fois les propriétés de moussant et de collecteur.[76]

Finalement, la **flottation ionique** a une place toute particulière dans la classification des techniques de séparation par adsorption sur bulles (Figure 7). Il peut s'agir d'une flottation directe par formation d'une *foam* ou d'une *froth*, ou d'une flottation indirecte des ions précipités ou adsorbés. On rencontre parfois le terme de fractionnement de mousse ionique dans le cas de l'extraction de molécules ou d'ions métallo-tensioactifs, qui s'apparentent à la flottation ionique.[77-80]

La **flottation ionique** a été décrite en premier par Felix Sebba en 1959 dans son livre intitulé *Ion Flotation*[3] où il souligne l'importance liée aux aspects chimiques (thermodynamique et cinétique) et

[i] Monocouche formée par adsorption d'amphiphile soluble depuis la sous phase et en équilibre avec la solution.
[ii] Films dans l'état condensé souvent solide. Préférer l'appellation de monocouche flottante à monocouche de *Langmuir*. (*IUPAC Goldbook*).
[iii] Du latin "colligere" : à collecter.

mécanique (stabilité de la mousse, géométrie du réacteur) d'un tel procédé. Cependant son étude se limite à l'extraction de particules solides formées par précipitation des ions en solution, ou par formation d'une mousse solide (*froth*) lorsque les ions se retrouvent prisonniers dans cette dernière. Les études plus récentes[4, 19, 81-83] de la flottation ionique suivent les travaux de F. Sebba et, par conséquent, se restreignent aux mêmes systèmes solides formés. La flottation ionique des systèmes solubles reste donc peu étudiée aussi bien d'un point de vue hydrodynamique que physicochimique. L'utilisation de tels systèmes pour les domaines de l'extraction des métaux, le recyclage des déchets[i] (nucléaires ou non) et la décontamination de l'eau permet d'envisager un plus large éventail d'application pour la flottation en tant que procédé de substitution ou de (pré)traitement supplémentaire.

I.3.2- Principe de la flottation

La **flottation** permet de séparer des solides ou des ions entre eux, en mettant à profit les propriétés superficielles de ces différents réactifs, dans une solution aqueuse et en présence de gaz. Le but est de rendre hydrophobe la surface des solides ou des ions (colligend) pour que ceux-ci se fixent sur les bulles, préalablement produites, et remontent à la surface du réacteur où ils sont récupérés sous forme de mousse ou d'écume.

Plusieurs étapes élémentaires surviennent durant ce processus[3, 4] et sont résumées dans la Figure 8. Tout d'abord, dans le cas de la séparation ionique, les ions (sels) sont dissous dans la solution tandis que pour la séparation particulaire, les solides sont mis en suspension. Ensuite un agent de surface, nommé **collecteur**, est ajouté à la solution. Il s'agit d'un tensioactif organique hétéropolaire constitué par au moins une chaîne hydrocarbonée et une tête polaire qui peut comporter un ou plusieurs groupes salifiants facilement ionisables. Après dissociation, ce dernier, par l'intermédiaire de sa tête polaire, s'adsorbe à la surface des particules solides les rendant ainsi hydrophobes, ou crée des liaisons avec les ions en solution. Durant l'injection de gaz dans la solution, ces nouveaux systèmes ainsi formés se fixent sur les bulles par orientation de la chaîne alkyle du collecteur vers la phase gazeuse. L'ensemble est finalement transporté à la surface où se forme une mousse qui est ensuite récupérée. Cette dernière finit par collapser, et on récupère un **concentrât** (appelé *foamate* en anglais)[66] de l'élément désiré, sous forme liquide ou solide. La solution restée dans le réacteur a alors été appauvrie en élément extrait, et porte le nom de **retentât**.

[i] Nucléaires ou non.

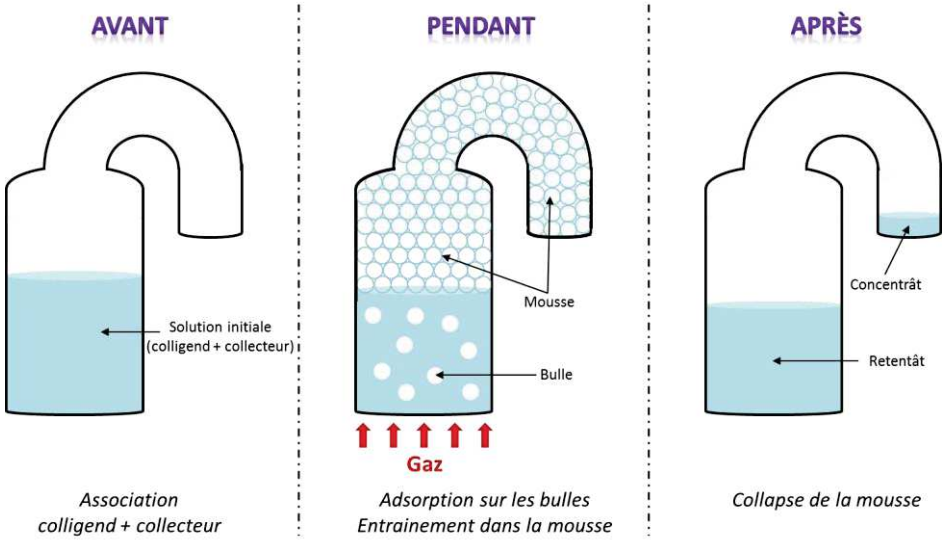


Figure 8 : Schéma de principe de la flottation ionique

Cependant, il existe différentes techniques permettant de générer et de récupérer la mousse. Celles-ci sont présentées dans le paragraphe suivant.

I.3.3- Méthodes de génération et de récupération des mousses pour la flottation

Différentes techniques permettant de générer des bulles, et par conséquent des mousses, existent (voir Partie III.1.2.1-) mais ne sont pas toutes applicables à l'échelle industrielle du fait de leur difficulté de mise en œuvre, leur maintenance ou leur coût. Ici nous nous intéresserons uniquement aux principales techniques employées dans le domaine de la flottation.

- Flottation par dispersion de gaz : cette technique est la plus répandue du fait de sa facilité de mise en œuvre et de son faible coût. On la retrouve principalement dans le domaine de la recherche[4, 68, 82] mais elle est également utilisée dans le domaine du désencrage du papier[54] ainsi que dans les applications ne demandant pas de traiter de trop grands volumes de liquides. Son application se restreint généralement aux réacteurs de types colonnes de flottation et permet de produire des bulles de l'ordre du millimètre. Cette méthode consiste à mélanger la phase liquide et la phase gaz afin de produire la dispersion. Elle peut se faire par injection du gaz directement dans le liquide via une seringue, un verre fritté ou encore une plaque perforée ; ou par agitation mécanique. Cette dernière est moins fréquemment rencontrée du fait que l'agitation est préférentiellement utilisée pour augmenter les collisions (contacts) entre les bulles et l'élément à extraire plutôt que pour générer la mousse.

- Aéroflottation[i] ou flottation par air dissous :[3, 84] principalement utilisée dans les domaines d'extraction de microorganismes,[85] et les industries minières[55, 86] et nucléaire,[55, 64] cette technique permet de générer des bulles de l'ordre de plusieurs dizaines de micromètres. Cette méthode consiste à introduire de l'air dans un réservoir pressurisé, entraînant la dissolution de ce gaz dans le liquide. Le liquide pressurisé est ensuite introduit dans la cellule de flottation se trouvant à pression atmosphérique ce qui entraîne la décompression du gaz, donnant naissance à de nombreuses bulles.

[i] L'aéroflottation et l'électroflottation sont parfois regroupés dans la même catégorie qu'est la flottation par air dissous

- Électroflottation :[87] cette technique est principalement utilisée dans les domaines d'épuration des eaux et est appliquée à l'extraction de particules. Elle permet de générer des bulles de dihydrogène et de dioxygène par électrolyse de l'eau au moyen d'un courant continu. Cependant, ce mode de génération pose un gros problème d'entretien du fait de la sensibilité des électrodes à la corrosion et à l'entartrage nécessitant des traitements chimiques complémentaires.

Quelle que soit la méthode de génération employée, la mousse est finalement séparée du liquide. Cette séparation peut être réalisée par débordement,[88] raclage[87] ou encore par aspiration[53] comme montré sur les photographies de la Figure 9.



Figure 9 : Photographies de différents systèmes de récupération de mousses de gauche à droite : récupération par débordement, raclage et aspiration.[i]

La flottation ionique est donc un procédé d'extraction présentant de nombreux avantages. Il permet non seulement d'extraire des ions sans utilisation de phases organiques, et les tensioactifs utilisés sont séparés du liquide à décontaminer simultanément de la matière valorisable. Ces différents aspects en font un procédé vert à faible impact sur l'environnement. De plus, l'utilisation de bulles d'air comme phase extractante ainsi que la simplicité technique des installations et leur facilité de mise en œuvre réduisent grandement le coup d'exploitation. La possibilité de réaliser l'expérience en continu permet d'accéder à des débits de traitements importants faisant de la flottation une technique compétitive pour la décontamination des liquides en conditions critiques.[ii] Enfin, son utilisation comme dispositif de substitution ou de prétraitement des autres méthodes de séparation en font un procédé de choix pour l'extraction et la séparation d'ions. Son utilisation envisageable dans le domaine de l'extraction des terres rares l'intègre parfaitement dans les problématiques de récupération des métaux critiques.

[i] Les images sont tirées des sites : www.qrbiz.com, www.geo.fr et www.fuchs-germany.com consultés en mai 2013.
[ii] Décontamination d'urgence de sols ou de liquide suite à une contamination accidentelle (*cf.* Fukushima).

I.4- Conclusion et objectifs de l'étude

La contamination des liquides en ions peut avoir différentes sources. Essentiellement d'origine industrielle, provenant par exemple de rejets liés à l'activité nucléaire ou encore à la fabrication de peinture, celle-ci peut découler de pollutions atmosphériques ou de catastrophes naturelles. Les ions alors rencontrés en solutions sont de nature et de propriétés chimiques diverses, en particulier toxiques ou radioactifs, et leur concentration s'étend de l'échelle des traces (< 100 ppm) à plusieurs grammes par litre (≃ 0,1 mol/L). Ils recouvrent la quasi-totalité du tableau périodique comprenant notamment les métaux lourds ou éléments en traces métalliques ainsi que les lanthanides (Ln) et une partie des actinides (An). Parmi ces éléments, certains voient leur impact économique ainsi que leur rareté croître avec le développement des nouvelles technologies émergentes et font même partie des métaux critiques décrit par la Commission Européenne. C'est notamment le cas des terres rares et plus spécialement du néodyme (Nd) ainsi que certains métaux de transition comme le cobalt (Co). Il est donc important, aussi bien d'un point de vue sanitaire qu'économique, de récupérer ces éléments présents principalement sous forme d'ions dans les liquides.

Pour procéder à l'extraction ou à la décontamination d'ions dans les liquides divers procédés existent mettant en jeu une seconde phase. Celle-ci peut être liquide, dans le cas de l'extraction par solvant, solide, pour les résines échangeuses d'ions, ou encore gazeuse comme dans le cas de l'évaporation. Ces différents procédés présentent de nombreux avantages tels que des facteurs de décontamination importants et la possibilité de recycler les différentes phases. Cependant leur coût est relativement élevé et ils génèrent des déchets secondaires de différentes natures qui nécessitent des traitements supplémentaires. Un procédé permet de répondre à la majorité de ces inconvénients. Il s'agit du procédé de flottation à air faisant intervenir de la mousse comme phase extractante. Cette technique permet d'extraire une large gamme d'espèces, allant du solide minéral à la matière organique en passant par l'ion. Dans ce dernier cas on parle de flottation ionique dont les avantages majeurs sont le faible coût des installations ainsi que leur simplicité, le faible apport de matière organique, les forts débits de traitement, mais également la possibilité de concentrer fortement les ions extraits rendant ce procédé attrayant, notamment pour l'extraction de terres rares.

Cette technique de flottation ionique fait appel à l'utilisation de molécules tensioactives moussantes et complexantes, appelées collecteurs. Ceux-ci sont utilisés afin d'extraire et de séparer les ions du liquide en les entrainant dans une mousse par le biais des interfaces. La mousse peut donner lieu à un résidus solide (*froth*) due à une précipitation *in situ* dans le liquide ou à la formation de monocouches insolubles de *Langmuir*, ou bien liquide (*foam*) dans le cas de tensioactifs restant solubles (monocouches de *Gibbs*). Dans le procédé de flottation, la mousse peut être générée par dispersion, détente ou formation de gaz dans le liquide (etc.). Elle est ensuite récupérée par débordement, aspiration ou raclage. Cette technique, facilement applicable à l'échelle du laboratoire, fait l'objet de nombreuses études dans le domaine de l'extraction des ions. Cependant ces dernières s'intéressent principalement à la flottation faisant intervenir des *froths* à cause des systèmes collecteur/colligend choisis. Seuls quelques travaux de recherche s'intéressent aux systèmes solubles mais se cantonnent à l'extraction d'anions ou de cations monochargés et les principes physicochimiques d'une telle technique d'extraction ne sont pas suffisamment détaillés.

L'objet de ce travail est l'étude fondamentale du procédé de flottation ionique pour l'extraction et la séparation d'ions mono ou multichargés faisant intervenir des mousses liquides (*foam*).

La démarche scientifique de l'étude du procédé de flottation ionique se divise en trois axes (❶, ❷, ❸) qui sont résumés sur la Figure 10 et structurent les prochaines parties de ce manuscrit.

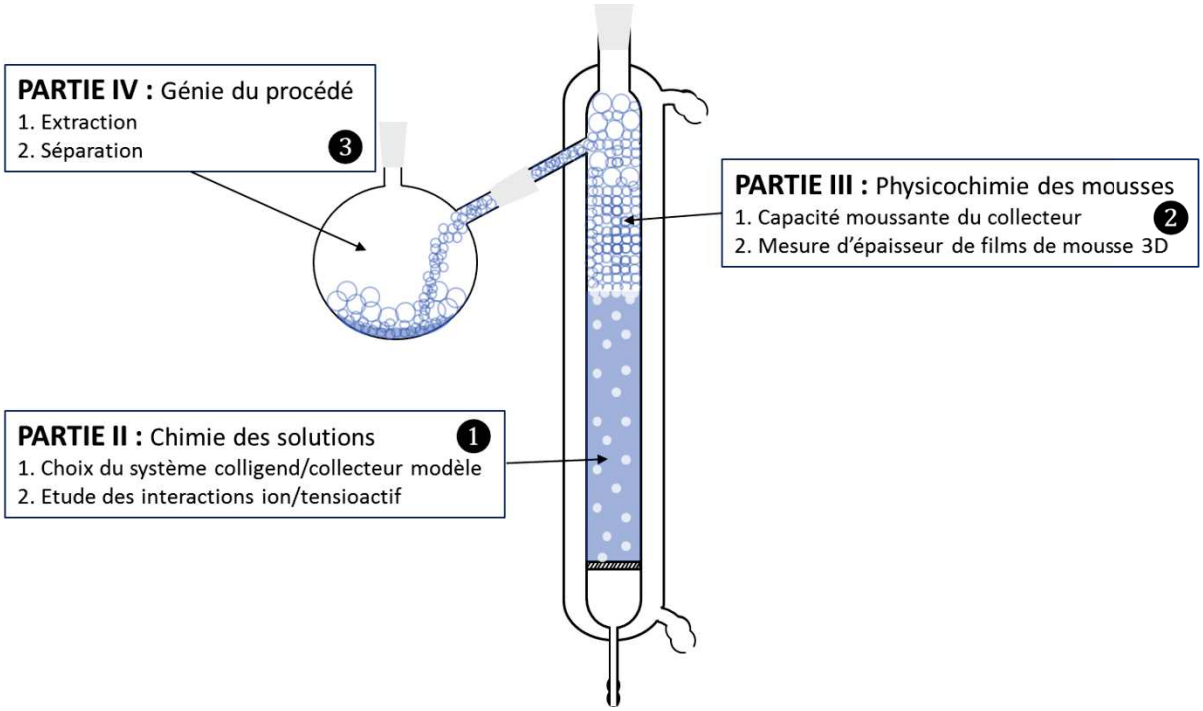


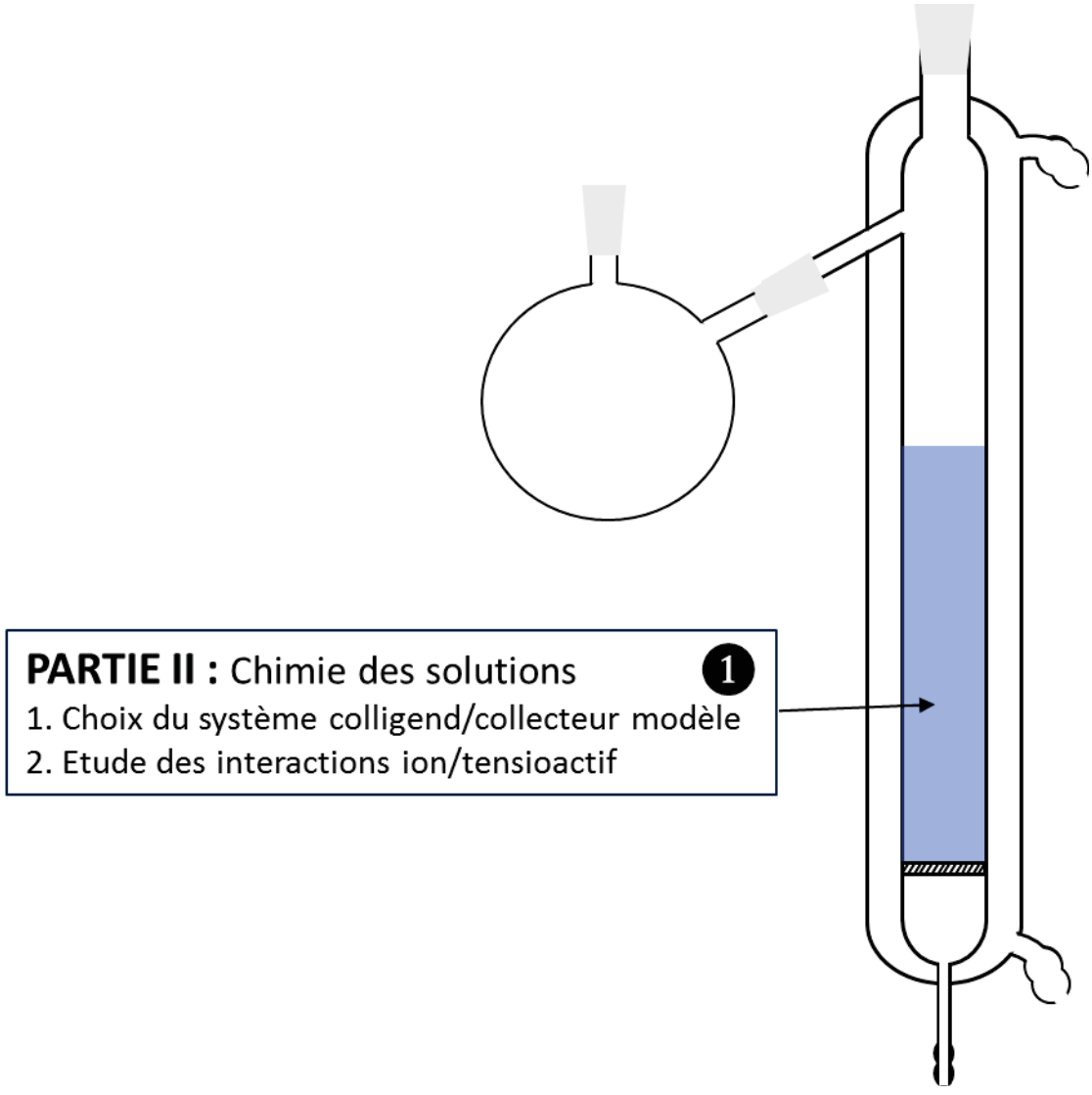
Figure 10 : Schéma de principe de la démarche scientifique choisie pour l'étude du procédé de flottation ionique illustré par une colonne de flottation. Les symboles ❶, ❷ et ❸ illustrent l'ordre des axes de recherche adoptés.

L'axe ❶ tentera de répondre à la question : De quelle nature sont les interactions mises en jeu et comment celles-ci influencent les propriétés du tensioactif?

On se demandera dans l'axe ❷ : Quels sont les paramètres permettant de générer une mousse suffisamment stable pour être récupérée par débordement puis qui collapse rapidement une fois séparée du liquide ?

Enfin, dans l'axe ❸ on cherchera à savoir : Quels liens existent-ils entre propriétés de la solution, propriétés de la mousse et bilan d'extraction ?

PARTIE II : Physicochimie de la solution de flottation



PARTIE II: PHYSICOCHIMIE DE LA SOLUTION DE FLOTTATION

L'étude fondamentale du procédé débute par la compréhension des deux principaux mécanismes mis en jeu dans la solution de flottation. Ces derniers sont l'association du tensioactif collecteur avec les ions à extraire, et l'adsorption de ces nouveaux systèmes à l'interface liquide/gaz. L'étude de ces mécanismes est réalisée sur des systèmes tensioactif/ion modèles dont le choix est guidé par les problématiques de décontamination et de recyclage exposées dans la partie précédente. Cette seconde partie se décompose en trois sections.

Dans la première section on justifiera le choix des ions sélectionnés. Suivant leur nature et leurs propriétés, ces derniers peuvent se présenter en solution sous différentes formes chimiques définissant leur **spéciation**.[i] Cette spéciation sera établie et permettra d'envisager les différents modes d'extraction possibles en fonction de la forme chimique des ions.

Dans la seconde section, un rappel général sur les acides gras et les tensioactifs polyéthoxylés guidera la compréhension des caractéristiques de l'AKYPO® RO 90 VG, collecteur choisi pour cette étude. Sa nature acide-base ainsi que ses propriétés d'adsorption et d'agrégation seront déterminées.

Enfin dans la dernière section, on montrera l'effet des ions sur les propriétés du collecteur. Ces effets permettront d'établir un ordre de sélectivité potentiel du tensioactif pour les cations. Dans le cas d'un ion trichargé, on ira même jusqu'à déterminer les différentes constantes de complexation permettant ainsi de caractériser le système dans sa globalité en définissant sa spéciation.

II.1- Sels de métaux en solution

Les **sels**[ii] de métaux se dissolvent totalement ou partiellement dans l'eau suivant l'affinité qu'ils ont avec leurs contres ions anioniques (cohésion du solide) et avec les molécules de solvant. La dissolution suit quatre étapes élémentaires.[89] Tout d'abord le sel est ionisé, c'est-à-dire que les liaisons entre les atomes qui le composent sont rompues sous l'effet du moment dipolaire des molécules d'eau l'entourant donnant naissance à une paire d'ions. Puis la paire d'ions ainsi formée est dissociée. Cette dissociation fait intervenir la constante diélectrique de l'eau (ε_r) jouant sur les interactions électrostatiques entre la molécule d'eau (dipôle permanant) et les ions formés (dipôles induits). Intervient alors la solvatation des ions. Il s'agit de l'interaction des ions précédemment formés avec les molécules de solvant. Cette interaction est de nature électrostatique, issus de la mise en commun d'électrons (liaison covalente) ou d'interaction par liaison hydrogène (formation de liaisons hydrogène). Finalement, sous l'effet de la température, les ions solvatés diffusent et se dispersent dans tout le volume de la solution. Ces différentes étapes dépendent à la fois de la nature des cations métalliques et de leurs contres ions anioniques ainsi que des propriétés du solvant. L'ensemble de ces phénomènes permet de renseigner sur l'état physicochimique des éléments en solution et permet donc de prévoir leur **spéciation**.

[i] Distribution d'espèces chimiques définies d'un élément dans un système donné (*IUPAC Goldbook*).
[ii] Composé chimique consistant en l'assemblage de cations et d'anions (*IUPAC Goldbook*).

II.1.1-Choix des ions modèles et caractéristiques

Le choix des ions modèles pour l'étude de la flottation ionique est motivé par le contexte économique et les problématiques liées au nucléaire et à la décontamination des métaux lourds ou critiques. Les terres rares présentant un enjeu important au sein de ces différents domaines, plusieurs lanthanides (ions trichargés en solution) seront choisis. Afin d'étudier l'influence de la charge du cation sur le procédé de flottation, des éléments des métaux de transition ainsi que des alcalins et alcalino-terreux seront sélectionnés pour soutenir la comparaison. Enfin, en ce qui concerne les contres-ions anioniques, leur choix sera guidé par leur rôle sur la spéciation des différents éléments du milieu mais également par leurs propriétés **chaotropes** ou **cosmotropes**.[i] Le solvant utilisé pour cette étude étant l'eau.

II.1.1.1-Terres rares et lanthanides[90]

Les **terres rares** rassemblent les quinze éléments du groupe des lanthanides (Ln) ainsi que le scandium (Sc) et l'yttrium (Y). Ce regroupement s'explique par le fait que ces différents éléments présentent des propriétés chimiques similaires (voir Tableau 7). Ils possèdent en effet une structure électronique semblable conduisant aux degrés d'oxydations stables allant de +II à +IV. Ces degrés d'oxydation reflètent, pour ces éléments, le nombre de charges de l'espèce ionique en solution aqueuse.

Tableau 7 : Propriétés des éléments des terres rares. Les valeurs des rayons ioniques illustrent les seuls degrés d'oxydation stables des éléments.[90-95]

Élément	Configuration électronique fondamentale	Électronégativité		Rayon ionique (Å)			Rayon métallique (Å)
		Little & Jones	Pauling	M^{2+}	M^{3+}	M^{4+}	
Sc	(Ar) $3d^1\ 4s^2$	1,2	1,36		0,745		1,620
Y	(Kr) $4d^1\ 5s^2$	1,11	1,22		0,90		1,800
La	(Xe) $4f^0\ 5d^1\ 6s^2$	1,08	1,1		1,061		1,877
Ce	(Xe) $4f^1\ 5d^1\ 6s^2$	1,08	1,12		1,034	0,92	1,825
Pr	(Xe) $4f^3\ 5d^0\ 6s^2$	1,07	1,13		1,013	0,90	1,828
Nd	(Xe) $4f^4\ 5d^0\ 6s^2$	1,07	1,14		0,995		1,821
Pm	(Xe) $4f^5\ 5d^0\ 6s^2$	1,07	1,13		0,979		1,810
Sm	(Xe) $4f^6\ 5d^0\ 6s^2$	1,07	1,17	1,11	0,964		1,802
Eu	(Xe) $4f^7\ 5d^0\ 6s^2$	1,01	1,2	1,09	0,950		2,042
Gd	(Xe) $4f^7\ 5d^1\ 6s^2$	1,11	1,2		0,938		1,802
Tb	(Xe) $4f^9\ 5d^0\ 6s^2$	1,10	1,1		0,923	0,84	1,782
Dy	(Xe) $4f^{10}\ 5d^0\ 6s^2$	1,10	1,22		0,908		1,773
Ho	(Xe) $4f^{11}\ 5d^0\ 6s^2$	1,10	1,23		0,894		1,766
Er	(Xe) $4f^{12}\ 5d^0\ 6s^2$	1,11	1,24		0,881		1,757
Tm	(Xe) $4f^{13}\ 5d^0\ 6s^2$	1,11	1,25	0,94	0,869		1,746
Yb	(Xe) $4f^{14}\ 5d^0\ 6s^2$	1,06	1,1	0,93	0,858		1,940
Lu	(Xe) $4f^{14}\ 5d^1\ 6s^2$	1,14	1,27		0,848		1,734

[i] Qui vient du grec et qui signifie respectivement : qui désorganise et qui structure les interactions entre molécules d'eau du solvant.

D'autre part, pour les éléments de la série des lanthanides (Ln), on se rend compte que pour une même charge électrique, le rayon ionique (ou métallique) diminue lorsque le numéro atomique augmente. Il s'agit de la **contraction lanthanidique**.[90, 96] Elle résulte de la superposition de deux phénomènes. D'un côté, lorsque l'on augmente le numéro atomique, la charge du noyau augmente ce qui entraîne une attraction plus forte du cortège électronique provoquant sa contraction. De l'autre, cette augmentation du numéro atomique est également accompagnée d'une augmentation du nombre d'électrons. Ces derniers se retrouvent sur les couches électroniques les plus externes, neutralisant ou écrantant la charge du noyau et provoquant la dilatation du nuage. Ce phénomène reste cependant faible devant la contraction qui est prépondérante. Cette contraction est également observée dans le cas des actinides et confère aux éléments postérieurs à l'américium (Am), des propriétés chimiques similaires à celles des lanthanides.[96] Cette similitude est due à l'analogie entre leur structure électronique et aux faibles interactions des orbitales f (4f pour les Ln et 5f pour les An) contractées après l'américium (Am).

Les éléments des terres rares présentent également des valeurs d'électronégativité proches, comparables à celles du calcium (Ca) de 1,04, du strontium (Sr) de 0,99 et du sodium (Na) de 1,01.[i, 90, 93] Ces faibles valeurs permettent une plus grande labilité des électrons périphériques qui conduit de manière aisée à la formation de cations métalliques et à la formation de liaison ioniques avec des contres ions très électronégatifs tels que le fluor (F) ou l'oxygène (O). De plus, la **valence**[ii] des lanthanides en phase solide passe de 9 pour le début de la série, du lanthane (La) au néodyme (Nd),[97] et diminue jusqu'à 8 pour la fin de la série, à partir de l'europium (Eu).[98] En solution, ce nombre de valence est incertain mais reste proche de ceux observés en phase solide.[96]

Un point remarquable est la similitude des propriétés de l'américium (Am) avec celles du néodyme (Nd). En effet ceux-ci possèdent des rayons ioniques analogues,[99, 100] et des propriétés électroniques[101] et d'hydrolyses[102, 103] proches. En milieu aqueux peu complexant, le degré d'oxydation le plus stable de l'américium (Am) et du néodyme (Nd) est le degré +III.[101] De plus, leur **valence** en solution également similaire est égale à 9.[iii96] L'ensemble de ces propriétés font du néodyme (Nd) un élément pouvant simuler en inactif,[iv] le comportement chimique de l'américium (Am).

Finalement le néodyme (Nd) est un bon candidat pour l'étude de la flottation ionique des ions multichargés. Celui-ci se retrouve dans l'ensemble des problématiques liées au recyclage des produits de fission, de l'extraction des terres rares, métaux lourds et critiques car il est utilisé dans les nouvelles technologies émergentes comme composant des supers aimants. En outre ses propriétés analogues à celles de l'américium (Am) et son unique degré d'oxydation stable (+III) font de lui respectivement un bon simulant de l'américium et un représentant satisfaisant des cations mononucléaires trichargés, soit la majorité des terres rares. D'autre part, le lanthane (La) et l'europium (Eu) seront également utilisés soit pour simuler le néodyme soit comme éléments complémentaires pour l'étude de la série des lanthanides (Ln).

[i] Selon l'échelle d'électronégativité de F. J. Little et M. M. Jones (1960) également connue sous le nom d'électronégativité d'A. L. Allred et E. G. Rochow, qui se base sur la charge effective du noyau multipliée par le carré du rapport charge élémentaire sur le rayon de covalence et donne une valeur absolue de l'électronégativité. L'électronégativité selon Pauling est une grandeur relative basée sur les différences d'énergie de liaison entre l'élément considéré et le fluor (F) dont Pauling fixe la valeur d'électronégativité à 4.

[ii] Nombre maximum d'atomes univalents qui peuvent se combiner avec l'atome de l'élément considéré, ou d'un fragment, ou pour lequel un atome de cet élément peut être substitué. (*IUPAC Goldbook*).

[iii] Cela correspond en solution à un prisme trigonal tricapé.

[iv] Sans effet de radiolyse.

Les terres rares retenues sont donc :

- Le néodyme ($^{144,24}_{60}Nd$)
- L'europium ($^{151,96}_{63}Eu$)
- Le lanthane ($^{138,91}_{57}La$)

II.1.1.2-Sels minéraux et métaux de transition

Afin d'étudier l'influence de la charge sur le procédé de flottation ionique, des cations mononucléaires mono et dichargés seront choisis dans la classification périodique.

Les cations monochargés correspondent aux éléments présentant un degré d'oxydation stable en solution de +I. Ces éléments se retrouvent principalement dans la première colonne de la classification périodique, c'est-à-dire celle des métaux alcalins (voir Tableau 8). D'autres éléments possèdent un degré d'oxydation de +I. Il s'agit du cuivre (Cu) de l'argent (Ag), de l'or (Au), du mercure (Hg) et du thallium (Tl). Cependant ces derniers présentent d'autres degrés d'oxydation stables en solution et leurs propriétés chimiques diffèrent grandement de celles des alcalins du fait de la nature de leurs électrons de valence appartenant aux sous couches d'orbitales d.

Tableau 8 : Propriétés des alcalins. Le rayon ionique correspond à l'unique degré d'oxydation.[93-95]

Élément	Configuration électronique fondamentale	Électronégativité		Rayon ionique (Å)
		Little & Jones	Pauling	
Li	(He) $2s^1$	0,97	0,98	0,76
Na	(Ne) $3s^1$	1,01	0,93	1,02
K	(Ar) $4s^1$	0,91	0,82	1,38
Rb	(Kr) $5s^1$	0,89	0,82	1,52
Cs	(Xe) $6s^1$	0,86	0,79	1,67
Fr	(Rn) $7s^1$	0,86	0,70	1,8

Parmi les alcalins, on se rend compte qu'en descendant dans la colonne, la taille des ions augmente tandis que l'électronégativité diminue. Celle-ci est comparable à celle des lanthanides pour les éléments du début de la série, notamment le lithium (Li) et le sodium (Na). Ces deux éléments peuvent être utilisés dans les batteries de téléphones portables ou de voitures.[104] Le lithium (Li) est un métal rare contrairement au sodium (Na). Le césium (Cs) présente quant à lui un intérêt tout particulier dans le domaine de la décontamination. En effet il s'agit d'un des éléments majeurs issu de la fission du combustible nucléaire et pose des problèmes lors du démantèlement des installations.[10] Le ^{137}Cs en particulier présente une période de décroissance radioactive de plus de 30 ans, le classant parmi les radionucléides de moyenne activité à vie longue nécessitant le plus souvent d'être extrait et conditionné dans des matrices stables (ciment, verre, bitumes, etc.).

Les éléments alcalins retenus sont donc :

- Le lithium ($^{6,94}_{3}Li$)
- Le sodium ($^{22,99}_{11}Na$)
- (Le césium ($^{132,91}_{55}Cs$) pour quelques tests comparatifs)

En ce qui concerne les cations mononucléaires dichargés, ceux-ci correspondent aux éléments présentant un degré d'oxydation stable en solution de +II. Il s'agit de l'ensemble des alcalino-terreux, possédants uniquement ce degré d'oxydation stable en solution, ainsi que les éléments de la première période du bloc *d*, excepté le scandium (Sc) (voir Tableau 9). D'autres métaux de ce bloc présentent ce même degré d'oxydation en solution et correspondent à des éléments plus lourds et plus toxiques du tableau périodique.

Tableau 9 : Propriétés des alcalino-terreux et de quelques métaux de transitions au degré d'oxydation +II. [93-95]

Élément	Configuration électronique fondamentale	Électronégativité		Rayon ionique (Å)
		Little & Jones	Pauling	
Be	(He) $2s^2$	1,47	1,57	0,35
Mg	(Ne) $3s^2$	1,23	1,31	0,72
Ca	(Ar) $4s^2$	1,04	1	0,99
Sr	(Kr) $5s^2$	0,99	0,95	1,12
Ba	(Xe) $6s^2$	0,97	0,89	1,35
Ra	(Rn) $7s^2$	1	0,9	1,43
Ni	(Ar) $3d^8$ $4s^2$	1,75	1,91	0,69
Cu	(Ar) $3d^{10}$ $4s^1$	1,75	1,9	0,73
Zn	(Ar) $3d^{10}$ $4s^2$	1,66	1,65	0,74

Par rapport aux lanthanides, et plus particulièrement au néodyme, certains éléments des alcalino-terreux présentent des propriétés similaires. Le calcium (Ca) et le strontium (Sr) possèdent notamment des rayons ioniques[i] ainsi que des électronégativités proches de ceux du néodyme (Nd), selon *Little & Jones* (ou *Allred & Rochow*). [90] D'autre part le calcium (Ca) est un élément responsable de la dureté de l'eau qui provoque très souvent la précipitation des **détergents**[ii] utilisés dans les savons et lessives, tandis que le strontium (Sr) est un élément rencontré, tout comme le césium (Cs), principalement dans les circuits primaires des centrales nucléaires lors du démantèlement.[10]

Enfin, le cuivre est un élément des métaux lourds considéré comme toxique (principalement sous forme d'oxyde) et utilisé comme constituant des nouvelles technologies émergentes - telle que l'identification par radiofréquence (RFID)[1, 105] ou les moteurs électriques[1] - il présente un intérêt certain pour l'extraction par flottation ionique.

Les éléments dichargés retenus sont donc :

- Le calcium ($^{40,01}_{20}Ca$)
- Le strontium ($^{87,62}_{338}Sr$)
- Le cuivre ($^{63,55}_{29}Cu$)

[i] Entre le degré d'oxydation +II pour Ca et Sr et +III pour Nd.
[ii] Un tensioactif ou mélange de tensioactifs ayant des propriétés nettoyantes en solution diluée. (*IUPAC Goldbook*)

II.1.1.3-Contre ion anionique

Par le choix du type de sel, on cherche à éviter en solution l'effet de complexation entre le contre ion anionique et le cation métallique. Parmi les sels de métaux les plus souvent rencontrés, on retrouve les sulfates (SO_4^{2-}), les phosphates (PO_4^{2-}), les acétates (CH_3COO^-), les carbonates (CO_3^{2-}), les chlorures (Cl^-), les nitrates (NO_3^-) et les perchlorates (ClO_4^-).

L'interaction entre les cations et les anions est reliée à leur électronégativité respective. Plus un ion est électronégatif, plus celui-ci aura tendance à attirer les électrons vers son noyau. Dans le cas des anions, ceux-ci cèderont plus difficilement un électron pour participer à la formation d'une liaison d'autant que leur électronégativité sera élevée.[106]

Lors de la complexation d'un cation métallique solvaté ($M(H_2O)_N^{n+}$), c'est-à-dire entouré uniquement de molécules d'eau dans sa première sphère d'hydratation, par un ligand de type anion **monodentate**,[i] l'anion va remplacer une molécule d'eau par substitution nucléophile. Cette réaction met en jeu les pouvoirs donneurs des deux espèces échangées, et par conséquent leur électronégativité. Une fois la substitution achevée, un transfert électronique entre le métal déshydraté une fois ($M(H_2O)_{N-1}^{n+}$) et le ligand s'opère. Celui-ci a lieu si l'électronégativité de l'anion est inférieure à celle du métal déshydraté et conduit à la formation d'une liaison iono-covalente.[ii] Dans le cas contraire, la liaison est totalement dissociée dans l'eau, et l'anion se comporte comme un simple contre ion.[106] Le Tableau 10 présente les électronégativités de quelques ligands monodentates et montre que les nitrates (NO_3^-) et perchlorates (ClO_4^-) présentent la plus faible tendance à la complexation de par leur électronégativité plus élevée vis-à-vis des autres ligands.

Tableau 10 : Électronégativité moyenne selon Allred & Rochow de quelques ligands.[106]

Ligand	CH_3COO^-	CH_3COOH	$H_2PO_4^-$	HCO_3^-	HSO_4^-	H_3PO_4	NO_3^-	H_2CO_3	ClO_4^-	H_2SO_4	HNO_3	$HClO_4$
Électronégativité	2,24	2,49	2,49	2,49	2,64	2,71	2,76	2,79	2,86	2,88	3,08	3,10

D'autre part, le concept de dureté de *Pearson*,[iii, 107, 108] basé sur la charge et la taille des ions, définit des ordres de réactivité de cations et d'anions liés à leur capacité à former des paires d'ions. La **dureté** d'un ion augmente d'autant plus que sa taille est petite et que sa charge effective est grande contrairement à la **mollesse**. Les anions durs auront plus d'affinité à complexer les cations durs, et les mous auront plus d'affinité pour les cations mous (voir Tableau 11). Ces ordres de réactivités suivent également la série d'*Hofmeister*[109-111] qui classe les ions suivant leur capacité à faire précipiter des protéines dans l'eau.

Tableau 11 : Ordre de dureté selon Pearson de quelques ligands anioniques et cations métalliques.[107, 108, 110]

| | | |

Les cations métalliques sélectionnés sont plutôt durs et seront donc peu réactifs/complexés par des anions mous comme les chlorures (Cl^-), nitrates (NO_3^-) ou perchlorates (ClO_4^-). De plus des études ont montrées que les nitrates et les chlorures complexaient peu les éléments tels que le cuivre (Cu),[19] le néodyme (Nd),[112-116] ou d'autres ions trivalents.[117]

Les nitrates se retrouvent généralement dans l'industrie nucléaire soit du fait de la dissolution du combustible par l'acide nitrique (HNO_3) concentré,[11] soit dans le nitrate de lithium utilisé comme sel de fond dans les étapes d'extraction. Le choix des sels portent donc sur les nitrates dont les **solubilités** (s)[i], les **produits de solubilité** (K_S)[ii] et, pour l'europium et le néodyme, les constantes de complexation apparente de l'ion nitrate (K'_{NO3}) sont résumés dans le tableau suivant.[117]

Tableau 12 : Propriétés chimiques à 25°C des sels de nitrates choisis pour l'étude. M est la masse molaire, s la solubilité, K_S la constante de dissociation et $K'^{*}_{NO_3}$ la constante de formation apparente des nitrates [117, 118]

	M	s		K_S	$K'^{*}_{NO_3}$
	(g/mol)	(g/L)	(mol/L)		
$LiNO_3$	68,94	1020,20	14,797	$2,19.10^2$	
$NaNO_3$	84,99	912,04	10,731	$1,15.10^2$	
$CsNO_3$	194,91	278,77	1,430	2,04	
$Ca(NO_3)_2$	164,08	1439,02	8,770	$6,75.10^2$	
$Sr(NO_3)_2$	211,62	801,80	3,789	$5,44.10^1$	
$Cu(NO_3)_2$	187,55	1450,98	7,736	$4,63.10^2$	
$La(NO_3)_2$	324,92	1500,00	4,617	$4,54.10^2$	
$Nd(NO_3)_3$	330,25	1523,97	4,615	$4,54.10^2$	0,695
$Eu(NO_3)_3$	337,97	1463,05	4,329	$3,51.10^2$	0,62

* constante d'équilibre apparente à T = 25°C et F = 2 M pour $Ln^{3+} + NO_3^- = LnNO_3^{2+}$

Les liaisons dans ces sels étant purement ioniques, et leur solubilité étant relativement élevée, on peut considérer une dissociation totale en ions métallique (M^{n+}) et nitrates (NO_3^-) dans l'eau.

II.1.2-Spéciation en solution en fonction du pH

Les cations en solution aqueuse sont sensibles à l'**hydrolyse**,[iii] c'est-à-dire qu'ils réagissent avec les molécules d'eau les entourant donnant naissance à de nouvelles espèces ioniques ou des précipités.[103] Ces nouveaux éléments chimiques formés peuvent être des complexes d'oxydes ou d'hydroxydes, solubles ou insolubles.

[i] Composition analytique d'une solution saturée, exprimée en terme de proportion d'un soluté dans un solvant donné. (*IUPAC Goldbook*).
[ii] Produit des activités des ions élevées à la puissance approprié (coefficient stœchiométrique) d'un soluté ionique dans sa solution saturée, en référence à l'équilibre de dissociation impliqué et des ions en présence. (*IUPAC Goldbook*)
[iii] Solvolyse dans l'eau. En générale, la réaction avec un solvant (ici l'eau) impliquant la rupture d'une ou plusieurs liaisons. (*IUPAC Goldbook*).

De manière simplifiée, lors de la formation d'espèces solubles, on ne considère que les hydroxydes (OH^-)[i] comme ligand participant à la réaction d'hydrolyse des cations métalliques. Celle-ci suit l'équilibre général de l'Équation 1 :

Équation 1 : Réaction générale d'hydrolyse (basique) des cations.[103]

$$xM^{z+}_{(aq)} + yOH^-_{(aq)} \rightleftharpoons M_x(OH)^{(xz-y)+}_{y(aq)} \; ; \; \beta_{xy} = \frac{a_{M_x(OH)_y^{(xz-y)+}}}{a^x_{M^{z+}} a^y_{OH^-}}$$

où z est le nombre de charges du cation métallique $M^{z+}_{(aq)}$, x et y les coefficients stœchiométriques des espèces $M^{z+}_{(aq)}$ et $OH^-_{(aq)}$ respectivement, β_{xy} **la constante d'équilibre de formation du complexe**[ii] par hydrolyse basique et $a_{M_x(OH)_y^{(xz-y)+}}$, $a_{M^{z+}}$ et a_{OH^-} respectivement les activités à l'équilibre du complexe, du cation et de l'hydroxyde. On parlera de **constante de complexation globale** (β) pour la formation du complexe considéré et de **constante d'hydrolyse** (K) pour chaque étape élémentaire.[iii, 119] La constante de complexation globale (β) dans le cas de l'hydrolyse basique peut donc s'écrire comme le produit des hydrolyses successives soit $K_1 K_2 K_3 = \beta_3$ et $K_1 = \beta_1$.

Cette réaction d'hydrolyse peut également s'écrire sous la forme :

Équation 2 : Réaction d'hydrolyse (acide) d'un cation.

$$xM^{z+}_{(aq)} + yH_2O \rightleftharpoons M_x(OH)^{(xz-y)+}_{y(aq)} + yH^+_{(aq)} \; ; \; \beta^w_{xy} = \frac{a^y_{H^+} a_{M_x(OH)_y^{(xz-y)+}}}{a^x_{M^{z+}} a^y_{H_2O}} = {K_e}^y \beta_{xy}$$

où β^w_{xy} est la constante d'équilibre de formation du complexe par hydrolyse acide et K_e le produit ionique de l'eau.

Ces constantes thermodynamiques sont dépendantes de la température mais également de la dissociation des molécules d'eau participant à la complexation. Cette dissociation, caractérisée par le **produit ionique de l'eau** K_e, dépend également de la température mais surtout de la présence et de la concentration en sel de fond. Quelques valeurs du produit ionique de l'eau K_e en fonction de la nature et de la concentration en sel de fond (équivalent ici à la force ionique) sont présentées dans le Tableau 13.

Tableau 13 : Constante d'autoprotolyse de l'eau (pKe) en fonction de la température ainsi que de la nature et de la concentration du sel de fond.[120-122] En présence de sel de fond, les constantes sont dites apparentes (pKe').

	eau pure	NaCl				$NaNO_3$		
T (en °C)	-	0,02 M	0,21 M	2,01 M	3,01 M	2,0 M	3,0 M	5,0 M
15	14,346	14,23	14,09	14,19	14,34			
20	14,167	14,05	13,91	14,01	14,15			
25	13,997	13,88	13,74	13,84	13,98	13,86	13,953	14,273
30	13,833	13,71	13,58	13,67	13,81			

[i] On omet les ligands oxyde (O_2^-), eau (H_2O) et les éventuelles anions provenant d'un sel de fond.
[ii] Ou constante de complexation.
[iii] Ne faisant intervenir qu'un seul hydroxyde.

La formation d'hydroxydes solides est quant à elle caractérisée par une réaction de formation inverse de la réaction de solubilisation. Cette dernière est décrite dans l'Équation 3.

Équation 3 : Dissociation et constante de dissociation des hydroxydes métalliques solides.

$$M(OH)_{y\,(s)} \rightleftharpoons M^{z+}_{(aq)} + yOH^{-}_{(aq)}\,;\; K_s = a_{M^{z+}} a^{y}_{OH^-}$$

où K_s est le produit de solubilité ou constante de dissociation.

Cette réaction peut également s'écrire en conditions acides sous la forme :

Équation 4 : Dissociation acide des hydroxydes métalliques solides.

$$M(OH)_{y\,(s)} + yH^{+}_{(aq)} \rightleftharpoons M^{z+}_{(aq)} + yH_2O\,;\; K_s^w = K_s/{K_e}^{y} = \frac{a_{M^{z+}} a^{y}_{H_2O}}{a^{y}_{H^+}}$$

où K_s^w est le produit de solubilité en condition acide

Finalement la nature des espèces métalliques en solution, c'est-à-dire leur spéciation, dépend de la concentration en protons (H^+) ou en hydroxydes (OH^-), autrement dit du pH. Cependant il est possible de rencontrer des hydroxydes polynucléaires[i] en solution [3, 103, 113, 123] mais leur identification ainsi que leur stabilité sont généralement difficiles à déterminer étant donné qu'ils engendrent une plus grande variété possible d'espèces formées.[103]

Dans la suite, les constantes de complexation, d'hydrolyse et les produits de solubilité des différents métaux choisis sont détaillés. Les espèces polynucléaires sont quant à elles négligées mais peuvent tout de même expliquer certains écarts à l'idéalité. Leur constante de formation sera tout de même indiquée lorsque des valeurs tabulées existent.

[i] Ou polymérisés.

II.1.2.1-Lanthanides

Comme vu précédemment, le lanthane (La), le néodyme (Nd) et l'europium (Eu) se trouvent généralement au degré d'oxydation +III en solution et sont totalement dissociés. En ce qui concerne l'europium dichargé (Eu^{2+}), ce fort agent réducteur est peu sensible à l'hydrolyse.[103] On considèrera donc ici uniquement les ions Ln^{3+} en solution. Les diverses constantes rencontrées dans la littérature pour l'hydrolyse de ces cations sont résumées dans le Tableau 14 :

Tableau 14 : Logarithme de constantes de complexation et de dissociation à 25°C d'éléments trichargés. Les valeurs entre parenthèses indiquent les grandeurs apparentes moyennes déterminées dans la suite par dosage phmétrique à 21°C (erreur de $\pm$ 0,5).[102, 103, 113, 118, 124-126]

Élément M	$\log\beta^w$						$\log K_S^w$	Réf
	MOH^{2+}	$M(OH)_2^+$	$M(OH)_{3(aq)}$	$M(OH)_4^-$	$M_2(OH)_2^{4+}$	$M_3(OH)_5^{4+}$	$M(OH)_{3(s)}$	
La	-8,5						20,3	103
							22,99	124
							20,95	125
Nd	-8,0	-16,9	-26,5	-37,1	-13,86	<-28,5	18,6	103
	-8,5						18,85	113
	-9,4							126
							21,27	124
	(-6,78)	(-16,9)	(-24,37)	(-37,1)	(-13,86)	(-28,5)	(18,6)	
Eu	-7,8						17,5	103
							15,96	118
							20,52	124
Am	-7,5	-15,4	-26,9					102

L'américium (Am) a été ajouté au tableau à titre de comparaison avec les autres lanthanides. Celui-ci présente des constantes d'hydrolyse du même ordre de grandeur que ces derniers, et notamment le néodyme (Nd). De manière générale, il apparaît que la basicité des cations ainsi que leur solubilité diminue avec le rayon ionique (*cf*. contraction lanthanidique). De plus, ces constantes nous renseignent sur la spéciation des différents éléments en solution. Ainsi, pour des pH inférieurs à 6 (limite dépendant de la concentration), l'espèce majoritaire est le cation hydraté trichargé (M^{3+}), au-delà l'hydrolyse devient non négligeable.[127]

Le néodyme (Nd) ayant été choisi comme ion modèle simulant de l'américium (Am) et des autres lanthanides trichargés (Ln^{3+}), son hydrolyse a été étudiée par dosage pHmétrique afin de déterminer les constantes de formation des hydroxydes et de les comparer aux données bibliographiques. Ces constantes ainsi obtenues permettent de tracer le diagramme de spéciation de l'ion en fonction du pH et de la concentration en cation.

Des solutions de nitrates de néodyme à 0,17mM ont été dosées par de la soude 0,1 M à 21°C. Les courbes de dosages du néodyme sont présentées en Figure 11. Le protocole général de dosage pHmétrique est détaillé en Annexe A.7.

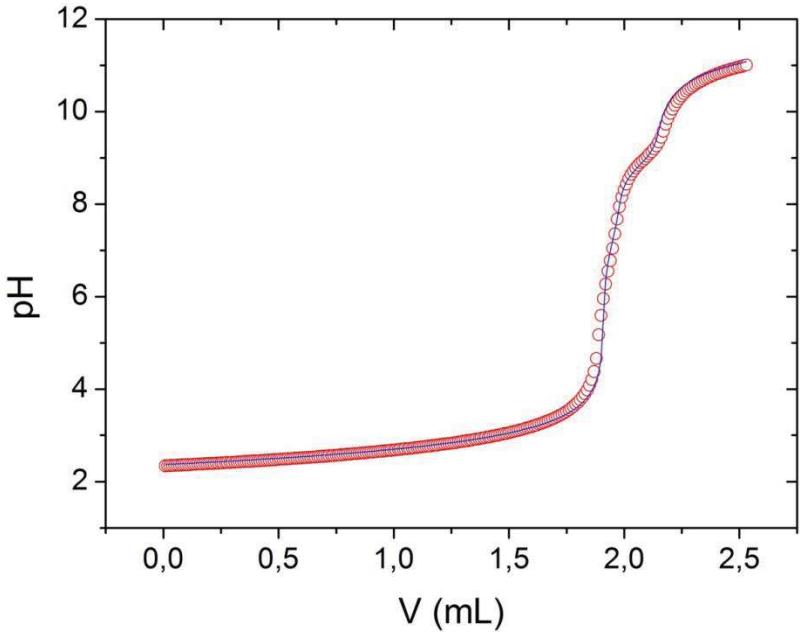


Figure 11 : Courbe de dosage d'une solution de nitrate de néodyme à 0,17 mM par de la soude 0,1 M à 21°C. (○) correspond aux points expérimentaux et (—) représente la courbe de dosage simulée et donnant les constantes résumées dans le Tableau 14.

Les courbes ainsi obtenues ont été ajustées à l'aide du logiciel Hyperquad.[128] Il permet de simuler des courbes de dosages à partir d'équilibres chimiques donnés. À l'aide de ce logiciel et à partir d'une courbe de dosage expérimentale, il est possible de déterminer des constantes thermodynamiques d'hydrolyses ou de complexation. Ce logiciel a été employé ici afin d'évaluer les constantes d'hydrolyse du néodyme.

La simulation donnant le meilleur ajustement de la courbe de dosage[i] est représentée en bleue sur la Figure 11. Les valeurs des constantes ainsi déterminées sont résumées dans le Tableau 14. Ces grandeurs thermodynamiques calculées sont des grandeurs apparentes mais reste en accord avec les valeurs de la littérature. Les écarts observés entre les valeurs mesurées expérimentalement et les valeurs tabulées sont dues d'une part à la différence de température et de force ionique et, d'autre part aux erreurs induites par le protocole expérimental sur les mesures de concentrations initiales en acide et en sel (mesurées respectivement par une électrode de pH et par analyse ICP). De plus, lors de la détermination de ces grandeurs, la valeur de la constante de seconde hydrolyse ne montrait aucune influence sur l'allure de la courbe de dosage. *Baes et al.*,[103] dans leur ouvrage sur l'hydrolyse des cations, indiquent également que cette dernière valeur est incertaine du fait de la faible différence avec les valeurs de constantes de formation des trihydroxydes solubles et insolubles. D'autres travaux de détermination de constantes d'hydrolyses occultent également ce second hydroxyde.[113]

Les valeurs des constantes ainsi déterminées permettent de tracer, à l'aide du logiciel HySS 4.0.31, la répartition des espèces du néodyme en fonction du pH suivant les équilibres pris en compte (Figure 12). Quels que soient les équilibres considérés (formation ou non d'espèces polynucléaires ou solides), pour les pH inférieurs à 6 c'est la forme Nd^{3+} qui est prépondérante. De pH 6 à 7 on observe

[i] Erreur sur les $\log\beta^{w}$ inférieure à $\pm$ 0,5.

la formation du néodyme hydrolysé une fois $NdOH^{2+}$. Au-dessus de cette valeur, la spéciation du néodyme dépend des équilibres considérés.

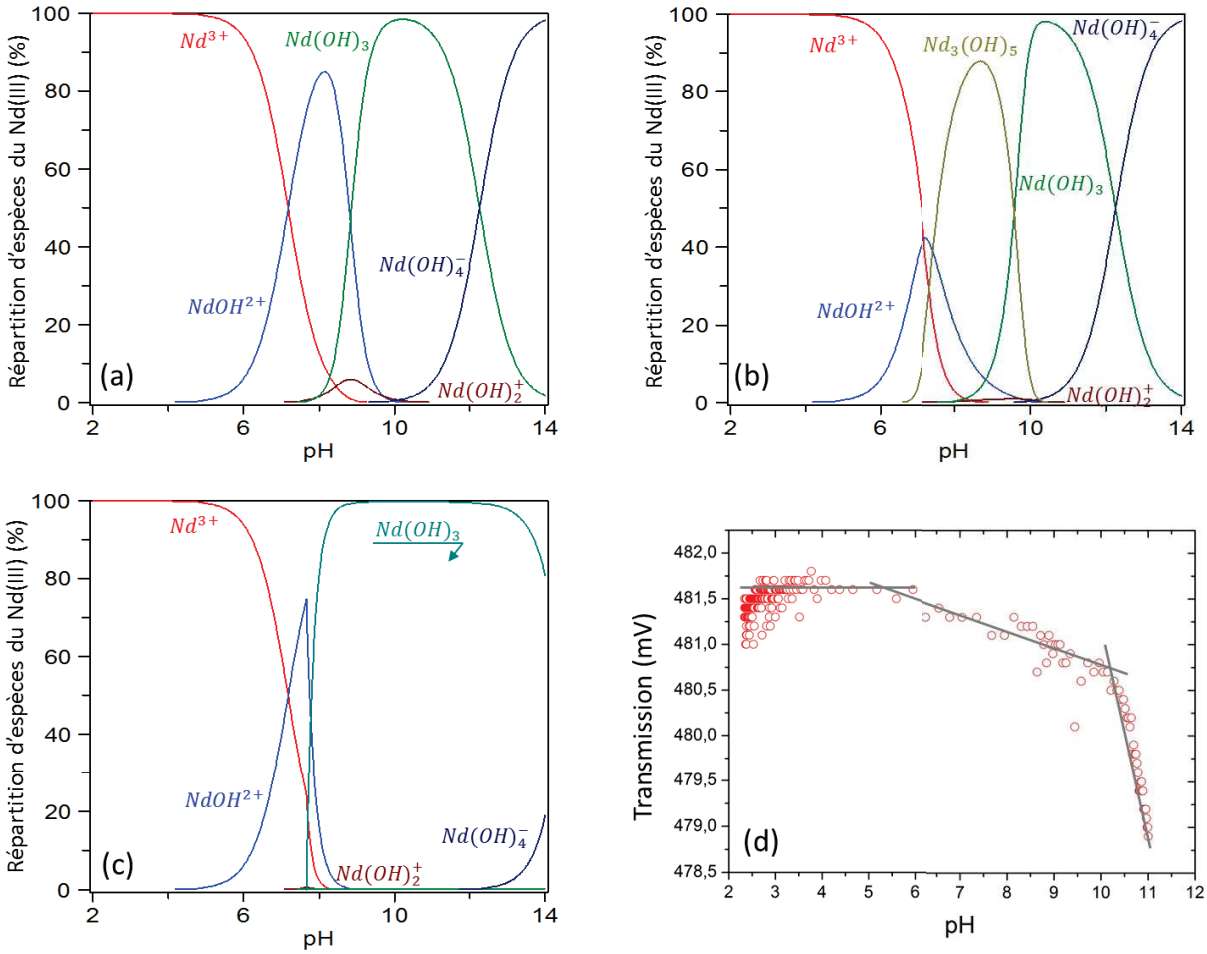


Figure 12 : Spéciation du Nd(III) en fonction du pH pour une concentration totale de 0,17mM : (a) sans tenir compte des espèces polynucléaires et de la formation des solides, (b) sans tenir compte de la formation des solides et (c) en tenant compte de la formation de précipités de trihydroxyde (logK_S^w= 18,6) ; et (d) évolution de la turbidité de la solution de Nd à 0,17 mM au cours du dosage par la soude 0,1 M.

La Figure 12 (a) ne prend en compte que la formation d'hydroxydes solubles ($Nd(OH)_x$). Par augmentation du pH, les différents hydroxydes sont créés successivement jusqu'à atteindre une inversion de charge aux pH proches de 10. La Figure 12 (b) renseigne sur la formation des espèces polynucléaires ($Nd_3(OH)_5$). Ces espèces, souvent évoquées dans la littérature[103] afin de justifier des écarts à l'idéalité[3], sont rarement observées en solution et leur existence n'est pas toujours fondée. Cependant, dans le cas où celles-ci existent, et en se basant sur les valeurs tabulées (voir Tableau 14), elles se forment à des valeurs de pH proches de 6, donnant naissance à des espèces neutres aux acidités plus importantes. Dans le cas de la flottation ionique basée sur les interactions électrostatiques avec un collecteur ionique, la formation de ces espèces non chargées pourrait entrainer une réduction des rendements d'extraction car n'interagissant que peu avec l'interface. Enfin, la Figure 12 (c) tenant compte de la formation de précipités, seul le premier hydroxyde soluble est formé et le néodyme fini par précipiter à partir de pH 7. Au-delà, le néodyme est sous forme solide et la flottation de précipités est favorisée vis-à-vis de la flottation ionique. La formation de particules solides est confirmée par l'évolution de la turbidité de la solution au cours du dosage

(Figure 12 (d)). Au début du dosage, l'absorbance de la solution reste constante. À pH 6, on observe la première rupture de pente dans la courbe de turbidité indiquant un changement dans la nature des éléments constituants la solution. Cela peut facilement être relié à la formation de l'espèce $NdOH^{2+}$. La turbidité diminue de manière constante liée à l'augmentation du nombre d'hydroxydes de néodyme jusqu'à atteindre une seconde rupture de pente, plus prononcée, vers pH 10. Cette dernière peut être associée à la formation du trihydroxyde solide $Nd(OH)_{3\,(s)}$ provoquant une forte diminution de la turbidité. Les courbes de spéciation indiquent pourtant la formation de cette espèce pour des pH plus faibles. Cependant, l'expérience de dosage étant un procédé dynamique, l'équilibre de formation des solides n'est pas forcément atteint entre chaque ajout de soude. De plus, les concentrations en sel étant relativement basses (0,17 mM), la quantité de solides formés reste faible ce qui conduit à ne diminuer que de quelques mV la transmission. Ces deux paramètres expérimentaux peuvent expliquer l'écart observé avec la spéciation.

Ces différentes courbes de spéciation montrent que pour effectuer la flottation ionique du néodyme, il faut se placer dans une gamme de pH comprise entre 0 et 7 afin de faire flotter des cations et au-delà de 10 (voire 12) pour faire flotter des anions. Entre ces deux plages, des espèces solides sont formées ouvrant ainsi le domaine à la flottation particulaire (voir Figure 13).

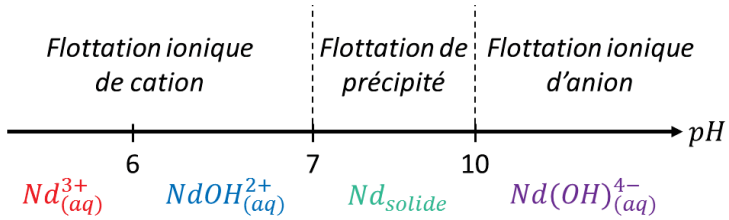


Figure 13 : Résumé des différents types de flottation mis en jeu suivant la nature de l'élément à extraire

II.1.2.2-Alcalino-terreux et métaux de transition

Dans la colonne des alcalino-terreux, au-delà du magnésium (Mg^{2+}) les cations restants sont de moins en moins sensibles à l'hydrolyse, et leurs hydroxydes deviennent de plus en plus solubles avec l'augmentation du poids atomique. Le cuivre quant à lui possède deux degrés d'oxydation stables, cependant le cuivre monochargé (Cu^{+}) **dismute**[i] en solution et sa constante de dismutation est très grande ($\simeq 10^6$), stabilisant le degré d'oxydation +II (Cu^{2+}) en solution.[103] Les constantes d'hydrolyse de complexation de ces différents éléments sont résumées dans le Tableau 15 :

Tableau 15 : Logarithmes des constantes de complexation et de dissociation à 25°C d'éléments dichargés.[103]

Élément	$\log\beta^w$					$\log K_S^w$
	MOH^+	$M(OH)_{2(aq)}$	$M(OH)_3^-$	$M(OH)_4^{2-}$	$M_2(OH)_2^{2+}$	$M(OH)_{2(s)}$
Ca^{2+}	-12,85					22,80
Sr^{2+}	-13,29					
Cu^{2+}	<-8	<-17,3	<-27,8	-39,6	-10,36	7,62*

* constante de solubilité de CuO(s)

[i] Transition dans laquelle des espèces avec le même degré d'oxydation se combinent pour donner deux espèces, une de degré d'oxydation supérieur, l'autre inférieur. (*IUPAC Goldbook*).

D'après le Tableau 15, le cuivre (Cu) possède une constante de première hydrolyse proche de celle du néodyme (Nd), par conséquent son hydrolyse débute aux alentours de pH 6.[19] Pour le calcium (Ca) et le strontium (Sr), cette hydrolyse intervient à des pH bien plus élevés.

II.1.2.3-Alcalins

Même si les hydroxydes d'alcalins sont considérés comme des **électrolytes**[i] complètement dissociés, les ions alcalins présentent tout de même une tendance (ultra faible) à l'hydrolyse, qui diminue avec la taille des ions. Les constantes de formation des hydroxydes solubles (β) ainsi que les constantes de dissociation des hydroxydes solides (K_S) sont détaillées dans le Tableau 16. Même si des valeurs ont été calculées, l'hydrolyse n'apparait qu'en milieu très basique et n'est, par conséquent, pas à prendre en compte en solution aqueuse.

Tableau 16 : Logarithme de constante de complexation[103] et de dissociation[118] à 25°C d'éléments monochargés.

Élément	$\log\beta_w$	$\log K_S^w$
	$M(OH)_{(aq)}$	$M(OH)_{(s)}$
Li	-13,64	15,43
Na	-14,18	16,79
Cs	<-14,46	16,60

* à 30 °C

En conclusion, les sels de nitrate des espèces sélectionnées dans cette thèse sur la flottation ionique sont totalement dissociés en solution et les cations métalliques obtenus recouvrent des degrés d'oxydation allant de +I à +III. Ces ions peuvent s'hydrolyser mais ce phénomène n'est à considérer que dans le cas des cations trichargés choisis ainsi que dans le cas du cuivre. La formation des hydroxydes débute pour des valeurs de pH supérieures à 6 et pour des concentrations faibles en métal (inférieures à 10^{-3} M), et peut conduire à la précipitation des ions. Le pH et la concentration en ions jouent donc un rôle majeur sur la spéciation des métaux en solution. Cette spéciation impactera directement les mécanismes d'extraction du procédé de flottation, et on pourra donc se retrouver à faire flotter les métaux sous forme d'ions ou bien sous forme de précipités suivant la valeur du pH. Ce paramètre semble donc pouvoir moduler l'extraction.

[i] Sel ionique dont les constituants, en solution, ne sont pas électriquement réactifs, et dont la concentration est suffisamment importante pour fixer la force ionique. (*IUPAC Goldbook*).

II.2- Physicochimie des tensioactifs

Dans cette section on s'intéresse à la physicochimie des tensioactifs ayant guidé le choix de l'AKYPO® RO 90 VG comme tensioactif collecteur utilisé pour la flottation ionique. Ce collecteur sera ensuite caractérisé.

II.2.1-Définitions générales

Un **tensioactif**, ou surfactif, est une substance chimique qui diminue la tension interfaciale (γ) du milieu dans lequel elle est dissoute, en s'adsorbant à l'interface.[42] Cette propriété d'adsorption est directement liée à la structure amphiphile du tensioactif. Constitué d'une partie hydrophile (ou polaire) et d'une partie hydrophobe (ou faiblement polaire) (voir Figure 14), le tensioactif modifie les forces de cohésion entre le volume de la phase étudiée et sa surface, et par conséquent diminue sa tension interfaciale (γ).

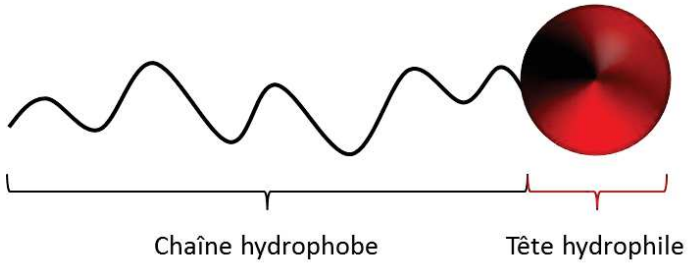


Figure 14 : Schéma d'une molécule amphiphile

Généralement classés selon la nature de leur tête polaire - la partie hydrophobe étant le plus souvent une chaîne hydrocarbonée (R) ou un polymère type oxyde de polypropylène (-$(CH_2CH(CH_3)O)_n$- noté PPO[i]) - les tensioactifs peuvent être rangés suivant la charge de leur partie hydrophile :

- Ioniques : de type anionique avec une tête polaire sulfate (-SO_4^-), sulfonate (-SO_3^-), phosphate (-PO_4^-), ou carboxylate (-COO^-), tels que les acides gras ; de type cationique avec une tête polaire généralement **amphotérique**[ii] amine (-NH_2) ou ammonium (-NH_3^+), phosphonium (-PH_3^+), sulfonium (-SH_3^+) et sulfoxonium (-SOH_2^+) - les plus fréquemment rencontrés étant les sels d'ammonium quaternaire ; ou bien de type **zwitterionique** possédant deux groupes chargés de signes opposés, généralement un ammonium (>NH_2^+) et un carboxylate (-COO^-).

- Non-ioniques : possédant comme tête polaire au moins une unité soit polyéther (-CH_2CH_2O-, notée EO[iii]) soit polyhydroxyle (-$CH_2CH_2(OH)$-) soit sucre. Citons les copolymères type PEO-PPO ou les polyéthers alkyles (R-$(EO)_n$ noté également C_iE_j[iv]), ou encore les polyglucosides d'alkyles (APG[v]).

Ces deux grands types de tensioactifs peuvent posséder plusieurs parties polaires comme c'est le cas des **bolaamphiphiles**,[vi] ou bien plusieurs parties hydrophobes comme les copolymères alternés type

[i] L'acronyme vient de l'anglais : **P**oly**P**ropylene **O**xide.
[ii] Dont la charge change avec le pH.
[iii] L'acronyme vient de l'anglais : **E**thylene **O**xide.
[iv] Le $\mathbf{C}_i$ correspond au nombre de carbones de la chaîne alkyle et $\mathbf{E}_i$ au nombre d'unité éthoxy.
[v] L'acronyme vient de l'anglais : **A**lkyl **P**oly**G**lucoside.
[vi] Présentant une tête polaire à chaque extrémité d'une chaîne alkyle.

PPO-PEO-PPO, voir même les deux dans le cas de tensioactifs **gemini** issus du couplage de deux tensioactifs.

Lors de l'ajout de ces molécules amphiphiles dans une solution aqueuse, celles-ci, après diffusion, s'adsorbent à l'interface en dirigeant leur(s) partie(s) lipophile(s) vers la phase air. Lorsque la surface est saturée, les molécules de tensioactifs s'associent dans le volume de la solution donnant naissance à des agrégats de **taille colloïdale**[i] appelés **micelles**. La concentration à partir de laquelle ces micelles commencent à se former est appelée **Concentration Micellaire Critique** (CMC). La micellisation est contrôlée par la tendance des parties apolaires à éviter tout contact avec l'eau, connue sous le nom d'effet hydrophobe,[129] tandis que la partie polaire tend à être fortement hydratée. En conséquence, un renforcement de l'effet hydrophobe, par exemple en augmentant la longueur de la chaîne lipophile,[130] entraîne une diminution de la CMC tandis qu'une augmentation de la polarité (ou charge) de la tête polaire, c'est-à-dire augmenter son hydrophilie, provoque l'effet inverse.[131] La CMC peut être déterminée à partir de l'évolution de la tension de surface γ en fonction du logarithme néperien de la concentration en tensioactif lnC_{TA} et correspond à la rupture de pente (Figure 15).

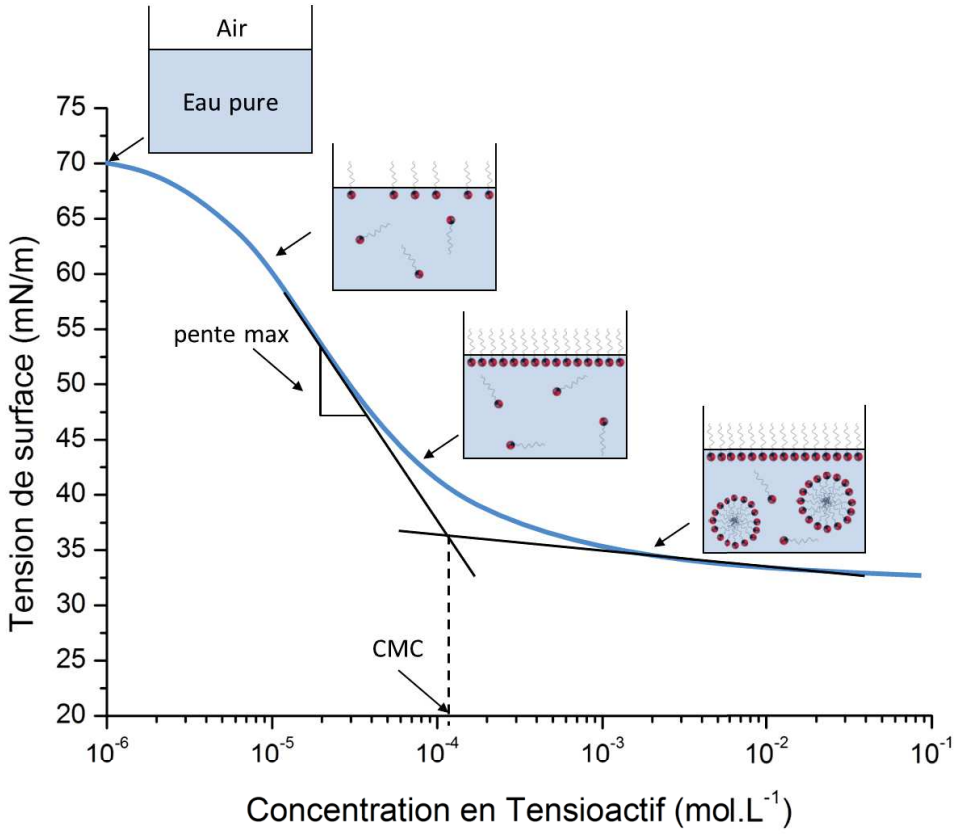


Figure 15 : Détermination de la CMC et de l'air par tête à saturation par tensiométrie.

À partir de ces mesures de tensiométrie, il est également possible de remonter à l'aire occupée par un tensioactif à l'interface saturée, correspondant à l'**aire par tête polaire**. Celle-ci peut être obtenue à partir de la pente maximale de la courbe de tension de surface (Figure 15) et de l'équation de Gibbs

[i] Approximativement entre 1 nm et 1 µm. (*IUPAC Goldbook*).

(voir Annexe A.6). Le développement de l'isotherme de Gibbs pour les solutions diluées à un seul soluté donne l'équation suivante :

Équation 5 : Isotherme de Gibbs développé pour les solutions diluées à un seul soluté.

$$\Gamma = -\frac{1}{nRT}\frac{d\gamma}{dlnC_S}$$

où Γ est l'excès de surface molaire du soluté (mol.m^{-2}), R la constante des gaz parfait (J.K^{-1}.mol^{-1}), T la température absolue (K), C_S la concentration du tensioactif (mol.L^{-1}) et n est une constante qui dépend du nombre d'espèces constituant le tensioactif et s'adsorbant à l'interface (sans unité).[132] Pour un tensioactif non-ionique ou un tensioactif monochargé possédant un contre-ion monochargé et en présence d'excès d'électrolyte, $n = 1$ tandis que $n = 2$ pour un tensioactif monochargé en absence d'électrolyte.[133] L'aire par tête est alors obtenue, à saturation, à partir de la relation suivante :

Équation 6 : Expression de l'aire par tête en fonction de l'excès superficiel.

$$A = \frac{1}{\Gamma_{max} N_A}$$

où Γ_{max} est l'excès de surface molaire à saturation (mol.m^{-2}) et N_A la constante d'Avogadro (entité.mol^{-1}).

Un paramètre, appelé **paramètre d'empilement critique** (CPP)[i] permet de prévoir la forme des agrégats en solution.[133, 134] L'expression de cette grandeur est donnée dans l'équation suivante en fonction des paramètres géométriques du tensioactif :

Équation 7 : Expression du paramètre d'empilement.

$$CPP = \frac{v_c}{A l_c}$$

Pour un tensioactif possédant une seule chaîne hydrophobe et une seule tête polaire, ces paramètres sont :

- L'aire par tête A : déterminée par tensiométrie.

- La longueur optimale de la chaîne hydrophobe l_c : correspondant à environ 80 % de la longueur de la chaîne totalement étendue et déterminée à partir de la longueur de *Tanford*[135] (voir Équation 8) :

Équation 8 : Longueur de Tanford (en Å) d'une chaîne alkyle (R).

$$l_c = 1{,}5 + 1{,}265 N_C^R$$

où la valeur 1,5 correspond à la somme du rayon de Van der Waals (en Å) du méthyl terminal et de la moitié de la liaison du premier atome proche de la tête polaire, 1,265 correspond à la moitié de la liaison entre carbone adjacent (en Å), et N_C^R le nombre de carbones contenus dans la chaîne alkyle.

[i] L'acronyme vient de l'anglais : **C**ritical **P**acking **P**arameter.

- Le volume de la partie hydrophobe v_c : évalué à l'aide de la formule du volume de Tanford[135] pour les chaînes alkyles linéaires (voir Équation 9) ou de la table de Fedors pour les chaînes alkyles ramifiées (voir Annexe B).[136]

Équation 9 : Volume de Tanford (en Å^3) d'une chaîne alkyle linéaire.

$$v_c = 27{,}4 + 26{,}9N_C^R$$

La valeur du CPP rend donc compte de la géométrie du tensioactif et par conséquent de la forme des micelles. L'évolution de la forme des micelles en fonction du CPP (Figure 16) montre les différentes transitions pouvant exister en solution.

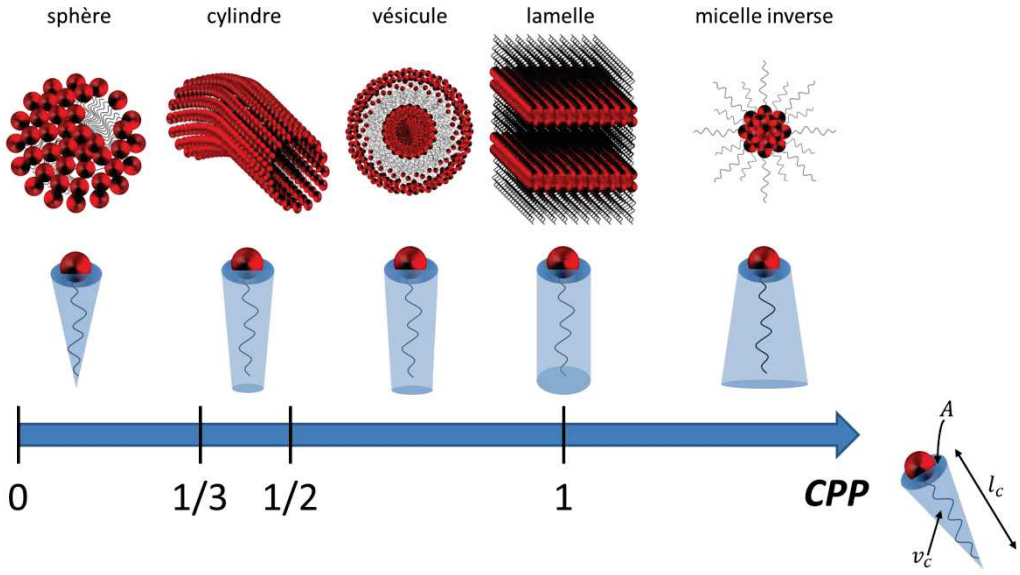


Figure 16 : Schéma représentant la forme des agrégats de tensioactifs en solution en fonction du paramètre d'empilement (*CPP*).

Pour les tensioactifs ioniques, la CMC ainsi que le CPP sont sensibles à la présence de sels. Ces derniers peuvent agir de deux manières, par écrantage des charges ou par complexation. Dans les deux cas, les répulsions électrostatiques entre têtes sont diminuées, réduisant l'aire par tête et favorisant l'association entre monomères,[i] diminuant à la fois le CPP et la CMC. Un exemple marquant est la sensibilité des tensioactifs ioniques à l'eau dure. Cette sensibilité diminue dans l'ordre COO^- > PO_4^{2-} > SO_4^{2-} ≃ SO_3^-, pour des tensioactifs ayant des parties apolaires identiques.[133]

L'ensemble de ces phénomènes, tels que l'adsorption à l'interface et la formation des micelles, est régie par la diffusion des monomères en solution. Celle-ci est principalement caractérisée par le coefficient de diffusion D du tensioactif en solution, qui est relié à sa vitesse de déplacement dans le solvant. Ce paramètre dépend principalement de la température (mouvement Brownien), de la composition du milieu (concentrations, sels, etc.) et de la taille ainsi que de la charge des molécules. Par conséquent, une grosse molécule diffusera plus lentement qu'une petite, son coefficient de diffusion D sera donc plus faible. Celui-ci peut être déterminé à partir des courbes de tensions de surface dynamique, montrant l'évolution de la tension de surface en fonction du temps (obtenues

[i] Aussi appelés unimères.

par exemple par la technique de la goutte pendante), et modélisées par l'équation de Ward-Tordai[137] (voir Annexe A.6).[132]

La sélection d'un tensioactif est ainsi guidée par l'application visée. *Griffin*[138] a défini, dans les années quarante, un système permettant de choisir un tensioactif en fonction du rapport de masses entre les contributions hydrophiles et hydrophobes. Ce rapport porte le nom de balance hydrophile-lipophile (HLB)[i] et est défini pour les tensioactifs non-ioniques[139] de la manière suivante :

Équation 10 : HLB pour les tensioactifs non-ioniques de type C_iE_j.

$$HLB = 20\frac{M_h^{TA}}{M_{TA}}$$

où M_h^{TA} est la masse molaire totale de la partie hydrophile du tensioactif (g.mol^{-1}) et M_{TA} la masse molaire totale du tensioactif (g.mol^{-1}).

La valeur HLB permet de relier les tensioactifs à une application.[133, 138] La relation entre HLB et application est résumée dans le Tableau 17.

Tableau 17 : Concept HLB de Griffin pour la classification des tensioactifs.

Intervalle HLB	Application
3-6	Émulsifiant d'eau dans l'huile
7-9	Agent mouillant
8-14	Émulsifiant d'huile dans l'eau
9-13	Détergent
10-13	Solubilisant
12-17	Dispersant, moussant

Même si cette classification reste empirique, elle donne tout de même une première indication sur le caractère amphiphile d'un tensioactif.

Dans la suite de l'étude, et étant donné la structure du tensioactif sélectionné AKYPO® RO 90 VG ($C_{16\text{-}18:1}E_9COOH$) pour la flottation ionique, seuls les tensioactifs de type acides gras (RCOOH) et C_iE_j seront étudiés.

II.2.2-Acides gras

Les acides gras sont des acides carboxyliques à longue chaîne alkyle comprenant généralement entre 4 et 28 carbones que l'on peut rencontrer sous forme estérifiée dans les graisses animales ou végétales.[140] Ces composés possèdent à la fois des propriétés acides-bases et tensioactives qui en font des surfactifs **amphotériques**. Leur caractère acide est détaillé dans une première partie et l'influence de ce paramètre sur les propriétés de surface est précisée dans une seconde partie.

[i] L'acronyme vient de l'anglais : **H**ydrophilic-**L**ipophilic **B**alance.

II.2.2.1-Propriété acide-base

Les acides gras s'hydrolysent dans l'eau suivant la réaction suivante :

Équation 11 : Réaction d'hydrolyse basique d'un acide gras.

$$RCOOH_{(aq)} + H_2O \rightleftharpoons RCOO^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)} \; ; \; K_a = \frac{a_{RCOO^-_{(aq)}} a_{H_3O^+_{(aq)}}}{a_{RCOOH_{(aq)}} a_{H_2O}}$$

où K_a est la constante d'acidité et a_i représente l'activité du composé i.

À partir de la constante d'acidité K_a il est possible de définir une grandeur permettant de rendre rapidement compte de la répartition en solution des formes acides et basiques de l'acide gras en fonction du pH. Il s'agit du pK_a correspondant au cologarithme du K_a. Les valeurs de pK_a de quelques acides gras sont présentées dans le Tableau 18.

Tableau 18 : Évolution du pK_a d'acides gras en fonction de la longueur de la chaîne alkyle (R). Pour les chaînes supérieures à 8 carbones, les valeurs des pK_a correspondent à des pK_a apparent pour une force ionique $F \simeq 0{,}1$ M.

Acide		Formule brute	T (°C)	pK_a	Réf.
Famille IUPAC	Nom Usuel				
Méthanoïque	Formique	HCOOH	25	3,75	118
Éthanoïque	Acétique	CH_3COOH	25	4,76	118
Propanoïque	Propionique	C_2H_5COOH	25	4,87	118
	Iso-butyrique	$(CH_3)C_2H_4COOH$	20	4,84	118
	3-phénylpropanoïque	$(C_6H_5)C_2H_4COOH$	25	4,66	141
Propènoïque	Propènoïque	C_2H_3COOH [3:1; 2]	25	4,25	141
	Cinnamique	$(C_6H_5)C_2H_2COOH$ [3:1 ; (*trans*)2]	25	4,44	141
Butanoïque	Acide Butyrique	C_3H_7COOH	25	4,83	118
	Iso-valérique	$(CH_3)C_3H_6COOH$	25	4,77	118
Pentanoïque	Valérique	C_4H_9COOH	20	4,83	118
Hexanoïque	Caproïque	$C_5H_{11}COOH$	25	4,85	118
Heptanoïque	Énanthique	$C_6H_{13}COOH$	25	4,89	118
Octanoïque	Caprylique	$C_7H_{15}COOH$	25	4,89	118
			25	6,4	142
Decanoïque	Caprique	$C_9H_{19}COOH$	25	7,2	142
Dodécanoïque	Laurique	$C_{11}H_{23}COOH$	25	7,5	142
Tétradécanoïque	Myristique	$C_{13}H_{27}COOH$	25	8,15	142
Héxadécanoïque	Palmitique	$C_{15}H_{31}COOH$	25	9,17	143
			25	8,7	142
			25	8,5	144
Octadécanoïque	Stéarique	$C_{17}H_{35}COOH$	20	10,15	145
	Élaïdique	$C_{17}H_{33}COOH$ [18:1 ; (*trans*)9]	20	9,95	145
	Oléique	$C_{17}H_{33}COOH$ [18:1 ; (*cis*)9]	20	9,85	145
	Linoléique	$C_{17}H_{31}COOH$ [18:2 ; (*cis*)9, 12]	20	9,24	145
	a-Linoléique	$C_{17}H_{31}COOH$ [18:3 ; (*cis*)9 ,12 ,15]	20	8,28	145

Pour les acides gras à courte chaîne (inférieure à 8 carbones), le pK_a augmente avec le nombre de carbones, ce qui correspond à une diminution de la labilité de l'hydrogène (effet inductif[146] et effet stérique d'accessibilité du solvant). Cependant cette augmentation reste faible au-delà de l'acide acétique.

Pour les acides possédant des chaînes supérieures à 8 carbones, la solubilité dans l'eau diminue due à l'effet hydrophobe.[129] En dessous de la solubilité, cet effet entraine la formation d'agrégats de type dimère[145, 147] par interactions Van der Waals entre chaînes alkyles.[134] Lors de la formation de ces derniers, les fonctions carboxyliques se rapprochent provoquant l'écrantage de l'hydrogène entre les atomes d'oxygène.[145] De ce fait, pour ces longs acides gras, la détermination du pK_a par des mesures expérimentales est difficile, et seules les grandeurs apparentes sont accessibles. Celles-ci permettent tout de même de donner quelques tendances, notamment sur les effets liés aux insaturations.

L'ajout de doubles liaisons dans la chaîne alkyle a pour effet de diminuer la flexibilité de la chaîne et par conséquent l'adhésion entre les molécules.[148] Cela résulte en une diminution du pK_a apparent. D'autre part, la délocalisation de l'insaturation amplifie ce phénomène.

La valeur du pK_a permet de prévoir la répartition en solution des espèces acide (RCOOH) et basique ($RCOO^-$) de l'acide étudié en fonction du pH. Cette répartition peut s'exprimer par le degré d'ionisation ou de dissociation[149] α défini en fonction du pH par l'Équation 12.

Équation 12 : Degré d'ionisation d'un acide gras en fonction du pH.

$$\alpha = \frac{10^{pH-pKa}}{1+10^{pH-pKa}}$$

Ce facteur renseigne donc sur la charge globale de l'acide gras en solution. Cette charge jouera un rôle important sur les propriétés d'adsorption et d'association en solution du tensioactif sélectionné pour cette étude, l'AKYPO® RO 90 VG.

II.2.2.2-Solubilité et propriétés tensioactives

La solubilité des tensioactifs ioniques en solution aqueuse est fortement influencée par la température. À basse température (< 10°C), la solubilité est très faible mais augmente de manière exponentielle à partir d'une température spécifique appelée **température de Krafft** (voir Figure 17).[133, 150] En dessous de cette température s'opère une séparation de phase entre le liquide et le tensioactif qui se trouve sous forme cristalline. Au-delà, le tensioactif se solubilise sous forme de micelles en solution.

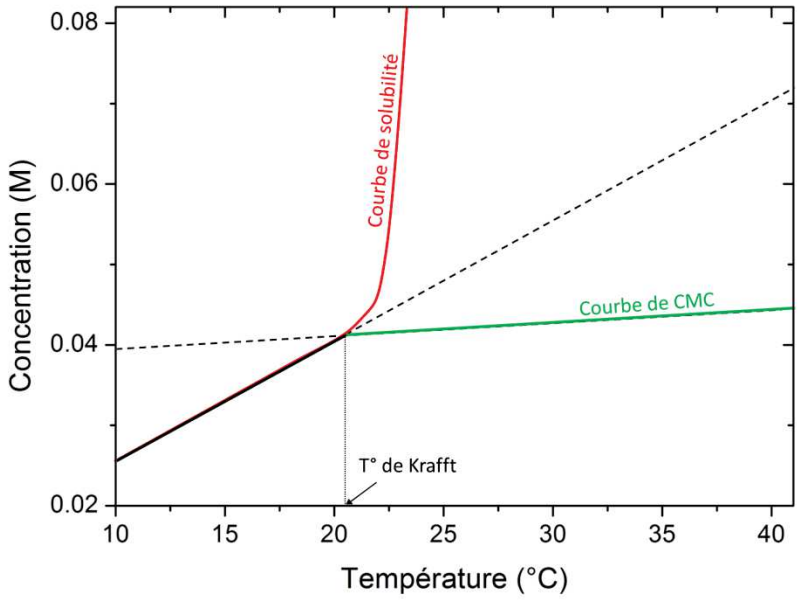


Figure 17 : Courbe générale de solubilité d'un tensioactif en fonction de la température aux alentours du point de Krafft.[133]

De manière générale, la température de Krafft diminue avec la longueur de la chaîne alkyle et dépend fortement de la nature de la tête polaire et de son contre ion. L'ajout de sel augmente la température de Krafft. Ces phénomènes sont généralement observés pour les acides gras en eau dure où le calcium (Ca) augmente fortement la température de Krafft tout en entrainant la précipitation du tensioactif.

Globalement, cette température peut être abaissée en rendant les conditions d'empilement de l'état solide moins favorables. Cela peut être effectué par l'ajout de ramifications ou de doubles liaisons dans la chaîne alkyle ou encore par l'introduction de groupes d'oxyéthylènes (EO) entre la tête polaire et la chaîne lipidique.[133]

Pour les tensioactifs ioniques usuels, la température de Krafft est proche de la température ambiante[150] (exemple du SDS[i] dont la température de *Krafft* est de 17°C). Cependant, même si la solubilité du tensioactif est fortement affectée par la température, la CMC en est quasi-indépendante (voir Figure 17).[133] Les valeurs de CMC de quelques acides gras ainsi que les aires par tête à l'interface A sont résumées dans le Tableau 19. Pour les tensioactifs à très longue chaîne alkyle, la solubilité est tellement faible qu'il est difficile de déterminer une CMC. De plus la solubilité des acides gras diminue avec le pH tout comme l'aire par tête polaire. En effet, en milieu basique les tensioactifs carboxyliques tendent à se déprotoner créant ainsi une charge négative sur la tête polaire, et par la même, augmentant l'hydrophilie. Cette charge est responsable de répulsions électrostatiques entre les tensioactifs adsorbés à l'interface entrainant une augmentation de la surface occupée par unité tensioactive.

[i] Dodécyle sulfate de sodium. L'acronyme SDS vient de l'anglais : **S**odium **D**odecyl**S**ulfate.

Tableau 19 : CMC et aire par tête (A) d'acides gras en fonction de la force ionique (F) et de la température (T) déterminées par tensiométrie à anneau et balance de Langmuir. Seules les valeurs de Evans et coll. [83] ont été obtenues à pH contrôlé (1 pour COOH et environ 13 pour COO^-) .

Acide gras	F (M)	T (°C)	CMC (M)	A COOH (Å²)	A COO^-(Å²)	Réf.
$C_7H_{15}COOH$	-	25	4.10^{-1}	-	-	133
$C_8H_{17}COOH$	-	25	$2,1.10^{-1}$	-	-	133
$C_9H_{19}COOH$	-	25	$1,09.10^{-1}$	-	-	133
$C_9H_{19}COOH$	0,22	17	$\simeq 7.10^{-2}$	-	45 ± 3	83
$C_{10}H_{21}COOH$	-	25	$5,6.10^{-2}$	-	-	133
$C_{11}H_{23}COOH$	0,22	17	$\simeq 7.10^{-3}$	-	49 ± 2	83
$C_{11}H_{23}COOH$	-	25	$2,78.10^{-2}$	-	-	133
$C_{11}H_{23}COOH$	0,11	20	-	-	45 ± 2	131
$C_{13}H_{27}COOH$	0,22	17	$\simeq 7.10^{-4}$	21 ± 1	49 ± 3	83
$C_{13}H_{26}(COOH)_2$	0,22	17	< 0,01	-	45 ± 3	83
$(COOH)C_{13}H_{24}(COOH)$	0,22	17	-	30 ± 5	36 ± 3	83
$C_{15}H_{31}COOH$	0,11	60	-	-	31	131
$C_{17}H_{35}COOH$	0,3	20	-	20	-	145
$C_{17}H_{33}COOH$ [18:1 ; (*trans*)9]	0,293	20	-	32	-	145
$C_{17}H_{33}COOH$ [18:1 ; (*cis*)9]	0,35	20	-	41	-	145
$C_{17}H_{31}COOH$ [18:2 ; (*cis*)9, 12]	0,66	20	-	48	-	145

Cependant le pH d'une interface[i] reste difficile à mesurer et les propriétés d'association des tensioactifs, aussi bien en solution (micelle) qu'à l'interface, sont très sensibles aux répulsions électrostatiques. Des études sur des micelles de phytanyl-EDTA[ii], [151] contenant des fonctions carboxylates (COO^-), ont montré que le pK_a (apparent) à l'interface pouvait être supérieur au pK_a de l'espèce libre. La valeur du pK_a peut être affectée par les liaisons hydrogènes entre tête polaire, la courbure, ou encore la constante diélectrique (ε) du milieu entourant la fonction carboxylique.[152-158] Cette différence a également été observée à l'interface liquide/aire avec l'oxyde de diméthyldodécylamine (DMAO).[159] Cependant des travaux sur les acides gras à longue chaîne indiquent que cette différence à l'interface reste faible[145, 160] mais que le pK_a apparent de monomères en solution augmente lors de la formation de prémicelles en dessous de la CMC (donc par augmentation de la concentration en tensioactif).[147] Pour les acides stéarique, oléique et linoléique, des pK_a apparents de surface ont été déterminés et sont respectivement égaux à 5,63, 6,22 et 5,94.[161]

Le pH de l'interface, et donc sa charge, joue un rôle important sur la cohésion des acides gras adsorbés modifiant ainsi la viscosité de surface du liquide.[142] Pour des pH supérieurs au pK_a de l'interface, celle-ci est très chargée et les molécules tensioactives se repoussent. Pour des pH inférieurs au pK_a , celles-ci sont protonées et les répulsions diminuent, permettant leur rapprochement. À $pH = pK_a$, des interactions ion-dipôle (*Van der Waals*) entre têtes polaires chargées (COO^-) et non chargées (COOH) permettent de resserrer d'autant plus les molécules tensioactives adsorbées augmentant fortement les forces de cohésion.[142] Ce phénomène entraîne

[i] La notion de pH à une interface reste délicate à définir. On utilise ici une définition intuitive.
[ii] L'acronyme vient de l'anglais : **E**thylene **D**iamine **T**etraacetic **A**cid.

également un rapprochement des chaînes alkyles à l'interface favorisant les interactions type *Van der Waals* entre elles.[162] Il a également été montré que l'ajout de fonctions hydroxyles (OH) sur une chaîne alkyle favorise les liaisons hydrogènes entre groupements OH dans l'interface. Ces liaisons rapprochent d'autant plus les chaînes, augmentant ainsi la cohésion. Des effets similaires liés à la présence de doubles liaisons de type *cis* dans la chaîne alkyle diminuent l'empilement des molécules de tensioactifs à l'interface et réduisent ainsi la cohésion de surface.[145] L'augmentation de la cohésion des tensioactifs à l'interface augmente sa viscosité spécifique.[162]

D'un point de vue cinétique, peu de données sur les coefficients de diffusion D des acides gras ont été trouvées dans la littérature. Cependant les exemples des acides caprique et myristique donnent un ordre de grandeur des vitesses de diffusion en solution (voir Tableau 20).

Tableau 20 : Coefficient de diffusion D en fonction de la concentration C de l'acide caprique et de l'acide myristique.

Acide gras	C (M)	D ($cm^2.s^{-1}$)	Réf.
$C_9H_{19}COOH$	$7{,}6.10^{-5}$	$4{,}5.10^{-6}$	132
	$1{,}14.10^{-4}$	$4{,}2.10^{-6}$	
$C_{13}H_{27}COOH$	$1{,}75.10^{-3}$	$3{,}9.10^{-6}$	163
	$3{,}88.10^{-3}$	$3{,}6.10^{-6}$	
	$1{,}05.10^{-2}$	$3{,}8.10^{-6}$	

Il a été montré dans cette partie que le pK_a des fonctions ionisables était un paramètre critique aussi bien du point de vue de la spéciation du tensioactif que de l'association en solution ou à l'interface. La possibilité de moduler le degré d'ionisation d'une fonction carboxylique permet d'envisager une extraction par flottation contrôlée par le pH.

II.2.3-Tensioactifs polyéthoxylés

Les tensioactifs polyéthoxylés peuvent être décrits comme des copolymères bloc possédant un bloc alkyle ($H\text{-}(CH_2)_i\text{-}$) symbolisé par C_i, et un bloc éthoxy ($\text{-}(OCH_2CH_2)_j\text{-}OH$) symbolisé par E_J. Le degré de polymérisation de chacun de ces blocs (i et j) influence aussi bien la solubilité que les propriétés d'agrégation de ce type de tensioactifs. Ce type de tensioactifs est insensible au pH étant donné que le pK_a de la fonction hydroxyle terminale (-OH) tend vers 14.

II.2.3.1-Point de Trouble

Dans le cas des tensioactifs de type C_iE_j en solution aqueuse, et pour une composition donnée, l'augmentation de la température entraîne une séparation de phase. On obtient alors deux phases : l'une riche en tensioactif, et l'autre pauvre en tensioactif. Cette séparation résulte de la déshydratation progressive des chaînes ethoxy E_j diminuant leur hydrophilie et favorisant ainsi l'agrégation.[133] La température à partir de laquelle intervient ce changement de phase est appelée température de trouble. Celle-ci dépend à la fois de la longueur de la chaîne alkyle et de celle de la tête polaire mais également de la concentration en tensioactif. Quelques valeurs de températures de trouble sont présentées dans le Tableau 21. Quand la longueur de la chaîne alkyle augmente, le point

de trouble se déplace vers des températures et des concentrations en tensioactif plus faibles, tandis que pour une chaîne éthoxy plus longue, l'effet inverse est observé.

Tableau 21 : Point de trouble de tensioactifs polyéthoxylés. [150, 164]

C_iE_j	C_9E_4	$C_{10}E_4$	$C_{11}E_4$	$C_{12}E_4$	$C_{10}E_5$	$C_{12}E_5$	$C_{14}E_5$	C_8E_6	$C_{10}E_6$	$C_{12}E_6$	$C_{14}E_6$	$C_{16}E_6$	$C_{12}E_8$
T (°C)	29	20	16	3,6	45	28	17	70	60	44	42	38	75,2

L'effet principal de la diminution de la température de trouble est la deshydratation des chaînes éthoxy, celle-ci pouvant jouer sur les propriétés d'adsorption et d'agrégation des tensioactifs polyéthoxylés.

II.2.3.2- Propriétés tensioactives

Pour les tensioactifs polyéthoxylés, la CMC dépend fortement des longueurs de chaînes.[130] Ces dernières vont jouer sur l'effet hydrophobe en modifiant la solubilité globale du tensioactif. Les valeurs de CMC et d'aire par tête de quelques tensioactifs polyéthoxylés sont présentées dans le Tableau 22.

Tableau 22 : Concentration micellaire critique (CMC) et aire par tête (A) de tensioactifs non-ioniques.

C_iE_j	T (°C)	CMC (M)	A (Å²)	Réf.	C_iE_j	T (°C)	CMC (M)	A (Å²)	Réf.
C_6E_3	25	10.10^{-2}	-	130	$C_{12}E_3$	25	$5,2.10^{-5}$	42	165
C_6E_4	20	9.10^{-2}	-	131	$C_{12}E_4$	25	$6,4.10^{-5}$	46	165
C_8E_1	25	$4,9.10^{-3}$	32	166	$C_{12}E_5$	25	$6,4.10^{-5}$	50	165
C_8E_3	25	$7,5.10^{-3}$	-	168	$C_{12}E_6$	25	$8,0.10^{-5}$	50	167
C_8E_4	25	$8,6.10^{-3}$	-	168	$C_{12}E_7$	25	$8,2.10^{-5}$	57	165
C_8E_5	25	$9,8.10^{-3}$	-	169	$C_{12}E_8$	25	$1,1.10^{-4}$	66	165
C_8E_5	30	$8,2.10^{-3}$	46	166	$C_{13}E_8$	25	$2,7.10^{-5}$	60	131
C_8E_6	25	$9,9.10^{-3}$	-	166	$C_{14}E_6$	25	$1,0.10^{-5}$	60	166
$C_{10}E_3$	25	$6,8.10^{-4}$	-	130	$C_{14}E_8$	25	$9,0.10^{-6}$	48	166
$C_{10}E_4$	16	$6,4.10^{-4}$	-	170	$C_{15}E_8$	25	$3,5.10^{-6}$	46	131
$C_{10}E_5$	23	$7,3.10^{-4}$	47	166	$C_{16}E_6$	25	$1,7.10^{-6}$	38	166
$C_{10}E_6$	25	$9,0.10^{-4}$	-	165	$C_{16}E_7$	25	$1,7.10^{-6}$	44	131
$C_{10}E_8$	25	$1,0.10^{-3}$	70	131	$C_{16}E_9$	25	$2,1.10^{-6}$	53	166
$C_{11}E_8$	25	$3,0.10^{-4}$	-	171	$C_{16}E_{12}$	25	$2,3.10^{-6}$	72	131
$C_{12}E_1$	25	$2,3.10^{-5}$	29	165	$C_{16}E_{15}$	25	$3,1.10^{-6}$	81	131
$C_{12}E_2$	25	$3,3.10^{-5}$	35		$C_{16}E_{21}$	25	$3,9.10^{-6}$	120	131

D'après le tableau, l'aire par tête des tensioactifs de type C_iE_j dépend quasi uniquement de la chaîne éthoxy. De plus, pour une longueur de chaîne alkyle donnée, l'aire par tête à l'interface augmente avec le nombre de groupements éthoxy ce qui souligne un repliement des chaînes polaires. Les tensioactifs polyéthoxylés adsorbés à l'interface ne présentent donc pas une configuration étendue. De plus l'accumulation de groupements de type éther-oxyde en dessous de l'interface favorise les

liaisons hydrogène entre tensioactifs augmentant de cette manière le rapprochement et la cohésion des molécules adsorbées et par conséquent la viscosité de surface.[162, 172]

D'un point de vue dynamique, les coefficients de diffusion des tensioactifs polyéthoxylés sont du même ordre de grandeur que ceux des acides gras. Les coefficients de diffusions de quelques C_iE_j sont présentés dans le Tableau 23.

Tableau 23 : Coefficient de diffusion D de tensioactifs polyéthoxylés.

C_iE_j	C (M)	D ($cm^2.s^{-1}$)	Réf
	4.10-6	1,3	132
$C_{12}E_6$	1,3.10-5	0,01	132
	1,7.10-4	0,2	132
	5.10-6	8,9	173
$C_{12}E_7$	1.10-5	5,4	173
	2.10-5	4,2	173
$C_{12}E_9$	1.10-5	8,2	173

Les tensioactifs polyéthoxylés présentent des $CMCs$ plus faibles que les acides gras, cependant du fait de la présence des éthers oxydes fortement hydratés dans la tête polaire, leur solubilité est fortement augmentée.

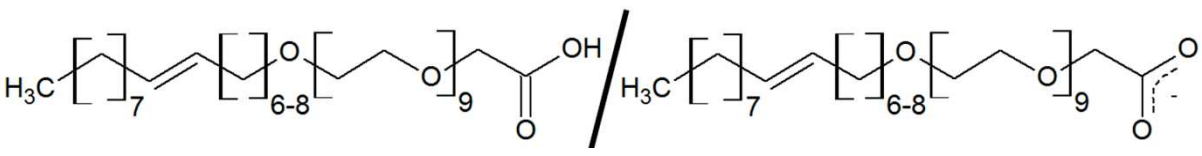
II.2.4-Tensioactif collecteur

Le tensioactif choisi pour l'étude de la flottation ionique est l'AKYPO® RO 90 VG. Son choix comme collecteur a été motivé d'une part par sa stabilité en eau dure (ne précipite pas en présence de cations multivalents, voir Annexe C) et d'autre part par sa capacité à mousser. Initialement utilisé comme agent dispersant et lubrifiant, son application au travers de cette étude peut s'étendre aux domaines faisant intervenir les mousses. Ses caractéristiques structurales permettront d'établir sa « carte d'identité », et des mesures de tensiométrie, dosage et diffusion préciseront ses propriétés acides et tensioactives.

II.2.4.1-Description

L'AKYPO® RO 90 VG, noté simplement AKYPO® par la suite, est un tensioactif polyéthoxylé possédant une fonction carboxylique ainsi qu'une double liaison sur sa chaîne alkyle. Il peut se noter $C_{16\text{-}18:1}E_9COOH$. Sa structure chimique et son couple acide/base sont détaillés dans l'Équation 13.

Équation 13 : Structure du couple acide/base de l'AKYPO® RO 90 VG.



L'AKYPO® étant un produit industriel, sa composition en termes de nombre d'unités d'éthylène glycol ($-CH_2CH_2O-$), d'unités de méthylène ($-CH_{2-}$) et de concentration des impuretés n'est pas constante d'un lot à un autre. La répartition des longueurs de chaîne du produit industriel a été déterminée par spectrométrie de masse d'ionisation par électronébuliseur (ESI-MS[i]) (Figure 18).

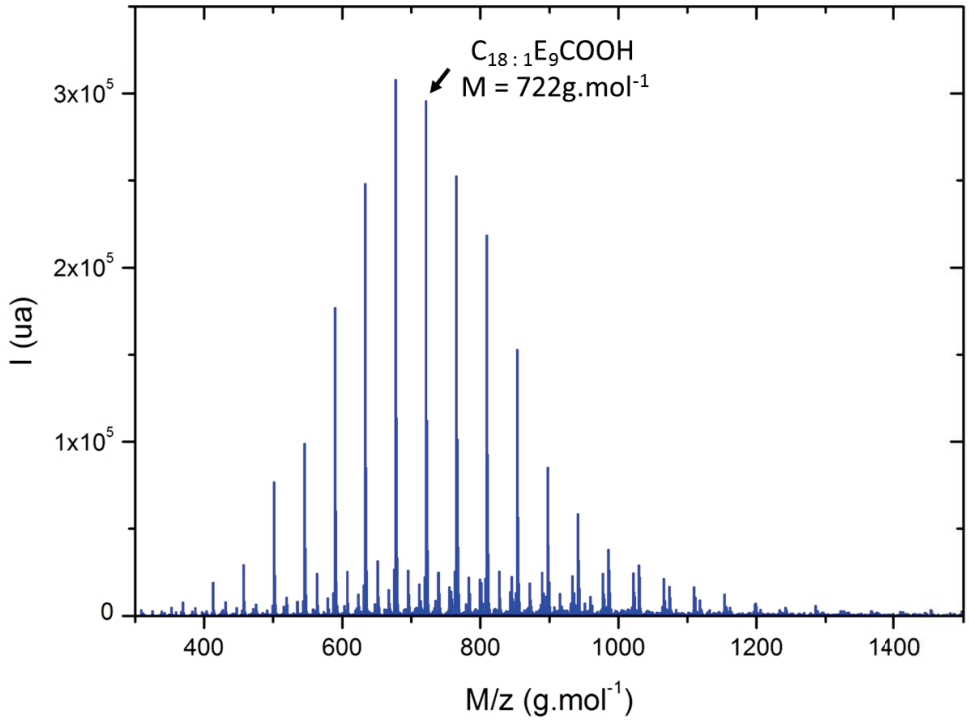


Figure 18 : Spectre de masse de l'AKYPO® utilisé dans le cadre de ces travaux de thèse.

La pureté de l'AKYPO® utilisé est typique d'un tensioactif industriel polyéthoxylé car il montre une répartition classique du nombre d'unités d'éthylène glycol avec une valeur moyenne d'environ 9. De plus la présence de sous-produits de synthèse ou de dégradation n'est pas détectée ici, excepté celle liée à la répartition de longueur des chaînes éthoxy. La majeure partie des impuretés présentent dans l'AKYPO® sont l'eau et le chlorure de sodium (NaCl). La teneur en eau du produit industriel a été déterminée par dosage *Karl-Fisher* (voir Annexe A.3), et donne une concentration massique de 9,4 %, en accord avec les données du fabricant (voir Annexe C). La titration du tensioactif par le nitrate d'argent ($AgNO_3$) a été réalisée afin de déterminer la quantité d'ions chlorure, et donc de chlorure de sodium (NaCl), contenue dans le tensioactif industriel. La concentration massique obtenue est de 0,6 % ce qui correspond, en solution, à un rapport molaire NaCl/tensioactif inférieur à 10 %. Dans la suite, les calculs effectués sur l'AKYPO® seront réalisés sur la composition moyenne, c'est-à-dire sur le $C_{18:1}E_9COOH$, et la concentration en tensioactif du produit industriel sera donc considérée comme égale à 90 % massique.

À partir de l'ensemble des grandeurs définies précédemment et des données récupérées dans la littérature sur les volumes (V_m) et longueurs moléculaires (l_m), il est possible de remonter aux caractéristiques physiques du tensioactif. Ses caractéristiques sont résumées dans le Tableau 24. En plus de ces données physicochimiques, le tensioactif utilisé présente une température de Krafft

[i] L'acronyme vient de l'anglais : **E**lectro**S**pray **I**onization – **M**ass **S**pectroscopy.

inférieure à 4°C et une température de trouble supérieure à 60°C permettant son utilisation à température ambiante. L'ensemble de ces caractéristiques serviront de bases aux prochains calculs.

Tableau 24 : « Carte d'identité » du tensioactif collecteur ($C_{18:1}E_9COOH$) pour l'étude de la flottation ionique.

Nomenclature		
nom commercial :	AKYPO® RO 90 VG	
nom usuel :	acide oleyl nonaglycol ether carboxylique	
nom IUPAC :	acide oleylnonaéthylènique	
Composition		**Détermination**
Tensioactif (%m) :	90	dosage COT[a]
Eau (%m) :	9,4	dosage Karl-Fischer
NaCl (%m) :	0,06	dosage argentique
Propriétés chimiques		**Détermination**
Formule Brute :	$C_{38}H_{74}O_{12}$	-
M (g.mol^{-1}) :	722	ESI-MS
Propriétés physiques		**Réf. Calcul**
l_C (Å) :	24,27	135
v_C (Å^3) :	511,6	135
l_m (Å) :	62,22	135, b
l_m (Å) :	58,146	Chemsketch [c]
l_m (Å) :	57,84	*Avogadro* v.1.0.3[c]
V_m (Å^3) :	1141,07	135, 174, d
V_m (Å^3) :	1072,71	136
Application		**Réf. Calcul**
nombre HLB :	13,05	139
domaines :	Émulsifiant, détergent, solubilisant, dispersant, moussant	133, 138

[a]Acronyme de Carbone Organique Totale

[b]Hypothèse d'égalité des longueurs de liaisons C-C et C-O

[c]Logiciel de modélisation moléculaire

[d]Hypothèse V_m(O-CH_2-COOH) = Vm(O-CH_2-CH_2-OH)

Étant donné le caractère acido-basique et tensioactif du collecteur, ses propriétés telles que le pK_a, la CMC, l'aire par tête, la charge de surface et les propriétés d'agrégations doivent être quantifiées.

II.2.4.2-Propriétés acides

Afin de quantifier le caractère acide de ce collecteur, des dosages *pH*métriques ont été effectués sur 50 mL de solutions diluées par de la soude 0,1 M (voir Annexe A.7). La concentration en tensioactif dans chacune de ces solutions a été déterminée au préalable par dosage du Carbone Organique Totale (COT) (voir Annexe A.2). La Figure 19 présente un exemple de courbe de dosage de ce

tensioactif à une concentration de 0,475 mM, supérieure à la CMC (voir Figure 21, p. 65 en Partie II.2.4.3). Les courbes de dosages pour d'autres concentrations sont exposées en Annexe D.

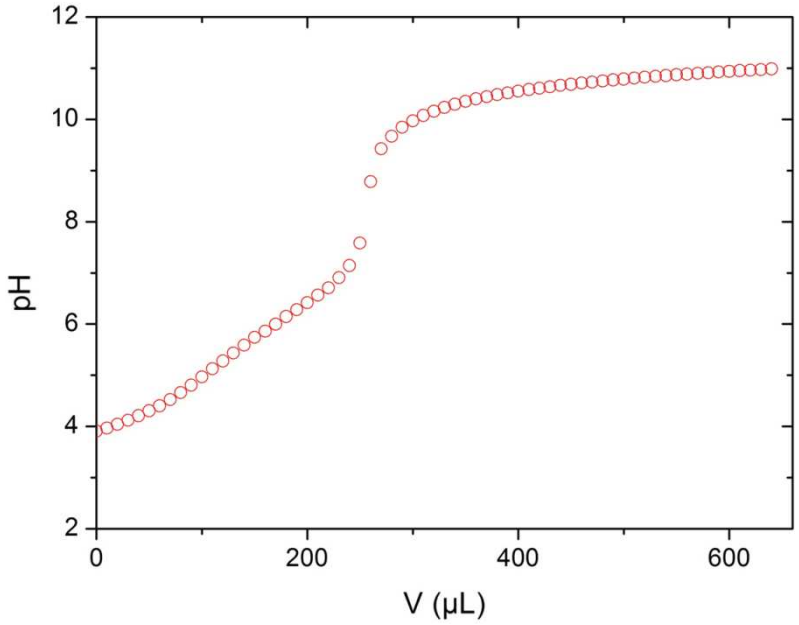
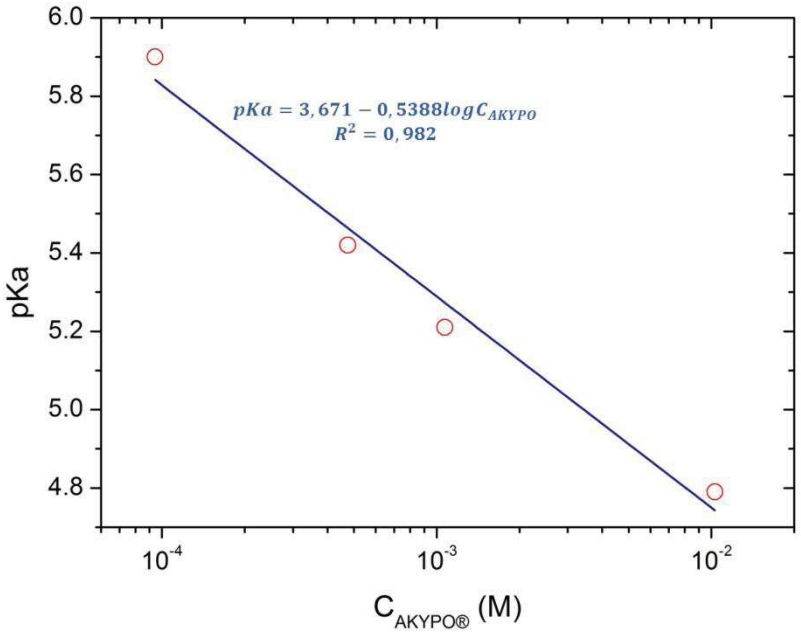


Figure 19 : Dosage d'une solution d'AKYPO® à 4,75.10^{-4} M par de la soude 0,1 M.

À partir de ces courbes, il est possible de remonter au pK_a apparent moyen de l'AKYPO®. Celui-ci est obtenu par lecture graphique et correspond au pH de demi-équivalence (Équation 14). L'évolution du pK_a apparent moyen en fonction de la concentration en tensioactif est présentée sur la Figure 20.

Équation 14 : Définition du pH dans le cas d'un acide faible RCOOH dilué.

$$pH = pK_a + log\frac{[RCOO^-]_{éq}}{[RCOOH]_{éq}}$$



C_{COT} (M)	pK_a'
9,44.10^{-5}	5,90
4,75.10^{-4}	5,42
1,07.10^{-3}	5,21
1,03.10^{-2}	4,79

Figure 20 : Évolution du pK_a apparent moyen du tensioactif en fonction de sa concentration.

Cette évolution du pK_a apparent avec la concentration semble indiquer que celui-ci dépend de l'état du tensioactif en solution, c'est-à dire libre ou à une interface, et pourrait donc être discuter en terme de CMC, et de l'évolution de la taille et de la forme des micelles avec la concentration.

II.2.4.3-Propriétés tensioactives

Du fait du caractère acide de l'AKYPO®, des mesures de tension de surface à l'interface liquide/air en fonction du pH ont été effectuées afin d'obtenir des informations statiques et dynamiques aussi bien sur le tensioactif que sur la formation des micelles (voir Annexe A.6). La Figure 21 montre la tension de surface (γ) du tensioactif en fonction de sa concentration et pour différents pH.

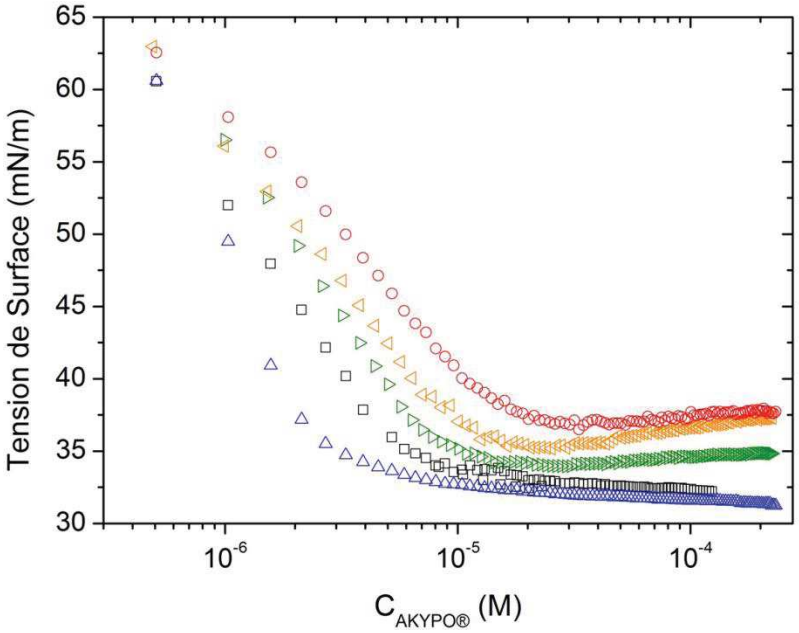


Figure 21 : Courbes de tension de surface de l'AKYPO® à différents pH : 2,1 (△); 4,0 (□); 6,0 (▷); 8,0 (◁) et 10,0 (○).

On observe ici une remontée de la tension de surface aux concentrations élevées pour les pH allant de 6 à 10. Cette remontée est généralement observée pour des tensioactifs contenant des impuretés hydrophobes ou amphiphiles.[133] À ces valeurs de pH, on se situe au-dessus du pK_a apparent moyen de ce tensioactif (5,4). De ce fait les formes acide et basique sont présentent simultanément et possèdent chacune une activité de surface différente, autrement dit la forme acide abaisse plus fortement la tension de surface γ de l'eau que la forme basique. Dans notre cas, cet effet est prépondérant à pH 8 (pK_a + 2) où la forme acide joue le rôle de l'impureté hydrophobe, et s'atténue à pH plus élevé du fait de la diminution de la quantité de cette impureté.

La concentration micellaire critique (CMC) est déterminée graphiquement à l'intersection des parties linéaires avant et après la rupture de pente observée dans les courbes de tension de surface, c'est-à-dire quand la tension de surface commence à se stabiliser. Les valeurs de CMC de l'AKYPO®, résumées dans le Tableau 25, sont de l'ordre de la micromole par litre comme pour les tensioactifs non-ioniques de type monoéthers polyoxyéthylène glycol de structure similaire (voir $C_{16}E_9$ dans le Tableau 22). Celles-ci augmentent de 2,7 µM à 17 µM pour des valeurs de pH allant de 2,2 à 10,1. Quand le pH augmente, le tensioactif devient chargé dû à la déprotonation de la fonction

carboxylique, augmentant son caractère hydrophile et sa surface d'interaction latérale. Cet effet est représenté par la variation de l'aire par tête (A) occupée par un tensioactif à l'interface calculée à partir de l'isotherme de *Gibbs* (voir Équation 5, p. 52) en prenant la pente de l'asymptote juste avant la CMC, là où le recouvrement interfaciale est maximal (voir Figure 21). Une correction peut être apportée sur l'équation de *Gibbs*, et donc sur l'aire par tête A, afin de prendre en compte le taux de protonation du tensioactif. Cette correction consiste à considérer le facteur d'espèce n égal à 1 + α où α est le degré d'ionisation fonction du pK_a. Les valeurs d'aire par tête ainsi obtenues sont reportées dans le Tableau 25.

Tableau 25 : Concentration micellaire critique (CMC), aire par tête (A) et coefficient de diffusion apparent à 2,5 µM en AKYPO® (D) en fonction du pH à 25°C.

pH	CMC	A (Å^2)		D
	(µM)	n = 1	n = 1 + α	(10^{-9} m²/s)
2.2	2.66	23.7	23.7	2.5 ± 0.5
4	6.33	38	39.5	3.0 ± 1.0
6	8.5	37.3	67.7	-
8.2	11.81	44.2	88.3	-
10.1	16.95	48.5	96.9	1.75 ± 0.25

L'aire moyenne par tête A diminue de manière continue de 96,9 à 23,7 Å² en diminuant le pH de 10 à 2. Ce comportement est différent comparé aux tensioactifs carboxyliques classiques, comme le laurate de sodium ($C_{11}H_{23}COONa$), dont l'aire moléculaire présente généralement un minimum au pH proche du pK_a (voir Partie II.2.2.2).[142] Il est probable ici que la présence d'unités éthylène glycol, qui sont grosses en raison de leur forte hydratation, empêche les fonctions carboxyliques et carboxylates de se rapprocher suffisamment les unes des autres pour interagir par l'intermédiaire d'interactions ion/dipôle (*Van der Waals)*. De ce fait les répulsions électrostatiques, qui augmentent continuellement avec le pH, jouent un rôle majeur dans la stabilisation de l'aire par tête et par conséquent contrôle la charge de l'interface. Dans la suite, la charge de surface est déterminée par mesure électrophorétique du potentiel zéta (ζ) à l'interface liquide/micelles (voir Annexe A.5). De cette manière, la surface des micelles de tensioactifs est supposée être représentative de l'interface liquide/air, recouverte par une monocouche de tensioactifs, en termes de concentration de surface et de charge. Cela suppose que les effets de courbure[175] sont négligeables, et donc que les tendances relatives dues à la variation de pH peuvent être discutées. La Figure 22 montre l'évolution du potentiel zéta (ζ) des micelles en fonction du pH pour une concentration en tensioactif de 0,5 mM, c'est-à-dire bien au-dessus de la CMC (voir Tableau 25).

À partir de pH 4 qui correspond à la valeur initiale sans ajout d'électrolyte et en augmentant la basicité par ajout de soude 0,1 M, le potentiel zéta diminue comme prévu par déprotonation du tensioactif, et les micelles deviennent chargées négativement. Dans le cas contraire, en diminuant le pH par ajout d'acide nitrique, la charge de surface des micelles tend vers zéro du fait de la protonation des formes carboxylates (COO^-) présentent dans les micelles. Dans la Figure 22, la surface par tête polaire (A) est également représentée en fonction du pH. Un point intéressant est l'apparition d'un plateau de potentiel zeta pour les valeurs de pH proche du pK_a alors que l'aire par

tête évolue de manière quasi linéaire. La présence du plateau peut être liée à la capacité tampon du tensioactif qui est maximale lorsque le pH est égal au pK_a.

Finalement les mesures de coefficients de diffusion apparent D des monomères par tensiométrie à goutte pour des concentrations en tensioactif de 2,5 µM (< CMC) ne montrent pas de dépendance en fonction du pH.

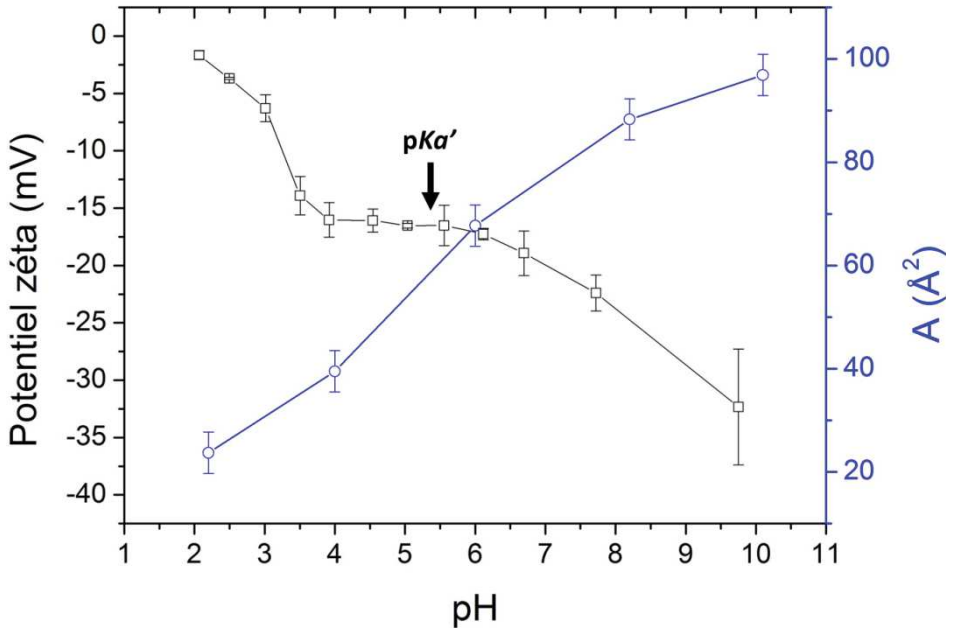


Figure 22 : Potentiel zéta de l'AKYPO® à 0,5 mM (□) et aire par tête polaire *A* (○), (avec $n = 1 + \alpha$), en fonction du pH.

La nature de la tête polaire influence donc fortement la charge de l'interface et par conséquent les propriétés d'agrégation du tensioactif en solution.

II.2.4.4- Propriétés d'agrégation

Le paramètre d'empilement CPP (décrit en Partie II.2.1) permet de prévoir, en fonction des caractéristiques structurales du tensioactif, la forme des agrégats formés en solution. Le CPP est calculé à partir des aires par tête obtenues précédemment par tensiométrie ainsi que du volume de la chaîne alkyle v_c et sa longueur l_c déterminés à l'aide des équations de *Tanford.*[135] L'évolution de ce paramètre d'empilement CPP en fonction du pH pour ce tensioactif donne une idée des phases micellaires observées en solution (Figure 23).

Cette courbe prévoit donc une transition vésicule/cylindre aux pH proches de 4 et une transition cylindre/sphère pour des pH proches de 6. Cependant le calcul de ce paramètre d'empilement ne donne qu'une indication et ne reflète pas ce qui se passe réellement en solution. En effet, les paramètres longueur et volume de chaîne alkyle sont considérés indépendants du pH et l'aire par tête est égale à celle du tensioactif sur une monocouche, négligeant de cette manière les effets de courbures.

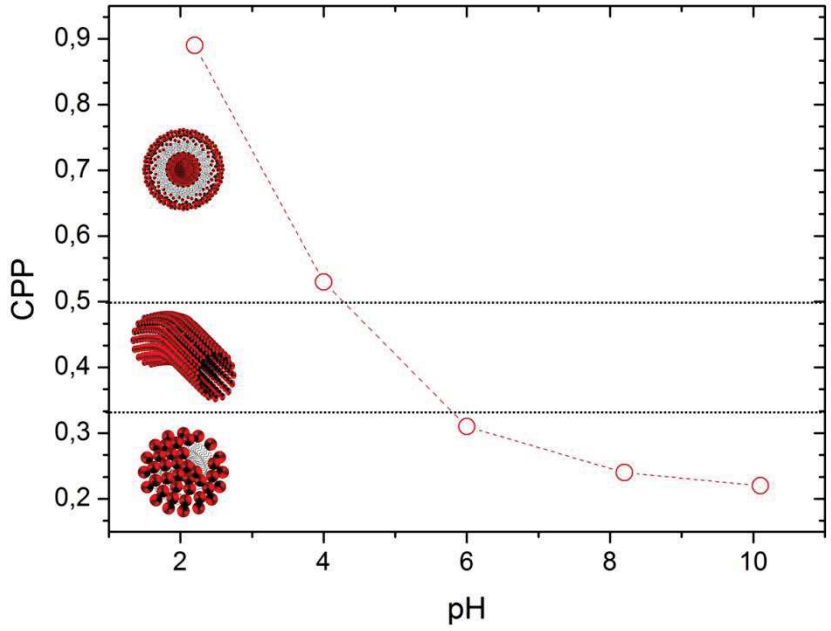


Figure 23 : Évolution du *CPP* de l'AKYPO® en fonction du pH, calculé à partir des équations de Tanford et des mesures d'aire par tête A.

Afin de confirmer l'évolution de la structure des agrégats en solution en fonction du pH, des mesures de diffusion de neutrons aux petits angles (DNPA ou SANS[i]) sur des solutions de tensioactifs à 0,5 mM dans le D_2O ont été effectuées en utilisant un acide (DNO_3) et une base (NaOD) deutérés. Les densités de longueur de diffusion neutronique $\overline{\rho_i}$ des différentes molécules utilisées ainsi que les contrastes neutroniques $\Delta\bar{\rho}^2$ avec le solvant ont été calculés (Tableau 26).

Tableau 26 : Densité de longueur de diffusion neutronique $\overline{\rho_i}$ des différentes molécules utilisées et les contrastes $\Delta\bar{\rho}^2$ suivant le solvant.

	$\overline{\rho_i}$ (10^{10} cm^{-2})		$\Delta\bar{\rho}^2$ (10^{20} cm^{-4}
AKYPO®	0,403	AKYPO®/D_2O	35,27
D_2O	6,345	AKYPO®/H_2O	0,929
H_2O	-0,561		

Les courbes de diffusion de neutrons aux petits angles sur des solutions micellaires d'AKYPO® dans l'eau lourde (D_2O) sont présentées en Figure 24.

[i] L'acronyme vient de l'anglais : **S**mall **A**ngle **N**eutron **S**cattering.

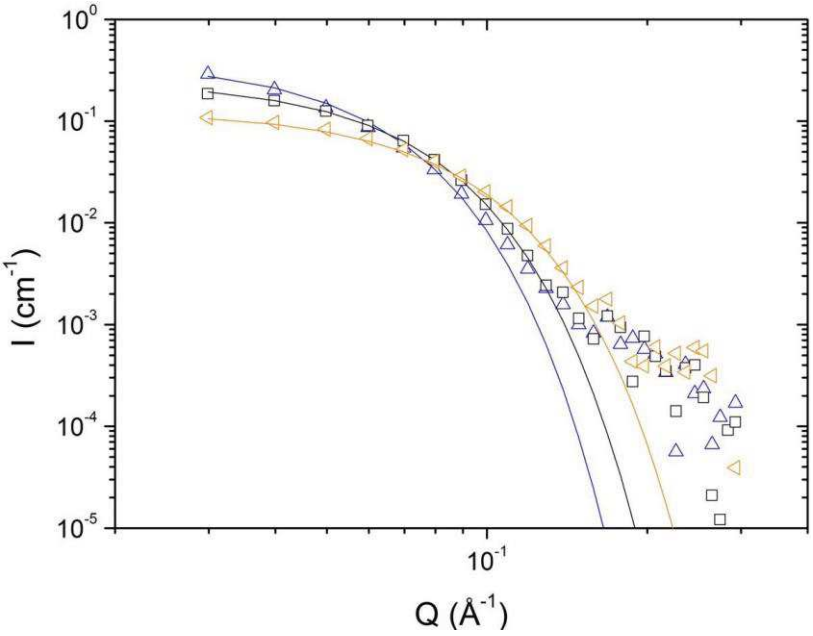


Figure 24 : Représentation log-log de l'intensité diffusée par les micelles d'Akypo® à 0,5 mM dans le D_2O à différentes valeurs de pH : 2,1 (△); 4,0 (□) et 8,0 (◁). Les traits pleins représentent les simulations du *Guinier* pour les courbes correspondantes.

Afin de déterminer la forme des micelles, ces courbes de diffusion qui décroissent jusqu'à atteindre une asymptote de pente Q^{-4} sont simulées afin de déterminer la taille et la forme des objets. On applique en première approximation un facteur de forme d'objet sphérique *P(Q)* de type *Guinier*.[176] L'expression de l'intensité diffusée par un objet ayant un facteur de forme de type *Guinier* peut être décomposée (Équation 15) :

Équation 15 : Expression du *Guinier* pour la diffusion.

$$I(Q) = I_0 P(Q) = N_{micelle} {V_{micelle}}^2 \Delta\bar{\rho}^2 exp[-(Q^2 {R_G}^2/3)]$$

où R_G est le rayon de giration de la particule considérée (cm) et I_0 (cm^{-1}) une fonction dépendante du contraste $\Delta\bar{\rho}^2$ (cm^{-4}), de la concentration en objets diffusants $N_{micelle}$ (micelles.cm^3) et de leur volume $V_{micelle}$ (cm^3).

On obtient alors deux paramètres d'ajustement : le rayon de giration R_G et l'intensité initiale I_0. Pour une sphère, le rayon de giration correspond à $\sqrt{3/5}R$, où R est le rayon de la sphère. La valeur de I_0 permet, quant à elle, de remonter à une aire par tête à l'interface micellaire A_n et finalement à un **nombre d'agrégation** N_{agg} qui correspond au nombre de monomères constituant la micelle. La comparaison de la valeur I_0 obtenue à partir de la simulation et celle calculée $I_{0\,calc}$ à partir des paramètres expérimentaux (contraste $\Delta\bar{\rho}$, concentration en tensioactif C_{TA}, volume moléculaire V_m de la chaîne alkyle ici, voir Équation 16) permet de confirmer le choix du modèle géométrique.

Équation 16 : Expression de l'intensité initiale calculée $I_{0\,calc}$ en fonction des paramètres expérimentaux.

$$I_{0\,calc} = N_{micelle} N_{agg} V_m V_{micelle} \Delta\bar{\rho}^2$$

$$I_{0\,calc} = (C_{TA} - CMC) N_A \frac{4}{3}\pi \left(\frac{R_G}{\sqrt{3/5}}\right)^3 V_m \Delta\bar{\rho}^2$$

$$I_{0\,calc} = (\phi - \phi_{CMC}) V_{micelle} \Delta\bar{\rho}^2$$

où N_A est la constante d'Avogadro (entité.mol^{-1}), ϕ la fraction volumique totale des tensioactifs et ϕ_{CMC} la fraction volumique des tensioactifs à la CMC. $(\phi - \phi_{CMC})$ correspond donc à la fraction volumique des micelles.

L'ensemble des paramètres de simulation ont été déterminés en fonction du pH ainsi que les grandeurs calculées à partir de ces paramètres (Tableau 27).

Tableau 27 : Paramètres de simulation des courbes de diffusion de neutrons en fonction du pH à 0,5 mM en tensioactif et grandeurs physiques associées.

	pH = 2	pH = 4	pH = 8
I_0 (cm^{-1})	0,39	0,25	0,125
$I_{0\,calc}$ (cm^{-1})	0,40	0,25	0,135
R_G (Å)	34	29,1	23,8
R (Å)	43,89	37,57	30,73
$V_{sphère}$ (nm^3)	354,241	222,096	121,505
N_{agg}	330	207	113
A_n (Å^2)	73,35	85,68	105
A (Å^2)	23,7	39,5	88,3

En comparant les valeurs d'intensité initiale issu de la simulation et celles obtenues par calcul, le choix du modèle de micelles sphériques, pour ces pH et ces concentrations en tensioactifs, est donc justifié. Les micelles restent sphériques sur la gamme de pH allant de 2 à 8. De plus, l'augmentation du pH entraine la formation de micelles plus petites (*cf.* R et N_{agg}) liée à l'augmentation de l'aire par tête et aux répulsions électrostatiques dans la micelle entre groupement carboxylates (COO^-) ; effet analogue à celui observé à l'interface liquide/air (voir Partie II.2.4.3). La différence d'aire par tête entre les mesures de diffusion de neutrons (A_n) et les mesures de tensions de surface (A) peut s'expliquer par la nature de l'interface sondée (courbure, structure, etc.). De plus dans le cas de la diffusion de neutrons, le volume moléculaire V_m employé pour les calculs ne prend pas en compte l'hydratation des chaînes éthoxylées. Cette hydratation influence également leur contraste lié à la présence d'eau deutérée (D_2O) entre les chaînes. Le pH modifie donc la charge des têtes entraînant un effet sur la taille des micelles mais ne provoque pas de transition dans leur forme.

La concentration en tensioactif peut également jouer un rôle important sur la forme et le nombre de micelles. En effet, un ajout de tensioactif en solution au-dessus de la CMC (donc $C_{TA} > CMC$) peut soit provoquer une augmentation de la taille des micelles induisant par exemple une transition de sphère à cylindre voir l'apparition de phase lyotropes à forte concentration,[150] ou alors augmenter le nombre de micelles. Cet effet a été étudié par diffusion de neutrons aux petits angles sur des solutions d'AKYPO® à différentes concentrations (Figure 25).

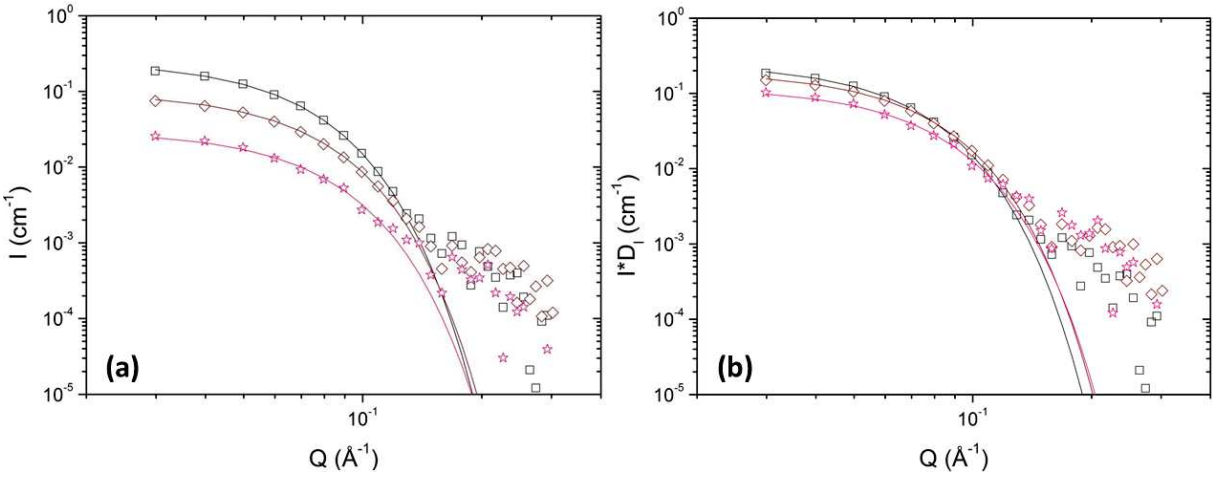


Figure 25 : Représentation log-log de (a) l'intensité diffusée par les micelles d'Akypo® et (b) l'intensité diffusée multipliée par le facteur de dilution D_i à pH = 4, dans le D_2O à différentes concentrations en tensioactif : 0,5 mM (□) ; 0,25 mM (◇) et 0,125 mM (☆).Les traits pleins représentent les simulations du *Guinier* pour les courbes correspondantes.

Comme précédemment, on applique l'expression du *Guinier* ainsi que le modèle de sphère dure pour les micelles pour remonter à leurs caractéristiques structurales (R_G, N_{agg}, etc.). Par effet de dilution, le rayon de la sphère R passe d'environ 37,5 Å à 33,5 Å pour des concentrations allant de 0,5 mM à 0,125 mM. Cette variation reste tout de même faible. D'autre part, l'effet de dilution se répercute également sur le niveau d'intensité du signal. En effet, en divisant la concentration par deux, l'intensité du signal de diffusion est diminuée de moitié. Cela s'explique par la diminution du nombre d'objets diffusants, c'est-à-dire du nombre de micelles. La concentration semble donc jouer uniquement sur le nombre de micelles et n'affecte que très peu leur taille comme constaté en Figure 25 (b). L'écart entre les courbes peut être simplement dû à une modification du pH induite par la dilution et par l'erreur faite lors de la dilution.

Des mesures de diffusion de rayons-X aux petits angles (DXPA ou SAXS[i]) ont été réalisées à l'Installation Européenne de Rayonnement Synchrotron (ESRF[ii]) sur des solutions de tensioactifs plus concentrées et à différents pH dans l'eau (H_2O). Les densités de longueur de diffusion électronique $\bar{\rho}_i$ des différentes sections de la molécule d'AKYPO® (chaîne alkyle et tête polaire) ainsi que les différents contrastes électroniques $\Delta\bar{\rho}^2$ ont été calculés et sont résumés dans le Tableau 28.

Tableau 28 : Densité de longueur de diffusion électronique $\bar{\rho}_i$ des différentes sections de la molécule d'AKYPO® utilisée et de l'eau et les contrastes électroniques associés $\Delta\bar{\rho}^2$.

	$\bar{\rho}_i$ (10^{10} cm^{-2})		$\Delta\bar{\rho}^2$ (10^{20} cm^{-4})
$C_{18:1}$	7,854	$C_{18:1}$ / E_9OCH_2COOH	24,167
E_9OCH_2COOH	12,770	E_9OCH_2COOH / H_2O	11,350
$C_{18:1}E_9OCH_2COOH$	10,426	$C_{18:1}E_9OCH_2COOH$ / H_2O	1,050
H_2O	9,401	$C_{18:1}$ / H_2O	2,393

[i] L'acronyme vient de l'anglais : **S**mall **A**ngle **X**-ray **S**cattering.
[ii] L'acronyme vient de l'anglais : **E**uropean **S**ynchrotron **R**adiation **F**acility.

Les courbes de diffusion des rayons-X aux petits angles sur des solutions micellaires d'AKYPO® dans l'eau légère (H_2O) sont présentées en Figure 26.

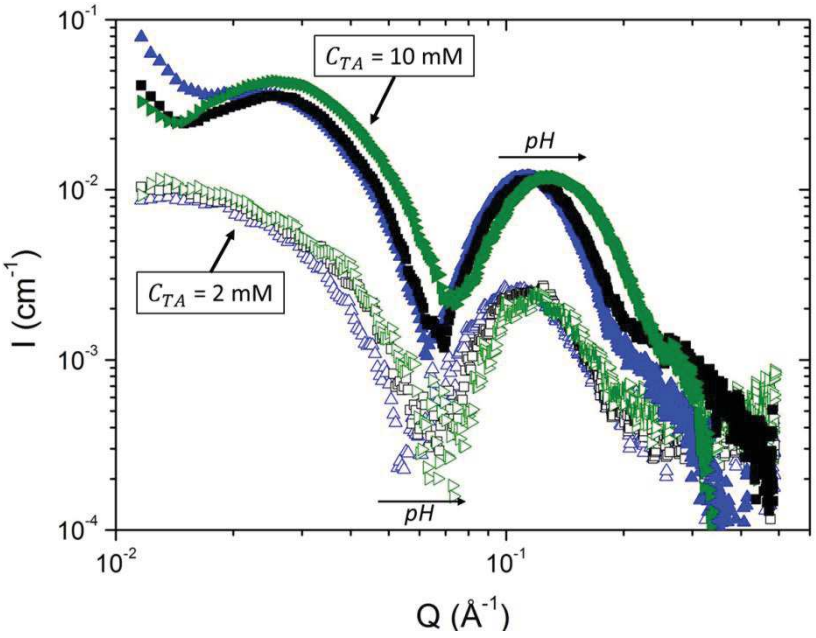


Figure 26 : Spectre de diffusion des rayons-X en représentation log-log de micelles d'Akypo® dans l'eau à différents pH : 3,5 (△,▲); 4,5 (□,■) et 5,5 (▷,▶); et à différentes concentrations : 2 mM (△,□,▷) et 10 mM (▲,■,▶).

Ces courbes présentent l'allure caractéristique de micelles de C_iE_j, c'est-à-dire d'objets composés d'un cœur de rayon R_H et d'une coquille d'épaisseur R_E présentant des densités électroniques très différentes l'une de l'autre. La première décroissance observée pour les petites valeurs de vecteur d'onde Q renseigne sur la coquille et l'oscillation à plus grande valeur de Q sur le cœur. L'observation du plateau de diffusion pour les petites valeurs de Q est caractéristique d'objets sphériques. Dans ce cas, le cœur est assimilé à l'intérieur hydrophobe de la micelle constitué par les chaînes alkyles, et la coquille à la couche formée par les têtes polaires à la surface de la micelle. Pour les fortes concentrations (10 mM), la remontée pour les petites valeurs de vecteur d'onde Q peut être due à des interactions entre micelles. L'expression de l'intensité diffusée pour un objet de type cœur/coquille correspond à l'Équation 17.

Équation 17 : Expression de l'intensité diffusée pour un objet type cœur/coquille.

$$I(Q) = I_0 P(Q)$$

En appliquant un modèle d'objet de type cœur-coquille, on obtient trois paramètres d'ajustement : le rayon du cœur hydrophobe R_H s'approchant de la longueur des chaînes alkyles dans le cas de micelles sphériques, l'épaisseur de la couche externe R_E correspondant à la longueur de la tête polaire dans la micelle sphérique, et l'intensité initiale I_0. Afin de vérifier la validité du modèle pour la diffusion des rayons-X, la valeur de l'intensité initiale I_0 est comparée à la valeur calculée $I_{0\,calc}$ à partir des paramètres expérimentaux comme dans le cas de la diffusion des neutrons (Équation 16). L'ensemble des paramètres d'ajustement en fonction du pH et de la concentration en tensioactif ainsi que les grandeurs calculées à partir de ces paramètres sont présentés dans le Tableau 29.

Tableau 29 : Paramètres de simulation des courbes de diffusion des rayons-X en fonction du pH et de la concentration en tensioactif et grandeurs physiques associées.

	C_{TA} = 2 mM			C_{TA} = 10 mM		
	pH = 3,5	pH = 4,5	pH = 5,5	pH = 3,5	pH = 4,5	pH = 5,5
I_0 (cm^{-1})	0,00870	0,0104	0,00930	0,057	0,0411	0,0330
$I_{0\ calc}$(cm^{-1})	0,0479	0,0300	0,0164	0,240	0,150	0,0823
A ($Å^2$)	≃ 30	39,5	67,7	≃ 30	39,5	67,7
CMC (µM)	≃ 4,2	6,33	8,5	≃ 4,2	6,33	8,5

D'après ces données et l'allure des courbes de la Figure 26, on se rend compte que lorsqu'on basifie la solution, les spectres de diffusion se déplacent vers les plus grandes valeurs de vecteur d'onde Q correspondant à la formation d'objet plus petits (déplacement du minimum locale d'intensité pour $Q \approx 2.10^{-2}$ Å). Cela se traduit par une diminution de la taille des micelles et donc de R_H et R_E. De plus, le fait d'augmenter la concentration en tensioactif pour des pH identiques ne modifie que peu la position des oscillations par rapport au vecteur d'onde mais accroit la valeur de l'intensité diffusée ce qui est caractéristique d'une augmentation du nombre d'objets diffusants. Ces deux observations sont donc en accord avec les résultats obtenus précédemment par diffusion de neutrons et soulignent encore une fois l'importance des répulsions électrostatiques sur l'association des molécules tensioactives à une interface.

En conclusion, le pK_a détermine la spéciation en fonction du pH des tensioactifs et par conséquent la charge de l'interface. La forme carboxylate (COO^-) favorise les répulsions entre têtes polaires. Ces dernières induisent à l'interface liquide-air (*cf.* tension de surface) une augmentation des aires par tête et une diminution de la cohésion des monocouches de tensioactifs, ou sur les micelles sphériques, une réduction de leur taille (*cf.* SANS et SAXS). Le pH joue aussi un rôle important sur les propriétés physicochimiques des tensioactifs (CMC, degré d'ionisation α, aire par tête A, …) qui se répercutent alors sur les caractéristiques de l'interface liquide/air (rigidité, charge, …). Ce paramètre impactera donc fortement les propriétés de la mousse, constituée de nombreuses interfaces liquide/gaz, et par conséquent l'efficacité du procédé de flottation.

Cependant dans le cadre de l'extraction d'ions par flottation, le tensioactif est mis en présence de cations métalliques afin de procéder à leur séparation du liquide par moussage. La nature et la concentration des ions sont donc des paramètres importants pouvant influencer les propriétés du tensioactif et par conséquent les rendements d'extraction par flottation.

II.3- Système(s) ion/tensioactif

Dans cette section, on s'intéresse à l'influence des cations métalliques sélectionnés sur les propriétés du tensioactif en solution et à l'interface, et sur la nature des interactions misent en jeu. Dans le cas du néodyme (Nd), on tentera de déterminer des constantes de complexation apparentes.

II.3.1-Influence des ions sur les propriétés du collecteur

L'ajout d'ions dans une solution d'AKYPO® peut modifier les propriétés d'adsorption, la charge ou encore l'agrégation du tensioactif. L'importance de ces changements dépend fortement de la nature des interactions existantes entre le cation métallique et le tensioactif. Les sels métalliques, et par conséquent les ions issus de leur dissolution, peuvent interagir aussi bien avec la fonction carboxylate (COO^-), qu'avec la chaîne polyéthoxylée (E_9) ou encore la chaîne alkyle ($C_{18:1}$).

Dans notre cas, le choix des ions ainsi que la nature du groupement fonctionnel indique une possible interaction forte entre eux au regard de la série de *Pearson*[107, 108, 110] et de la série d'*Hofmeister* (voir Tableau 11, p. 41).[109-111] En effet, les ions sélectionnés et la fonction carboxylate (COO^-) possèdent des duretés similaires (*cf. Pearson*). L'approche suivant la série d'*Hofmeister* est liée à l'augmentation de l'entropie due à la déshydratation des ions de charges opposées lors de la création de paires d'ions en sphère interne (dans la première couche d'hydratation).[177, 178] Cette formation de paires d'ions est d'autant plus prononcée/favorisée que la taille du cation est proche de celle de l'anion.

Entre les cations métalliques et la partie polyéthoxylée, à l'état solide ou dans des solutions très concentrées en tensioactif, des interactions spécifiques sont parfois observées entre l'ion et les atomes d'oxygènes de la chaîne. Ce type d'interaction est souvent assimilé à de la complexation comme dans le cas des molécules cages tensioactives de type éther couronne.[179] Cependant, certains auteurs ont montré dans le cas de **liquide ioniques**[i] d'oligoéthers carboxylates (E_jCOO^-) que les cations sont en interaction forte avec le carboxylate plutôt qu'avec les groupements éthoxy (EO).[180, 181] Dans le cas de solutions diluées en tensioactif, l'hydratation de la chaîne est telle que les interactions avec les cations sont faibles.

Les sels peuvent également interagir avec la chaîne alkyle. Les ions durs, dans notre cas les cations métalliques, sont très hydrophiles et peuvent par conséquent entraîner la déshydratation des parties organiques (*cf*. série de *Pearson* et d'*Hofmeister*).[109, 111] Cette déshydratation diminue la solubilité globale de la molécule de tensioactif, pouvant se traduire par un abaissement du point de trouble ou une augmentation de la température de Krafft. Dans le cas des ions mous comme les nitrates (NO_3^-) l'effet est inversé. Ils augmenteront la solubilité globale du tensioactif et auront tendance à s'adsorber aux parties organiques. Ces effets de sels sur la chaîne alkyle sont similaires à ceux observés sur la partie éthoxylée.[133]

L'étude de l'effet de la nature et de la charge des ions sur les propriétés du tensioactif en solution est discutée dans la suite en termes de charge de surface, d'adsorption et de complexation.

[i] Sel liquide à faible température, parfois inférieure à la température ambiante.

II.3.1.1-Effet des ions sur la charge de surface

Des mesures de potentiel zêta (Figure 27) ont été réalisées pour étudier l'effet du sel sur la charge de surface des micelles à une concentration en tensioactif de 0,5 mM (pH = 4) et à différentes forces ioniques F pour l'ensemble des sels de nitrates (voir protocole en Annexe A.5). La surface des micelles peut comme dans la section précédente être considérée comme un modèle de l'interface liquide/air.

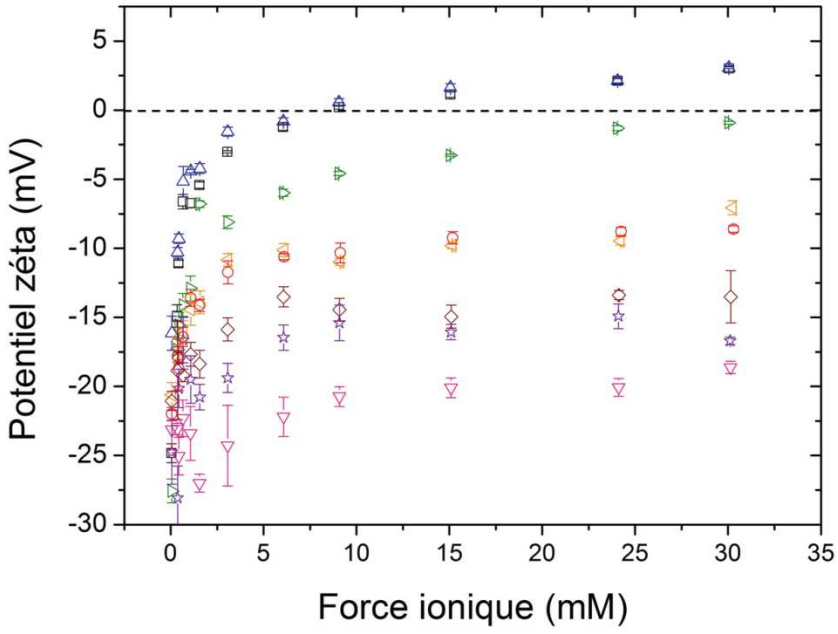


Figure 27 : Potentiel zéta des micelles d'AKYPO® en fonction de la force ionique avec différents sels de nitrates : $NaNO_3$ (▽), $CsNO_3$ (☆), $LiNO_3$ (◇), $Sr(NO_3)_2$ (◁), $Ca(NO_3)_2$ (○), $Cu(NO_3)_2$ (▷), $Nd(NO_3)_3$ (□) et $Eu(NO_3)_3$ (△).

Pour le sodium (Na^+), le potentiel zéta reste constant et proche de -20 mV par augmentation de la force ionique tandis que pour l'ensemble des autres ions une forte augmentation est observée à faible concentration en sel avant d'atteindre une valeur asymptotique. On s'aperçoit alors que plus la charge de l'ion augmente, moins la surface micellaire est chargée. De plus, pour les ions trichargés, l'effet sur le potentiel zéta est prononcé à tel point qu'une inversion de charge se produit à des concentrations en sel élevées. L'ion cuivre Cu^{2+} présente un comportement similaire aux ions trichargés et l'inversion de charge peut être observée pour des concentrations en sel plus élevées que celles présentées sur le graphique.

Pour les ions monochargés le faible changement dans la valeur du potentiel zéta par augmentation de la concentration en ions est simplement dû à un effet d'écrantage des charges. Pour les ions dichargés calcium (Ca^{2+}) et strontium (Sr^{2+}) l'effet est similaire à celui des ions monochargés, cependant la valeur du potentiel est supérieur, notamment aux faibles concentrations ce qui peut être lié à un effet d'écrantage et une interaction directe entre les ions et les micelles. Pour le cuivre (Cu^{2+}), l'interaction avec la surface de la micelle est d'autant plus forte que le potentiel zéta augmente. Cet effet est plus fortement prononcé pour le néodyme (Nd^{3+}) et l'europium (Eu^{3+}) indiquant clairement que ces ions sont adsorbés à l'interface micellaire, voir même complexés avec le tensioactif du fait de l'inversion de charge.

À partir de ces données, il est possible d'estimer un ordre de sélectivité potentiel des ions pour l'interface liquide/air. Cette tendance suit l'ordre $Na^+ < Cs^+ < Li^+ < Sr^{2+} \approx Ca^{2+} < Cu^{2+} < Nd^{3+} \approx Eu^{3+}$. En comparant cet ordre à celui donné par le rapport nombre de charges sur rayon ionique z/r_i on se rend compte qu'ils sont similaires, à l'exception de l'inversion entre le sodium (Na^+) et le césium (Cs^+), soulignant une sélectivité préférentielle de l'AKYPO® pour les ions trivalents.

Finalement l'ajout de sel augmente l'effet d'écrantage des charges de l'interface et l'adsorption des ions est d'autant plus élevées que le nombre de charges augmente et que le rayon ionique diminue.

II.3.1.2-Modification des propriétés tensioactives

Afin d'étudier l'influence des ions sur les propriétés d'adsorption du tensioactif à l'interface, des mesures de tension de surface à pH constant ont été effectuées sur des solutions équimolaires en sel et en tensioactif à 21°C (voir Annexe A.6). Les résultats pour le sodium (Na^+), le calcium (Ca^{2+}), le cuivre (Cu^{2+}) et le néodyme (Nd^{3+}) sont présentés en Figure 28.

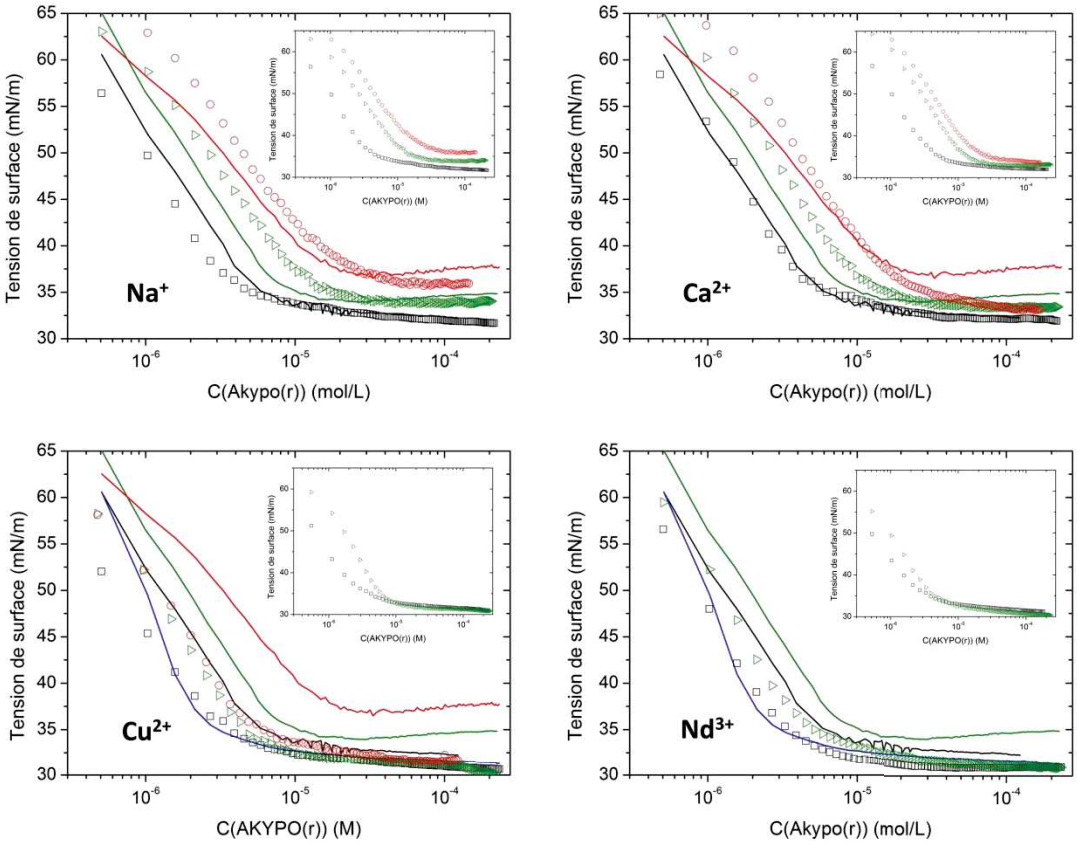


Figure 28 : Courbes de tension de surface de mélange équimolaire M^{n+}/AKYPO® à différents pH : 2,1 (△); 4,0 (□); 6,0 (▷); et 10,0 (○) (M^{n+} = Na^+, Ca^{2+}, Cu^{2+} ou Nd^{3+}). Les lignes continues représentent la tension de surface du tensioactif sans sel à pH 2 (bleue), 4 (noire), 6 (verte) et 10 (rouge) à titre de comparaison. Les graphiques insérés correspondent aux courbes de tension de surface aux mêmes pH mais pour un rapport molaire AKYPO®/M^{n+} égal à n.

Aux valeurs de pH constantes, les courbes de tension de surface de Na^+/AKYPO® et Ca^{2+}/AKYPO® ne montrent pas de différences significatives comparées aux courbes de tension de surface du

tensioactif seul, excepté à pH 10 où une réduction dans la tension de surface à forte concentration dans le cas du calcium (Ca^{2+}) est observée, ce qui est très probablement due à la dissolution du dioxyde de carbone atmosphérique. Ce faible changement dans l'activité de surface du tensioactif en présence de calcium est lié à sa stabilité en eau dure, contrairement aux tensioactifs classiques à longue chaîne comme le dodécylsulfate de sodium (SDS) qui forme des monocouches solides à l'interface liquide/air. Les complexes de calcium (Ca) et magnésium (Mg) avec ce type de tensioactifs conduisent à une diminution importante de la solubilité, de la CMC, de l'aire par tête et à une augmentation du module viscoélastique.[182] Un autre exemple de ce phénomène de complexation à l'interface est observé dans le cas de l'acide arachidique ($C_{20}COOH$) qui possède également une fonction acide carboxylique et forme des complexes avec des ions divalents conduisant à la formation de films solides.[183]

Pour les systèmes Cu^{2+}/AKYPO® et Nd^{3+}/AKYPO®, la situation est très différente. Les courbes de tension de surface en présence de cuivre ou de néodyme à pH 4 et 6 sont fortement décalées aux concentrations plus faibles par rapport aux courbes sans sel. Les courbes à pH 4 avec le néodyme ou le cuivre se superposent avec la courbe à pH 2 en l'absence de sel. Ces différentes observations sont confirmées par la diminution importante de la CMC du tensioactif (Tableau 30).

Tableau 30 : Concentration micellaire critique (CMC), aire par tête (A) et coefficient de diffusion apparent à 2,5 µM en AKYPO® (D) des mélanges AKYPO®/M^{n+} en fonction du pH à 21°C.

Système	pH	Rapport molaire AKYPO®/M^{n+}	CMC µM	A (Å^2)		D (10^{-9} m²/s)
				n = 1	n = 1 + α	
AKYPO®/Na^+	4	1	4,22	35,8	37,2	3,5 ± 0,5
	6	1	13,91	42,1	75,7	-
	10,2	1	18,36	41,3	82,5	-
AKYPO®/Ca^{2+}	3,9	1	5,47	32,9	34	2,5 ± 0,5
		2	5,74	45,15	46,36	-
	6	1	12,34	37,7	68,1	-
		2	13,32	35,07	62,96	-
	10	1	20,3	41,8	83,7	-
		2	16,43	37,81	75,63	-
AKYPO®/Cu^{2+}	3,7	1	4,01	44,14	44,98	-
		2	7,28	105,05	107,20	-
	6,4	1	5,44	36,89	70,24	-
		2	6,50	30,15	58,01	-
	10	1	5,96	33,21	66,41	-
AKYPO®/Nd^{3+}	3,6	1	4,7	38,8	39,4	1,2 ± 0,1
		3	4,07	54,70	55,60	-
	6,2	1	5,31	38,6	72	-
		3	5,59	40,80	74,43	-

De plus, les coefficients de diffusion apparents du tensioactif, déterminés par mesures de tension de surface dynamique (méthode de la goutte pendante, voir Annexe A.6), qui sont dans la gamme 10^{-9} $m^2.s^{-1}$ comme les tensioactifs polyéthylènes glycols,[132, 173] montrent une diminution significative par

augmentation de la charge du cation, particulièrement du calcium (Ca^{2+}) au néodyme (Nd^{3+}). Une valeur de coefficient de diffusion D plus faible signifie que l'entité tensioactive diffusant à l'interface est plus volumineuse. Cela peut s'expliquer ici par la formation d'un complexe de type $M(AKYPO)_n$ qui devient, en moyenne, plus grand en augmentant la charge des cations. Cet effet est d'autant plus prononcé pour le néodyme.

Finalement, seuls le cuivre et le néodyme modifient les propriétés tensioactives de l'AKYPO® significativement soulignant une complexation avec ce dernier. La modification de ces propriétés peut donc jouer un rôle sur la forme des agrégats en solution.

II.3.1.3-Influence des ions sur les propriétés d'agrégation

Des expériences de diffusions de rayons X aux petits angles (SAXS) ont été réalisées sur des solutions aqueuses d'AKYPO® auxquelles on a ajouté progressivement du nitrate de néodyme et ce pour différents pH (Figure 29).

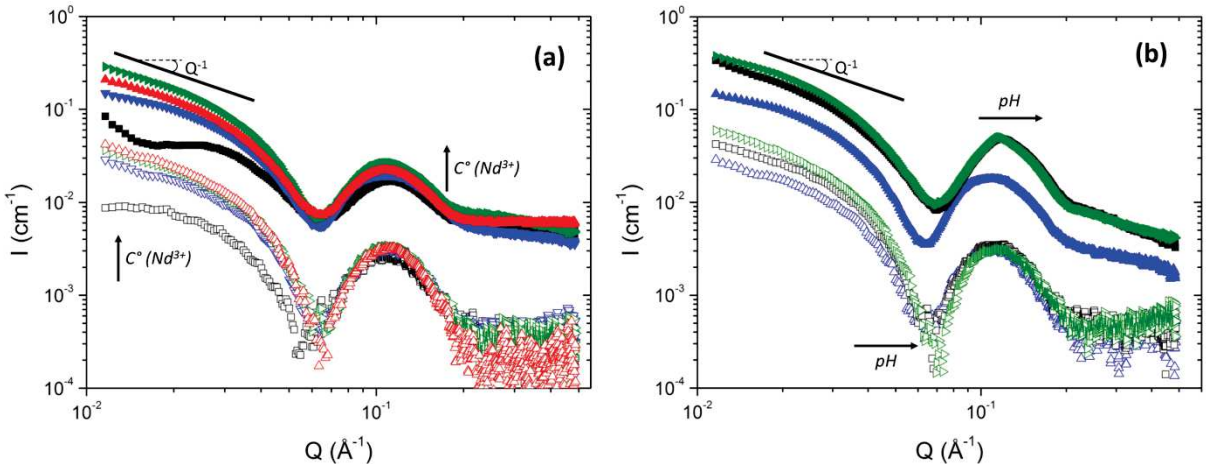


Figure 29 : Spectres SAXS en représentation log-log (a) à différents rapports Nd^{3+}/AKYPO® : 0 (□, ■) ; 0,5 (▽,▼) 1 (▷,▶) ; et 2 (△, ▲) à pH 3,5 ; (b) à différents pH : 3,5 (△,▲) ; 4,5 (□,■) et 5,5 (▷,▶) pour un rapport molaire Nd^{3+}/ AKYPO® de 0,5 ; Ces courbes étant obtenues pour des concentrations en tensioactif de 2 mM (symboles vides) et 10 mM (symboles pleins).

On retrouve ici la signature d'objets constitués d'un cœur et d'une coquille. La première décroissance renseigne sur la coquille, et l'oscillation (vers $Q \approx 10^{-1}$ Å^{-1}) sur le cœur. L'effet de la concentration en tensioactif en présence de sel (différences entre les symboles vides et pleins) est similaire à celui observé en l'absence de néodyme, c'est-à-dire qu'elle n'affecte que le nombre des objets (micelles) et ne joue que peu sur leur forme. Le graphique de gauche (a) montre une modification de la pente de la première décroissance avec l'augmentation de la concentration en néodyme ($C°\ (Nd^{3+})$). On observe, pour une solution sans néodyme (courbes noires), le passage d'un plateau typique de micelles sphériques à une pente en Q^{-1} par ajout de sel. Ce passage est spécifique d'une transition de micelles sphériques à micelles cylindriques. Cette transition peut s'expliquer par l'adsorption/complexation du néodyme à la surface des micelles entrainant une diminution globale de l'aire par tête conduisant à l'augmentation du paramètre d'empilement CPP. De plus, le changement de pente à plus faible vecteur d'onde n'étant pas observable dans la configuration de l'expérience, il est tout de même possible de déterminer une longueur minimale des cylindres à

partir de la valeur du Q_{min}[i]. Cette distance est de l'ordre de 570 Å. D'autre part le graphique de droite (b) présente l'évolution des courbes de diffusion pour une concentration en sel fixée à différents pH. L'effet observé sur les courbes est similaire à celui décrit en l'absence de sel, c'est-à-dire un décalage des courbes vers les plus grandes valeurs de vecteur d'onde lorsque le pH augmente, synonyme d'une diminution de la taille des micelles (*cf.* Partie II.2.4.4, p. 67). Cela est dû à une augmentation de l'aire par tête liée aux répulsions électrostatiques, diminuant de cette manière la paramètre d'empilement CPP.

Finalement les mesures de potentiels de surface, de tensiométrie à goutte et à anneau ainsi que les analyses de diffusion aux petits angles montrent une interaction forte et préférentielle du tensioactif avec le néodyme et le cuivre traduisant une complexation des ions à la surface des micelles. Cette complexation peut être quantifiée par une mesure des constantes de complexation.

II.3.2-Étude de la complexation

Un **complexe** est une entité polyatomique constituée d'un ou plusieurs cations (métalliques) entourés d'un ou plusieurs ligands. La liaison entre ses composants est généralement plus faible qu'une liaison covalente. Cette liaison, entre un métal central et un ligand, est appelée liaison de coordination dans laquelle le doublet d'électrons commun ne provient que de l'un des deux atomes liés. La liaison peut être covalente (forte et directionnelle), iono-covalente (covalente polarisée) voir tout simplement ionique (liaison non directionnelle par attraction coulombienne). Les molécules liées de manière covalentes se retrouvent en première sphère de coordination du métal complexé, tandis que les ligands liés de manière non-covalente se retrouvent en seconde sphère de coordination. Dans le cas des lanthanides, ceux-ci sont fortement hydratés diminuant la possibilité de former des liaisons covalentes avec les ligands. Dans leur cas, la liaison est souvent considérée comme ionique.[96]

Afin de prévoir la sélectivité de l'AKYPO® vis-à-vis des ions sélectionnés, les valeurs de constantes de complexation avec l'acétate (CH_3COO^-) sont présentées dans le Tableau 31. On peut observer à partir de ce tableau que pour le sodium (Na) et pour le césium (Cs) le logarithme de la constante de complexation par les acétates est négative ce qui signifie que le complexe n'est pas stable en solution. D'autre part, le lithium (Li) présente une valeur positive mais relativement faible, ne soulignant pas la présence d'interaction forte entre cet ion et l'acétate. Pour le strontium (Sr) et le calcium (Ca), les constantes de complexation sont largement supérieures à celles observées dans le cas des ions monochargés. Par ailleurs, les complexes à base de cuivre (Cu) sont au moins dix fois plus stables que ceux des alcalins et alcalino-terreux, et leur stabilité augmente avec le nombre de ligands soulignant une interaction plus forte avec les acétates. Dans le cas des lanthanides (Ln) c'est la formation d'acétates de néodyme qui semble la plus favorisée vis-à-vis des deux autres éléments de la série. Il est possible, à partir de ces constantes, de déduire un ordre d'interaction préférentiel des métaux avec la fonction carboxylate. Il s'agit de $Cs^+ < Na^+ < Li^+ < Sr^{2+} < Ca^{2+} < Cu^{2+} < Eu^{3+} < La^{3+} < Nd^{3+}$. Cet ordre est similaire à celui observé lors des mesures électrophorétiques de charges de surface (voir Partie II.3.1.1, p. 75) excepté dans le cas du césium (Cs). L'europium (Eu) présente également une position particulière si l'on considère que les interactions sont d'autant plus fortes que la densité de charge est élevée (rapport z/r_i). Cela peut éventuellement s'expliquer par une

[i] Valeur de vecteur d'onde Q minimale atteignable dans la configuration de l'expérience.

différence de dureté plus importante entre l'europium et l'acétate qu'entre le néodyme et l'acétate, et la distribution des degrés d'oxydation de l'europium oscillant entre +II et +III.

Tableau 31 : Constantes de complexation d'acétate métallique β_i à 25°C à différentes forces ioniques F des métaux sélectionnées (issues des bases de données SC-Database 2005 Academic Software v.4.82 et NIST Standard Reference Database 46 v.8.0).

Complexe	log β_i	F (M)	T (°C)
CH_3COOLi	0,28	0,0	25
	0,13	0,1	25
CH_3COONa	-0,12	0,0	25
	-0,27	0,1	25
CH_3COOCs	-0,33	0,1	25
CH_3COOSr^+	1,12	0,0	25
	0,47	0,1	25
CH_3COOCa^+	1,18	0,0	25
	0,55	0,1	25
CH_3COOCu^+	2,21	0,0	25
	1,79	0,1	25
$(CH_3COO)_2Cu$	5,61	0,0	25
	4,59	0,1	25
CH_3COOLa^{2+}	2,20	0,0	25
	1,15	0,1	25
$(CH_3COO)_2La^+$	4,25	0,0	25
CH_3COOEu^{2+}	1,91	0,07	25
	1,79	0,1	25
	1,97	1,0	25
$(CH_3COO)_2Eu^+$	3,38	1,0	25
$(CH_3COO)_3Eu$	3,44	1,0	25
CH_3COONd^{2+}	2,67	0,0	25
	2,10	0,1	25
$(CH_3COO)_2Nd^+$	7,21	0,0	25
	5,69	0,1	25

Ces résultats montrent finalement que le néodyme interagit plus fortement avec le carboxylate que les autres ions et doit donc être extrait préférentiellement par l'AKYPO® lors des expériences de flottation ionique (voir Partie IV).

Afin de quantifier l'interaction entre notre tensioactif et le néodyme, des dosages pHmétriques par de la soude 0,1 M sur des mélanges AKYPO®/Néodyme à une concentration de 0,17 mM en néodyme et pour différents rapport tensioactif/ion ont été réalisés. À cette concentration, le tensioactif est présent sous forme de micelles utilisées comme modèles de l'interface liquide/air. Les courbes obtenues ont ensuite été simulées à l'aide du logiciel Hyperquad dans le but d'évaluer les constantes de complexation apparentes (voir Annexe A.7.3, p. 196). Un exemple de courbe de dosage expérimentale et de courbe simulée est présenté sur la Figure 30.

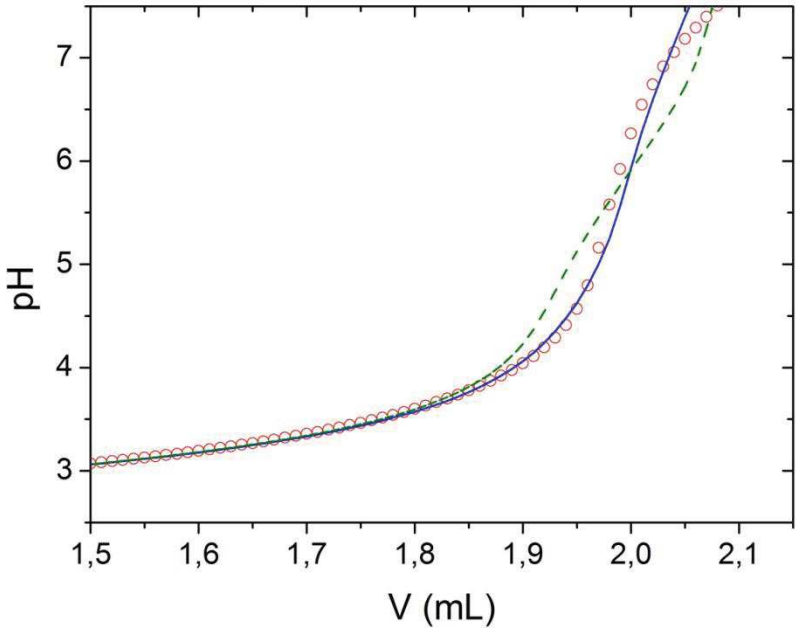


Figure 30 : Dosage du mélange équimolaire AKYPO®/Nd à une concentration de 0,17 mM par de la soude 0,1 M : (○) courbe expérimentale, (– –) courbe simulée sans prise en compte de la formation des complexes de tensioactifs, et (—) simulation des constantes de complexation.

Comme on l'a vu en Partie II.1.2.1, la spéciation du néodyme au-delà de pH 7 fait intervenir des espèces solides et polynucléaires. Afin de s'affranchir de ces espèces et de simplifier la détermination des constantes, la simulation des courbes se limite aux pH inférieurs à 7. Pour ces valeurs de pH on ne considère que 6 équilibres thermodynamiques. Ces équilibres ainsi que les constantes associées sont résumés dans l'Équation 18.

Équation 18 : Équilibres chimiques et constantes thermodynamiques associées pris en compte lors de la détermination des constantes de complexation par simulation numérique.

$$2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)}; K_e = 10^{-14}$$

$$C_{18:1}E_9COOH_{(aq)} + H_2O \rightleftharpoons C_{18:1}E_9COO^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)};\ K_a = 10^{-5,4}$$

$$Nd^{3+}_{(aq)} + OH^-_{(aq)} \rightleftharpoons NdOH^{2+}_{(aq)};\ \beta^w_{NdOH^{2+}} = 10^{-6,78}$$

$$C_{18:1}E_9COO^-_{(aq)} + Nd^{3+}_{(aq)} \rightleftharpoons C_{18:1}E_9COONd^{2+}_{(aq)};\ \beta_1$$

$$2C_{18:1}E_9COO^-_{(aq)} + Nd^{3+}_{(aq)} \rightleftharpoons (C_{18:1}E_9COO)_2Nd^+_{(aq)};\ \beta_2$$

$$3C_{18:1}E_9COO^-_{(aq)} + Nd^{3+}_{(aq)} \rightleftharpoons (C_{18:1}E_9COO)_3Nd_{(aq)};\ \beta_3$$

Tout d'abord, afin de vérifier que la courbe de dosage du mélange AKYPO®/Nd par la soude ne correspond pas au dosage successif du tensioactif puis du néodyme, ce dernier a été simulé (courbe en pointillés verts sur la Figure 30). On se rend compte que la courbe obtenue ne s'ajuste pas du tout sur la courbe expérimentale ce qui souligne l'existence d'un ou de plusieurs équilibres entre le tensioactif et le néodyme. De ce fait, afin de pouvoir simuler la courbe expérimentale, il est nécessaire de prendre en compte les constantes de complexation β_1, β_2 et β_3 entre le tensioactif et le néodyme.

Quatre systèmes de constantes - $\{\beta_1, \beta_2\}$; $\{\beta_1, \beta_3\}$; $\{\beta_2, \beta_3\}$ et $\{\beta_1, \beta_2, \beta_3\}$ - permettent d'ajuster les courbes expérimentales (courbe bleue sur la Figure 30). Par conséquent, il est difficile de définir la stœchiométrie précise des complexes Nd(AKYPO®)$_x$ formés à l'aide de ce type d'expérience. De plus, la définition d'une constante de complexation unique ne permet pas de simuler correctement la courbe expérimentale, d'où des systèmes constitués au minimum de deux constantes de complexation.

Deux ajustements différents donnant la même courbe de dosage simulée ont été sélectionnés afin de discuter la pertinence des valeurs trouvées. La première simulation tient compte de l'ensemble des trois constantes $\beta_1, \beta_2, \beta_3$, tandis que la seconde simulation ne tient compte que des deux premières β_1, β_2. Les valeurs des constantes obtenues par ajustement ainsi que leur erreur relative sont présentées dans le Tableau 32.

Tableau 32 : Constantes de complexation déterminées à partir de la simulation des courbes de dosages. La simulation 1 tient compte des trois constantes de complexation et la simulation 2 ignore seulement la troisième constante β_3.

Simulation	logβ_1	logβ_2	logβ_3
1	4,68 ± 0,45	9,17 ± 1,1	11,9 ± 70
2	4,68 ± 0,12	7,7 ± 3,9	ignorée

Ces simulations permettent tout d'abord de donner l'ordre de grandeur des constantes de réaction : log$K_i \approx$ 4,7.[i] Cette constante est du même ordre de grandeur que le pK_a du tensioactif, ce qui souligne une éventuelle compétition entre le néodyme Nd^{3+} et le proton H^+ vis-à-vis de l'AKYPO®. La simulation 1 avec trois constantes indique que seule l'utilisation des deux premières est pertinente pour simuler l'ensemble de la courbe. La simulation 2 confirme cette remarque et montre que les constantes de complexation de l'AKYPO® avec le néodyme sont d'au moins un ordre de grandeur supérieur à celles observées pour l'acétate (voir Tableau 31). Cela peut être dû à la présence des groupements polyéthoxylés proches de la tête polaire conduisant à augmenter la stabilisation du complexe par la présence des doublets électroniques sur les oxygènes en α de la fonction carboxylate conduisant à une augmentation de la charge effective de la tête polaire. À partir de ces constantes et du logiciel Hyss v.4.0.31, il est possible de tracer une spéciation « potentielle »[ii] du néodyme dans la solution (voir Figure 31). Ce néodyme se retrouve alors sous deux principales formes en solution : complexée ou non avec le tensioactif.

Ces deux courbes de spéciations nous montrent qu'a pH acide, le néodyme n'est pas complexé à la surface des micelles. On peut voir cela comme une sélectivité du tensioactif plus importante pour les protons que pour le néodyme dans ces conditions. À partir de pH 3, la complexation débute et l'on commence à former des espèces 1-1. En augmentant le pH on favorise la formation de nouvelles espèces 1-2. La stœchiométrie précise ne pouvant être déterminée, elle n'est ici qu'indicative et ne reflète pas forcément ce qui se passe réellement en solution, cependant elle permet de rendre compte des transitions entre les différents types d'espèces formés.

[i] Avec logK_i = logβ_{n+1} - logβ_n.

[ii] On parle ici de spéciation potentielle car la stœchiométrie des complexes n'est pas connues.

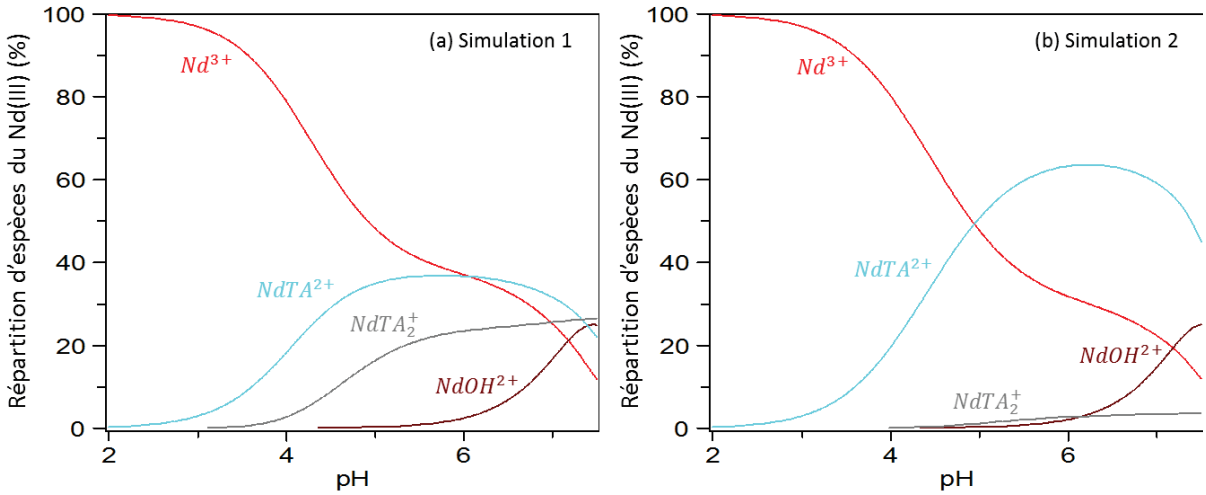


Figure 31 : Spéciation établie à partir (a) de la simulation 1 et (b) de la simulation 2.

Ces divers résultats permettent tout de même de montrer qu'il existe une interaction électrostatique forte entre le néodyme et le tensioactif pouvant conduire à une complexation. Même si la stœchiométrie précise des complexes formés ne peut être déterminée ici, et que la nature de l'interface micellaire diffère de l'interface mise à profit dans les mousses, la spéciation donne tout de même des renseignements qualitatifs sur la flottation du néodyme. On se rend donc compte qu'en condition acide, la flottation ionique semble défavorisée, et qu'il faut atteindre un pH d'environ 3 avant que l'extraction ne puisse débuter. Ensuite, au-delà de pH 7, des précipités commencent à se former et on entre dans le domaine de la flottation de précipités. Les limites de pH, pouvant différer entre l'interface micellaire et la mousse, doivent dépendre de la courbure de l'interface.

Finalement, dans les bonnes conditions, le néodyme s'accroche aux interfaces lui permettant d'être entrainé dans la mousse. Cette mousse se retrouve alors recouverte de lanthanides pouvant modifier ses propriétés et par conséquents l'efficacité de l'extraction.

II.4- Conclusion

La flottation ionique est un procédé mettant en jeu une molécule tensioactive pour séparer et extraire des ions par moussage. Afin d'optimiser cette extraction et de mieux comprendre les aspects fondamentaux d'un tel procédé, les interactions entre le tensioactif collecteur et les ions doivent être favorisées vis-à-vis de celles de leur contre ions respectifs. Cette démarche débute par le choix du tensioactif et des sels utilisés pour l'étude.

La sélection s'effectue tout d'abord dans le cas du collecteur par l'utilisation d'un tensioactif, l'AKYPO®, possédant une fonction carboxylique dont le degré de dissociation ou d'interaction avec son contre ion H^+ est contrôlé par le pH. Dans le cas des ions, il s'agit de choisir des sels dont le contre ion anionique est peu complexant. Les nitrates correspondant parfaitement à ce critère ont donc tout naturellement été sélectionnés comme contres ions de cations métalliques. La nature de ces derniers répond principalement aux critères économiques liés aux problématiques des terres rares et métaux critiques, mais est également guidée par les enjeux industriels issus du recyclage, de la décontamination et plus spécifiquement du nucléaire. Les degrés d'oxydation de ces ions choisis et donc leur charge en solution recouvrent une gamme allant de un pour le lithium (Li), le sodium (Na) et le césium (Cs) à trois pour le lanthane (La), le néodyme (Nd) et l'europium (Eu) en passant par deux pour les alcalino-terreux sélectionnés que sont le calcium (Ca), le strontium (Sr) et le cuivre (Cu).

Étant donné le caractère acide du tensioactif et la sensibilité des cations métalliques à l'hydrolyse, le pH reste un paramètre fondamental jouant sur la spéciation du système étudié et par conséquent sur les propriétés à la fois du tensioactif et celles des ions. En effet, en basifiant une solution d'AKYPO® au-delà de son pK_a apparent moyen de 5,4, la forme ionique ($C_{18:1}E_9COO^-$) devient majoritaire. La fonction carboxylate favorise d'une part les interactions électrostatiques avec les cations et d'autre part les répulsions entre tête polaire de tensioactifs. Cela conduit ensuite, au niveau de l'interface liquide-air, à une augmentation de la charge de l'interface et de l'aire par tête polaire. De cette manière la cohésion des monocouches de tensioactifs diminue par affaiblissement des interactions type *Van der Waals* et hydrogène. En solution, le pH joue principalement sur la taille des micelles sphériques de tensioactifs, par diminution de leur rayon en diminuant la concentration en proton. L'ajout d'ions complexants à la surface de ces micelles conduit à un allongement de ces dernières par une transition de structure de la sphère au cylindre.

Les mesures électrophorétiques de la charge de l'interface micellaire ainsi que les mesures de tension de surface et les constantes thermodynamiques de complexation permettent de prévoir un ordre de sélectivité des ions vis-à-vis de l'AKYPO®. Cet ordre, $Na^+ < Cs^+ < Li^+ < Sr^{2+} \approx Ca^{2+} < Cu^{2+} < Nd^{3+} \approx Eu^{3+}$ est similaire aux ordres donnés par les densités de charge et par les constantes de complexation avec les ions acétates ; seule la position du césium change pour notre tensioactif. Cette complexation sur la surface des micelles peut être assimilée à ce qui se passe à l'interface liquide/air et donne une première idée de la sélectivité des ions pour les expériences de flottation ionique, sélectivité préférentielle pour les ions trivalents et le cuivre. L'ensemble des effets décrits dans cette partie sont résumés dans la Figure 32.

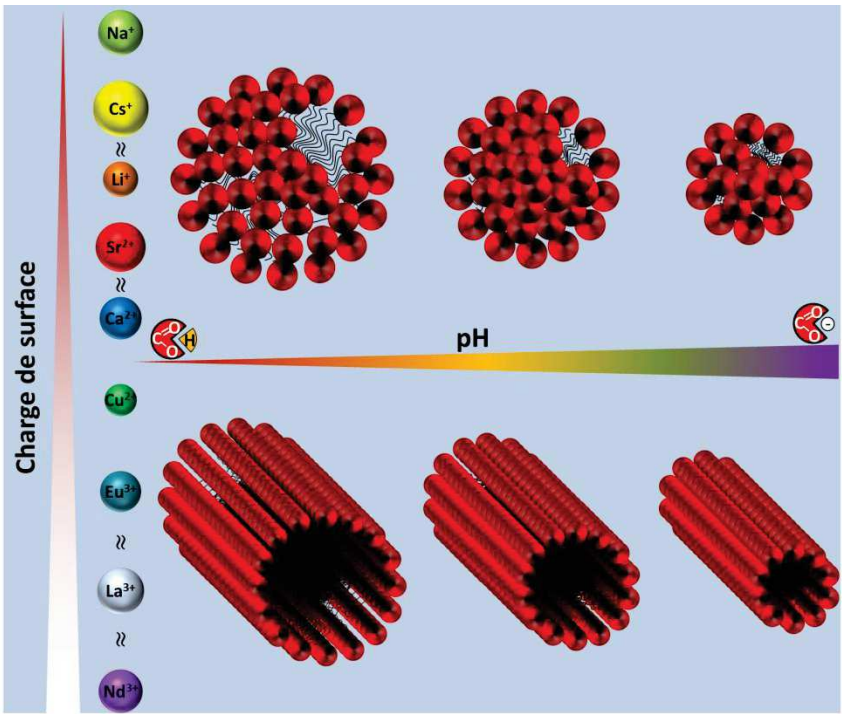
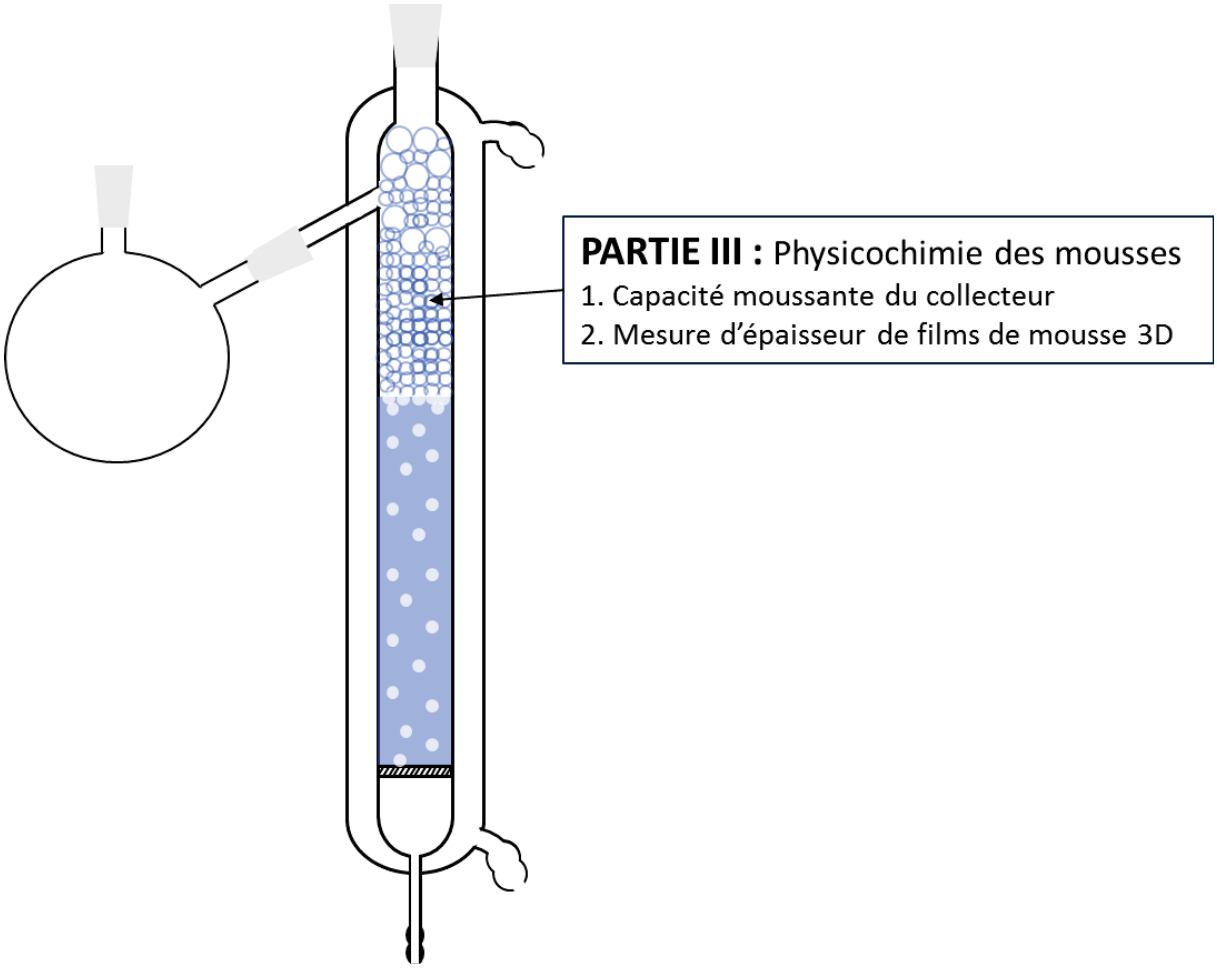


Figure 32 : Résumé en image des différents effets observés en solution pour notre système. L'échelle verticale souligne l'effet des ions sur la charge des micelles, induisant en cas de complexation une transition de phase, et l'échelle horizontale présente l'effet du pH sur la taille des micelles.

Cependant la flottation ionique fait également intervenir une phase mousse dont les caractéristiques, dépendant fortement des propriétés de la solution moussante, influencent le procédé d'extraction. La caractérisation de cette mousse pour la flottation est décrite dans la partie suivante.

PARTIE III : Mousse de flottation ionique



PARTIE III: MOUSSE DE FLOTTATION IONIQUE

La mousse joue un rôle important dans le procédé de flottation ionique. En effet, c'est elle qui procède à la séparation des ions par le biais de l'adsorption du tensioactif sur l'interface de ses bulles extractantes et qui permet de réaliser la séparation entre le liquide nettoyé des ions (retentât) et la solution concentrée (concentrât).

Dans la partie précédente, il a été vu que les propriétés du tensioactif, telles que son aire par tête, sa CMC ou encore sa charge sont dépendantes du pH mais qu'elles peuvent également être modifiées par la présence de cations et tout particulièrement ceux dont la valence est élevée tel que le néodyme. Ces connaissances serviront de base à l'étude des mousses de flottation ionique.

Dans une première section, les propriétés et caractéristiques générales des mousses seront exposées en appuyant sur le caractère dynamique et hors équilibre.

Nous nous intéresserons ensuite à établir les paramètres permettant d'obtenir des mousses homogènes et suffisamment stables pour l'étude du procédé de flottation ionique. L'influence sur l'humidité de la mousse des paramètres expérimentaux, que sont la concentration en tensioactif, le débit de gaz et la hauteur, sera étudiée par mesure conductimétrique et analyse d'images.

Enfin des mesures d'épaisseur de films dans des mousses 3D seront réalisées par diffusion de neutrons aux petits angles et donneront des informations complémentaires concernant les effets couplés d'ajout de sel et de variation du pH. L'influence de ces paramètres sur le procédé de flottation ionique sera enfin discutée.

III.1- Les mousses : généralités

Cette section fixe les bases de l'étude des mousses de flottation en présentant leurs caractéristiques structurales et dynamiques et en établissant les grandeurs pertinentes permettant de décrire leur efficacité en terme d'extraction et de réduction de volume d'effluents.

III.1.1-Définition de mousse liquide

III.1.1.1-Les grands types de mousses

Dans la langue française, la **mousse** est définie comme étant l'écume faite d'un amas de bulles qui se forme sur l'eau et sur certains liquides, notamment lorsqu'ils sont agités ou sous pression.[184] Elle la désigne également comme une matière légère et très souple, généralement blanche, constituée de minuscules bulles d'air ou de gaz dispersées dans une solution. Cette dernière définition rejoint celle de l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (UIPAC ou *IUPAC*)[42] qui la qualifie de **dispersion** d'un gaz dans un liquide et précise que le diamètre des bulles est généralement supérieur à 1 µm tandis que l'épaisseur du film interbulle est souvent dans la gamme de taille des colloïdes (1 nm à 1 µm). L'UICPA utilise le terme « *froth*» pour désigner des mousses stabilisées par des particules solides (précipités, agrégats, …) et le terme « *foam*» pour celles stabilisées par des substances solubles (tensioactifs, protéines, …) ce qui concorde avec les notions de flottation

données par F. Sebba (Partie I.3.1, p. 27).[3] D'autre part, J.J. Bikerman[185] fait l'amalgame entre mousse et écume (*spume*) mais distingue les termes anglais « *foam* » et « *froth* » en considérant que le dernier désigne une mousse de faible stabilité. Selon lui, dans les « vraies » mousses, chaque bulle est fermée et ne possède pas de connexion gazeuse avec sa voisine ; on parlerait alors d'éponge. Il définit également, en 1953, trois grandes familles de dispersion gazeuse (Figure 33) en introduisant la notion d'**humidité** (*wetness*) noté φ comme étant la **fraction volumique de liquide** dans la dispersion (Équation 19 et Équation 20).

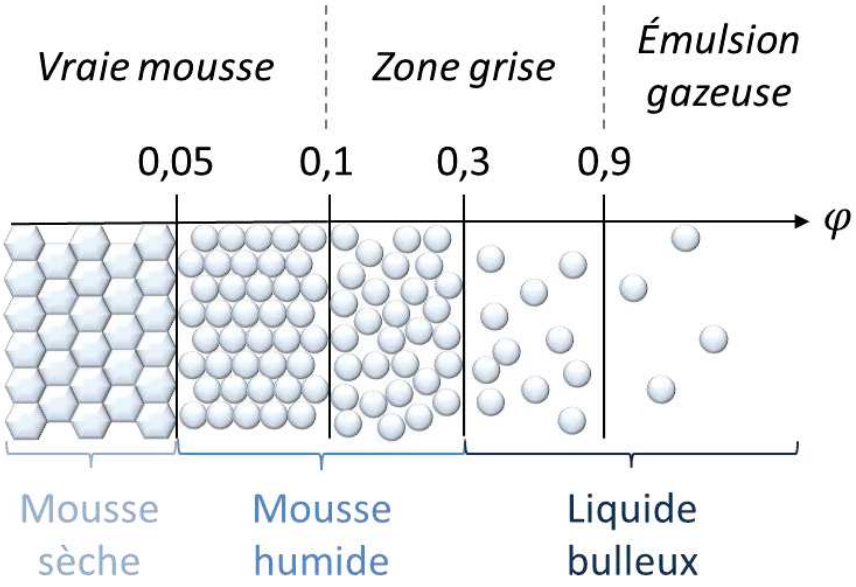


Figure 33 : Classification selon *Bikerman* (en noir) et classification moderne (en dégradé de bleu) des dispersions de gaz dans un liquide en fonction de l'humidité φ.

Équation 19 : Composition du volume d'une mousse V^{mousse}.

$$V^{mousse} = V^{liquide} + V^{gaz}$$

Équation 20 : Définition de la fraction liquide φ.

$$\varphi = \frac{V^{liquide}}{V^{mousse}}$$

où $V^{liquide}$ représente le volume de liquide contenu dans la mousse et V^{gaz} le volume de gaz. $1 - \varphi$ représente alors la fraction volumique de gaz dans la dispersion.

Pour un φ inférieur à 0,1, on parlera de « vraie » mousse tandis que pour une valeur supérieure à 0,9 on parlera d'émulsion gazeuse. Les valeurs intermédiaires définissent alors la zone grise. Cette zone grise est mieux connue de nos jours et de nouvelles limites de fraction liquide apparaissent ainsi que de nouveaux termes permettant de désigner les différentes dispersions de gaz dans un liquide (Figure 33).[186] Le terme de **liquide bulleux** désigne les dispersions dans lesquelles les bulles sont sphériques et n'ont aucun contact entre elles et il correspond aux fractions liquides supérieures à 0,3. Cette valeur représente la fraction non remplie dans un empilement de sphères dures, et peut varier de 0,26 à 0,36 selon si l'empilement est respectivement ordonné (cubique face centrée ou

cubique) ou non. Pour des fractions de liquide comprises entre 0,3 et 0,05 on parlera alors de **mousse humide**. Dans ce cas, les bulles se touchent et se déforment au contact les unes des autres. Pour des fractions liquides inférieures à 0,05, on parle de **mousse sèche**. Ici, les bulles sont polyédriques et le liquide emprisonné dans la mousse ne joue plus qu'un faible rôle sur les phénomènes physicochimiques observés. Les mousses sont des matériaux hors-équilibre qui évoluent au cours du temps du fait de la dynamique des différents fluides qui les composent. Ces dynamiques jouent autant sur leur génération que sur leur stabilité.

Il existe également des dispersions de gaz dans des solides ou dans des gels qui sont qualifiées de mousses.[42] Celles-ci sont généralement issues de la formation d'une mousse liquide ayant, par la suite, durci ou polymérisé bloquant de ce fait l'évolution dynamique du système.[186]

Les mousses sont présentent au quotidien tout autour de nous sous différentes formes et pour diverses applications.

III.1.1.2-Propriétés recherchées et exemples de mousses

Les mousses aqueuses possèdent de nombreuses propriétés liées à leur grande surface développée par les interfaces des bulles et à leur caractère entre le solide et le liquide. On les rencontre dans diverses applications industrielles où leur fonction change d'une utilisation à une autre.

On retrouve tout d'abord les mousses dans le domaine de l'alimentaire.[187] Celles-ci peuvent être liquide comme dans le cas du champagne, de la bière ou encore des différentes boissons gazeuses, mais sont généralement solides telles que la mousse au chocolat, le pain, les génoises, les meringues, la crème fouettée, les blancs en neige ou encore les crèmes glacées, et sont généralement obtenues par durcissement d'une mousse liquide.[i] Outre leurs propriétés gustatives, l'objectif recherché par les industriels est la diminution de la quantité de produit utilisé pour un même volume de produit fini, permettant ainsi une diminution des coûts de productions. Il est également possible de rencontrer des mousses alimentaires lorsque l'on fait cuire du riz, des pâtes, ou du lait ou encore lorsque l'on mélange son café ou sont chocolat chaud avec sa cuillère. Ces mousses ne sont généralement pas désirées mais ne changent en rien les qualités nutritives des aliments.

Une autre grande application industrielle des mousses est la cosmétique. Ici c'est leur pouvoir couvrant et leur tenue à l'écoulement qui sont mis en jeu. Avec peu de matière on recouvre et mouille une plus grande surface qu'avec un liquide, et leur tenue mécanique leur permet d'agir plus longtemps. L'exemple le plus connu étant la mousse à raser utilisée pour lubrifier la peau et rendre les poils accessibles à la lame. Les savons et les shampoings génèrent également des mousses, cependant leur rôle est principalement esthétique voir psychologique et ne participe pas d'avantage à l'effet nettoyant. La propriété de tenue mécanique est aussi recherchée en détergence, notamment pour les produits d'entretiens tels que les décapants pour peinture ou pour graisse, dû à leur adhésion sur des parois verticales, et est également mis à profit lors de procédé de décontamination d'installations nucléaires.[12]

Une particularité des mousses est leur pouvoir de confinement et d'isolation. Celui-ci est exploité dans le cas de la lutte anti-incendie[188, 189] où la mousse est placée sur le foyer afin de rompre le

[i] Par congélation dans le cas de la crème glacée, ou par chauffage dans le cas des meringues par exemple.

triangle du feu en coupant l'arrivée de l'oxygène.[185] Cette propriété d'isolation est également employée dans les matériaux de construction sous forme, par exemple, de mousses de polyuréthane ou encore de bétons cellulaires, permettant de minimiser les échanges de chaleurs avec l'extérieur.

La capacité des mousses à amortir ou exercer des pressions est utilisée dans le déminage en tant qu'atténuateur d'explosion. Les mousses sont également injectées dans les roches pour les fracturer et peuvent être envisagées, par exemple, pour récupérer le gaz de schiste.

Enfin, dans le cas de la **flottation ionique**, les propriétés principales recherchées sont la minimisation du volume d'effluent secondaire généré, c'est-à-dire la faculté à produire des **mousses sèches**, et leur capacité à capturer des substances sur leurs interfaces, augmentant de ce fait la propension à **concentrer les ions** dans la mousse.

Les mousses recouvrent donc une large gamme d'application. Cependant leurs propriétés dépendent grandement de leur structure.

III.1.1.3-Structure des mousses[185, 186]

Les mousses sont des objets multi-échelles comprenant plusieurs niveaux d'organisation. Elles sont constituées d'une phase discontinue, le gaz, et d'une phase continue, le liquide. Le gaz est présent dans la mousse sous forme de bulles, sphériques dans le cas des mousses humides ou polyédriques dans le cas des mousses sèches (*cf*. Figure 33, p. 89). Ces bulles polyédriques peuvent être en contact, via le liquide, par leurs faces, leurs arêtes ou encore leurs sommets (Figure 34).

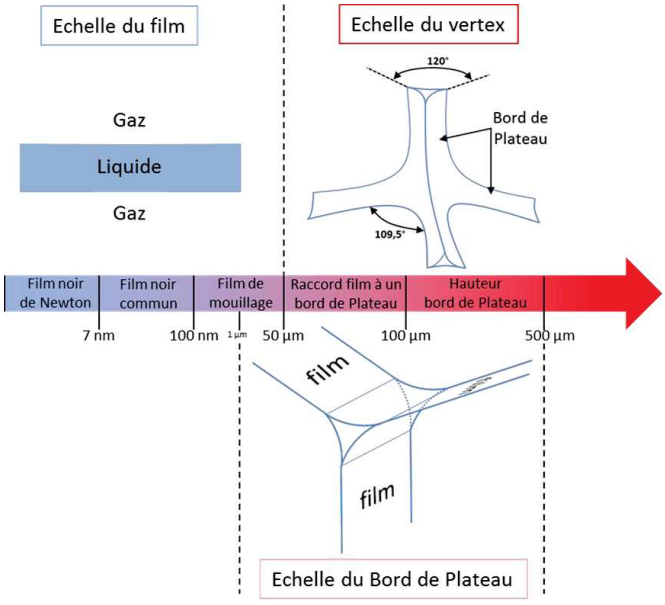


Figure 34 : Structure multi-échelle des mousses liquides et ordre de taille.[185, 186, 190, 191]

Le **film de mousse** est alors défini comme la séparation entre deux bulles facettées et correspond à la face mise en commun. Sa taille peut varier de plusieurs dizaines de micromètres dans le cas de mousses humides ou de films de mouillage de parois d'un réacteur, jusqu'à atteindre quelques nanomètres pour les mousses les plus sèches, définissant ce que l'on appelle des **films noirs de**

Newton invisibles à l'œil nu.[i, 42] Les films de mousse se rejoignent trois par trois au niveau des arêtes des bulles polyédriques pour donner naissances à des canaux plus épais, de section triangulaire concave, appelés **bords de *Plateau***. Leur taille plus importante, de l'ordre de plusieurs microns, en fond le lieu de résidence principale du liquide de la mousse ce qui les rend observables sans instrument.[ii] Ces bords de *Plateau* se rejoignent quatre par quatre au sommet des bulles pour former ce que l'on appelle des **nœuds** ou **vertex** (Figure 34). L'ensemble de ces éléments de structure suit différentes lois physiques, déterminant la géométrie du système, connues sous le nom de **lois de *Plateau***.

Dans une mousse, les films sont caractérisés par leur courbure H. Celle-ci dépend à la fois de la tension de surface du liquide γ contenu dans le film ainsi que de la différence de pression existante entre les deux bulles voisines et est régit par la **loi de *Laplace*** (Équation 21). Cette loi s'applique généralement au niveau d'une interface séparant deux phases distinctes, par exemple l'eau et l'air, et donne la différence de pression ΔP qui existe entre ces deux phases. Dans le cas de deux bulles séparées par un liquide, il suffit d'appliquer deux fois cette loi pour évaluer cette différence de pression, ce qui équivaut à considérer que les deux bulles sont séparées par une interface unique dont la tension de surface est deux fois celle du liquide.

Équation 21 : Loi de Laplace appliquée à une interface liquide air.

$$\Delta P = \left|P_{liq} - P_{gaz}\right| = \gamma\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right) = \gamma H$$

où P_{liq} et P_{gaz} sont respectivement la pression dans la phase liquide et dans la phase gaz (Pa), γ la tension de surface du liquide (N.m^{-1}), R_1 et R_2 les deux rayons de courbures principaux de l'interface (m) et H la courbure moyenne (m^{-1}). Dans le cas de sphères de rayon R, $R_1 = R_2 = R$ et $H = 2/R$.

De ce fait, la concavité de l'interface est orientée vers les plus hautes pressions. De plus, cette loi conduit à l'affirmation suivante : les films de liquide sont des surfaces à courbure moyenne constante. Il s'agit là de la **première loi de *Plateau***.

La **deuxième loi de *Plateau*** renseigne sur la géométrie des bords de *Plateau*. Lors de la mise en contact de trois bulles, la quantité d'interfaces diminue, diminuant de cette manière l'énergie totale du système. À l'équilibre, le système tend à minimiser son énergie, autrement dit à minimiser la quantité d'interfaces, jusqu'à atteindre un minimum. Ce dernier est caractérisé au niveau de l'intersection des films par des angles de 120° (Figure 34). Les films se rencontrent donc toujours par trois au niveau du bord de *Plateau* en formant des angles de 120°.

La **troisième loi de *Plateau*** correspond à l'équilibre au niveau des vertex, c'est-à-dire à la zone de contact entre quatre bulles ou quatre bords de *Plateau*. Cette loi indique que les arêtes des bulles se coupent toujours par quatre en formant des angles de 109,5° (Figure 34).

La mousse est donc un système multi-échelle caractérisée par une structure géométrique ordonnée et régie par la minimisation des énergies de surface traduite par les différentes lois de *Plateau*. Dans le cadre de la flottation ionique, on cherche à diminuer au maximum la quantité d'eau retenue dans la mousse, aussi bien dans les films que dans les bords de *Plateau*, et à augmenter au maximum la

[i] Ces films sont dits noirs car à ces épaisseurs ils ne réfléchissent plus la lumière : les interférences créées sont destructives.
[ii] Leur taille est comparable à celle d'un cheveu.

quantité d'interfaces créées. Ces paramètres dépendent tout autant du mode de génération de la mousse que des mécanismes dynamiques de stabilisation et de fragilisation observés lors du vieillissement des mousses.

III.1.2- Génération de mousses aqueuses

La génération d'une mousse passe par deux grandes étapes. Tout d'abord la création de bulles dans le liquide, puis la stabilisation de ces dernières lorsqu'elles atteignent l'interface afin de former la mousse.

III.1.2.1-Méthodes de génération des bulles

Les bulles peuvent être générées de différentes façons. Soit celles-ci sont formées par dispersion directe du gaz dans le liquide, soit par condensation.

III.1.2.1.i- Formation de bulles par dispersion

Ces méthodes consistent à mélanger une phase gaz dans une phase liquide. Ce mélange peut être réalisé par :

- agitation ou secouage manuel d'un liquide dans un récipient fermé. Dans ce cas la qualité de la dispersion dépend grandement de la fréquence et de l'amplitude des agitations. La mousse est généralement désordonnée et inhomogène. Cette méthode est souvent utilisée pour étudier la stabilité d'une mousse et la moussabilité d'une solution du fait de sa facilité de mise en oeuvre.[192, 193] La mousse est générée par agitation et on regarde l'évolution du volume de mousse en fonction du temps.

- agitation ou battage ou fouettage mécanique du liquide. Ce principe est utilisé en cuisine avec les blenders ou batteurs électriques, ou en entrant et sortant une plaque perforée dans un liquide. On observe également ce phénomène de génération avec les hélices des bateaux lorsque celles-ci se trouvent à la surface de l'eau. Le volume de mousse généré augmente avec la fréquence d'agitation ou la vitesse de rotation de l'élément solide,[185] cependant cette agitation peut entrainer la destruction mécanique de la mousse.

- versement du liquide dans un récipient. Cette technique peut être utilisée comme test afin de comparer la moussabilité ou capacité moussante de deux solutions différentes. Pour ce faire on verse une quantité donnée de liquide (200 mL) dans un récipient contenant déjà un volume fixe de liquide (50 mL) à partir d'une hauteur donnée (90 cm).[i, 194, 195] La solution qui donnera la mousse la plus haute aura une moussabilité plus importante.

- injection de gaz dans le liquide. L'injection peut être réalisée à l'aide d'un capillaire ou d'une paille, ou bien d'un matériau poreux (verre fritté) ou perforé (plaque en métal). La taille des bulles est alors définie par la dimension des orifices. Cette méthode est utilisé pour le test de *Bikerman* dans lequel une mousse est générée en continue par injection de gaz aux travers de la solution.[195] Le volume de mousse créée augmente donc avec le temps jusqu'à atteindre un état d'équilibre entre formation et

[i] Appelé test *Ross-Miles* dont les conditions sont fixées par la norme ASTM D1173.

destruction de la mousse. La hauteur maximale de mousse atteignable renseigne à la fois sur la moussabilité et la stabilité.

Ces techniques donnent des mousses d'homogénéité et de taille de bulles très différentes les unes des autres (polydispersité). La méthode par injection de gaz reste cependant une technique facile de mise en œuvre et donnant la plus grande reproductibilité dans les expériences d'étude de mousse.

III.1.2.1.ii- Formation de bulles par condensation

Dans les méthodes par condensation, les bulles sont formées *in situ* dans le liquide en suivant un mécanisme de nucléation-croissance. Deux types de nucléation existent,[196] qui correspondent au franchissement d'une barrière énergétique :

- la nucléation homogène. Dans ce cas il s'agit de vaincre les forces de cohésion qui relient les molécules de la phase liquide entre elles en amenant le gaz à sursaturation dans le liquide.[197] Cette sursaturation peut être obtenue par chauffage,[198] réaction chimique, diminution de la solubilité du gaz par ajout de sel, détente d'une solution pressurisée et saturée en gaz (ex : flottation par air dissous) ou encore cavitation mécanique ou acoustique.

- la nucléation hétérogène. La barrière énergétique est faible, cependant il est nécessaire d'avoir un site de nucléation solide (aspérités, brisures, poussières, etc.) jouant le rôle de nucléus par la présence de gaz occlus ou adhérant à sa surface. Ce nombre de sites actifs augmente avec la température.[199] L'occurrence de ce type de nucléation dépend de la géométrie, de la tension de surface et de la mouillabilité des sites de nucléation.[200] Une fois ces germes de bulles formés, ceux-ci doivent dépasser un rayon minimum critique pour se transformer en bulles, sinon ils sont instables et se dissolvent rapidement avant de commencer leur croissance et de pouvoir se détacher du site.[201, 202]

Une fois les bulles formées, que ce soit par une méthode de dispersion ou de condensation, celles-ci montent dans le liquide du fait de la différence de densité existante entre les deux phases fluides (bulles et liquide). Ce phénomène est appelé crémage. Une fois que les bulles atteignent la surface, celles-ci doivent être stabilisées pour ne pas collapser immédiatement et donner naissance à la mousse.

III.1.2.2-Stabilisation de la mousse

Afin qu'une mousse puisse exister il faut que les bulles persistent lorsqu'elles atteignent l'interface, c'est-à-dire que leurs surfaces restent fermées et ne s'ouvrent pas sous l'effet de la gravité. Cela implique qu'il existe une différence de tension de surface entre le sommet de la bulle et sa base permettant de contrebalancer le poids du liquide.[185, 203] De ce fait les liquides purs ne moussent pas, autrement dit l'utilisation d'un tensioactif est nécessaire à la stabilisation des bulles. Ces tensioactifs doivent s'adsorber rapidement à l'interface et en grandes quantités afin de diminuer significativement la tension de surface et par conséquent diminuer le coût énergétique lié à la création d'interface. Ces conditions sont optimales à la CMC.[185, 186] Au-delà, la surface est saturée et la concentration de surface (Γ) ne dépend plus de celle du volume. La mousse est alors créée et sa stabilité est liée à celle des films qui la constituent.

Un film de mousse est constitué de deux interfaces liquide-air recouvertes par une couche de tensioactifs et séparées par du liquide (Figure 35). Sa stabilité est liée au bilan des forces attractives et répulsives qui existe entre ses deux surfaces. Ce bilan des forces est appelée **pression de disjonction** Π^{i} et rend compte des **interactions transversales** existantes dans un film de mousse. Une pression positive indique une répulsion des interfaces permettant la stabilité du film, tandis qu'une pression négative indique que les interfaces s'attirent ce qui entraine un amincissement du film jusqu'à sa rupture. De plus, la géométrie du film de mousse et des bords de *Plateau* permet, à partir de la loi de *Laplace* (Équation 21, p. 92), de montrer qu'il existe une différence de pressions entre ces derniers. En effet, la pression dans les bords de *Plateau* P_{BdP} est inférieure à celle du film considéré plat ($\Delta P = 0$ donc $P_{film} = P_{gaz}$).[185, 186] Cette différence de pressions entre le film et le bord de *Plateau* définit la **pression capillaire** P_c responsable de l'écoulement du liquide, du film vers le bord de *Plateau*, phénomène également appelé **succion capillaire**. Ce phénomène est responsable de l'amincissement des films pouvant entraîner leur rupture.

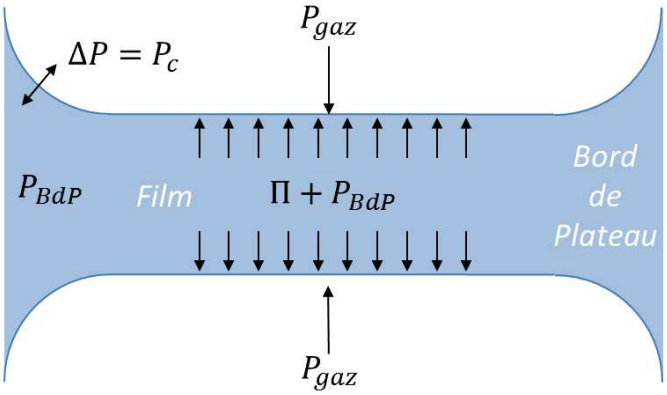


Figure 35 : Équilibre d'un film où la pression de disjonction Π égale la pression capillaire $P_c = P_{gaz} - P_{BdP}$ et définit la stabilité du film.[186]

Pour avoir des films stables et par conséquent une mousse stable, il faut que la répulsion des films compense à la fois la pression du gaz et la succion capillaire. La loi de *Laplace* appliquée au film plan nous donnera donc de ce fait l'égalité entre la pression de disjonction Π et la pression capillaire P_c (Équation 22).

Équation 22 : Loi de *Laplace* appliquée à un film de mousse plan donnant la relation entre pression de disjonction Π et pression capillaire P_c.

$$\Delta P_{plan} = P_{gaz} - P_{film} = P_{gaz} - (\Pi + P_{BdP}) = 0 \implies \Pi = P_c$$

Stabiliser le film revient à éviter son amincissement ou à fixer son épaisseur. Cela s'obtient en minimisant la pression capillaire ou en augmentant la valeur de la pression de disjonction.

La **pression capillaire** P_c dépend des propriétés de la mousse qui sont fixées par les conditions expérimentales. La diminuer revient soit à minimiser la tension de surface par ajout de tensioactif, soit à augmenter le rayon de courbure des bords de *Plateau*. Cette augmentation du rayon de courbure s'obtient en augmentant la taille des bulles et la fraction liquide dans la mousse.

[i] Bilan des forces par unité de surface, d'où le terme de pression.

La **pression de disjonction** Π dépend des interactions existantes entre les deux interfaces du film, c'est-à-dire entre les monocouches de tensioactifs. Son expression est alors composée d'un terme d'interaction de *Van der Waals* Π_{VdW}, d'un terme d'interaction électrostatique $\Pi_{él}$, d'un terme d'interaction stérique $\Pi_{sté}$ et d'un terme d'interaction supramoléculaire Π_{supra} (Équation 23).[186, 204]

Équation 23 : Expression de la pression de disjonction dans un film de mousse.

$$\Pi = \Pi_{VdW} + \Pi_{él} + \Pi_{sté} + \Pi_{supra}$$

Le terme de *Van der Waals* Π_{VdW} représente les interactions dipôle-dipôle existantes entre dipôles permanents (interaction de *Keesom*), dipôles induits (interaction de *Debye*) et dipôles instantanés (interaction de *London*). Ce terme est négatif à longue distance (attraction) et positif pour des distances faibles du fait de l'interpénétration des orbitales moléculaires.

Le terme électrostatique $\Pi_{él}$ représente l'interaction entre les charges de chaque interface. Dans le cas des films de mousses, chaque interface a la même charge, de ce fait ce terme est toujours positif. Il dépend cependant de la **longueur de *Debye*** notée κ^{-1} qui représente la distance d'interaction, c'est-à-dire la portée au-delà de laquelle l'effet de la charge électrique n'est plus ressenti. Cette distance, et donc l'interaction électrostatique, peut être diminuée par écrantage ou modification des charges de surface, par exemple, par l'ajout d'un sel ou d'un agent complexant, ce qui tend à diminuer l'épaisseur d'équilibre des films.

Le terme stérique $\Pi_{sté}$ représente l'interaction physique qui existe entre les têtes polaires. Il s'agit d'une interaction répulsive à courte portée (échelle de la molécule) qui est supérieure aux forces de répulsion électrostatique.

Enfin le terme supramoléculaire Π_{supra} est lié à la présence d'agrégats de tensioactifs dans le film généralement sous forme de micelle ou de lamelle. Le confinement de ces structures dans les films de mousse engendre leur **stratification** faisant apparaitre des interactions stériques à plus longue distance.

En plus de ces interactions transversales, des **interactions latérales** entrent en jeu dans la stabilisation des films de mousses. Celles-ci font intervenir les propriétés mécaniques du film et plus particulièrement les propriétés viscoélastiques de l'interface. Elles sont décrites, dans le cas d'une déformation de type compression/dilatation, par le module élastique dilatationnel de *Gibbs-Marangoni* E_{GM} (Équation 24) qui peut se décomposer sous forme complexe en un module élastique dilatationnel de surface E_S' et un module visqueux E_S''.[185, 186, 205]

Équation 24 : Expression du module élastique de *Gibbs-Marangoni*.

$$E_{GM} = -\frac{d\gamma}{dln\Gamma}$$

$$E_{GM}^* = E_s' + iE_S''$$

Le module élastique E_S' reflète l'amplitude de la déformation et par conséquent la tendance à la rupture. Plus ce module est élevé, plus il est difficile d'étirer ou de compresser le film. Il traduit également l'amplitude du gradient de concentration de surface Γ créé lors de la déformation. Ce gradient rend compte de l'amplitude de la force de rappel responsable du retour des tensioactifs

vers la zone appauvrie. Ce retour se fait par transport sur l'interface. On parle alors de **guérison élastique**. Cependant un autre phénomène se produit conjointement à ce déplacement de tensioactifs en surface et dépend également du gradient de tension de surface. Il s'agit de l'**effet *Marangoni*** qui conduit au déplacement des tensioactifs, et du liquide, sous l'interface vers la zone de plus faible tension de surface. Ce phénomène abouti à un épaississement du film et par conséquent à augmenter sa stabilité (Figure 36). Cet effet est d'autant plus marqué que l'on est proche de la CMC.[185]

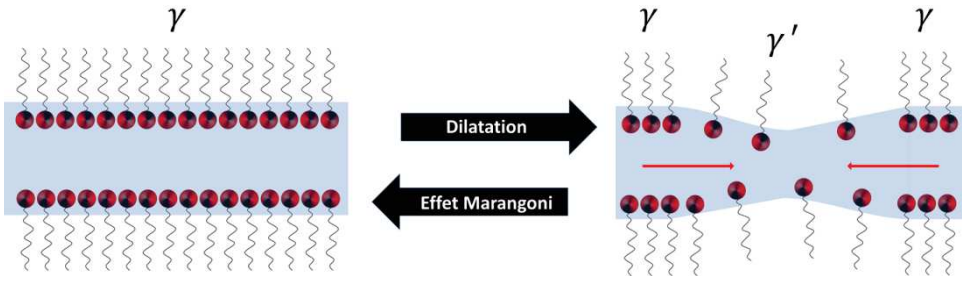


Figure 36 : Schéma de principe de l'effet *Marangoni*.

Le module visqueux E_S'' traduit quant à lui la résistance de la surface à l'écoulement et dépend uniquement de la viscosité de surface η_S. Plus cette viscosité est élevée, plus l'interface est rigide. Autrement dit lorsque le liquide contenu dans le film s'écoule[i], sa vitesse sera d'autant plus ralentie que la surface sera rigide. On observe alors deux principaux régimes d'écoulement (Figure 37). L'écoulement type bouchon pour les surfaces totalement fluides et dont la vitesse du flux de l'interface est égale à celui à l'intérieur du film, et un écoulement type *Poiseuille* où la surface est totalement rigide et dont la vitesse d'écoulement est nulle.

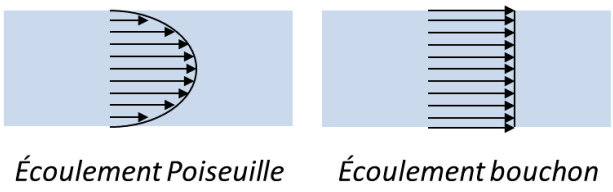


Figure 37 : Schémas des deux principaux types d'écoulements rencontrés dans les mousses.

Ces phénomènes peuvent être décrits de la même manière dans les cas, non plus de dilatation/compression mais, de cisaillement.

Finalement on se rend compte que la stabilité des films de mousses, et donc de la mousse elle-même, est fortement liée aux propriétés de l'interface. La stabilité sera d'autant plus élevée que les interfaces composant les films se repoussent et que leur rigidité est élevée. Une fois la mousse générée, celle-ci va subir différents mécanismes de vieillissement entraînant sa destruction.

III.1.3-Vieillissement

La mousse est un système multiphasique dynamique car hors équilibre. Cette instabilité est liée à l'existence de trois phénomènes de vieillissement : le drainage, le mûrissement et la coalescence.

[i] Dont le débit est lié cette fois ci à la viscosité du liquide η.

III.1.3.1- Drainage

Le phénomène de **drainage** peut être présenté de la manière suivante : il s'agit de la perte du liquide interbulle sous l'effet de la gravité et de la courbure des bords de *Plateau* (*cf.* succion capillaire).[206, 207] Il est notamment responsable de l'évolution des bulles, initialement sphériques, vers des bulles polyédriques par diminution de la fraction liquide φ dans la mousse.

La vitesse de drainage dépend des propriétés de surface et rhéologiques du liquide. Plus la viscosité du liquide est élevée, plus la vitesse de drainage est faible.[207] De même pour la viscosité d'interface, la vitesse de drainage sera d'autant plus réduite que l'interface sera rigide (*cf.* écoulement *Poiseuille*).[205] Le drainage dépend également de la différence de pressions qui existe entre les films et les bords de *Plateau*, responsable de la **succion capillaire**. Cette différence de pressions n'est pas constante et diminue lorsque l'épaisseur du film entre les bulles devient faible, et finit par se stabiliser lorsque la force de gravitation devient égale à la force d'entraînement capillaire du liquide à travers le film.[206] Dans ce cas, les films peuvent rester stables pendant une longue période si les couches d'adsorption qui les délimitent ne subissent aucune perturbation. De tels effets dépendent de la nature des substances tensioactives et sont d'autant plus importants lorsque celles-ci sont de nature polymérique (protéines par exemple). De plus la taille des bulles va modifier la vitesse de drainage. Plus les bulles sont grosses, plus le drainage sera rapide.[186]

Enfin, la dynamique de drainage dépend également de la géométrie du récipient et de l'uniformité de la mousse.[208]

III.1.3.2- Mûrissement d'Ostwald et de Mullins

Le mûrissement d'Ostwald est lié à la différence de pressions qui existe entre les bulles de différentes tailles, et à la solubilité du gaz dans le liquide. En effet la relation de *Laplace* nous montre que, pour des bulles de même tension superficielle, la pression partielle du gaz est plus importante dans les petites bulles que dans les grandes ce qui provoque la diffusion du gaz au travers de la paroi liquide entrainant la disparition des petites bulles.[186] Dans le cas des mousses sèches, les bulles sont polyédriques et la diffusion du gaz au travers de leur paroi liquide dépend uniquement de leur nombre de faces. La pression dans une bulle est d'autant plus importante que celle-ci à un nombre de faces élevé, autrement dit, qu'elle a de voisines.[186] Le gaz diffusera donc des bulles ayant le plus petit nombre de faces vers celles ayant un plus grands nombre de voisins. Cette dépendance de la diffusion liée au nombre de voisins est appelée mûrissement de *Mullins*.[209, 210] Une grosse bulle ayant statistiquement plus de voisins qu'une petite bulle, sa pression sera plus faible.[211] Par conséquent, les petites bulles disparaitront au bénéfice des plus grosses.

En général, pour une mousse de fraction liquide intermédiaire, les deux types de mûrissement, *Ostwald* et *Mullins*, seront présents et entraîneront la disparition des petites bulles au profit des grosses. Le mûrissement provoque donc une diminution de la quantité totale de surface développée dans la mousse[i] d'autant plus rapide que le gaz utilisé est soluble dans le liquide et que son coefficient de diffusion est important suivant l'ordre suivant : air < N_2 < … < CO_2.[118, 185] Cependant, l'effet du CO_2 pur ou contenu dans l'air est double. Non seulement il favorise le mûrissement mais il

[i] Assimilable à une surface spécifique.

modifie également le pH de la solution par solubilisation sous forme d'acide carbonique, entrainant un changement de la physicochimie de la mousse. Le coefficient effectif de diffusion du gaz d'une bulle à l'autre D_{eff} est relié au coefficient de diffusion du gaz dans le liquide D_f, à la constante de *Henry* h_E, à la tension de surface γ, au volume molaire V_{mol} et à l'épaisseur du film e (Équation 25). Ce dernier paramètre étant lié au drainage on aura donc un couplage entre drainage et mûrissement d'*Ostwald*.[186]

Équation 25 : Coefficient de diffusion effectif du gaz à travers une paroi liquide.

$$D_{eff} = D_f \frac{2h_E \gamma V_{mol}}{e}$$

Le mûrissement est également responsable de la disparition de la mousse. Au sommet de cette dernière, les bulles sont en surpression par rapport à l'atmosphère et sont donc bombées.[186] Elles se vident alors dans l'air et finissent par disparaitre.

En conclusion, en utilisant de l'azote N_2 on réduira donc à la fois l'impact du gaz sur le mûrissement, sur la chimie de la solution et sur la disparition de la mousse.

III.1.3.3- Coalescence et rupture

La **coalescence** est la fusion des bulles liée à la rupture du film interstitiel donnant naissance à des bulles plus grosses. Elle reste un phénomène stochastique généralement provoqué par la présence de particules solides ou de gouttelettes de liquides non miscibles, mais peut également être induite par une perturbation mécanique ou un amincissement trop important du film lié notamment au drainage et parfois à une pression de disjonction trop faible. La rupture elle-même entraîne une perturbation mécanique pouvant créer une réaction de rupture en chaîne conduisant au **collapse** de la mousse.[212]

Les particules solides et les gouttelettes jouent donc le rôle d'antimoussant en suivant les deux mécanismes prépondérants que sont l'interaction hydrophobe et le mécanisme d'étalement.

L'**interaction hydrophobe** est provoquée par la présence de particules hydrophobes (ou de gouttelettes d'huile) de géométrie non symétrique et de taille supérieure à celle du film interstitiel. En effet, celles-ci, de par leur hydrophobicité, provoquent la déformation de la surface du film de liquide qui mouille donc très peu la surface de la particule (Figure 3), créant ainsi un gradient de pression entre la zone proche de la particule et les films adjacents. L'équation de *Laplace* souligne la présence d'une zone de surpression responsable de l'écoulement du liquide de la particule vers les zones planes du film, finissant par provoquer la rupture du film et donc la fusion des bulles.[213, 214]

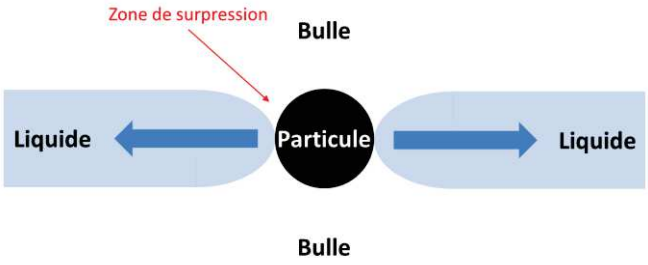


Figure 38 : Interaction hydrophobe liée à la rupture des films

Le **mécanisme d'étalement** est quant à lui initié par la présence de gouttelettes ou de particules riches en matériel tensioactif non dissout dans la solution aqueuse. Celles-ci commencent par émerger à la surface du film puis s'étalent, ce qui provoque un drainage locale du film et donc un amincissement jusqu'à rupture de celui-ci.[186, 215, 216]

En flottation ionique par formation de film de *Gibbs* dit liquide (*ion foam flottation*), on cherche à augmenter la quantité d'interfaces afin de favoriser l'extraction des ions. Cela équivaut à augmenter la tenue des films et à atténuer les mécanismes responsables de la disparition de ces derniers tels que le mûrissement et la coalescence.[i] De ce fait, en se plaçant au-dessus de la CMC, on favorise la formation d'interfaces en augmentant l'adsorption des tensioactifs et par conséquent la moussabilité, mais on augmente également la stabilité de la mousse en favorisant l'effet *Marangoni*.[185] Le mûrissement peut quant à lui être atténué en utilisant de l'air où de l'azote dont les coefficients de diffusion effectifs D_{eff} sont parmi les plus faibles.[118] De plus l'utilisation d'un tensioactif ionique permet d'augmenter les répulsions entre monocouches de tensioactifs (*cf.* pression de disjonction) donnant des films plus épais et par conséquent plus résistants à la rupture. Cependant le second objectif de la flottation ionique est de concentrer les ions dans la mousse afin d'augmenter la décontamination de la solution et donc de favoriser le drainage. Celui-ci étant corrélé à la fois au mûrissement et à la rupture, un compromis doit être réalisé entre l'ensemble de ces variables.

Afin d'étudier l'ensemble des phénomènes s'appliquant aux mousses, différentes techniques ont été développées.

III.1.4-Techniques d'analyses et grandeurs caractéristiques

La moussabilité d'une solution symbolise sa capacité à produire de la mousse, et la stabilité d'une mousse représente sa résistance au vieillissement. Ces deux grandeurs sont généralement déterminées pour des mousses statiques (après leur génération) mais ne possèdent pas de définition absolue et peuvent donc être décrites de différentes manières. Leur accessibilité expérimentale passe par l'utilisation de diverses techniques d'analyse.

III.1.4.1-Grandeurs caractéristiques : qualité d'une mousse

La mousse est principalement caractérisée par :

[i] La diminution du nombre de bulles entraine une diminution de la surface spécifique et par conséquent de la quantité d'interface.

- sa composition en gaz et en liquide, décrite par sa fraction liquide φ (Équation 20, p. 89),[i]

- son homogénéité décrite par la répartition de taille de ses bulles,

- sa surface développée décrite par la taille de ses bulles.

Cette caractérisation passe par la mesure des volumes de liquide $V^{liquide}$, de gaz V^{gaz} et de mousse V^{mousse} qui renseignent principalement sur la capacité de la solution à produire de la mousse, autrement dit sa moussabilité. On peut alors définir la capacité moussante CM comme étant le rapport entre le volume de mousse produite V^{mousse} et la quantité totale de gaz délivré V_D^{gaz} pour produire cette mousse. Cette dernière correspond à la somme du gaz emprisonné dans la mousse et participant à sa formation V^{gaz} et au gaz s'en étant échappé (Équation 26).

Équation 26 : Définition de la capacité moussante.

$$CM = \frac{V^{mousse}}{V_D^{gaz}}$$

Cette grandeur quantifie la quantité de mousse produite à partir d'une quantité de gaz donnée et reflète donc la capacité de la mousse à emprisonner le gaz. Une autre grandeur intéressante pour caractériser la moussabilité est le facteur d'expansion, également appelé foisonnement f, qui correspond à l'inverse de la fraction liquide (Équation 27).

Équation 27 : Définition du foisonnement d'une mousse.

$$f = \frac{V^{mousse}}{V^{liquide}} = \frac{1}{\varphi}$$

Il quantifie la quantité de mousse produite à partir d'un volume de liquide donné. La moussabilité sera d'autant plus élevée que le foisonnement f et la capacité moussante CM seront élevés. La moussabilité peut alors être caractérisée par le temps nécessaire pour atteindre un volume de mousse donné[217, 218] ce qui s'approche de la définition de la capacité moussante.

La stabilité d'une mousse est plus difficile à définir car elle reflète l'évolution temporelle de la mousse. De ce fait, l'évolution de la fraction liquide en fonction du temps renseignera sur le drainage de la mousse, tandis que celles de la taille des bulles et de leur nombre donneront des informations sur le mûrissement et la coalescence. Ainsi, si l'évolution de la répartition de la taille des bulles reste homogène on aura un mécanisme de mûrissement prépondérant vis-à-vis de la coalescence (Figure 39).

[i] Parfois appelée densité de la mousse ou humidité.

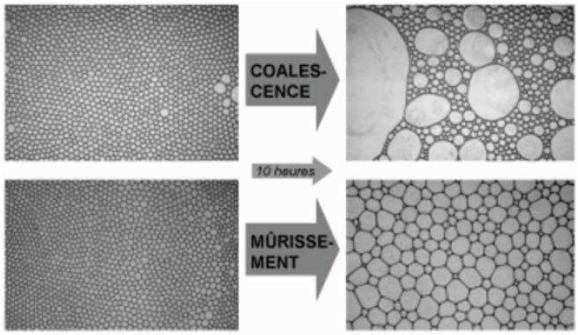


Figure 39 : Évolution de deux mousses au cours du temps par (en haut) coalescence inhomogène et (en bas) mûrissement d'Ostwald.[i]

La stabilité de la mousse passe donc généralement par la définition de temps caractéristiques. On rencontre notamment les facteurs de stabilité volumique SV souvent définis comme le temps nécessaire pour que le volume de la mousse V_t^{mousse} décroisse d'un certain pourcentage par rapport au volume initial V_i^{mousse} [ii] ou simplement comme le rapport de ces deux quantités défini à un certain temps t (Équation 28).[219]

Équation 28 : Facteur de stabilité volumique

$$SV = \frac{V_t^{mousse}}{V_i^{mousse}}$$

Cette stabilité volumique représente bien une portion de la vie d'une mousse. Sa durée de vie correspond donc au moment où elle est générée jusqu'à sa destruction totale. Certains auteurs considèrent que ce moment correspond à l'instant $t_{œ}$ où un œil apparait au milieu de la mousse, c'est-à-dire que la surface du liquide sous la mousse est accessible/visible depuis le dessus de la mousse.[185] Ils établissent alors un taux moyen de coalescence statique T_{CS} défini comme le rapport entre le volume initial de mousse V_i^{mousse} et le temps nécessaire à l'apparition de cet œil $t_{œ}$ (Équation 29). D'autres définissent également la durée de vie moyenne du gaz dans la mousse, représentant de ce fait une autre grandeur caractérisant la stabilité volumique de la mousse.[220]

Équation 29 : Taux moyen de coalescence statique.

$$T_{CS} = \frac{V_i^{mousse}}{t_{œ}}$$

Un facteur de stabilité liquide SL, décrivant l'évolution de la fraction liquide dans la mousse et par conséquent le drainage, est souvent défini comme le temps nécessaire pour que le volume de liquide $V_t^{liquide}$ décroisse d'un certain pourcentage par rapport au volume initial $V_i^{liquide}$ ou simplement comme le rapport de ces deux quantités défini à un certain temps t (Équation 30). Ce facteur reflète donc l'évolution de la fraction liquide φ dans la mousse si son volume V^{mousse} reste constant.

Équation 30 : Facteur de stabilité liquide.

$$SL = \frac{V_t^{liquide}}{V_i^{liquide}}$$

[i] Images tirées du site www.lps.u-psud.fr consulté le 19 juillet 2013.
[ii] Correspondant généralement au volume maximum atteint après génération.

Des mesures de stabilité sont parfois effectuées sur des sous-structures de mousses (films, bords de *Plateau*, bulles, plan de mousse ou mousse 2D)[185, 186] mais ne reflètent pas toujours la réalité de la mousse 3D. Différentes techniques permettent tout de même de remonter aux paramètres caractérisant la mousse aussi bien en termes de stabilité que de moussabilité.

III.1.4.2- Techniques d'analyses de mousse

Comme vu en Partie III.1.2.1.i-Formation de bulles par dispersion, les tests de *Ross-Miles* et de *Bikerman* sont des techniques assez simples pour évaluer la moussabilité et la stabilité d'une mousse par simple mesure du volume de celle-ci. Cette mesure de volume peut également être assistée par imagerie en mesurant la variation de contraste entre le liquide, la mousse et l'air.[193, 217-219, 221]

Un moyen d'estimer cette stabilité est de mesurer leurs propriétés structurales et plus particulièrement l'épaisseur de leurs films. Toutefois, comme les mousses sont des systèmes hors équilibre, les études ont souvent été réalisées sur des films isolés en utilisant plusieurs techniques telles que la micro-interférométrie sur balance à film mince,[204, 222, 223] la réflectivité de la lumière avec l'expérience de *Frankel* (tirage d'un cadre métallique dans une solution contenant des tensioactifs),[224, 225] et la diffusion des rayons X aux petits angles (DXPA) sur des mousses bambou.[i, 226, 227] Cependant, des expériences *in situ* sur des mousses en trois dimensions composées de dodécylsulfate ou phosphate de sodium ont été réalisées par tomographie de rayons X.[186, 228] Ces expériences fournissent des informations sur la structure interne de la mousse avec des résultats statistiques sur la distribution de taille des bulles, leur nombre de faces et l'évolution temporelle de la mousse, mais échouent à déterminer l'épaisseur des films car ceux-ci sont trop fins. La diffusion de neutrons aux petits angles (DNPA) a été utilisée avec succès pour montrer la présence de micelles dans les bords de *Plateau* et pour estimer la taille des bulles aussi bien que l'épaisseur moyenne des films de liquide.[218, 221, 229] La DNPA apparait donc comme la seule technique permettant d'accéder à l'épaisseur du film de liquide dans les mousses 3D. Cependant dans le cas des mousses sèches (fraction liquide inférieure à 5 %), cette technique n'est pas assez sensible pour rendre compte de l'humidité de la mousse à partir des coefficients de transmission. Une technique simple permettant de remonter à l'humidité de la mousse est de mesurer sa conductivité spécifique. Celle-ci dépendant de la quantité de liquide contenu dans la mousse, elle dépendra uniquement du parcours du courant dans cette phase mais aussi de la forme de la sonde de conductivité.[186, 221]

Enfin, d'autres techniques analytiques permettent d'évaluer le comportement rhéologique de la mousse en cisaillement et en dilation en utilisant diverses géométries de rhéomètre (cellule *Couette*, cuve de *Langmuir*) mais aussi de déterminer la viscosité de surface par la technique de la bulle oscillante.[186, 230]

Pour l'étude des mousses de flottation, on utilisera donc la technique de conductimétrie couplée à l'analyse d'images. Cette méthode d'analyse précisera les paramètres donnant une moussabilité et une stabilité permettant de générer une quantité importante d'interfaces et d'obtenir une mousse suffisamment stable pour être séparée de la solution par débordement. La technique de diffusion de neutrons aux petits angles (DNPA) sera également utilisée dans le but de comprendre l'influence du pH et des ions sur l'épaisseur des films de mousse.

[i] Constituées uniquement des films de mouillage en parois et de films transverses à ces derniers rappelant la structure du bambou.

III.2- Mesures conductimétriques et analyses d'images dans les mousses

Les mousses aqueuses étant constituées de liquide conducteur et de bulles de gaz isolantes, leur conductivité σ^{mousse} peut être reliée à leur fraction liquide φ. La conductivité d'une solution étant elle-même liée au parcours du courant d'une électrode à l'autre, au travers des films et bords de *Plateau*, elle dépend donc de la géométrie de la mousse. De ce fait, deux cas limites existent dans la relation entre la conductivité de la mousse σ^{mousse} et sa fraction liquide φ.

Pour des mousses très humides, *Maxwell*[231] relie la conductivité relative de la mousse, exprimée comme le rapport entre sa conductivité σ^{mousse} et celle du liquide qui la compose $\sigma^{liquide}$, à sa fraction liquide φ (Équation 31).

Équation 31 : Relation de *Maxwell* pour les mousses humides.

$$\frac{\sigma^{mousse}}{\sigma^{liquide}} = \frac{2\varphi}{3-\varphi}$$

Pour des mousses sèches composées de bulles polyédriques, la majorité du liquide est contenue dans le réseau des bords de *Plateau* et les vertex. L'expression de la conductivité de la mousse est alors obtenue par la relation de *Lemlich* (Équation 32).[232]

Équation 32 : Relation de *Lemlich* pour les mousses sèches.

$$\frac{\sigma^{mousse}}{\sigma^{liquide}} = \frac{\varphi}{3}$$

Ces deux précédentes relations représentent les conditions aux limites. Celles-ci ont permis d'établir une relation empirique liant la conductivité de la mousse σ^{mousse} à sa fraction liquide φ, pour une humidité allant de 0 à 1 (Équation 33).[186, 233]

Équation 33 : Relation empirique de la conductivité relative de la mousse en fonction de la fraction liquide pour l'ensemble des mousses.

$$\frac{\sigma^{mousse}}{\sigma^{liquide}} = \frac{2\varphi + 24\varphi^2}{6 + 29\varphi - 9\varphi^2}$$

Il est donc possible à partir d'une simple mesure de conductivité d'estimer la fraction liquide de la mousse sans connaître ses propriétés rhéologiques, structurales ou interfaciales.

III.2.1-Protocole de mesure

Les analyses sur les mousses ont été effectuées sur un instrument Foamscan (Teclis, Longessaigne France) et son logiciel d'analyse. Les mesures optiques et conductimétriques utilisant la relation de l'Équation 33 permettent de caractériser la formation de la mousse, son drainage et sa stabilité. La cellule d'échantillon est une colonne en verre à base carrée de 625 mm^2 de section et 320 mm de hauteur (Figure 40). Les électrodes conductimétriques sont calibrées à l'aide de 40 mL de solution moussante. Le moussage est réalisé en injectant de l'air à la base de la colonne au travers d'un fritté de type P3 (taille des pores comprise entre 16 µm et 40 µm) à un débit de 5 $mL.min^{-1}$. La moussabilité peut ainsi être définie comme le temps nécessaire pour remplir l'espace vide restant dans la colonne.

Une fois la colonne remplie de mousse, correspondant au recouvrement de la dernière électrode, le débit de gaz est stoppé, le drainage libre débute et est suivi pendant environ 18 000 s. La fraction liquide de la mousse pendant sa formation et son drainage est mesurée grâce à quatre paires d'électrodes situées à différentes hauteurs sur la colonne de mousse. L'évolution du volume de liquide situé à la base de la mousse a été mesurée par conductance à l'aide de deux électrodes verticales immergées. Le volume de la mousse ainsi que ses propriétés topologiques et géométriques sont mesurées en utilisant deux caméras CCD, l'une focalisée sur la totalité de la colonne et l'autre sur un prisme placé sur la paroi situé à une hauteur de 9 cm au-dessus du liquide. L'analyse optique de la mousse dans sa globalité est réalisée à l'aide du logiciel Foamscan v.2.16.1.0 et celle des images obtenues en paroi est faite avec le logiciel CSA v.2.0. Chaque expérience étant réalisée à deux reprises dans des colonnes différentes mais de même dimensions. La comparaison entre différentes mousses nécessite de se placer dans les mêmes conditions de volume et de débit.

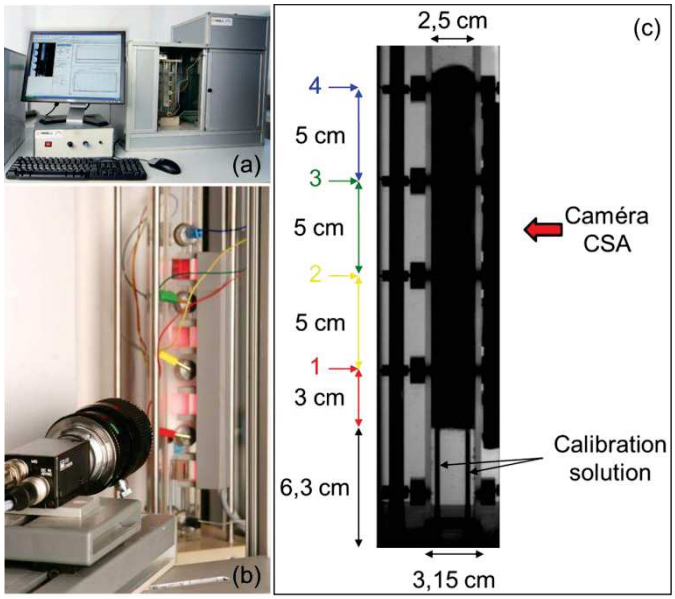


Figure 40 : Montage expérimentale : (a) Photographie du Foamscan, (b) photographie du système optique et des électrodes de conductivité et (c) schéma technique de la colonne avec les différentes paires d'électrodes numérotées de 1 à 4.

Dans un premier temps, on commencera par déterminer la concentration et le débit de gaz permettant d'obtenir une moussabilité convenable pour que la mousse de flottation puisse être récupérée par débordement. On étudiera ensuite l'effet du pH et des ions sur les propriétés de la mousse.

III.2.2-Influence des paramètres expérimentaux sur les propriétés de la mousse

Lors de l'expérience de flottation, la mousse est générée de manière continue. Celle-ci est donc soumise tout au long de sa génération jusqu'à sa récupération, à un **bullage constant**, après quoi elle est séparée du liquide et vieillit naturellement sous l'effet du **drainage libre**. L'étude de la mousse en génération continue et en drainage libre en termes de moussabilité et de stabilité renseignera donc sur les paramètres à fixer pour étudier la mousse de flottation. Le Foamscan ne permettant pas de faire déborder la mousse, l'étude en bullage constant se restreint à sa génération jusqu'au remplissage total de la colonne d'analyse.

III.2.2.1-Influence de la concentration en tensioactif

Pour la flottation on cherche à connaître la concentration en AKYPO® (symbole TA) permettant d'obtenir une mousse suffisamment stable en **bullage constant** pour être récupérée par débordement, et dont la stabilité diminue en **drainage libre** lorsque celle-ci est séparée du liquide. Cette faible stabilité en drainage libre a pour but d'obtenir une mousse qui collapse rapidement, réduisant d'une part son volume mais également le temps nécessaire à son stockage.

Des mousses ont donc été générées à différentes concentrations, en dessous et au-dessus de la CMC, et la mesure de leur volume et de la quantité de liquide qu'elles contiennent permet de calculer leur capacité moussante CM et leur foisonnement f (Figure 41).

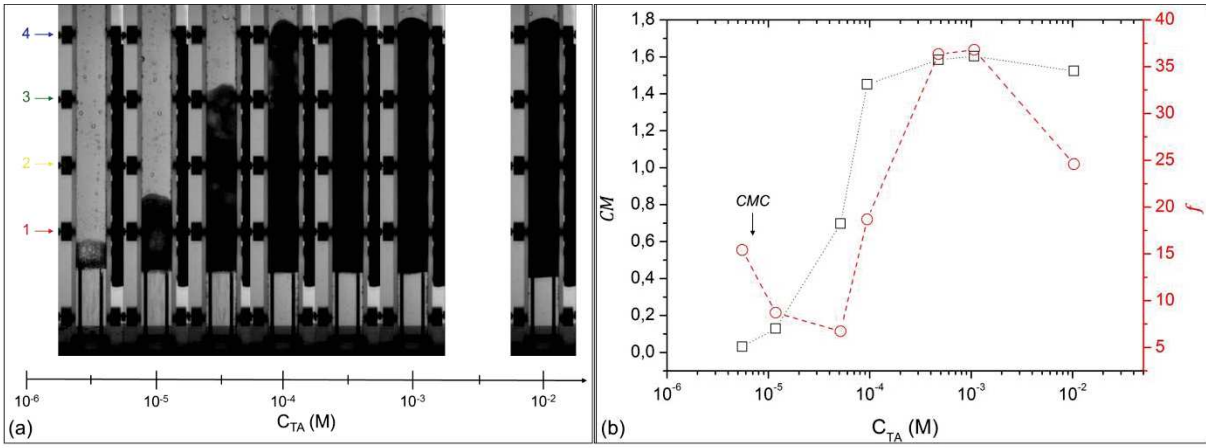


Figure 41 : Évolution de la moussabilité en fonction de la concentration en AKYPO® C_{TA} : (a) photographies de la colonne montrant le changement d'aspect de la mousse et (b) capacité moussante CM (□) et foisonnement f (○) en fonction de la concentration en AKYPO®.

Pour des concentrations inférieures à 0,5 mM, les mousses ne parviennent pas à remplir la totalité de la colonne en bullage continu et présentent de nombreuses inhomogénéités (trous). Les mousses ainsi formées sont dans un état stationnaire (la génération de la mousse est compensée par sa destruction). Pour les concentrations plus élevées, la colonne est totalement remplie, ce qui correspond à un volume de mousse de 118 mL.

La comparaison de la capacité moussante CM de chacune de ces mousses montre que cette dernière augmente avec la concentration jusqu'à atteindre un plateau. Cela s'explique simplement par le fait que la quantité de matériel tensioactif en solution permettant la formation de l'interface, mais également sa stabilisation, augmente de la même manière que la capacité à emprisonner le gaz. L'évolution du foisonnement f[i] possède une allure particulière. Pour les faibles concentrations, sa valeur est relativement élevée du fait de la formation de grosses bulles. En augmentant la concentration jusqu'à 0,05 mM, on augmente la stabilisation des films et par conséquent la quantité de liquide dans la mousse d'où une diminution du foisonnement. En augmentant encore la concentration, le foisonnement augmente ainsi que le volume de mousse. La quantité de mousse supplémentaire étant plus haute dans la colonne, elle a plus de temps pour drainer et est donc plus

[i] Rapport entre le volume de mousse créé et le volume de liquide qui la constitue.

sèche d'où une augmentation du foisonnement. Enfin pour 10 mM, le foisonnement diminue soulignant la présence d'une mousse plus humide que les deux précédentes. Cela peut s'expliquer par l'augmentation de la quantité de micelles dans la solution (voir Partie II.2.4.4, p. 67) pouvant provoquer un phénomène de stratification plus important et augmenter la quantité d'eau entraînée dans la mousse.

Les concentrations permettant d'obtenir la meilleure moussabilité sont donc 0,5 mM et 1 mM et correspondent respectivement à environ 100 fois et 500 fois la CMC. Des études ont montré que des molécules comme le dodécylsulfate de sodium (SDS) ou que des dérivés de polyéthylène glycol ne moussaient pas en dessous de la CMC et qu'il faut dépasser cette dernière pour augmenter la moussabilité de la solution.[77, 185] De plus, dépasser la CMC permet de former des micelles, réservoirs de tensioactifs, et également de favoriser l'effet *Marangoni* stabilisateur des films générés ce qui permet d'augmenter la moussabilité.[185, 186]

Dans le cadre de la flottation ionique, on cherche à obtenir une bonne moussabilité afin de générer une grande quantité d'interfaces dans la mousse et de pouvoir séparer cette dernière du liquide. Une fois séparée, la mousse est stockée pendant son drainage libre jusqu'à son **collapse** total. Pour que ce temps de stockage soit réduit, il faut que la stabilité en drainage libre de la mousse soit réduite. Afin de fixer la concentration en tensioactif parmi les deux présélectionnées, les critères de stabilité des mousses en drainage libre SV et SL ont été étudiés (Figure 42).

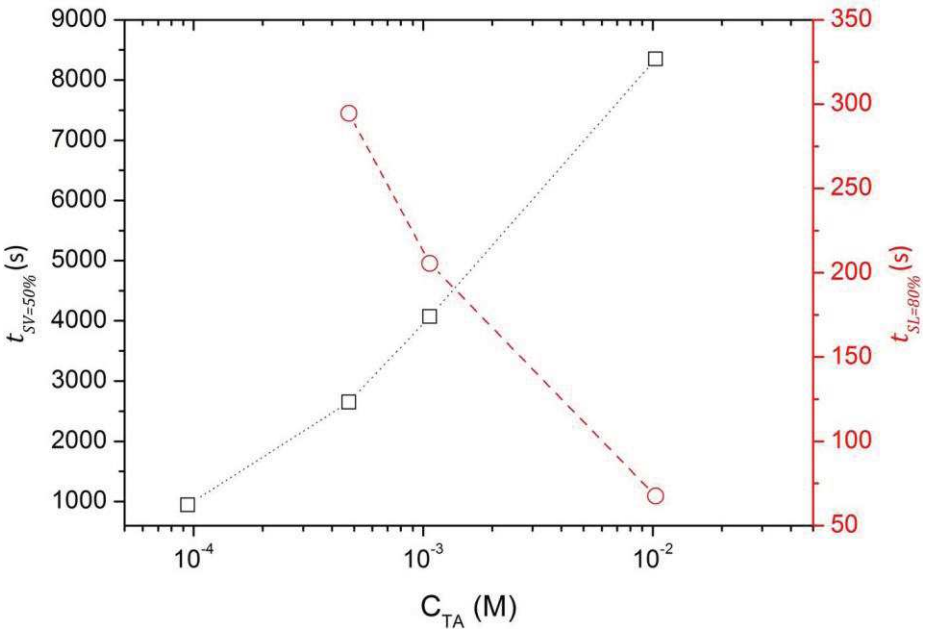


Figure 42 : Évolution de la stabilité de la mousse en drainage libre en fonction de la concentration en AKYPO® C_{TA} pour des mousses de même volume initial. $t_{SV=50\%}$ (□) représente le temps au bout duquel la mousse a diminué de moitié son volume et $t_{SL=80\%}$ (○) représente le temps au bout duquel la mousse a perdu 20 % de son liquide.

Cette étude montre qu'en augmentant la concentration, on prolonge le temps nécessaire à la mousse pour réduire son volume par deux $t_{SV=50\%}$. L'augmentation de la concentration induit un entraînement de liquide dans la mousse plus important et favorise le recouvrement des interfaces. Ces deux phénomènes participent fortement à accroitre la stabilité de la mousse. Augmenter la quantité d'eau entrainée pour un rayon de bulle constant revient à épaissir les films. Ces films plus

épais diminuent la vitesse de diffusion du gaz au travers des parois des bulles réduisant le phénomène de mûrissement ce qui, en conséquence, accroit la stabilité de la mousse.[186] D'autre part, l'évolution du volume de liquide dans la mousse, représentée ici par le temps nécessaire pour que la mousse perde 20 % de son liquide $t_{SL=80\%}$, montre une diminution avec l'augmentation de la concentration. Ce temps étant une grandeur relative dépendant de la quantité de liquide présent initialement dans la mousse, on doit tenir compte de cette quantité lors de la comparaison entre les différentes concentrations. Plus la concentration est élevée, plus la mousse est humide, c'est-à-dire que les films et bords de *Plateau* sont plus épais. En conséquence l'effet des interfaces sur l'écoulement est réduit (*cf.* pression de disjonction) et seule la gravité influe sur le drainage. Les mousses plus humides perdent donc une quantité de liquide plus importante plus rapidement. En ce qui concerne la comparaison entre les deux concentrations retenues (0,5 et 1 mM), celle à 0,5 mM présente la stabilité la plus faible en drainage libre permettant une réduction du volume de la mousse plus rapide.

La concentration à 0,5 mM semble donc être la mieux adaptée à l'étude des mousses pour la flottation. Celle-ci présente le meilleur compromis entre une moussabilité suffisamment importante pour générer une grande quantité d'interfaces récupérable par débordement, et une stabilité en drainage libre assez faible pour réduire rapidement le volume de la mousse séparée et permettant ainsi de récupérer au plus vite le concentrât de flottation. Par la suite on fixera donc la concentration en tensioactif à 0,5 mM (environ 100 fois la CMC).

III.2.2.2-Influence de la hauteur et du débit de gaz

En flottation, on cherche à avoir des mousses sèches afin d'extraire peu de liquide et de créer beaucoup d'interfaces dans le but de diminuer la quantité d'effluents secondaires produits et de concentrer au maximum les éléments extraits. On désire connaître les paramètres qui permettent d'obtenir la mousse la plus sèche en s'intéressant tout d'abord à l'influence du débit de gaz sur l'humidité de la mousse. Des expériences faisant varier le débit de gaz de 5 à 15 mL.min^{-1} ont donc été réalisées (Figure 43).

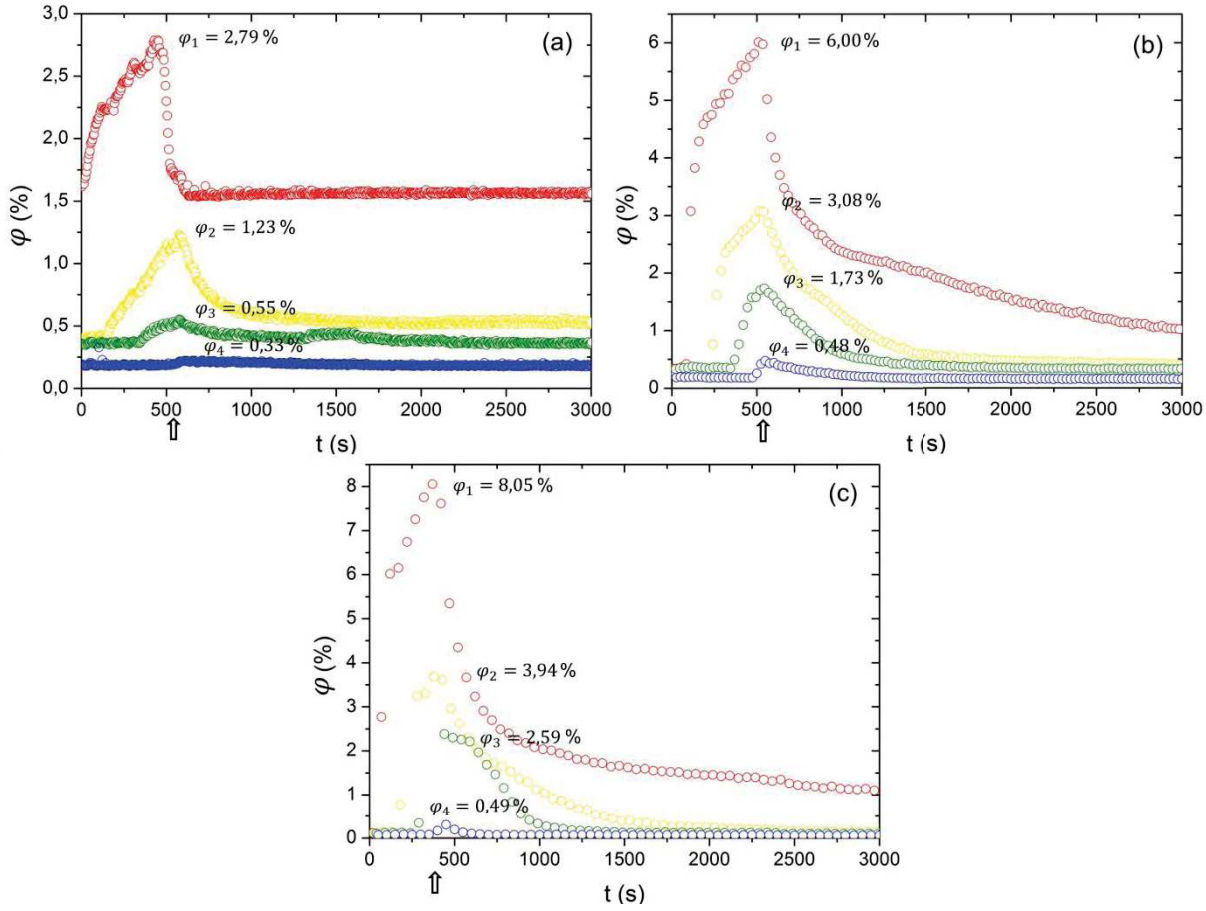


Figure 43 : Influence du débit de gaz sur la fraction liquide de la mousse : (a) 5 mL.min^{-1}, (b) 10 mL.min^{-1}, (c) 15 mL.min^{-1}. La flèche noire indique le début du drainage libre. La fraction liquide est mesurée à différentes hauteurs de mousse correspondant respectivement à (○) 30 mm, (○) 80 mm, (○) 130 mm et (○) 180 mm, et les valeurs indiquées représentent les fractions liquides maximales pour chacune de ces hauteurs. La concentration en tensioactif est de 0,5 mM.

Les mousses générées pour ces différents débits possèdent une fraction liquide globalement inférieure à 5 % et peuvent donc être considérées comme des mousses sèches. On observe également que l'augmentation du débit entraîne un accroissement de la fraction liquide globale de la mousse lors de sa génération, quelle que soit la hauteur étudiée. Lors du drainage libre, la fraction liquide diminue sous l'effet de la gravité. Cette décroissance est d'autant plus rapide que le débit est faible, et finit par atteindre un plateau. Ce plateau qui est sensiblement identique pour chaque débit, représente la fraction liquide d'équilibre de la mousse avant que celle-ci ne collapse.

Le fait d'augmenter le débit de gaz amplifie la vitesse de génération de la mousse et par conséquent diminue le temps de résidence de celle-ci dans la colonne, c'est-à-dire le temps pour qu'elle atteigne la dernière électrode. Cela a pour effet de diminuer la durée pendant laquelle la mousse est soumise au drainage[i] lors de sa génération, et par conséquent d'accroitre la quantité de liquide entraîné dans son réseau liquide. Celle-ci contient donc plus d'eau qui mettra plus de temps à être évacuée lors de l'étape de drainage libre. Celui-ci provoque une diminution de la taille des films et des bords de *Plateau*, induisant le rapprochement des interfaces qui les constituent jusqu'à une épaisseur limite correspondant à l'équilibre de pression de disjonction. Cet équilibre est caractérisé par une fraction

[i] Qui correspond à un drainage en dynamique différent du drainage libre.

liquide d'équilibre représentée par le plateau observé. Les solutions utilisées étant identiques dans les trois cas et les temps de génération de mousses étant suffisamment longs pour que l'équilibre d'adsorption du tensioactif à l'interface soit atteint, la fraction liquide d'équilibre est identique quel que soit le débit de gaz utilisé. On observe également sur ces courbes que plus la hauteur de mousse augmente, plus celle-ci est sèche. Cela est également lié au temps de résidence plus long dans la colonne, la mousse en sommet de colonne est donc plus vieille et par conséquent a plus drainé.

L'observation en paroi de la mousse à différentes hauteurs au-dessus du liquide a pu être effectuée en conservant une position fixe de la caméra CSA et en augmentant le volume de liquide. Cette observation nous permet d'observer les bords de *Plateau* en paroi mais pas les films qui sont trop fins. À partir de l'analyse d'images il est possible de remonter à la taille des bulles. L'image de la mousse en paroi de la Figure 44 (a) correspond à une hauteur de mousse de 105 mm au-dessus du liquide, celle de la Figure 44 (b) correspond à une hauteur de mousse de 43 mm et nous montre des mousses plutôt homogènes. Dans le premier cas le rayon moyen des bulles r_b est de 112 µm et dans le second il est de 77 µm.

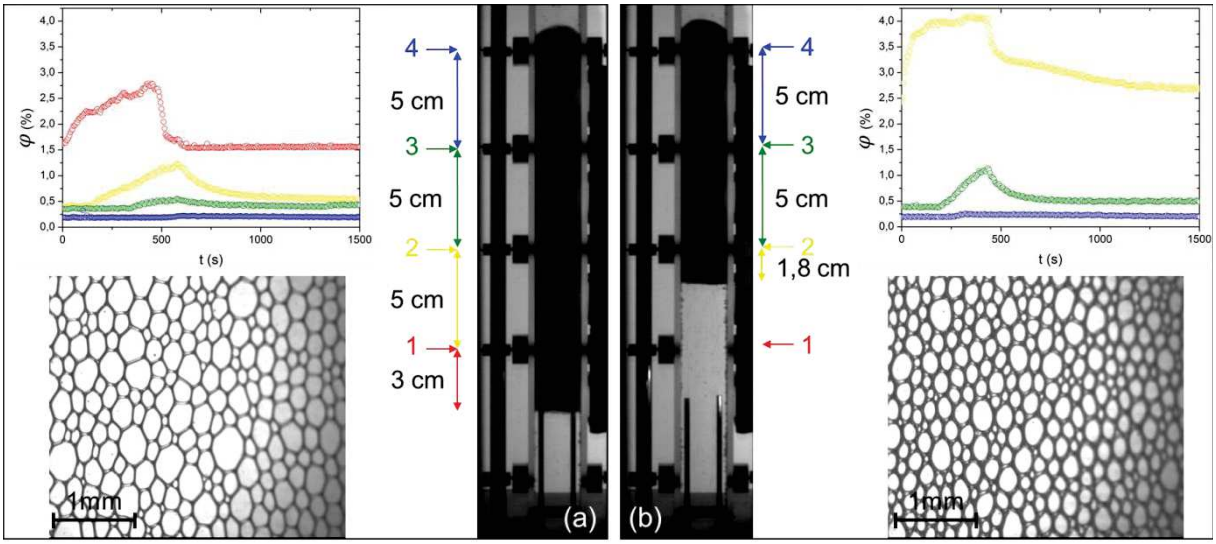


Figure 44 : Influence de la hauteur de liquide et de la hauteur de mousse sur la fraction liquide de la mousse (courbes $\varphi = f(t)$) et sur la taille des bulles (images des bulles en parois). Les images en paroi ont été relevées entre les électrodes 2 et 3 dans le cas d'un volume initial de liquide de 40 mL (a) et 80 mL (b), au maximum de fraction liquide.

La taille des bulles augmente donc avec la hauteur de mousse de manière homogène et souligne un mécanisme de vieillissement prépondérant de type mûrissement d'Ostwald. Dans cette configuration on a également pu suivre l'évolution de la taille des bulles au cours du drainage pour ces deux hauteurs (Figure 45).

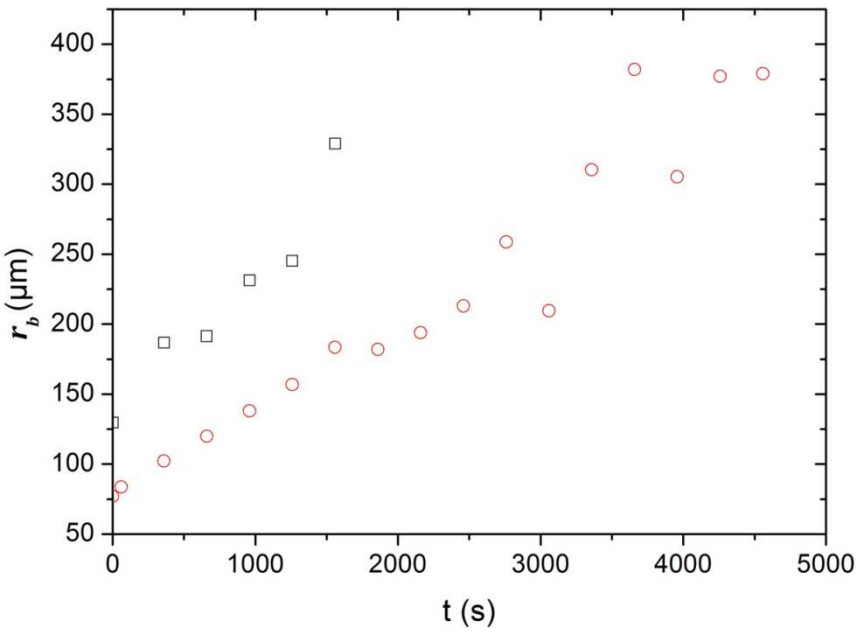


Figure 45 : Évolution de la taille des bulles en paroi au cours du drainage à différentes hauteurs au-dessus du liquide: (□) 105 mm et (○) 43 mm. Le temps t = 0 s correspond au moment ou le débit de gaz a été coupé.

Pour les deux hauteurs, le rayon des bulles augmente d'abord de manière linéaire puis cette évolution dévie. Le premier régime correspond à un mûrissement constant de la mousse et le second correspond au mûrissement couplé à la coalescence de la mousse à son sommet entrainant un nouvel apport de liquide dans les bords de *Plateau* observés. La mousse la plus sèche, c'est-à-dire la plus haute, vieillie donc plus rapidement que celle en bas de colonne lors du drainage libre, permettant de retourner à l'état liquide plus rapidement.

La Figure 44 permet également de comparer l'influence de la hauteur de liquide sur l'humidité de la mousse. Pour une géométrie de réacteur fixée, le temps de résidence des bulles dans le liquide augmente avec le volume de la solution.[234] Prolonger le temps de résidence permet d'atteindre l'équilibre d'adsorption du tensioactif à la surface des bulles avant que ces dernières n'atteignent l'interface.[235] Cependant une fois que la mousse est créée, l'adsorption du tensioactif à l'interface continue et l'équilibre peut alors être atteint plus tardivement. Il faut que la mousse soit suffisamment stable pour exister assez longtemps et être stabilisée par les tensioactifs afin que l'équilibre d'adsorption s'établisse. C'est le cas ici où cet équilibre est obtenu en quelques minutes à cette concentration, ce qui correspond à une hauteur de mousse de quelques centimètres (généralement 2 à 3). La hauteur de liquide influence de ce fait peu les propriétés de la mousse.

Pour conclure, en flottation, la mousse est récupérée en mode dynamique, c'est-à-dire sous bullage constant. Il faudra donc utiliser le débit le plus bas pour avoir la mousse la plus sèche possible. De plus, la hauteur de la mousse joue un rôle sur son humidité et sur sa stabilité en drainage libre. Une mousse plus sèche mûrie plus vite augmentant le rayon moyen des bulles et diminuant la quantité d'interfaces, mais celles-ci sont détruites plus rapidement en drainage libre. En flottation, il faut alors faire un compromis dans la hauteur de récupération afin d'extraire une mousse suffisamment sèche pour minimiser la quantité de liquide extrait, et afin d'accélérer le retour à l'état liquide après sa récupération tout en conservant une quantité d'interfaces suffisamment importante. Il est également possible de réduire le mûrissement en utilisant un gaz qui diffuse moins rapidement dans

la mousse. Dans la suite on fixera donc le débit de gaz à 5 mL.min^{-1} et la hauteur de récupération en flottation entre 80 et 100 mm.

III.2.2.3-Effet du pH et du néodyme

On s'intéresse ici au paramètre pH qui influence aussi bien la spéciation du tensioactif du fait de sa fonction carboxylique, que celles des ions en solution. Des expériences avec le Foamscan sur 40 mL de solution de tensioactifs à 0,5 mM ont été réalisées à différents pH. Le pH initial de la solution de tensioactif à cette concentration est de 4. Il a été ajusté jusqu'à 8 à l'aide de soude NaOH et jusqu'à 2 par ajout d'acide nitrique HNO_3. Des mesures conductimétriques donnant accès à la fraction liquide φ ont été réalisées à une hauteur de 80 mm au-dessus du liquide (électrode 2), et les analyses d'images permettant de remonter au rayon moyen des bulles r_b ont été effectuées sur des clichés pris à une hauteur de 105 mm au-dessus du liquide, juste au-dessus de la deuxième électrode de conductivité (Figure 46). Toutes ces mesures ont été effectuées au maximum de fraction liquide, correspondant à l'instant précédant le drainage libre.

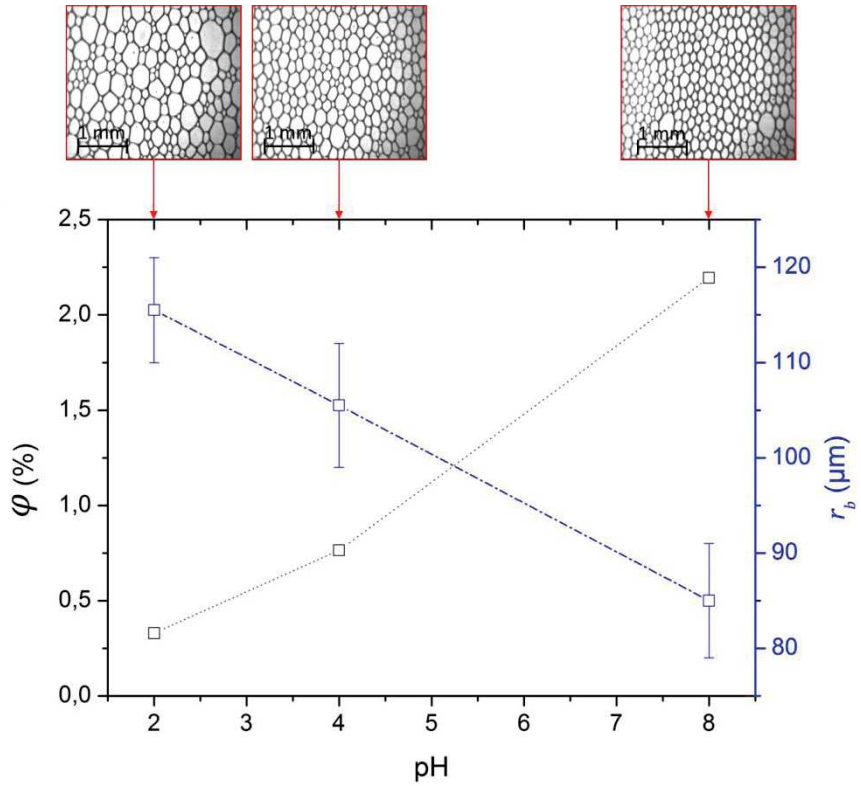


Figure 46 : Influence du pH sur la fraction liquide φ (□) et le rayon moyen des bulles r_b (□). La fraction liquide de la mousse est mesurée à une hauteur de 80 mm au-dessus du liquide et le rayon moyen des bulles a été calculé à partir des images en parois obtenues à une hauteur de 105 mm au-dessus du liquide.

La Figure 46 montre l'évolution de la fraction liquide de la mousse φ et du rayon moyen des bulles r_b en fonction du pH. La fraction liquide φ augmente avec le pH tandis que le rayon moyen des bulles r_b diminue. Cette diminution de la taille des bulles avec le pH conduit à accroitre la densité de bulles d_{bulle} dans la mousse et par conséquent augmente la quantité d'interfaces développées. On peut alors définir la surface spécifique de la mousse Σ comme étant le produit de la densité de bulle d_{bulle} et de la surface interne moyenne d'une bulle S_{int} (Équation 34).

Équation 34 : Expression de la surface spécifique d'une mousse Σ (m^{-1}) en fonction de la densité de bulle d_{bulle} (m^{-3}) et de la surface interne d'une bulle S_{int} (m^2).

$$\Sigma = d_{bulle} S_{int}$$

De plus, cette diminution de la taille des bulles entraîne également une augmentation de la densité de films d_{film} et de bords de *Plateau* d_{BdP}, ces derniers pouvant être observés sur les images en parois de la Figure 46. Étant les réservoirs de liquide de la mousse, ce sont bien les bords de *Plateau* qui fixent principalment la fraction liquide par leur volume et leur nombre (Équation 35).

Équation 35 : Expression de la fraction liquide de la mousse φ en fonction de la densité de films d_{film} (m^{-3}) et de bords de *Plateau* d_{BdP} (m^{-3}) et de leur volume respectif V_{film} (m) et V_{BdP} (m).

$$\varphi = d_{film} V_{film} + d_{BdP} V_{BdP}$$

Il est donc possible d'observer, en conditions dynamiques, des mousses sèches (φ faible) avec des volumes de films et bords de *Plateau* important mais des densités faibles. Une mousse sera donc d'autant plus humide que les volumes et densités sont importants. Dans notre cas, les volumes et épaisseurs de films et de bords de *Plateau* ne sont pas accessibles expérimentalement. Il semblerait que l'augmentation de la fraction liquide est principalement due à une augmentation de la densité de films et de bords de *Plateau* plutôt qu'à une augmentation de leurs volumes ou de leurs épaisseurs.

On observe également sur ces différentes images, de par l'évolution du rayon moyen des bulles avec le pH, et de la polydispersité des bulles, que le mûrissement est plus important pour les mousses acides que pour les mousses basiques. Il est toutefois difficile de conclure quant à l'origine de cette différence de mûrissement à cause du changement de nature du tensioactif avec le pH (spéciation $COOH/COO^-$) et des modifications des paramètres chimiques de la solution pouvant aussi bien jouer sur la diffusion du gaz au travers de la solution, sur la génération des bulles dans le liquide que sur les effets d'interfaces tel que la viscosité.

Enfin, l'influence du néodyme sur la fraction liquide de la mousse ainsi que sur la taille des bulles a été étudiée. Une solution équimolaire de néodyme Nd et de tensioactif AKYPO® de pH initial 3,6 a été utilisée afin de générer une mousse dans les mêmes conditions que précédemment : mesure de fraction liquide à l'électrode 2 et mesure de la taille des bulles sur des clichés en parois. On obtient alors une fraction liquide de 0,91 % et un rayon moyen de bulles de 111 $\pm$ 7 µm. Cette mousse présente une géométrie similaire à celle créée à pH 2 mais possède une humidité plus importante (Figure 47).

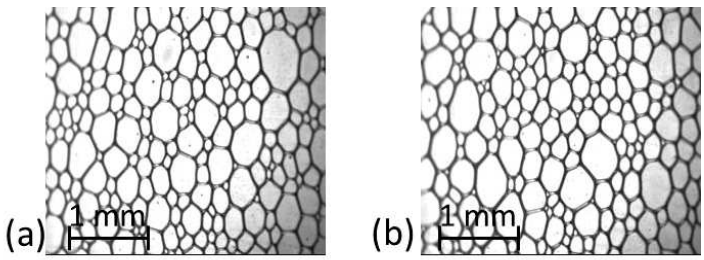


Figure 47 : Figure en paroi (a) d'une mousse acide à pH 2 de rayon de bulles moyen 115,5 $\pm$ 5,5 µm et (b) d'une mousse de tensioactif en présence de néodyme à pH 3,6 de rayon de bulles moyen 111 $\pm$ 7 µm.

Cette différence d'humidité doit être liée à une modification des volumes des films et bords de *Plateau* par l'ajout de néodyme. Le rayon des bulles restant similaire dans les deux cas, la longueur des films et des bords de *Plateau* ne diffère pas d'une mousse à l'autre. Seule l'épaisseur joue un rôle sur la modification des volumes de liquide contenus dans chacun de ces éléments.

Il est difficile ici de statuer sur les conditions permettant d'obtenir les mousses les plus sèches possible, mais développant une grande quantité d'interfaces, qui augmenteraient l'efficacité d'une extraction/séparation par flottation ionique. Les mousses basiques développent plus d'interfaces mais sont plus humides que les mousses acides. De plus, l'ajout de néodyme augmente aussi bien la fraction liquide de la mousse que le rayon des bulles, réduisant donc la quantité d'interfaces développées. Il faut donc trouver un compromis entre quantité d'interfaces développées (caractérisée par la taille des bulles) et la quantité de liquide extrait (représentée par la fraction liquide elle-même dépendant de la surface et de l'épaisseur des films et bords de *Plateau*). Un paramètre permettant de mieux comprendre les phénomènes physicochimiques mis en jeu lors du changement de pH ou de l'ajout de cations métalliques est l'épaisseur des films dans ces mousses. Une technique expérimentale permet d'accéder à l'épaisseur des films de mousse 3D, la diffusion de neutrons aux petits angles (DNPA) sur mousse.[229]

III.3- Mesure de l'épaisseur du film interbulle par diffusion de neutrons

On cherche ici à mesurer, par DNPA, l'épaisseur des films de mousses en fonction du pH de la solution, de la nature des cations métalliques ajoutés et de la hauteur de mousse. La diffusion de neutrons sur mousse fait non seulement appelle à la théorie de la diffusion mais également à celle de la réflectivité sur film mince.

III.3.1- Théorie de la réflectivité de neutrons

La diffusion de neutrons sur les mousses présente une signature particulière ayant tout d'abord été décrite par *Axelos et Boué*[229] et plus récemment par d'autres auteurs.[218, 221] Dans le régime des faibles valeurs de vecteur de diffusion Q, on observe une décroissance de l'intensité suivant une loi en Q^{-4}. Pour le régime intermédiaire, des oscillations sont parfois observées dépendant de la sècheresse de la mousse puis pour les grandes valeurs de Q on observe un retour à la décroissance en Q^{-4}.

Il a été proposé que les oscillations intermédiaires proviennent de la réflectivité des neutrons sur les films minces de liquide contenus dans la mousse.[218, 221, 226, 227, 229] En effet, la loi de *Snell-Descartes* impose un angle critique θ_C, ou un vecteur de diffusion critique Q_C[i] en dessous duquel il n'y a pas de faisceau réfracté mais une réflectivité totale sur le premier dioptre ou la première interface formée par le film de mousse (Figure 48).

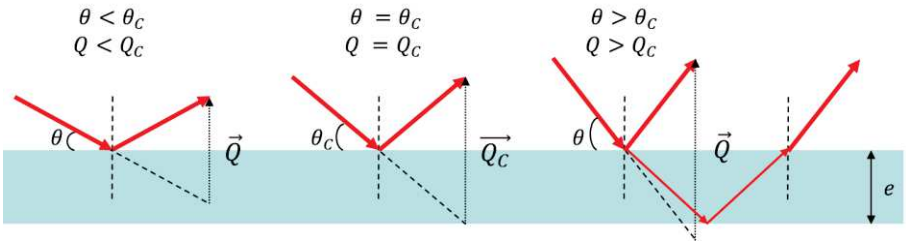


Figure 48 : Schéma de principe de la réflectivité de neutrons sur les films de mousse.

Au-dessus de ce vecteur d'onde critique Q_C, la courbe de diffusion suit une décroissance en Q^{-4} relative à la loi de réflectivité de *Fresnel*. Ceci est une autre explication du phénomène décrit par la loi de *Porod*[236] pour la diffusion aux petits angles sur les interfaces nettes.[237] Ensuite, une partie du faisceau est réfractée et réfléchie sur le second dioptre du film produisant des interférences. Dans l'espace de *Fourier* cela résulte à l'observation d'oscillations de période ΔQ reliée à l'épaisseur du film e par la relation suivante :

Équation 36 : Relation entre l'épaisseur des films de mousse e et la période des oscillations ΔQ.[218, 221, 229]

$$e = 2\pi/\Delta Q$$

Pour les mousses avec un grand nombre de surfaces réfléchissantes (films), des anneaux de diffusion sont observés sur le détecteur 2D. À l'inverse, pour les mousses constituées de peu de films, des pics d'intensité radiale sont observés (voir Partie III.3.3.3, p. 119). Par conséquent les spectres de DNPA sur mousse résultent de la superposition de la réflectivité des films et de la diffusion du liquide contenu dans les films et bords de *Plateau*.

[i] $Q_C = (4\pi sin(\theta_C)/\lambda) = 4(\bar{\rho}\pi)^{1/2} = 1,8.10^{-2}$ Å^{-2} avec $\bar{\rho}$ la densité de longueur de diffusion de l'eau deutérée

III.3.2-Diffusion de neutrons sur mousse

Afin de réaliser la mesure d'épaisseur de film de mousse par DNPA, une colonne spécifique a été conçue. La préparation des solutions, le protocole expérimental ainsi que les caractéristiques de la colonne expérimentale sont détaillés ci-dessous.

III.3.2.1-Préparation des solutions moussantes et montage expérimental

Pour les expériences de diffusion de neutrons aux petits angles sur les mousses, les solutions moussantes sont préparées en dissolvant le tensioactif AKYPO® dans de l'eau deutérée à 99 % (Eurisotop) afin d'atteindre une concentration égale à 0,5 mM. À cette concentration, le pH de la solution est égal à 4,0 et est ajusté en ajoutant une solution d'hydroxyde de sodium NaOH (Strem Chemicals, pureté > 97 %) ou en ajoutant une solution d'acide nitrique HNO_3 (Fluka, concentration massique > 69 %). La force ionique est variée par ajout de sels de nitrates comme le nitrate de sodium $NaNO_3$ (Strem Chemicals, pureté de 99 %), le nitrate de calcium $Ca(NO_3)_2$ (Sigma-Aldrich, pureté de 99,0 %), ou le nitrate de néodyme hexahydraté $Nd(NO_3)_3.6H_2O$ (Sigma-Aldrich, pureté de 99,9 %). Pour préparer les échantillons de mousse, 80 mL de solution tensioactive deutérée sont versés dans la colonne présentée en Figure 49 (42,2 cm de hauteur et un diamètre interne de 24 mm), et de l'azote (N_2) est injecté avec un débit de 5 $mL.min^{-1}$ au travers d'un verre fritté (dont le diamètre des pores est compris entre 16 et 40 µm) placé à la base de la colonne en verre. Trois paires de fenêtres en quartz plates sont positionnées à différentes hauteurs de la colonne (voir Figure 49). Cette procédure permet de générer des mousses en continu pendant environ 5 heures. Les images de la mousse en paroi, sont celles obtenues à l'aide du Foamscan, pour les expériences en drainage libre (voir Partie III.2.1, p. 104).

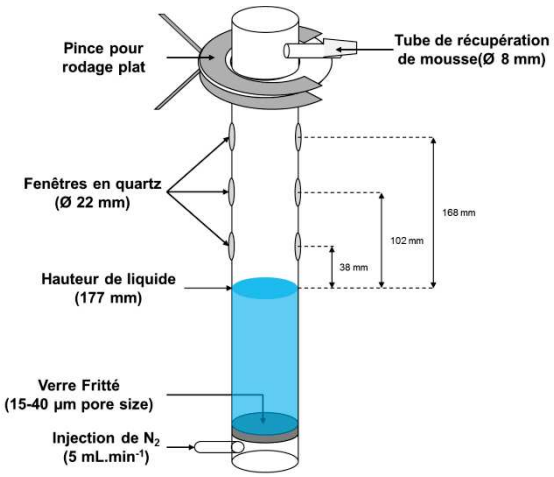


Figure 49 : Représentation schématique de la colonne de diffusion de neutrons. Le diamètre interne est de 24 mm et la mousse est récupérée à une hauteur de 422 mm correspondant à 245 mm de hauteur de mousse.

III.3.2.2-Protocole expérimental

Les expériences de diffusion de neutrons aux petits angles (DNPA) sur mousse ont été réalisées au Laboratoire Léon Brillouin (LLB, CEA Saclay, France) sur les spectromètres PAXE et PAXY. Les configurations standards (collimations, distances échantillons/détecteur, longueur d'onde des neutrons λ) sont ajustées pour couvrir une gamme de vecteur d'onde $Q = 2\pi sin(\theta)/\lambda$ comprise entre environ 4.10^{-2} et 7.10^{-1} Å^{-1}. Le bidon détecteur rempli de gaz est décentré afin de couvrir la plus large gamme d'angles de diffusion θ possible en une seule acquisition pour une distance échantillon/détecteur donnée. Comme le signal 2D de diffusion est isotrope en état stationnaire, un regroupement azimutal des données autour du piège à faisceau direct est appliqué pour obtenir l'intensité diffusée $I(Q)$ en fonction du vecteur d'onde. Une procédure classique est appliquée afin d'exprimer l'intensité en unité absolue (cm^{-1}) en tenant compte de la transmission de l'échantillon et de la correction du bruit de fond tout en soustrayant la contribution de la cuve vide et de la diffusion incohérente (Annexe A.4). Le coefficient de diffusion des mousses est tellement élevé, d'environ 99 %, qu'il n'est pas possible de déterminer la fraction liquide de la quantité de mousse traversée par le faisceau de neutrons.[229] Pour les mesures par diffusion de neutrons aux petits angles, les mousses sont étudiées sous bullage constant à un débit de 5 mL.min^{-1}. Trois hauteurs de mousse différentes (correspondant à la différence de hauteur entre les fenêtres de quartz et la surface de la solution) sont accessibles en déplaçant la colonne verticalement. L'acquisition de données est également réalisée pendant le drainage libre de la mousse après avoir réduit le débit de gaz, pour arrêter le bullage, en le gardant suffisamment élevé pour empêcher la perte de liquide au travers du verre fritté. Le temps d'acquisition est typiquement de 10 à 15 min, et les spectres ont été sommés afin de minimiser l'erreur.

III.3.3-Mesure d'épaisseur de film par DNPA

III.3.3.1-Diffusion de neutrons en équilibre dynamique

Les spectres de diffusion de neutrons aux petits angles (DNPA) de mousse ont été enregistrés en fonction du temps après le début du bullage. Les spectres présentés en Figure 50 correspondent à une hauteur de mousse de 102 mm, sur une mousse produite à partir d'une solution d'AKYPO® à 0,5 mM (pH = 4). Les courbes de diffusion présentent bien la signature typique de la diffusion sur mousse comme décrit précédemment. Dans le régime des faibles Q la courbe de diffusion décroit avec une loi de puissance qui semble légèrement inférieure à Q^{-4}. Cela dépend soit de la position étudiée le long de la colonne, soit de l'état de drainage de la mousse. Cette décroissance de l'intensité diffusée correspond à la morphologie du réseau liquide. Dans la Figure 50, la structure de la mousse n'évolue plus après 30 minutes de moussage et aussi longtemps qu'il y a du tensioactif dans la solution pour générer de la mousse. Un équilibre dynamique est alors atteint et résulte de l'équilibre entre l'entrainement ascendant de liquide et le drainage.

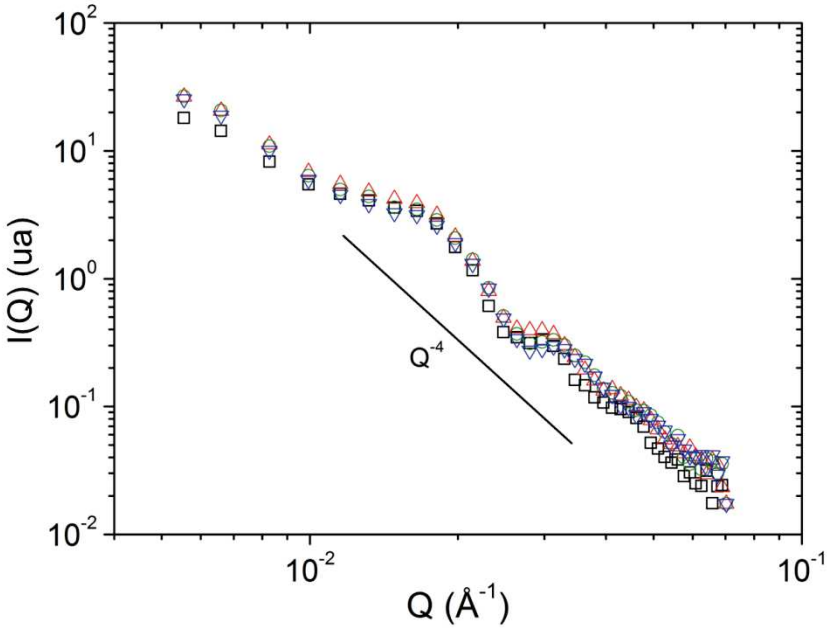


Figure 50 : Représentation log-log de l'intensité diffusée de la mousse stabilisée par l'AKYPO® a différents intervalles de temps après le début du moussage : (□) 15 min, (○) 30 min, (▽) 60 min, et (△) 90 min. Les spectres ont été collectés au niveau de la fenêtre centrale de la colonne à un débit de gaz constant de 5 mL.min^{-1}.

Sur les courbes de diffusion, jusqu'à trois oscillations peuvent être visualisées alors que généralement seulement la première est observée dans les mousses sèches en drainage libre[218, 221, 229] ou sur des films isolés.[226, 227] Ces oscillations proviennent de la réflectivité des neutrons sur les films contenus dans la mousse.

En bullage continu, plusieurs oscillations sont donc observées indiquant que les mousses sont sèches et stables, c'est-à-dire avec des films fins de liquide. Cela est probablement dû au faible débit de gaz (5 mL.min^{-1}) qui diminue l'entraînement du liquide dans la mousse. Il est cependant difficile de faire une comparaison directe avec les travaux antérieurs[218, 221, 229] car la valeur des débits de gaz utilisés n'est pas précisée dans ces références.

III.3.3.2-Effet de la hauteur sur l'épaisseur des films

Les spectres de diffusion de neutrons aux petits angles sont enregistrés à différentes hauteurs (voir Figure 51 a), sur des mousses produites à partir de solution d'AKYPO® à 0,5 mM (pH = 4,0) et pendant l'équilibre dynamique.

Les trois courbes présentent une décroissance globale en Q^{-4}mais se différencient par (i) la forme et la position des oscillations et par (ii) la remontée aux petites valeurs de Q.

Les spectres DNPA ont été tracés, dans la Figure 51 b, en représentation de *Porod*, $I(Q)Q^4$ en fonction de Q, afin de mettre en évidence les oscillations. Les flèches indiquent les maximums des deux premières oscillations (appelés parfois pics). L'épaisseur des films e décroit de 650 $\pm$ 90 à 430 $\pm$ 25 jusqu'à 330 $\pm$ 50 Å au niveau des positions de mesure basse, moyenne et haute, respectivement à 38, 102 et 168 mm de hauteur de mousse h (Tableau 33).

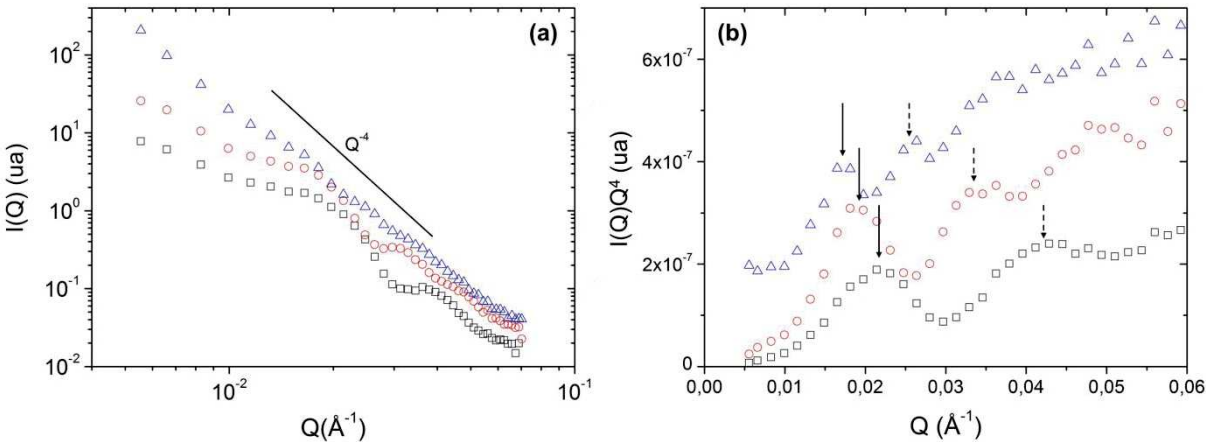


Figure 51 : (a) Courbes de diffusion en représentation log-log de mousses, produites en bullage continu à un débit de 5 mL.min^{-1}, à différentes hauteur de mousse : 38 mm (△), 102 mm (○) et 168 mm (□) correspondant, respectivement, à la position basse, moyenne et haute de la colonne comme montré en Figure 49. (b) La représentation de *Porod* $I(Q)Q^4$ en fonction de Q met en évidence les oscillations avec le premier et le second maximum indiqué respectivement par les flèches pleines et celles en pointillés.

De plus, l'intensité globale diffusée diminue avec la hauteur de mousse. L'ensemble de ces observations peut être simplement expliquée en considérant le drainage de la mousse qui est plus important au sommet de la colonne car non compensé par l'apport/l'entrainement du liquide induit par le débit permanent de gaz. Visuellement, la mousse est moins dense avec des bulles facettées au sommet de la colonne qu'en bas de celle-ci.

Tableau 33 : Épaisseur de film de mousse e en fonction de la hauteur de mousse h à pH 4,0, à un débit de 5 mL.min^{-1} et une concentration en tensioactif de 0,5 mM.

h (mm)	e (Å)
38	653 ± 90
102	427 ± 25
168	327 ± 50

III.3.3.3-Expérience en drainage libre

Dans cette section, les mousses sont étudiées à pH = 8 en conditions de drainage libre, c'est-à-dire juste après avoir arrêté le débit de gaz d'une mousse en état d'équilibre dynamique et les spectres correspondants sont comparés à ceux des expériences précédentes réalisées sous bullage constant. La Figure 52 montre les courbes de diffusion correspondantes en représentation de *Porod*, à 0, 20 et 80 minutes pendant le drainage libre.

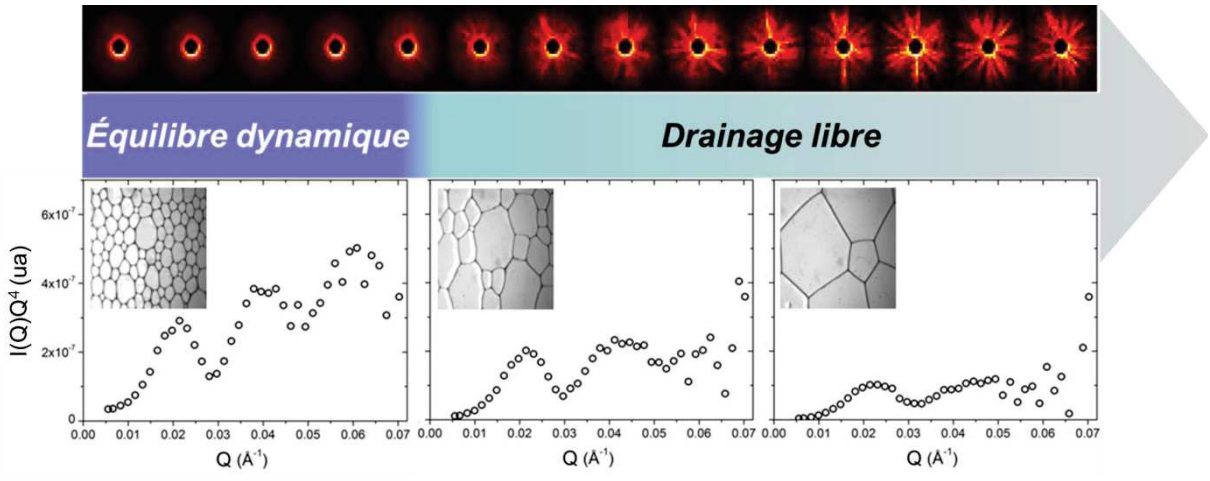


Figure 52 : Évolution de la structure de la mousse de l'état d'équilibre dynamique (côté gauche), au drainage libre par arrêt du débit de gaz (centre après 20 min et côté droit après 80 min). L'évolution des images 2D de l'intensité diffusée enregistrée pendant 10 min de mesure (frise supérieure). Courbes de diffusion 1D en représentation de *Porod*. Les images montrant les bords de *Plateau* en paroi de colonne ont été obtenues à l'aide d'un Foamscan en bullage constant, et 20 min puis 80 min après l'arrêt du débit de gaz (encarts, barre d'échelle de 1 mm).

La mousse reste stable et homogène pendant toute l'expérience. L'intensité diffusée globale diminue rapidement due à la diminution du nombre de films liquides (ou de bulles) dans la mousse comme on peut l'observer de gauche à droite dans les images insérées dans les graphiques (voir Figure 52). Les images ont été obtenues à l'aide du Fomscan (voir Partie III.2.1, p. 104) à la même hauteur de mousse et pour les temps correspondants, et ne représentent pas les films de liquides mais les bords de *Plateau* 2D du fait de la focalisation de la caméra CCD sur la paroi de la colonne. Le nombre de cellules visibles et leur morphologie informe sur la structure de la mousse à grande échelle et sur le drainage de la mousse. En effet, on peut observer une transition dans la forme des bulles, de sphérique à polyédrique, ce qui est caractéristique d'une diminution de la fraction liquide dans la mousse. Cela est également confirmé par l'augmentation de la période des oscillations avec le temps ce qui signifie que l'épaisseur moyenne des films e diminue en conséquence du procédé de drainage. Aux temps plus longs, des pics de réflectivité apparaissent sur les images de diffusion 2D présentées au sommet de la Figure 52. Comme mentionné précédemment ces pics - ou pointes - proviennent de films de liquide discrets qui sont légèrement courbés comme les films isolés[226, 227, 229] du fait de l'existence d'une petite différence de pression entre les deux côtés du film[227] et des ménisques des bords de *Plateau*.[218, 226] L'apparition de ces pointes peut être expliquée par la diminution du nombre de films de mousse et de leur orientation préférentielle[226] provoquée certainement par de la coalescence et des ruptures de films.

III.3.3.4-Influence du pH sur l'épaisseur du film

L'effet de la charge de surface sur l'épaisseur du film a été étudié en changeant le pH de la solution d'AKYPO®. Trois valeurs de pH ont été sélectionnées : (i) pH = 2 ($\approx pK_a - 3$) correspondant à une valeur pour laquelle la forme acide (non-ionique) du tensioactif est prépondérante, (ii) pH = 8 ($\approx pK_a + 3$) pour laquelle le tensioactif est sous forme carboxylate négative, et (iii) pH = 4 correspondant à la valeur initiale de la concentration étudiée (0,5 mM). La représentation de *Porod* de la Figure 53 montre un changement important dans les spectres de diffusion en fonction du pH.

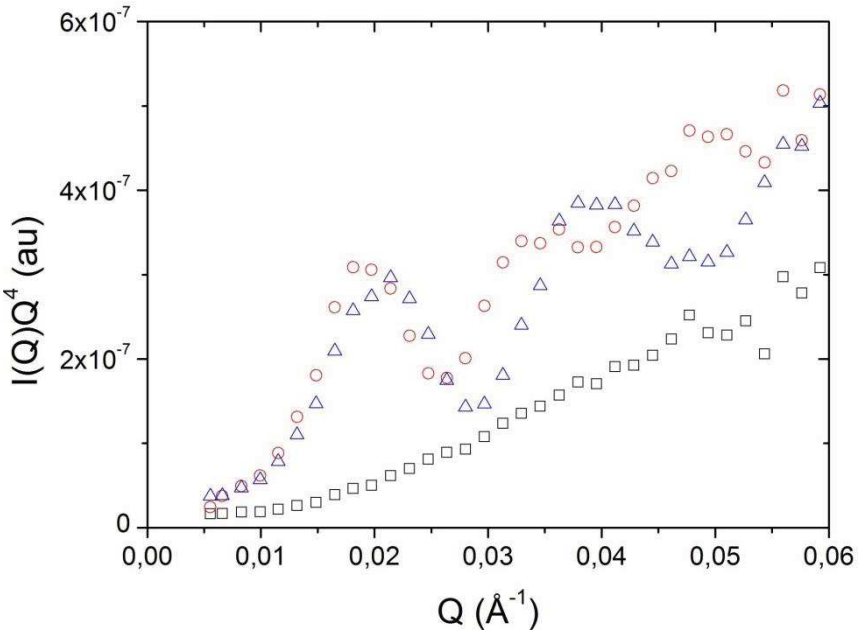


Figure 53 : Représentation en I(Q)Q^4 en fonction de Q de mousse d'AKYPO® à différentes valeurs de pH, respectivement, (□) 2,0, (○) 4,0 et (△) 8,0, et pour une hauteur de mousse de 102 mm au-dessus du liquide (fenêtre centrale).

L'épaisseur de film (Tableau 34) est d'environ 380 Å à pH 8 et augmente jusqu'à environ 430 Å en diminuant le pH à 4. En conditions acides, aucune oscillation n'est observée sur la courbe de diffusion ce qui est caractéristique de mousses humides comme cela a déjà été observé avec des mousses de SDS.[229] En conséquence, l'épaisseur du film e est dans ce cas plus épaisse que 1000 Å.

Tableau 34 : Épaisseur de film de mousse e en fonction du pH à une hauteur de mousse H de 102 mm, un débit de 5 mL.min^{-1} et une concentration en tensioactif de 0,5mM.

	pH	e (Å)
Akypo®	2	>1000
Akypo®	4	427 ± 25
Akypo®	8	380 ± 2

Le mécanisme d'épaississement des films de mousse par diminution du pH n'est pas simple à expliquer. L'utilisation des données obtenues par tensiométrie à l'interface liquide/air, résumées dans le Tableau 25 (Partie II.2.4.3, p. 66), nous donne des informations statiques et dynamiques sur le tensioactif AKYPO® aussi bien que des informations sur la formation des micelles. Ces résultats ont montré que la présence d'unités d'éthylène glycol dans la tête polaire empêche les interactions ion-dipôle à l'interface entre tensioactif carboxylate et carboxylique et par conséquent que les interactions électrostatiques, qui augmentent continuellement avec le pH, jouent un rôle majeur dans le recouvrement de l'interface. L'épaisseur de films e dépend donc fortement du pH qui contrôle la charge de surface et en conséquence l'aire par tête polaire A. Les mesures de potentiel de surface ζ sur les micelles (voir Figure 22, p. 67, Partie II.2.4.3) confirment également cette augmentation de charge de surface avec le pH.

Il apparait alors que plus la charge de surface est faible, plus les films de mousse sont épais avec une réduction de l'effet de drainage. Récemment, *Engelhardt et coll.*[219] ont donné une explication de

l'influence de la charge de surface des monocouches de tensioactifs sur le drainage de mousses générées avec de l'albumine sérique bovine (BSA). À partir de mesures d'IR-SFG,[i] ils ont conclu que, proche du point isoélectrique de la BSA, les molécules d'eau et de BSA étaient désordonnées, résultant à la formation d'une couche viscoélastique adsorbée autour des bulles augmentant la stabilité de la mousse et diminuant le drainage. En chargeant l'interface, c'est-à-dire en augmentant le pH ou en le diminuant afin de s'éloigner du point isoélectrique, des interactions répulsives apparaissent entre les protéines qui deviennent plus ordonnées, conduisant à une augmentation du drainage et donc à une diminution de l'épaisseur des films. Ceci est en accord avec notre observation selon laquelle le film s'aminci à mesure que la surface se charge depuis les conditions acides vers les conditions basiques.

D'autres auteurs ont déjà observé que quand les interfaces de la mousse deviennent plus rigides, une transition d'un écoulement de type bouchon à un écoulement de type *Poiseuille* peut être induit, réduisant de ce fait le drainage du liquide et augmentant l'épaisseur du film.[149, 162, 190, 205, 224, 230] L'augmentation de la rigidité de l'interface est induite par la diminution des répulsions entre têtes polaires ce qui renforce les interactions attractives entre chaînes d'oxyéthylène,[162] entre chaînes alkyle,[145] ou entre la fonction acide carboxylique et les groupements éthoxy[238] par liaisons hydrogène ou interactions type Van der Waals, augmentant par conséquent le recouvrement de l'interface.

III.3.3.5-Influence de la nature de l'ion sur la mousse

Les effets de sels, force ionique et type de sel ajouté, sur l'épaisseur des films ont été étudiés en ajoutant un sel de nitrate parmi les sels de différentes charges suivants : $NaNO_3$, $Ca(NO_3)_2$ et $Nd(NO_3)_3$. Les résultats sont résumés sur la Figure 54 et dans le Tableau 35. La force ionique des solutions moussantes ([Akypo®] = 0,5 mM) y est également reportée. Pour les cations mono et dichargés la variation de l'épaisseur des films en fonction de la force ionique F est assez différente de celle obtenue pour le lanthanide (Nd). En effet, une légère diminution de l'épaisseur des films de mousses (environ 15 %) est observée par augmentation de la force ionique F d'environ 0,5 mM jusqu'à 4 mM avec les sels de sodium et de calcium. D'un autre coté pour le sel de néodyme trichargé, aucune oscillation n'est observée sur la courbe de diffusion (voir Figure 54) quelle que soit la variation de force ionique. L'épaisseur de film est alors supérieure à 1000 Å, ce qui est typique des mousses humides[229] comme cela a précédemment été observé pour les mousses à pH = 2 sans ajout de sel.

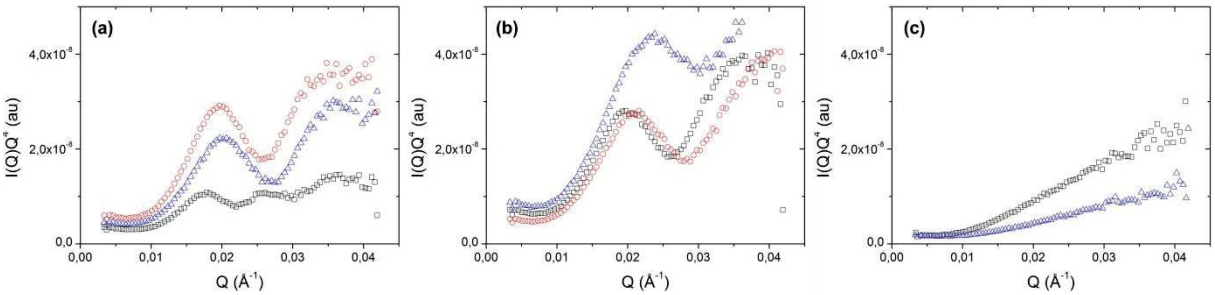


Figure 54 : Représentation de *Porod* des courbes de diffusion de mousses d'AKYPO® en présence (a) de Na^+ à (□) 0,3 mM, (○) 0,6 mM et (△) 1,6 mM, (b) de Ca^{2+} à (□) 0,2 mM, (○) 0,5 mM et (△) 1,5 mM, où (c) de Nd^{3+} à 0,5 mM à pH (□) 2 et (△) 4,6.

[i] De l'acronyme anglais : **I**nfra-**R**ed – **S**um **F**requency **G**eneration spectroscopy.

Tableau 35 : Épaisseur de films de mousse (e) en fonction de la hauteur de mousse (h), la longueur de *Debye* (κ^{-1}), la force ionique (F), le pH et la concentration de cations métalliques issus de la dissolution des sels de nitrates ([M^{n+}]).

	h (mm)	pH	[M^{n+}] (mM)	F (mmol/L)	κ^{-1} (Å)	e (Å)
AKYPO® + $NaNO_3$	102	4.7	0.3	0.51	132	732 ± 50
AKYPO® + $NaNO_3$	102	4.9	0.6	0.76	107	465 ± 58
AKYPO® + $NaNO_3$	102	4.6	1.6	2.32	62	420 ± 42
AKYPO® + $Ca(NO_3)_2$	102	4.5	0.2	1.24	84	417 ± 14
AKYPO® + $Ca(NO_3)_2$	102	4.5	0.5	2.2	63	378 ± 47
AKYPO® + $Ca(NO_3)_2$	102	4.6	1.5	4.4	45	361 ± 44
AKYPO® + $Nd(NO_3)_3$	102	4.6	0.5	3.38	51	>1000
AKYPO® + $Nd(NO_3)_3$	102	2.1	0.5	8.19	33	>1000

Les mesures de potentiel zéta ζ sur des micelles d'AKYPO® en présence de ces différents sels de nitrates et en fonction de la force ionique F réalisées au préalable (Figure 27, p. 75, Partie II.3.1.1) ont montré que, plus la charge de l'ion est grande, plus la charge de surface est faible, jusqu'à provoquer une inversion de charge à force ionique élevée dans le cas des ions trichargés. Cette différence est importante et peut être liée à la tendance inverse qui est observée dans la variation de l'épaisseur du film de mousse entre le sodium et le calcium d'un côté et le néodyme de l'autre.

Pour les nitrates de sodium et de calcium, augmenter la force ionique réduit l'épaisseur du film de mousse e ce qui est probablement dû à l'effet d'écrantage de la double couche de surface équivalente dans les films de mousse, en accord avec la théorie DLVO.[204] Cela se confirme en traçant la demi-épaisseur de film $e/2$ et la longueur de *Debye* κ^{-1} pour le sodium et le calcium en fonction de la force ionique totale (voir Figure 55); on voit clairement que les deux courbes possèdent une allure similaire et la longueur de *Debye* reste bien inférieure à la demi-épaisseur du film. Elles montrent une forte décroissance dans la région de force ionique faible, en dessous de 1 mM, puis tendent à une asymptote à forte concentration en sel. Cela confirme que, pour une force ionique supérieure à 1 mM, la plupart des interactions électrostatiques sont écrantées et que par conséquent les interactions purement électrostatiques contrôlent l'épaisseur du film dans ces conditions où la viscosité de surface peut être considérés constante.[i] D'autre part, le cation trichargé conduit à une augmentation très importante de l'épaisseur des films qui va bien au-delà d'un effet purement électrostatique ou des effets liés à la théorie DLVO.

[i] Comme vu en Partie II.3.1.2 – Modification des propriétés tensioactives, le calcium Ca et le sodium Na changent peu les propriétés d'interfaces.

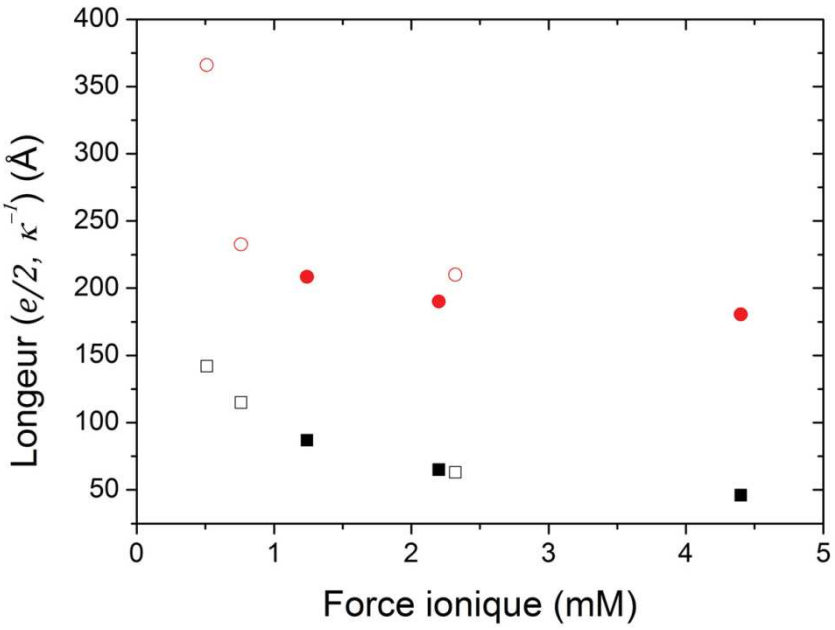


Figure 55 : Évolution de (●,○) la demi épaisseur de film $e/2$ et (■,□) de la longueur de *Debye* associée en fonction de la force ionique totale pour les solutions contenant Ca^{2+} (symbole plein) et Na^{+} (symbole vide).

Cela souligne le fait que, en plus de l'effet d'écrantage, les ions de charges plus élevées tels que le Nd^{3+} sont adsorbés sur l'interface avec une complexation d'ions possible à l'interface entre l'ion néodyme et le groupement carboxylique du tensioactif. Cette hypothèse est appuyée par l'inversion de charge observée expérimentalement avec le néodyme (Figure 27, p. 75). Les expériences de tension de surface de mélanges tensioactif/cation réalisées précédemment ont permis de montrer que l'ajout de sodium ou de calcium ne modifiait que peu les propriétés interfaciales du tensioactif tandis que pour le néodyme la situation est complètement différente (voir Figure 28, p. 76 et Tableau 30, p. 77 de la Partie II.3.1.2). Dans ce dernier cas, la tension de surface diminue fortement ainsi que la CMC et l'aire par tête moyenne A du tensioactif. Ce comportement est similaire à celui constaté en conditions acides sur les courbes de tension de surface en conditions statiques. De plus les coefficients de diffusion déterminés par mesure de tension de surface dynamique (Tableau 30, p. 77) montrent une décroissance significative avec l'augmentation de la charge du cation, notamment au passage de la charge 2+ à 3+. L'ensemble de ces observations confortent donc l'idée d'une complexation à l'interface.

Par conséquent, on peut affirmer que l'effet observé sur l'épaisseur des films avec le néodyme est relié à la formation de complexe AKYPO®/Nd^{3+} à l'interface liquide/gaz, ce qui augmente l'énergie de cohésion dans la monocouche et donc la rigidité du film comme dans le cas des mousses acides sans ajout de sel. *Saulnier et coll.*[224] ont montré qu'un accroissement de la viscosité de surface conduit à une diminution du drainage et donc à une augmentation de l'épaisseur du film, nous permettant ainsi de faire le lien entre complexation à l'interface et épaisseur de film de mousse importante.

III.4- Résumé des grandeurs calculées et modèles

L'utilisation de la conductivité, de l'analyse d'image et de la diffusion de neutrons aux petits angles a permis de remonter respectivement à la fraction liquide φ de la mousse, le rayon moyen des bulles r_b et à l'épaisseur des films e en fonction du pH et de l'ajout de néodyme (voir Tableau 36). Il nous manque cependant des informations sur les bords de *Plateau* et sur les vertex ce qui nous aurait permis d'évaluer au mieux la contribution de chacun des éléments de structure de la mousse.

Tableau 36 : Fraction liquide φ, rayon moyen des bulles en parois r_b, et épaisseur de film de mousse e déterminés expérimentalement en fonction du pH et en présence de néodyme et évaluation de la fraction liquide contenue dans les films φ_C calculée à partir de r_b et de e en appliquant un modèle de bulle cubique dans un empilement cubique.

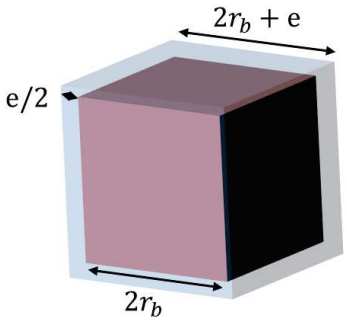
technique	Grandeur	pH = 2	pH = 4	pH = 8	Nd (pH 3,6)
Conductimétrie	φ (%)	0.33	0.76	2.19	0.91
Analyse d'image	r_b (µm)	115.5	105.5	85	111
DNPA	e (A)	>1000	427	380	>1000
Calcul	φ_C (%)	0,13*	0,06	0,07	0,14*

*Pour une épaisseur de film de mousse e de 1000 Å

On peut tout de même essayer d'évaluer la contribution des films à la fraction liquide de la mousse φ_C en appliquant un modèle géométrique de bulles cubiques dans un empilement cubique (Équation 37). Bien évidemment, un tel empilement ne respecte pas les lois de *Plateau*, mais il permet de maximiser la contribution des films à la fraction liquide.

Équation 37 : Calcul de la fraction liquide des films φ_C dans le cas d'un empilement cubique de cubes. L'image représente une bulle cubique

$$\varphi_C = \frac{(2r_b + e)^3 - (2r_b)^3}{(2r_b + e)^3}$$



On obtient donc une fraction de liquide moyenne dans les films de l'ordre de 10 % confirmant bien que dans le cas des mousses sèches la grande majorité du liquide est contenue dans les bords de *Plateau* et les vertex.[186]

Afin d'estimer l'influence des interfaces sur l'efficacité de l'extraction d'ion par flottation, on établit un modèle de film de mousse constitué par un cœur, contenant la solution à décontaminer, et deux couches superficielles où les ions vont s'adsorber (Figure 56). On considère donc un film constitué de deux couches d'ions adsorbées dont l'épaisseur est de l'ordre de la longueur de *Bjerrum* l_B et dont la concentration en ions est définie par électroneutralité à l'interface. Ces deux couches sont séparées par un lit de liquide de concentration en ions C^i. On définit également une tranche de film comme

étant une portion de film de section A, équivalente à l'air par tête du tensioactif associé à un ion, et de longueur e correspondant à l'épaisseur du film. Dans le cas d'une adsorption totale et en respectant l'électroneutralité, une tranche contiendra donc 2/n ions métalliques adsorbés.

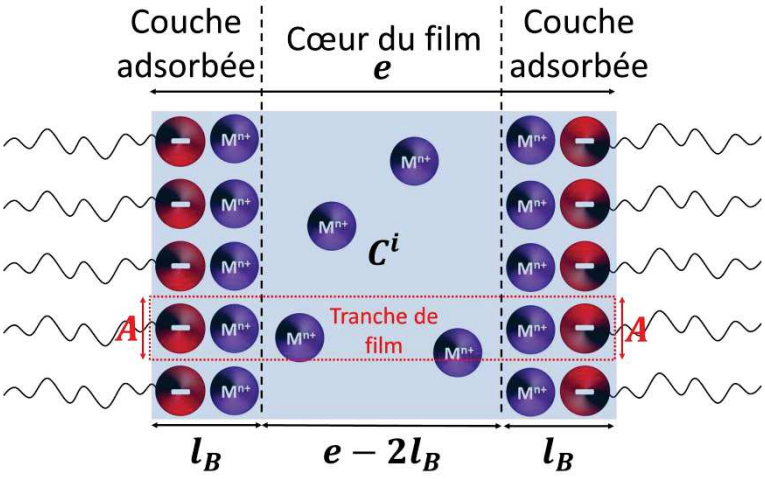


Figure 56 : Modèle d'un film de mousse où e représente son épaisseur, l_B la distance de *Bjerrum* correspondant à la distance entre le tensioactif et l'ion adsorbé, et A l'air par tête du tensioactif associé à l'ion.

Afin d'estimer l'épaisseur à partir de laquelle on commencera à concentrer les ions dans le film, on définit le rapport entre la concentration totale en mole de l'ion métallique dans la tranche $C^T_{M^{n+}}$ (la somme des ions libres en solution dans la tranche et ceux adsorbés à l'interface en prenant en compte la valence n des ions) et la concentration initiale dans le cœur du film (Équation 38).

Équation 38 : Définition du rapport de concentrations entre la concentration totale d'une tranche $C^T_{M^{n+}}$ et la concentration initiale dans le film C^i dans le cas d'une adsorption totale des ions.

$$\frac{C^T_{M^{n+}}}{C^i} = \frac{\left(\frac{2}{nN_A} + C^i(e - 2l_B)A\right)}{eAC^i}$$

Ce rapport permet donc d'évaluer l'épaisseur à partir de laquelle les ions vont commencer à se concentrer dans le film. On peut également définir un autre cas, extrême, ou les ions sont totalement déplétés des couches d'adsorption. Dans ce cas le terme d'adsorption est nul et l'expression du rapport de concentrations ne dépend plus que de l'épaisseur du film (Équation 39).

Équation 39 : Définition du rapport de concentrations entre la concentration totale d'une tranche $C^T_{M^{n+}}$ et la concentration initiale dans le film C^i dans le cas d'une déplétion totale des ions.

$$\frac{C^T_{M^{n+}}}{C^i} = 1 - \frac{2l_B}{e}$$

Enfin, on peut définir le pourcentage d'ions adsorbés à l'interface comme le rapport de quantité de matière adsorbée $n^{ads}_{M^{n+}}$ et la quantité de matière totale contenu dans une tranche (Équation 40).

Équation 40 : Définition du pourcentage d'ions adsorbés.

$$\frac{n_{M^{n+}}^{ads}}{n_{M^{n+}}^{T}} = \frac{\frac{2}{nN_A}}{\left(\frac{2}{nN_A} + C^i(e - l_B)A\right)}$$

L'ensemble de ces définitions pouvant s'étendre à l'intégralité d'un film reste inchangé. En appliquant ce modèle à notre étude dans le cas d'un ion monochargé, en considérant les aires par têtes obtenus dans la Partie II, et en faisant varier la concentration en ion de 0,167 mM à 0,5 mM, on obtient les courbes suivantes :

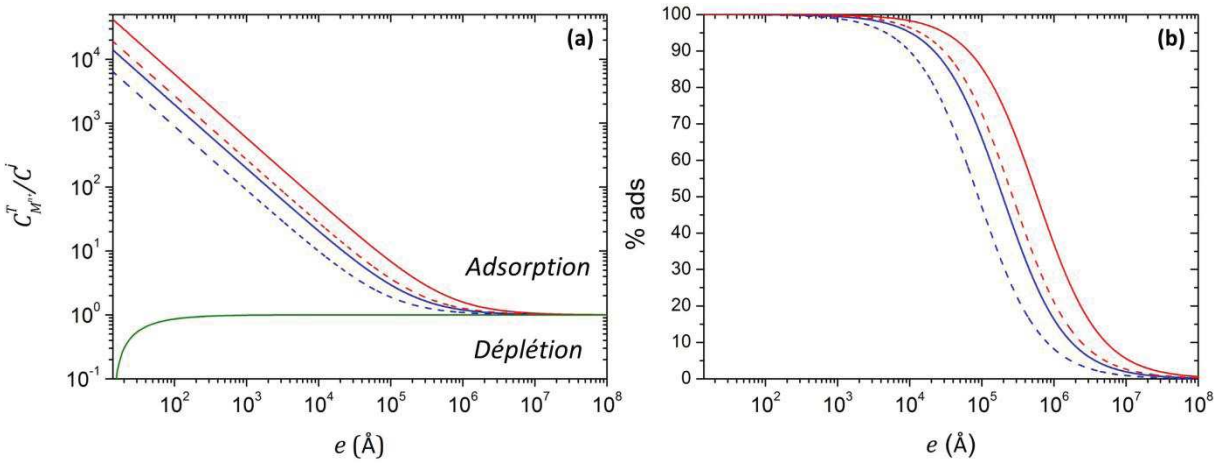


Figure 57 : Évolution (a) du rapport de concentration, et (b) du pourcentage d'ions adsorbés en fonction de l'épaisseur du film. Dans le cas d'une adsorption totale, (—,– –) correspond à une concentration de 0,5 mM et (—, – –) à une concentration de 0,167 mM. Les traits plein indique une aire par tête de 34 Å et les courbes en pointillés une aire par tête de 74 Å. (—) correspond au cas d'une déplétion totale.

On se rend tout d'abord compte dans le cas de l'adsorption que l'effet des interfaces commence à se faire ressentir, pour des épaisseurs de films inférieures au millimètre (10^7 Å) et que cette épaisseur augmente avec la diminution de la concentration et de l'aire par tête moyenne. Dans le cas de la déplétion, on concentrera la solution drainée pour des épaisseurs de film inférieures à plusieurs centaines de nanomètres (10^3 Å), au-delà de cette valeur, l'épaisseur des films n'a aucun effet. De plus, diminuer l'air par tête ou la concentration de la solution à décontaminer permet d'atteindre des facteurs de concentration plus importants et augmente le pourcentage d'adsorption des ions. Ce modèle très simpliste nous indique néanmoins que dans le cas de la flottation ionique, il est important de diminuer l'épaisseur des films, et par conséquent l'humidité de la mousse, pour permettre de concentrer les ions (Figure 57 (a)) mais aussi d'augmenter la quantité d'ions extraits (Figure 57 (b)). Il s'agit maintenant de définir les paramètres influençant la flottation ionique dans le cas de l'extraction et de la séparation.

III.5- Conclusion

Le tensioactif utilisé pour notre étude présente un avantage certain étant donné que sa charge de surface peut être régulée à la fois par addition de sel ou par changement de pH en formant un film moléculaire liquide à l'interface liquide/gaz sans formation de films solides ou de précipités. En plus de ses propriétés spécifiques, l'AKYPO® permet de générer des mousses sèches, sous bullage continu, ce qui est un avantage majeur pour l'utilisation de ce système en flottation ionique.

La concentration permettant d'obtenir la meilleure qualité de mousse pour le procédé de flottation, a été déterminée à 0,5 mM. Cette concentration permet d'avoir une moussabilié suffisamment élevée pour générer une mousse sous bullage continu, récupérable par débordement et avec une stabilité en drainage libre suffisamment faible pour écourter le temps de stockage de la mousse. Dans le cadre de la flottation ionique, on cherche à maximiser la quantité d'interfaces extractantes et à diminuer la quantité de liquide extrait afin de concentrer au mieux les éléments adsorbés aux interfaces tout en minimisant les volumes d'effluents secondaires, c'est-à-dire de liquide issu de la mousse drainée ; les ions étant extraits principalement par les interfaces des films et le liquide par les bords de *Plateau*. Comme le débit de gaz influence fortement la quantité de liquide extrait, il a été montré qu'un débit adapté, de 5 $mL.min^{-1}$, réduisait la fraction liquide dans la mousse et par conséquent le volume de liquide extrait. Enfin, au cours de la génération de la mousse dans la colonne, celle-ci subit deux principaux mécanismes de vieillissement que sont le drainage et le mûrissement. Le premier joue sur la diminution des volumes de liquide, et le second sur la taille des bulles. Favoriser le drainage revient à diminuer la quantité de liquide dans la mousse, tandis que favoriser le mûrissement augmente la taille des bulles et par la même occasion diminue la quantité d'interfaces. Cependant ces deux mécanismes s'amplifient conjointement avec la hauteur, ne permettant pas de déterminer une hauteur idéale de récupération pour la flottation, et un compromis doit donc être établi. Les mousses sont donc générées à un débit de 5 $mL.min^{-1}$ à partir d'une solution de tensioactif à 0,5 mM, et récupérées dans notre cas à une hauteur de 80 mm au-dessus du liquide.[i]

Dans ces conditions, les épaisseurs de films de mousse varient d'environ 330 à plus de 1000 Å. De plus, nous avons pu montrer que l'augmentation de l'acidité ou de la charge du cation métallique, de Na^+ à Nd^{3+}, conduit à la formation de mousses avec des films plus épais comparées aux mousses produites en conditions basiques ou sans l'ajout de sel. Dans le cas du néodyme, cela est principalement dû à une forte adsorption/complexation sur la monocouche de tensioactifs à l'interface liquide/air.

Il a également été montré que, au-delà de l'effet d'écrantage électrostatique et de l'adsorption/complexation des ions induits par l'ajout de sel, le phénomène principal contrôlant l'épaisseur du film est relié à l'énergie de cohésion du film de tensioactif. En effet, diminuer le pH ou ajouter un sel complexant conduit à augmenter les forces de cohésion (interactions latérales) entre tensioactifs à l'interface, respectivement en renforçant les liaisons hydrogène intermoléculaires ou par la formation de complexes tensioactif(s)/cation. Cet effet est souligné dans la variation de l'aire par tête du tensioactif, de la CMC, des coefficients de diffusion du tensioactif et du potentiel zéta des

[i] Hauteur étant fixée par la géométrie de la colonne de flottation.

micelles, mesurés par modification du pH ou par l'ajout de sel. Cela suggère une augmentation dans la rigidité de surface créant un écoulement de type *Poiseuille* réduisant le drainage des films.

Par ailleurs, il a également été montré qu'augmenter le pH diminue la taille des bulles, ce qui a pour effet à la fois d'accroitre la surface développée et de diminuer l'épaisseur des films (et des bords de *Plateau*), mais provoque une élévation de la densité de films mais surtout de bords de *Plateau*. Ces derniers contribuent grandement à accroître la fraction liquide dans la mousse. Par conséquent, cela a pour effet de rendre la mousse plus humide et donc d'extraire une plus grande quantité de liquide. Le néodyme possède cependant un effet similaire au cas observé en pH acide, celui d'augmenter la taille des bulles. La différence de fraction liquide entre ces deux types de mousses, acide et en présence de néodyme, semblent indiquer que l'adsorption du Nd^{3+} à l'interface accroît d'autant plus l'épaisseur des films et bords de *Plateau* que l'adsorption du proton H^+. L'ensemble des effets décrit dans cette partie est résumé dans la Figure 58.

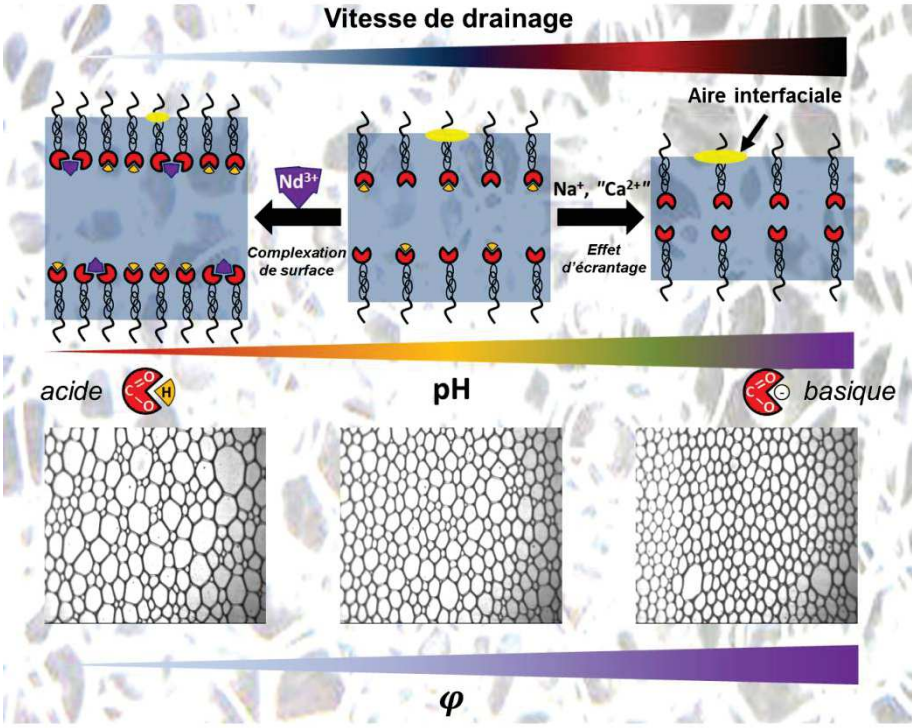
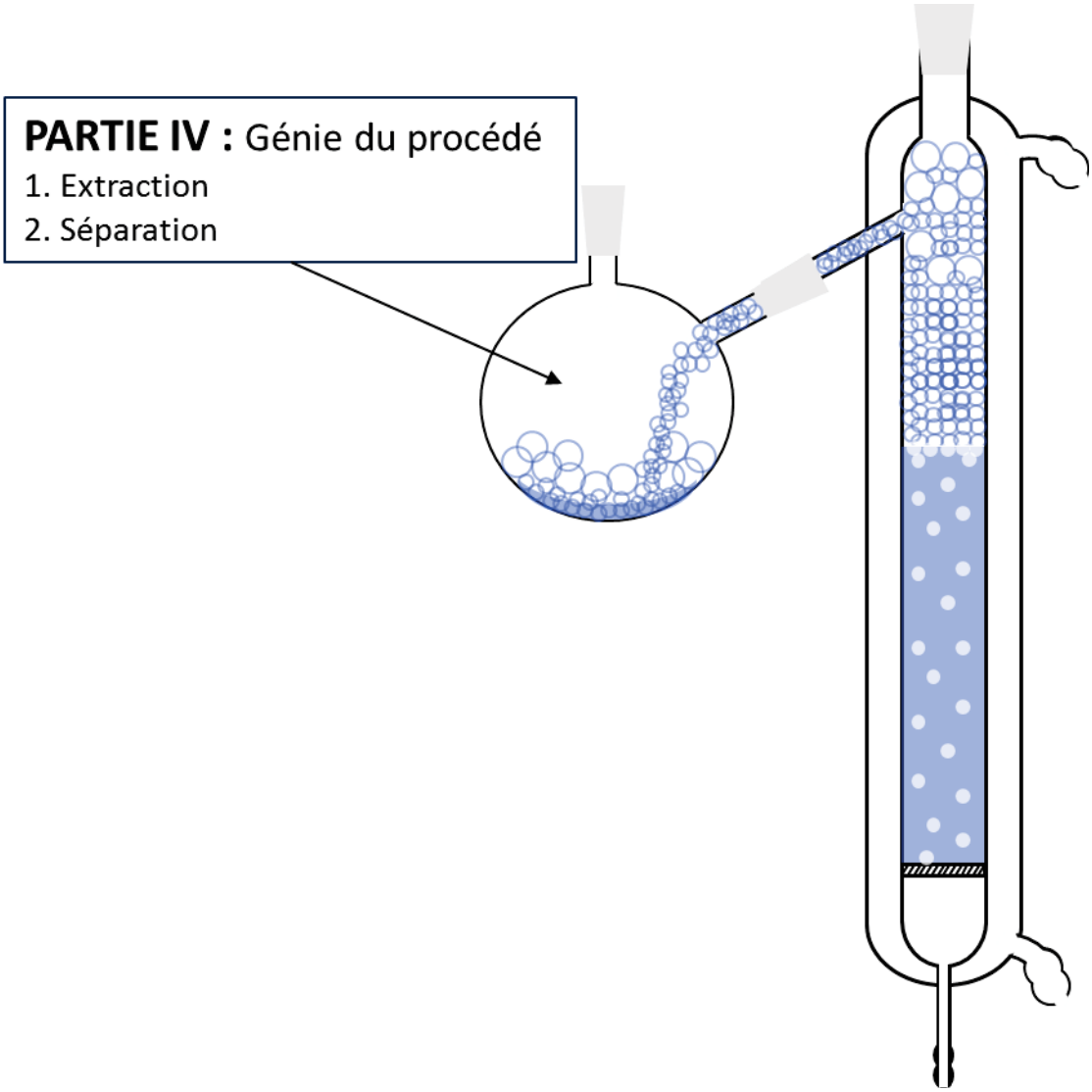


Figure 58 : Résumé en image des différents effets observés sur la mousse de flottation pour notre système. On observe à la fois l'évolution de : l'épaisseur de film régit par leur drainage propre, l'aire interfaciale, la taille des bulles et la fraction liquide en fonction du pH et de la nature du sel.

Finalement, cette étude révèle un effet ionique spécifique entre le néodyme, le calcium ou le sodium et le tensioactif qui fait donc de l'AKYPO® un candidat adapté au procédé de séparation par flottation. Les différents effets rencontrés au niveau de la mousse doivent donc se répercuter sur les bilans d'extraction par flottation.

PARTIE IV : Extraction d'ions par flottation ionique



PARTIE IV: EXTRACTION D'ION PAR FLOTTATION IONIQUE

Après avoir vu l'influence des ions et du pH sur les propriétés du tensioactif AKYPO® (*cf*. PARTIE II:) et de la mousse (*cf*. PARTIE III:), on s'intéresse ici à l'extraction des ions par le procédé de flottation ionique sur colonne. L'avantage du tensioactif collecteur choisi est qu'il permet de générer des mousses à films de *Gibbs* (*foam, cf.* Partie I.3.1, p. 27) même complexé à un ion multivalent du fait de sa stabilité en eau dure. Un autre avantage est la dépendance de son degré d'ionisation en fonction du pH qui semble indiquer une possible modulation de l'extraction avec l'acidité de la solution. On étudiera principalement l'extraction de l'ion néodyme (Nd^{3+}) et les résultats obtenus précédemment serviront à l'interprétation des bilans d'extraction.

Dans une première section on présentera tout d'abord le modèle d'échange ionique à l'interface utilisé pour l'interprétation des résultats et la définition des grandeurs caractéristiques d'extraction par flottation sur colonne. On discutera ensuite de la définition des paramètres d'efficacité tels que le rendement ou la sélectivité permettant de renseigner au mieux des performances d'extraction et de séparation du système étudié en apportant un regard critique en comparaison des paramètres définis dans la littérature. Enfin, les modèles thermodynamiques et cinétiques de l'extraction par flottation seront exposés.

On présentera dans une seconde section le montage de flottation sur colonne utilisé pour les expériences d'extraction d'ions. Ces expériences réalisées en conditions stœchiométriques (rapport TA/M^{n+} = n) et équimolaire (rapport de 1) sur trois ions de charges différentes : le néodyme, le cuivre et le lithium seront étudiés en fonction du pH et de la concentration en ions. Elles permettront de mettre en avant le rôle de la complexation et de la spéciation sur le bilan d'extraction par flottation.

Dans la dernière section, des expériences de séparation seront effectuées afin de déterminer les constantes thermodynamiques de sélectivité apparentes. Une nouvelle méthode de calculs de ces constantes à partir des paramètres d'efficacité sera développée et vérifiée. L'ensemble des expériences de séparation permettra de mettre en avant les divers mécanismes mis en jeu lors de la concentration d'ions et d'établir l'ordre de sélectivité de l'AKYPO® vis-à-vis des ions.

IV.1- Principes théoriques de l'extraction et de la séparation par flottation

La flottation ionique peut être utilisée pour extraire un ion d'une solution afin de la décontaminer, ou bien afin de séparer différents ions. Dans le cas de l'extraction[i] on désire séparer une espèce (ion, impureté) du solvant en la concentrant dans la mousse. Dans le cas de la séparation[ii] on désire cette fois-ci séparer un ion (ou type d'ion) des autres espèces dissoutes en solution, en plus du solvant. Cette opération est réalisée par l'accumulation préférentielle de l'ion d'intérêt dans la mousse vis-à-vis des autres. Dans ces deux cas, le principe fondamental du procédé (voir Partie I.3.2-, p. 29) et les mécanismes d'extraction sont identiques et se basent sur les équilibres d'adsorption (Équation 41) et d'échange ionique à une interface (Équation 42).[68, 79, 239-243] Ces équilibres soulignent que les ions sont attirés de manière électrostatique par le tensioactif ionique adsorbé.[83, 239] Ils peuvent donc être extraits, du fait de l'électroneutralité, sous forme libre dans le film de liquide, ou bien adsorbé voir

[i] Appelée parfois accumulation en mousse dans le cas de la flottation.
[ii] Appelée parfois fractionnement en flottation.

complexé à l'interface.[83, 242, 244] Dans le cas de la séparation, l'amplitude de cette adsorption/complexation renseigne sur la sélectivité des ions.[83]

Équation 41 : Équilibres d'adsorption à l'interface liquide-air et constantes d'équilibre : (a) d'un tensioactif TA de charge z, (b) d'un cation métallique non tensioactif de charge n.

$$\text{(a) } TA^{z-}_{(aq)} \rightleftharpoons TA^{z-}_{(ads)} \; ; \; K^{ads}_{TA}$$

$$\text{(b) } zX^{n+}_{(aq)} + nTA^{z-}_{(ads)} \rightleftharpoons TA_nX_{z\,(ads)} \; ; \; K^{ads}_{X} = \frac{a^{ads}_{X}}{a^{aq}_{X}}$$

Équation 42 : Équilibre d'échange ionique à l'interface entre un cation métallique X de charge n et un second cation métallique Y de charge m et constante d'équilibre.

$$mzX^{n+}_{(aq)} + nTA_mY_{z\,(ads)} \rightleftharpoons mTA_nX_{z\,(aq)} + nzY^{m+}_{(aq)} \; ; \; K^{Y}_{X} = {K^{ads}_{X}}^{m}{K^{ads}_{Y}}^{-n}$$

Pour quantifier l'efficacité de la flottation, il est important de définir des paramètres d'extraction. Ces paramètres d'efficacité sont définis à partir des grandeurs caractéristiques de la flottation décrites ci-après.

IV.1.1- Grandeurs caractéristiques

Les expériences de flottation peuvent être réalisées en mode continu ou semi-continu (voir Figure 59). En mode continu,[82] la colonne est alimentée en permanence par la solution initiale à traiter, et la solution décontaminée, nommée retentât, est retirée continuellement. Cela permet de générer et d'extraire la mousse sans interruption et de récupérer de cette manière une solution riche en espèce(s) extraite(s) appelée concentrât. Les grandeurs mesurées à l'état stationnaire[i] lors d'une telle expérience sont les différents débits de liquide d'entrée (Q^i) et de sortie (Q^R et Q^C), en mol.L^{-1}.min^{-1}, et les différentes concentrations en tensioactif collecteur (TA) et en ion (M^{n+}) dans la solution initiale (C^i_{TA} et $C^i_{M^{n+}}$), le concentrât (C^C_{TA} et $C^C_{M^{n+}}$) et le retentât (C^R_{TA} et $C^R_{M^{n+}}$) en mol.L^{-1}. Ces différentes grandeurs sont reliées par deux équations idéales de conservation : la conservation du flux et la conservation de la masse.[82] Des écarts à l'idéalité sont parfois observés, dus à l'évaporation, mais peuvent être atténués par exemple par saturation du gaz en solvant.[185]

Équation 43 : Conservation du flux de liquide.[82]

$$Q^i = Q^R + Q^C$$

où i fait référence à la solution initiale, R au retentât et C au concentrât.

Équation 44 : Conservation de la masse en mode continu.[82]

$$Q^iC^i_X = Q^RC^R_X + Q^CC^C_X$$

où X peut faire référence au tensioactif collecteur (TA) ou à un ion (M^{n+}).

[i] État atteint au bout d'un temps suffisamment long après le début de l'expérience et à partir duquel les grandeurs mesurées sont indépendantes du temps (*steady state* en anglais).

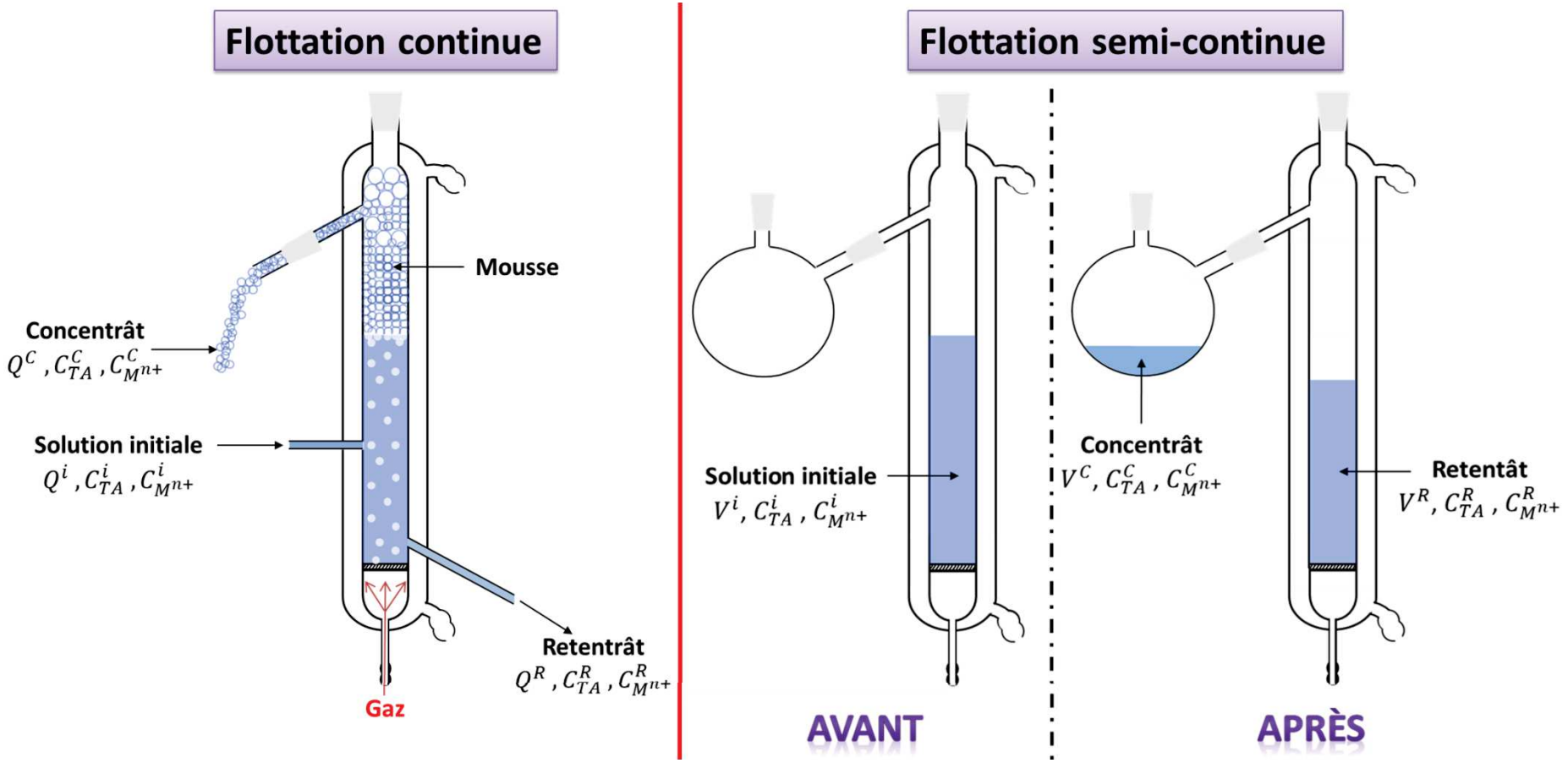


Figure 59 : Schémas d'expériences d'extraction par flottation sur colonne thermostatée. À gauche le mode continu, à droite le mode semi-continu où la mousse est récupérée dans un ballon par débordement. Les grandeurs mesurables expérimentalement sont le débit (Q), la concentration molaire, (C) et le volume de liquide (V) pouvant caractériser la solution initiale (i), le retentât (R) ou le concentrât (C). Ces grandeurs font parfois référence au tensioactif collecteur (TA) ou à un ion (ou groupe d'ions) colligend(s) (M^{n+}).

En mode semi continu, la solution initiale, contenant le collecteur et les ions à extraire, est placée dans la colonne. Du gaz est ensuite injecté pour former de la mousse jusqu'à épuisement. En fin d'expérience, on obtient une solution issue de la mousse récupérée (dans le ballon) ayant collapsée et constituant le concentrât, et une solution appauvrie en ion et en tensioactif restée dans la colonne appelée retentât. L'efficacité de ce mode d'expérience est estimée en comparant l'état final, quand la solution ne mousse plus (*cf.* Figure 59 Après) à l'état initial (*cf.* Figure 59 Avant). Les grandeurs caractéristiques de ces deux états sont les différents volumes de liquide initiaux (V^i) et finaux (V^R et V^C), ainsi que les différentes concentrations en tensioactif collecteur (TA) et en ion (M^{n+}) dans la solution initiale (C_{TA}^i et $C_{M^{n+}}^i$), le concentrât (C_{TA}^C et $C_{M^{n+}}^C$) et le retentât (C_{TA}^R et $C_{M^{n+}}^R$). Ces différentes grandeurs sont reliées par deux équations idéales de conservation, comme dans le cas du mode continu : la conservation du volume et la conservation de la masse.[185] Des écarts à l'idéalité sont parfois observés, dus à l'évaporation et à la quantité de mousse restée dans la colonne qui n'est donc pas extraite.[185]

Équation 45 : Conservation du volume de liquide.[185]

$$V^i = V^R + V^C$$

Équation 46 : Conservation de la masse en mode semi-continu.[185]

$$V^i C_X^i = V^R C_X^R + V^C C_X^C$$

Dans la suite, les expériences réalisées ont été faites en mode semi-continu. De ce fait, les paramètres d'efficacité ont été définis pour ce mode, mais peuvent être transposés au mode continu par remplacement des volumes V par les débits Q correspondant.

Quel que soit le mode employé (continu ou semi-continu) ou l'objectif visé (séparation ou décontamination), le procédé de flottation ionique peut se résumer en quatre extractions :

- L'extraction de la mousse dépendant de la technique de récupération (voir Partie I.3.3-, p. 30).

- L'extraction du solvant (l'eau) dépendant du drainage de la mousse (ou la hauteur de récupération).

- L'extraction du collecteur dépendant de son affinité pour l'interface liquide/air.

- L'extraction du colligend dépendant de son affinité pour le tensioactif (et donc pour l'interface).

Ces différentes extractions peuvent être caractérisées par des paramètres d'efficacité dépendant (i) des grandeurs caractéristiques (V^i, V^R, V^C et C_X^i, C_X^R, C_X^C) mais également (ii) de la cinétique et de la thermodynamique du procédé de flottation.

IV.1.2- Analyse critique des paramètres d'efficacité de la flottation ionique

En flottation ionique, la quantité totale de soluté X (tensioactif TA et cation métallique M^{n+}) extraite ($V^C C_X^C$) peut se décomposer en deux termes (Équation 47).[245] Un terme d'interface indiquant la quantité de solutés adsorbés à la surface des bulles ($A^M \Gamma_X$) qui dépend de la quantité de surface totale développée par la mousse lors de l'expérience (A^M) et du recouvrement de l'interface par le soluté (Γ_X) exprimé en $mol.m^{-2}$, et un second terme de transport représentant la quantité de solutés

entrainés par le liquide contenu dans la mousse ($V^C C_X^R$) qui dépend de la quantité totale de liquide extrait durant le procédé (V^C) et de la concentration du soluté dans ce liquide (C_X^R).

Équation 47 : Conservation de matière d'un soluté X dans la mousse collapsée.

$$V^C C_X^C = V^C C_X^R + A^M \Gamma_X$$

Ces deux modes, extraction par les interfaces et transport, influencent l'efficacité de l'extraction des solutés. Celle-ci peut être décrite par différents paramètres.

Les paramètres d'efficacité de la flottation ionique sont définis à l'aide des grandeurs caractéristiques de l'expérience et des équations de conservation du volume de liquide et de la masse, et sont présentés dans le Tableau 37. Ils sont reliés entre eux par l'équation bilan généralisée de l'extraction par flottation (voir Tableau 37) qui met en évidence les différentes voies mises en jeu.

Le rendement de flottation ionique (R),[i] un paramètre classiquement rencontré dans les différents procédés d'extraction ou de synthèse, représente la quantité totale extraite par rapport à la quantité totale (atteignable).[66, 72, 82, 185] Cependant, dans le cas de la flottation, ce paramètre ne tient pas compte du mode d'extraction (interfaces ou transport).[185] De ce fait, un rendement de 100 % peut correspondre aussi bien au déplacement de la totalité du liquide de la colonne vers le ballon ($T = 1$) ou à une décontamination totale de la solution initiale ($P = 0$). Ces deux conditions ($T = 1$ ou $P = 0$) sont les seules permettant d'obtenir un rendement de 100%, ce qui est vérifié mathématiquement par l'équation bilan généralisée de la flottation ionique (voir Tableau 37).

Le rendement R peut donc se décomposer en un rendement d'interface R^I et un rendement de transport R^T (Équation 48).

Équation 48 : Définition du rendement d'interface R_X^I et du rendement de transport R_X^T d'un soluté X.

$$R_X^I = \frac{A^M \Gamma}{V^i C_X^i} = 1 - P$$

$$R_X^T = \frac{V^C C_X^R}{V^i C_X^i} = PT$$

Le premier dépend uniquement de l'extraction par les interfaces représentée par le paramètre de pollution P.[ii] Plus ce paramètre est faible, moins le retentât est pollué en fin de flottation, autrement dit, plus la solution initiale est décontaminée. Le second résulte à la fois de l'effet des interfaces P, fixant la concentration dans le liquide contenu dans la mousse, et à la fois du transport T donnant la quantité de ce liquide entrainé dans le concentrât.

[i] Préférer l'appellation « fraction extraite » (*IUPAC Goldbook*). $0 < R < 1$
[ii] $0 < P < 1$

Tableau 37 : Description des paramètres d'efficacité de l'extraction par flottation ionique dans le cas d'expériences semi-continues.

Équation bilan généralisée de la flottation :	$R = R^I + R^T = 1 + P(T-1) = TE$	
Paramètre	Équation	Commentaires
Rendement (R)	$R = \frac{V^C C^C}{V^i C^i}$	- **Représente la quantité totale de soluté[i] extrait** - Caractérise le procédé dans sa globalité - Ne différencie pas effet d'interfaces et effet de transport - Composé d'un rendement d'interface R_X^I et d'un rendement de transport R_X^T - Souvent confondu avec le rendement d'interface $R_X^I = 1 - P_X$ en flottation
Transport (T)	$T = \frac{V^C}{V^i}$	- **Représente la quantité d'eau extraite (R_{eau})** - Caractérise l'entrainement du liquide dans la mousse - Indépendant de l'effet des interfaces - Dépend de la fraction liquide de la mousse (liée à sa hauteur et au débit de gaz) - Dépend de la quantité de mousse créée - Parfois occulté
Pollution (P)	$P = \frac{C^R}{C^i}$	- **Représente l'appauvrissement en soluté de la solution initiale** - Caractérise la pollution de l'eau (inverse d'un facteur de décontamination) - Indépendant de l'entrainement du liquide - Dépend uniquement de l'extraction par les interfaces (A^M et Γ_X) - Encore parfois utilisé comme rendement en flottation (sous la forme $1-P$)
Enrichissement (E)	$E = \frac{C^C}{C^i}$	- **Représente l'enrichissement des solutés dans le concentrât** - Caractérise l'accumulation des solutés dans la mousse - Tiens compte de l'extraction du soluté et de l'eau - Pour les cations métalliques, dépend de la stœchiométrie des espèces adsorbées - Dépend de la dynamique (drainage, entrainement) (*cf.* T) - Dépend de l'affinité des espèces extraites (TA ou M_xTA_y) pour l'interface (*cf.* P_X)
Séparation (S)	$S = \frac{C^C}{C^R} = 1 + \frac{A^M \Gamma}{V^C C^R}$	- **Représente le rapport entre l'effet des interfaces et l'effet de transport** - Caractérise l'efficacité du procédé - Sa valeur n'a pas de réel sens physique - Utilisé principalement en fractionnement de mousse

Le paramètre de transport T,[ii] représente la quantité de liquide déplacé de la colonne vers le ballon[78-80, 245, 246] et par conséquent il quantifie la quantité d'ions ou de tensioactifs[iii] ayant été extraits par simple déplacement. Ce paramètre est fortement lié à l'humidité de la mousse (ou fraction liquide). Cette dernière est fixée par le protocole expérimental en termes de débit de gaz et de hauteur de

[i] Tensioactif (TA) ou cation métallique (M^{n+}).
[ii] $0 < T < 1$
[iii] Sous forme de monomère ou de micelles.

récupération de mousse. En effet, augmenter le débit de gaz permet d'entrainer plus de liquide dans la mousse conduisant à une mousse plus humide donc un transport plus important ;[77, 80] tandis qu'augmenter la hauteur de récupération augmente le temps de résidence de la mousse et donc son temps de drainage (libre) conduisant à une mousse plus sèche et par conséquent à un transport plus faible.[80] Le transport augmente également avec la quantité de mousse créée qui est elle-même reliée à la concentration initiale en tensioactif.[78] Plus ce paramètre d'entrainement T est élevé, plus l'effet de concentration induit par l'extraction par les interfaces sera réduit ce qui provoque une diminution de l'enrichissement (E) des solutés dans le concentrât.[245] Certains auteurs occultent cet effet d'entrainement du liquide lors de l'extraction[4, 19, 235, 247-249] en considérant que celui-ci est négligeable lorsqu'il ne dépasse pas les 10 %.[82] Cependant cela peut engendrer une erreur d'environ 50 % sur la lecture du rendement R dans le cas d'une décontamination faible ($P = 0{,}9$).[i]

Un autre paramètre important est le facteur d'enrichissement E.[ii, 19, 66, 78-80, 245, 246] Il indique l'accumulation des solutés dans la mousse et représente le facteur de concentration de ces derniers dans le concentrât. Il est d'autant plus élevé que l'effet des interfaces est important et que l'entrainement T est faible.[80] Ce paramètre a l'avantage de prendre en compte à la fois l'effet des interfaces et l'effet de transport du liquide. Une extraction de soluté réussie correspond donc à un facteur d'accumulation élevé.

Un paramètre de séparation S est parfois utilisé pour décrire l'efficacité de la flottation. Il représente le rapport entre le facteur d'enrichissement E et le facteur de pollution P et est généralement utilisé en fractionnement de mousse.[77, 78, 185, 245] Des valeurs de S comprises entre 1 et 2 indiquent un effet d'entrainement prépondérant vis-à-vis de l'effet des interfaces. Au-delà de 2, la valeur de ce facteur de séparation n'a plus de réelle signification physique et ne peut pas être discutée en termes d'efficacité d'extraction (Figure 60). En effet, un facteur de séparation de 10 peut correspondre à une solution initiale dépolluée à 80 % ($1 - P$), et une solution concentrée 2 fois (E) dans 44 % (T) du liquide initial ; ou bien à une solution initiale dépolluée à 1 % dont la mousse a concentré le soluté environ 10 fois dans 0,1 % du liquide initiale.

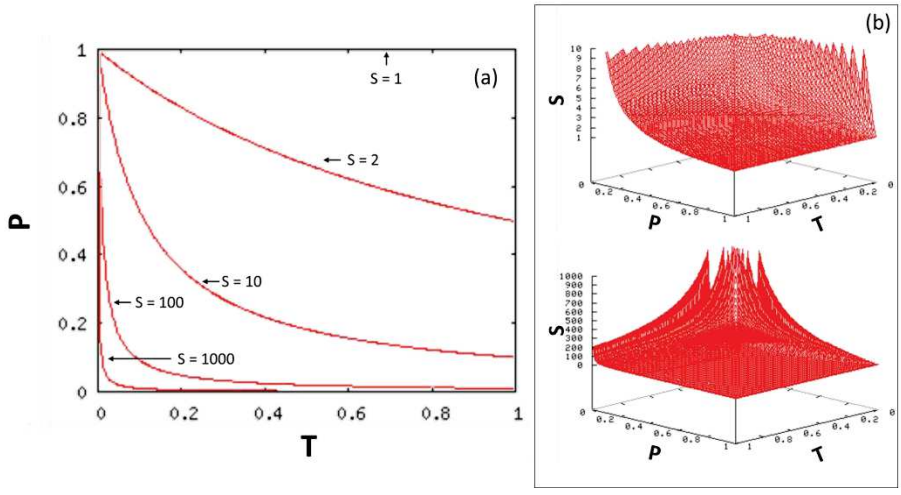


Figure 60 : Valeurs du facteur de séparation en fonction des grandeurs de l'expérience : (a) ensemble des couples de solution [P, T] possibles pour une même valeur de S, (b) ensembles des solutions pour toutes valeurs de S.

[i] On lira : $1 - P = 0{,}1$; au lieu de $1 - P + PT = 0{,}19$ soit une erreur de 47,34 %.
[ii] $E \geq 1$. Pour $E < 1$ on pourra parler de déplétion.

L'ensemble de ces paramètres permet de décrire le procédé de flottation en termes d'extraction ou plus particulièrement d'accumulation, c'est-à-dire de séparation vis-à-vis du solvant. De plus, l'équation bilan généralisée du Tableau 37 montre bien l'interdépendance de ces différents paramètres. Une séparation efficace signifie donc que la solution est décontaminée ($P \to 0$ et $R \to 1$), et que la mousse a entrainé peu de liquide ($T \to 0$ et $E \to +\infty$). L'efficacité du procédé de flottation ionique ne peut donc pas être discutée sans prendre en compte l'ensemble des grandeurs (voir Tableau 38).

Tableau 38 : Résumé de l'influence de la valeur des paramètres d'efficacité sur les mécanismes de flottation.

Si	Alors	donc
$E = 1$ ou $P = 1$	$S = 1$ et $R = T$	Extraction par entrainement uniquement
$P = 0$	$R = 1$	Extraction totale par les interfaces
$T = 1$	$R = P = E = S = 1$	Extraction totale par transport
$T = 0$	$P = 1$ et $R = E = 0$	Pas d'extraction

Dans le cas de l'extraction d'ions, les rendements et facteurs d'accumulation maximums atteignables dépendent des concentrations initiales en tensioactif et en ion et du rapport de ces concentrations du fait de la stœchiométrie des espèces adsorbées (TA_xM_y, *cf.* électroneutralité).[78] De plus, ces valeurs dépendent également de la cinétique et de la thermodynamique du procédé de flottation. Dans le cas où on est en excès de cation(s) métallique(s) par rapport aux conditions stœchiométriques, on peut définir un coefficient de stœchiométrie à l'interface ST comme étant le rapport entre l'excès de surface du tensioactif Γ_{TA} et celui de l'ion considéré $\Gamma_{M^{n+}}$ en extraction. Ce paramètre pouvant être relié aux paramètres d'efficacité du procédé, il renseigne sur la stœchiométrie des espèces/complexes formé(e)s à l'interface si cette dernière est à saturation (Équation 49). Dans le cas d'une flottation semi-continue, ce paramètre ne peut être calculé en fin d'expérience que si l'on est en excès de métal par rapport aux conditions stœchiométriques d'échange ionique.

Équation 49 : Définition du coefficient de stœchiométrie moyen à l'interface ST.

$$ST = \frac{\Gamma_{TA}}{\Gamma_{M^{n+}}} = \frac{(1 - P_{TA})C_{TA}^{i}}{(1 - P_{M^{n+}})C_{M^{n+}}^{i}}$$

L'ensemble de ces paramètres est défini de la même manière lors d'expériences de séparation. Lorsque l'on désire séparer des ions entre eux via le procédé de flottation, cela signifie que l'on souhaite accumuler préférentiellement l'un d'entre eux vis-à-vis des autres dans la mousse.[185] On parle alors de sélectivité. Cette sélectivité se traduit par l'affinité qu'ont les ions pour le tensioactif collecteur. Celle-ci est parfois définie à partir des paramètres d'efficacité comme le rapport des facteurs d'accumulation des solutés X et Y que l'on veut comparer (Équation 50).[83, 250]

Équation 50 : Sélectivité Σ_X^Y du soluté X par rapport au soluté Y.

$$\Sigma_X^Y = \frac{E_X}{E_Y} = \frac{R_X}{R_Y}$$

Cependant, cette définition n'est valable que dans le cas où les ions à séparer sont de même charge, rendant ce coefficient peu pertinent pour la détermination des grandeurs thermodynamiques. De plus, ce coefficient dépend fortement des caractéristiques de l'expérience telle que l'humidité de la mousse liée à l'entrainement.[83, 250] Afin de s'affranchir de cette dépendance, certains auteurs définissent, par analogie à la réaction d'échange ionique, la sélectivité comme étant la constante d'équilibre d'échange ionique K_X^Y (Équation 42). D'après les définitions précédentes, la valeur de ce coefficient peut alors être obtenue directement à partir des paramètres d'efficacité (Équation 51).

Équation 51 : Définition de la constante de sélectivité K_X^Y à partir des rendements d'interfaces $1 - P$.

$$K_X^Y = \frac{1 - P_X}{1 - P_Y}$$

Des modèles cinétiques et thermodynamiques ont également été développés afin de décrire le procédé de flottation ionique en terme d'extraction et de séparation et son détaillés dans la suite.

IV.1.3- Cinétique de la flottation

La cinétique d'extraction d'ions par flottation sur colonne fait référence à l'évolution du rendement d'extraction R_i en fonction du temps. Cette évolution est caractérisée par une vitesse d'extraction d'ion v_e (en min^{-1}), correspondant au taux de rendement d'extraction $R_{i,t}/t$. On parle donc de cinétique rapide lorsque l'extraction maximale est atteinte sur un temps court.

Cette vitesse d'extraction est contrôlée par la cinétique d'adsorption de l'ion à la surface des bulles dans le liquide et en conséquence par la quantité adsorbée sur la bulle.[i] Cette quantité est maximale lorsque la valeur d'équilibre d'adsorption du tensioactif $\Gamma_{éq}$, et donc de l'ion, est atteinte à la surface des bulles.[82, 235] Le temps pour atteindre cet équilibre $t_{éq}$ dépend principalement du coefficient de transfert de masse de l'ion k_m[ii] et de l'activité de surface du complexe collecteur/colligend caractérisée par la pente initiale b de la fonction $\gamma = f(C_{M^{n+}})$[iii] (Équation 52).

Équation 52 : Isotherme d'adsorption d'un métal à la surface d'une bulle.[235]

$$\frac{\Gamma_t}{\Gamma_{éq}} = 1 - exp\left(-\frac{(n+1)RTk_m}{nb}t\right)$$

où Γ_t et $\Gamma_{éq}$ sont respectivement l'excès de surface du métal à l'instant t et à l'équilibre ($mol.m^{-2}$), n le nombre de charges du métal, R la constante des gaz parfaits (8,314 $J.mol^{-1}.K^{-1}$), T la température absolue (K), k_m le coefficient de transfert de masse de l'ion ($m.s^{-1}$), b la pente initiale à faible concentration en tensioactif ($N.m^2.mol^{-1}$) et t le temps (s).

Afin d'évaluer l'impact sur la cinétique d'extraction, ce temps $t_{éq}$ doit être comparé au temps de résidence moyen d'une bulle dans la colonne de liquide. Ce temps dépend de la vitesse d'ascension d'une bulle et de la hauteur de liquide à décontaminer. La vitesse d'ascension peut être estimée à partir de la loi de *Stokes* pour des bulles d'air dans l'eau pure (Équation 53).

[i] Plus la quantité d'ions adsorbés par bulle est importante, plus la surface spécifique de la mousse nécessaire à l'extraction de la totalité de l'ion sera réduite.

[ii] Dépendant du diamètre des bulles d_B.

[iii] Soit l'équation à faible concentration en complexe TA-M^{n+} : $\gamma = \gamma_0 - bC_{M^{n+}}$ où γ_0 est la tension de surface de l'eau pure (72 $mN.m^{-1}$ à 21°C) et $C_{M^{n+}}$ la concentration de l'ion M^{n+} dans la solution moussante (retentât).

Équation 53 : Vitesse d'ascension d'une bulle U_B dans un liquide pure déterminée à partir de la relation de Stokes.[185, 234]

$$U_B = \frac{2g\rho_l {r_B}^2}{9\eta_l}$$

où g est l'accélération de la pesanteur (9,81 m.s^{-2}), ρ_l est la masse volumique du liquide (kg.m^{-3}), r_B le rayon de la bulle (m) et η_l la viscosité dynamique du liquide (kg.m^{-1}.s^{-1}).

Dans le cas d'un liquide contenant des molécules d'hexadecylsulfate de sodium (SHS), pour des bulles de 80 µm de diamètre, le temps d'équilibre $t_{éq}$ a été estimé à 4 s et la vitesse d'ascension à 0,1 m.s^{-1}.[235] Cela veut dire que la hauteur de liquide minimale pour atteindre l'équilibre d'adsorption doit être de 43 cm environ.

Dans ces conditions d'équilibre, et à partir de mesures de tension de surface statiques sur des mélanges stœchiométriques d'alkyle sulfate et de cuivre, *Liu et Doyle*[235] ont établi un modèle cinétique d'extraction d'ions par flottation (Équation 54).

Équation 54 : Équation cinétique d'extraction d'un métal par flottation.

$$C_{M^{n+},t} = C_{M^{n+},i}\left[0{,}1 + 0{,}9exp\left(\frac{-6nbQ_{air}}{(n+1)d_B VRT}t\right)\right]$$

où $C_{M^{n+},i}$ et $C_{M^{n+},t}$ sont respectivement la concentration molaire initiale et à l'instant t du métal M dans la solution (mol.L^{-1}), Q_{air} le débit de gaz (m^3.s^{-1}), d_B le diamètre moyen des bulles (m), et V le volume de solution (m^3).

Ce modèle souligne les paramètres influençant la vitesse d'extraction de l'ion ($v_e = R_i/t$) et par conséquent le temps de l'expérience de flottation (ou temps de traitement). Ces paramètres se divisent en deux grandes catégories :

- Les paramètres physiques du procédé : ils quantifient la quantité d'interfaces créées par unité de temps et de volume et sont caractérisés ici par le débit Q_{air}, le volume de solution à traiter V et le diamètre des bulles d_B.[i] Des petites bulles développent une plus grande quantité de surface que des grosses bulles et l'augmentation de la quantité de bulles entraine un traitement de la solution plus court.

- Les paramètres chimiques du système: ils reflètent la quantité d'ions adsorbés par unité de surface et sont quantifiés ici par l'activité de surface du complexe tensioactif/ion (b) et la charge de l'ion n. Plus l'ion est chargé plus le complexe métallo-surfactant est tensioactif (voir Figure 28 p. 76); et plus le complexe est tensioactif plus il s'adsorbe à l'interface (excès de surface élevé).

En résumé, ces modèles cinétiques permettent de dégager deux paramètres principaux influençant aussi bien la hauteur de colonne efficace pour l'extraction que la durée du traitement par flottation. Ces paramètres sont la taille des bulles et l'activité de surface de la molécule adsorbée (tensioactif seul ou complexe métallo-tensioactif). Diminuer la taille des bulles permet de diminuer la hauteur de la colonne de liquide (Équation 53) et le temps de traitement (Équation 54). Un tensioactif avec une

[i] Qui dépend principalement de la méthode de génération des bulles.

vitesse d'adsorption élevée sera extrait plus rapidement qu'un tensioactif s'adsorbant moins rapidement, allongeant de cette manière la durée du traitement.

L'ensemble des remarques tirées de ces modèles a été vérifié dans la littérature.[247] Cependant, le modèle de la cinétique d'extraction (Équation 54) ne prend pas en compte la modification de la taille et de la forme des bulles liée à l'adsorption des tensioactifs et à la diminution de la pression hydrostatique avec la hauteur de liquide. De plus, ces modèles ne tiennent pas compte des équilibres de drainage et d'adsorption existant dans la mousse.[246] Ces derniers déterminent la hauteur optimale de récupération des mousses donnant les mousses les plus sèches et les plus concentrées possible.

IV.1.4- Modèle thermodynamique

Les modèles thermodynamiques ont été décrits par *Warr & coll.* à partir de l'équilibre d'échange ionique à l'interface, rappelé ici (Équation 55),[239, 242, 243] qui permet de définir une constante thermodynamique de sélectivité K_X^Y.

Équation 55 : Équilibre d'échange ionique à la surface des bulles.

$$mzX_{(aq)}^{n+} + nTA_mY_{z\,(ads)} \rightleftharpoons mTA_nX_{z\,(ads)} + nzY_{(aq)}^{m+}\ ;\ K_X^Y = {K_X^{ads}}^m {K_Y^{ads}}^{-n}$$

Cette constante de sélectivité peut être utilisée pour déterminer l'énergie libre d'échange d'ions et ainsi fournir des informations concernant le mécanisme microscopique de sélectivité. Cependant celle-ci n'est pas accessible expérimentalement, seule une constante apparente dépendante des conditions expérimentales ${K_X^Y}_{app}$ peut être déterminée (Équation 56).

Équation 56 : Coefficient de sélectivité défini comme la constante de sélectivité apparente.

$${K_X^Y}_{app} = \left({K_X^{ads}}_{app}\right)^m \left({K_{XY}^{ads}}_{app}\right)^{-n} = \left(\frac{\Gamma_{TA_nX_z}}{[X^{n+}]^z {\Gamma_{TA^{z-}}}^n}\right)^m \left(\frac{[Y^{m+}]^z \Gamma_{TA^{z-}}{}^m}{\Gamma_{TA_nY_z}}\right)^n$$

$${K_X^Y}_{app} = \frac{[Y^{m+}]^{nz} {\Gamma_{TA_nX_z}}^m}{[X^{n+}]^{mz} {\Gamma_{TA_nY_z}}^n}$$

où n, m et z sont les nombres de charges respectivement de l'ion X^{n+}, de l'ion Y^{m+} et du tensioactif collecteur TA^{z-}.

En considérant une étape élémentaire de flottation dans laquelle une petite quantité d'interface dA est créée et est à l'équilibre avec la solution, on peut alors relier la variation de concentrations de chacun des ions dans la solution $d[X^{n+}]$ et $d[Y^{m+}]$ avec la quantité adsorbée liée à la séparation de la mousse (Équation 57).[68]

Équation 57 : Variation de la concentration en ion X^{n+} et Y^{m+} en fonction de la quantité d'interface créée.

$$d[X^{n+}] = -\frac{z\Gamma_{TA_nX_z}dA}{V}$$

$$d[Y^{m+}] = -\frac{z\Gamma_{TA_nY_z}dA}{V}$$

où V est le volume de la solution.

En prenant en considération la définition du coefficient de sélectivité $K_{X\ app}^{Y}$ et celle de la variation de concentrations des ions, on arrive à l'équation différentielle suivante :

Équation 58 : Équation différentielle générale pour l'extraction des ions par échange ionique.

$$\frac{(d[X^{n+}])^m}{(d[Y^{m+}])^n} = K_{X\ app}^{Y}\frac{[X^{n+}]^{mz}}{[Y^{m+}]^{nz}}\left(\frac{zdA}{V}\right)^{m-n}$$

La résolution de cette équation n'est généralement réalisée que dans le cas de tensioactifs monochargés ($z = 1$) et pour des ions de même charge ($n = m$).[68, 83, 242] Dans ce cas, on obtient l'expression du coefficient de sélectivité en fonction de la concentration des ions en solution (Équation 59). On le détermine alors expérimentalement en traçant $ln[X^{n+}]$ en fonction de $ln[Y^{n+}]$ au cours d'une expérience de flottation.[68, 69, 83, 240-243, 251]

Équation 59 : Relation entre la concentration des ions en compétition et le coefficient de sélectivité.

$$ln[X^{n+}] = K_{X\ app}^{Y}ln[Y^{n+}] + C$$

où C est une constante (sans unité).

À partir de cette définition de la constante de sélectivité, il a été montré dans la littérature que pour des ions de charges différentes, l'ion le plus chargé est extrait préférentiellement.[3, 243, 252, 253] Cela peut s'expliquer par la théorie de la double couche qui stipule que plus la charge des ions est importante, plus ceux-ci sont proches de l'interface par réduction de la couche diffuse.[3] La loi de *Hardy-Schulze* indique également que la quantité de cations nécessaire pour neutraliser une surface chargée négativement, augmente avec la diminution de la charge des ions. Cela prévoit donc une augmentation de la sélectivité du collecteur avec la charge des ions soit $M^+ < M^{2+} < M^{3+}$. Il a également été montré que la sélectivité par flottation augmente avec le rapport charge sur rayon ionique.[253]

Afin de prévoir la valeur de ce coefficient de sélectivité, deux modèles thermodynamiques ont été élaborés. Il s'agit du modèle de tension de surface[243] et du modèle de déshydratation.[68, 239, 243] Le modèle de tension de surface se base sur l'activité de surface des entités métallotensioactives (TA_XM_Y). Ce modèle indique que le coefficient de sélectivité pour des ions de même charge correspond au rapport des constantes de linéarisation des courbes de tension de surface b (voir Partie IV.1.3-, p. 140). L'inconvénient de ce modèle est qu'il ne prend pas en compte les interactions entre les différentes espèces, que ce soit dans le volume ou à l'interface. De ce fait, il ne permet pas de prévoir la valeur du coefficient de sélectivité mais prévoit tout de même le bon ordre de sélectivité.[243]

Le second modèle, appelé modèle de déshydratation, donne une meilleure prédiction de la sélectivité des cations.[239, 241, 243] Celui-ci considère que l'énergie libre d'adsorption de Gibbs des métaux (ΔG^0_{ads}), c'est-à-dire associée au déplacement de ces derniers de la solution vers l'interface, n'est composée que d'un terme de déshydratation ΔG^0_{des} et d'un terme d'interaction électrique $\Delta G^0_{élec}$ négligeant de ce fait la possible complexation ΔG^0_{chel} ou la formation de liaisons hydrogène ΔG^0_{hyd} entre le tensioactif et les ions (Équation 60). Ce modèle traduit la déshydratation des cations par des considérations géométriques d'empilement à l'interface. Il considère que la première sphère d'hydratation des ions ne peut pas être déshydratée et que seule la partie en contact avec le tensioactif l'est. De plus, il fixe la stœchiométrie d'adsorption à l'interface donnant un écrantage totale des charges (équivalent à la stœchiométrie d'un complexe neutre adsorbé).

Équation 60 : Énergie libre standard de Gibbs pour l'adsorption.

$$\Delta G^0_{ads} = \Delta G^0_{élec} + \Delta G^0_{des} + \Delta G^0_{hyd} + \Delta G^0_{chel}$$

Ces modèles donnent notamment pour le SDS[243] l'ordre de sélectivité Cu^{2+} > Ca^{2+} > Pb^{2+} vérifié expérimentalement, et pour les carboxylates l'ordre Li^+ > Na^+ > K^+ > Rb^+ >Cs^+.[83]

La définition du coefficient de sélectivité en fonction des paramètres expérimentaux n'est possible que dans le cas d'ions possédant la même charge. On pourra tout de même, dans la suite, discuter la sélectivité entre ions de charges différentes en se plaçant dans les conditions pour lesquelles on a égalité du nombre de charges apportées par chacun des cations, appelées conditions isoélectrique soit $n[X^{n+}] = m[Y^{m+}]$, et ainsi définir un ordre de sélectivité globale de l'AKYPO® pour l'ensemble des ions sélectionnés.

Cette première section a permis de rappeler, résumer et surtout de rassembler l'ensemble des concepts propres à la flottation ionique, que l'on trouve généralement dispersés dans la littérature, et qui sont pourtant nécessaires à l'analyse globale des phénomènes d'extraction et de concentration ionique rencontrés lors d'expériences sur colonne. L'ensemble des grandeurs définies ici sera donc utilisé dans la suite pour décrire et comprendre les expériences d'extraction et de séparation que nous avons réalisées.

IV.2- Extraction en colonne de flottation

IV.2.1-Description du réacteur et protocole standard de flottation

Les solutions de flottation ont été préparées en dissolvant le tensioactif AKYPO® RO dans de l'eau Milli-Q (18 MΩ) jusqu'à atteindre une concentration de 0,5 mM, solution à laquelle a été ajouté différents sels de nitrates tels que le nitrate de néodyme hexahydraté $Nd(NO_3)_3.6H_2O$ (Sigma Aldrich, pureté de 99,9%), le nitrate d'europium hexahydraté $Eu(NO_3)_3.6H_2O$ (Rectapur, pureté de 99,9%), le nitrate de cuivre trihydraté $Cu(NO_3)_2.3H_2O$ (Strem Chemials, de pureté 99,5%), le nitrate de strontium $Sr(NO_3)_2$ (Sigma-Aldrich, pureté de 99,0%), le nitrate de calcium tétrahydraté $Ca(NO_3)_2.4H_2O$ (Sigma Aldrich, pureté de 99,0%), le nitrate de lithium $LiNO_3$ (Sigma, pureté de 99%) et le nitrate de sodium $NaNO_3$ (Strem Chemicals, de pureté 99%) à différents rapports molaires vis-à-vis du tensioactif. Dans le cas de l'extraction d'ion, un seul sel de nombre de charge n est dissous. Les conditions équimolaires correspondent donc à un rapport molaire TA/M^{n+} de 1 et les conditions stœchiométriques à un rapport molaire de n ce qui équivaut à un rapport de nombre de charges électriques de 1. Ces notions peuvent se transposer aux expériences de séparation.

Le pH initial est compris entre 3,6 et 4,0, dépendant de la nature du sel utilisé, et est ajusté à la valeur désirée en utilisant de la soude NaOH (1M) ou de l'acide nitrique (1M). Les expériences de flottation ont été réalisées dans des colonnes faites maison (Figure 61), basées sur les travaux de thèse d'*Annabelle Laplace*,[5] avec un diamètre interne de 28 mm et une hauteur de 250 mm, refroidies avec de l'eau à 21°C à l'aide d'un cryostat (Julabo F25) et remplies avec 80 mL de solution de flottation. La mousse est créée par injection d'azote au travers d'un verre fritté P3 de diamètre de pores compris entre 16 et 40 µm à un débit de 5 $mL.min^{-1}$. Le débit est régulé à l'aide d'un débitmètre avec régulateur de débit (BROOKS SLA5850). La mousse est récupérée par débordement à une hauteur de 210 mm correspondant à une hauteur de mousse de 80 mm au-dessus de la solution. La mousse se déverse dans un ballon en verre de 1 L fermé par un bouchon à jupe percé par une aiguille pour être en légère surpression par rapport à la pression atmosphérique et limiter l'évaporation. Les expériences sont arrêtées lorsque la solution ne mousse plus suffisamment pour déborder (entre 5 et 7 heures après le début du moussage et suivant les conditions initiales). Le ballon de récupération est pesé pour déterminer la masse de concentrât en fin de flottation. Des échantillons sont prélevés dans la solution mère avant la flottation et dans le retentât (solution finale dans la colonne) et le concentrât (mousse collapsée) à la fin de l'expérience. Les échantillons sont ensuite analysés par ICP-OES pour la détermination de la concentration des ions (Annexe A.1-, p. 180) et par COT pour la détermination de la concentration en tensioactifs (Annexe A.2-, p. 182).

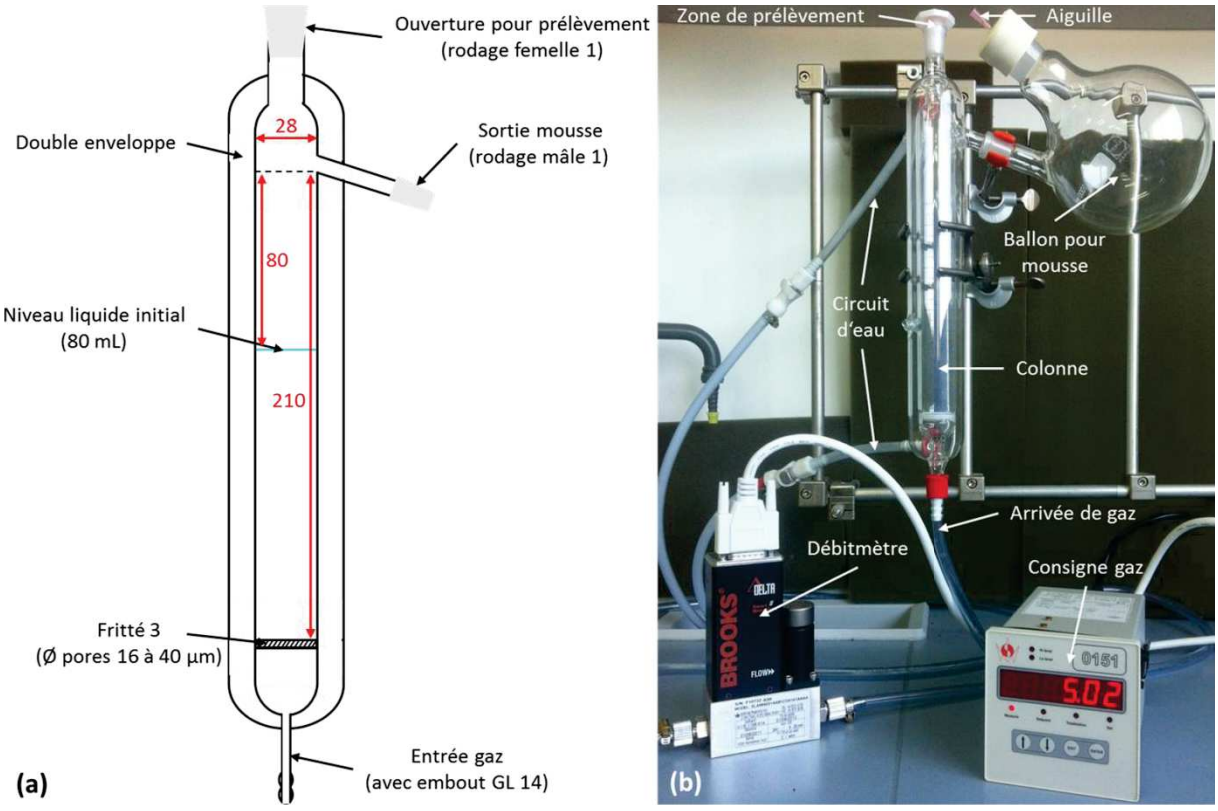


Figure 61 : Montage expérimental des expériences de flottation ionique semi-continue. À gauche (a) le schéma technique de la colonne de flottation où les longueurs sont exprimées en millimètres et à droite (b) une photographie du montage.

IV.2.2-Extraction du néodyme : de l'excès d'ions aux ultra traces

Dans cette section on s'intéresse à l'effet du pH sur l'extraction des ions par flottation. On commencera par présenter la flottation du tensioactif seul, puis on comparera l'extraction du néodyme avec le tensioactif AKYPO® à celle avec un tensioactif similaire, le BRIJ® O10, possédant la même structure mais sans fonction carboxylate. On s'intéressera ensuite à l'extraction du cuivre et du lithium en fonction du pH puis on regardera l'extraction de l'europium, du calcium, du strontium, et du sodium à pH fixe.

IV.2.2.1- Flottation de l'AKYPO® RO 90 VG

On fait flotter le tensioactif AKYPO® seul à une concentration de 0,5 mM pour différentes valeurs de pH. Sa concentration mesurée par analyse COT ainsi que la mesure des différents volumes permettent de remonter aux paramètres d'efficacité de l'extraction (Figure 62).

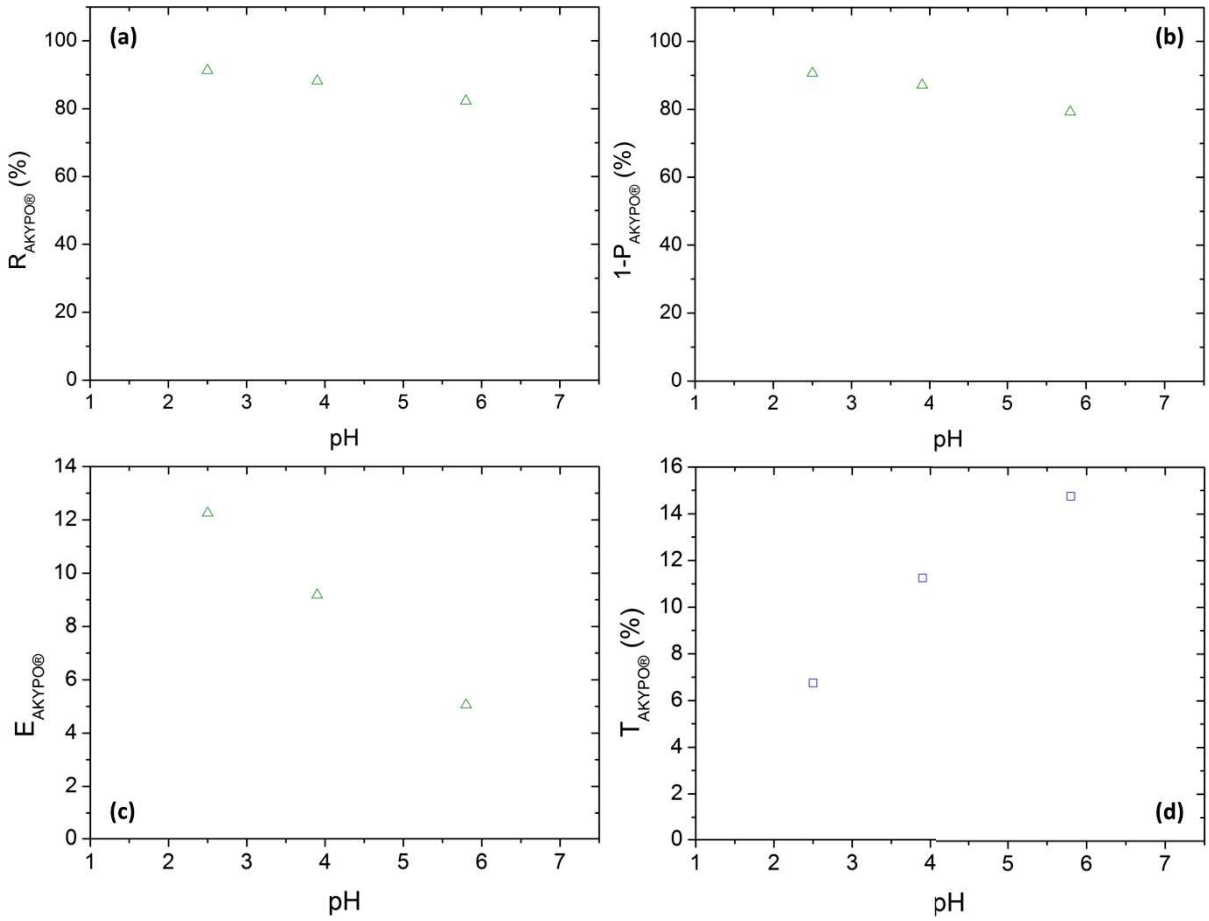


Figure 62 : Paramètres d'efficacités de l'extraction par flottation de l'AKYPO® à 0,5 mM. (a) Rendement d'extraction $R_{AKYPO®}$, (b) rendement d'interface $1 - P_{AKYPO®}$, (c) facteur d'enrichissement $E_{AKYPO®}$ et (d) transport $T_{AKYPO®}$ en fonction du pH.

Le rendement d'extraction du tensioactif $R_{AKYPO®}$ en fonction du pH nous montre que le tensioactif est extrait à plus de 80 % dans la mousse et que ce rendement diminue avec le pH. Le rendement d'interface $1 - P_{AKYPO®}$ suit la même allure et montre que le tensioactif est principalement extrait par les interfaces. Cette diminution peut être expliquée d'une part par l'augmentation de la valeur de la CMC du tensioactif avec le pH (voir Tableau 25, p. 66 en Partie II.2.4.3-) et d'autre part par la diminution de la moussabilité avec la diminution de la concentration en tensioactif (voir Figure 41, p. 106 en Partie III.2.2.1-). Lors de la flottation semi-continue, la concentration en tensioactif dans la solution diminue au cours du temps. De ce fait, la moussabilité de la solution diminue jusqu'à atteindre une concentration critique à partir de laquelle la mousse formée se casse et donc ne déborde plus. Cette concentration critique est d'autant plus élevée que le pH de la solution est élevée étant donné que la moussabilité dépend de la CMC. Une observation intéressante est que la solution mousse plus longtemps en condition acide, pouvant justifier cette dépendance avec la CMC.

D'autre part, l'enrichissement du tensioactif $E_{AKYPO®}$ diminue avec le pH indiquant que la concentration dans le concentrât diminue. Cette décroissance est à relier au transport $T_{AKYPO®}$ qui nous montre qu'en conditions basiques, on entraîne plus d'eau qu'en conditions acides. Cette observation s'explique simplement à l'aide des résultats obtenus grâce au Foamscan qui nous indiquent que les mousses basiques sont plus humides que les mousses acides (voir Figure 46, p. 112 en Partie III.2.2.3-) car même si les films sont plus minces, la mousse est plus dense. De ce fait

augmenter le pH ne change que peu la quantité d'AKYPO® extraite, mais augmente le volume d'eau entrainé, ce qui revient à diluer le concentrât, d'où une diminution du facteur d'enrichissement.

Ces résultats nous montrent que la majeure partie du tensioactif est extraite par les interfaces et que le pH, en jouant sur la qualité de la mousse, modifie l'efficacité de l'extraction en termes d'enrichissement.

IV.2.2.2- Extraction du néodyme en conditions stœchiométriques

On s'intéresse ici à l'extraction du néodyme par flottation en conditions stœchiométriques, ce qui correspond à un rapport molaire tensioactif/néodyme égal à 3. Afin de discerner les différents effets mis en jeu lors de la flottation de Nd^{3+} et de mettre en avant l'importance de la spéciation du cation métallique sur le type de flottation provoquée (flottation ionique ou flottation particulaire), un tensioactif sans fonction carboxylate a tout d'abord été utilisé. Il s'agit du tensioactif Brij® O10 qui présente une structure semblable à celle de l'AKYPO® RO 90 VG, mais sans fonction carboxylique terminale, et qui reste donc non-ionique quel que soit le pH (Figure 63).

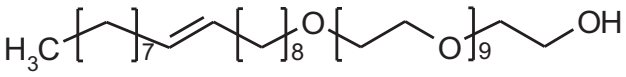


Figure 63 : Formule chimique tu tensioactif Brij® O10.

80 mL d'une solution de Brij® O10 à 0,5 mM et de néodyme à 0,167 mM (pH initiale de 6) sont placés dans la colonne pour flottation. Cette expérience est renouvelée à différents pH et les résultats d'extraction obtenus sont présentés en Figure 64.

En ce qui concerne l'extraction du Brij® O10, la courbe (a) nous indique que la quasi-totalité du tensioactif est enlevée et la courbe (b) souligne que cette extraction se fait uniquement par les interfaces. La courbe (c) indique que le tensioactif est concentré environ vingt fois dans le concentrât et la courbe (d) nous montre que seulement 5 % du liquide initiale, correspondant à 4 mL de solution, sont entraînés dans la mousse pendant la totalité de l'expérience. De plus, l'allure générale de l'ensemble de ces courbes indique que les paramètres d'extraction du Brij® O10 ainsi que le transport T sont indépendant du pH.

En ce qui concerne l'extraction du néodyme pour les pH inférieurs à 8, celui-ci est très peu flotté ($R < 10$ %) et son extraction s'effectue uniquement par entrainement du liquide dans la mousse ($1 - P \approx 0$) (voir Figure 64 a et b). De ce fait la concentration du néodyme dans le concentrât et celle dans le retentât sont identiques à la concentration initiale d'où un facteur d'enrichissement E égal à 1. Pour les pH supérieurs à 8, la situation est complètement différente. Le néodyme est fortement extrait à plus de 92 % et principalement par les interfaces ce qui permet de le concentrer d'un facteur d'environ 17. Enfin, le pH ne semble pas affecter la structure de la mousse.

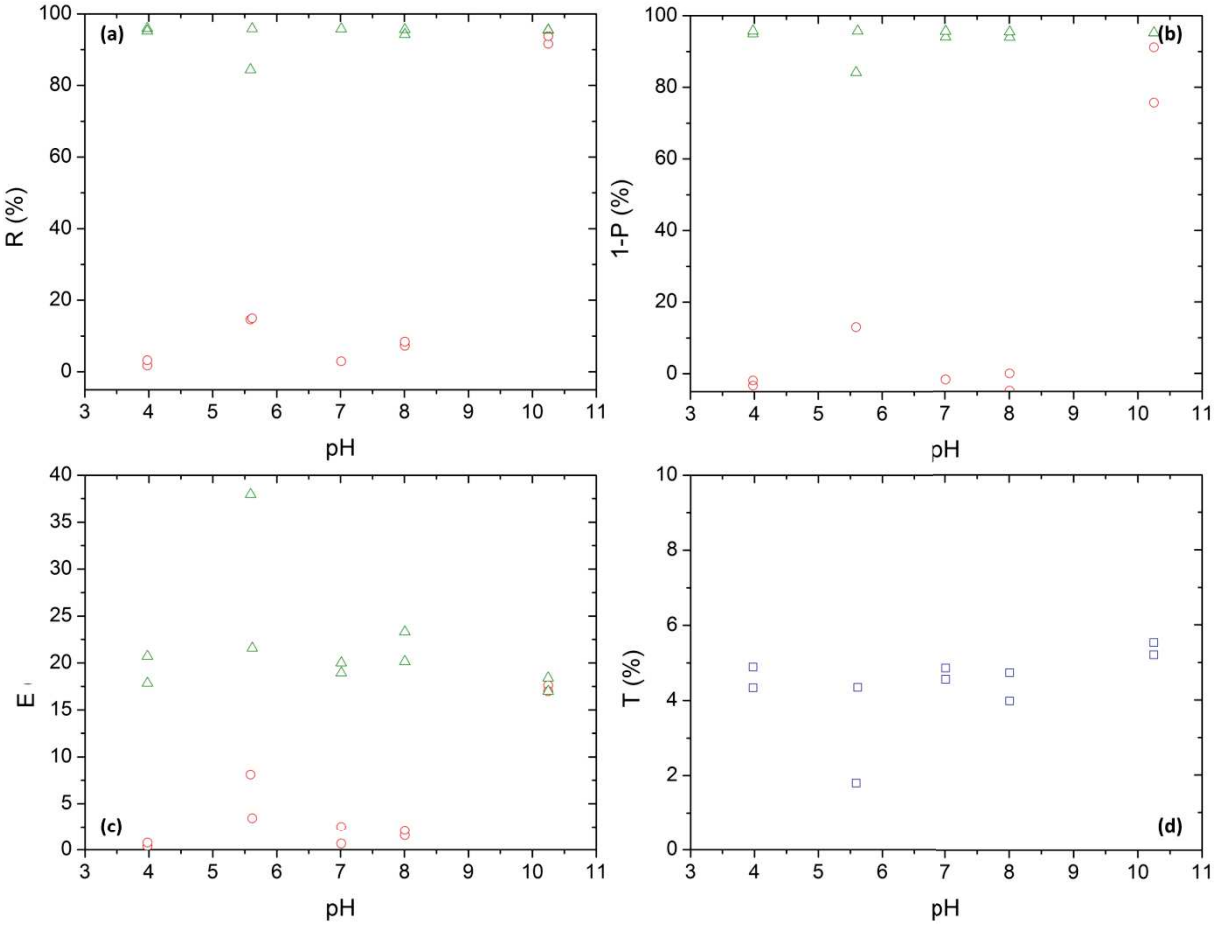


Figure 64 : Paramètres d'efficacité de l'extraction par flottation du néodyme (○) par le tensioactif Brij® O10 (△) à 0,5 mM et dans les conditions stoechiométriques. (a) Rendement d'extraction R , (b) rendement d'interface $1 - P$, (c) facteur d'enrichissement E et (d) transport T en fonction du pH.

Cette augmentation brutale de l'extraction du néodyme au-dessus de pH 8 peut être expliquée par la spéciation de l'ion (voir Figure 65). En effet à partir de pH 6, le premier hydroxyde de néodyme $Nd(OH)_n^{3-n}$ commence à se former et c'est à partir de pH 8 que l'on observe la formation du trihydroxyde de néodyme $Nd(OH)_{3(aq)}$. Ce dernier étant peu soluble, il précipite rapidement pour donner naissance à des agglomérats colloïdaux de couleur blanche. Les clichés de la mousse extraite pour un pH de 10,3 montrent bien la présence de ces précipités de néodyme à la surface des bulles (Figure 65).

Cette expérience nous permet de constater, d'une part qu'il n'y a pas d'interaction entre le néodyme et le Brij® O10 pour les faibles pH et que la formation de précipités de néodyme permet une extraction efficace du lanthanide. Dans ce derniers cas, peu d'avantages peuvent être tirés de la technique de flottation vis-à-vis de la précipitation classique excepté si le précipité formé reste en suspension et ne démixe pas. L'étape de filtration est simplement remplacée ici par une étape de flottation qui permet éventuellement d'éviter les problèmes de colmatage des filtres. Le Brij® O10 est alors utilisé comme simple moussant générant de l'interface.

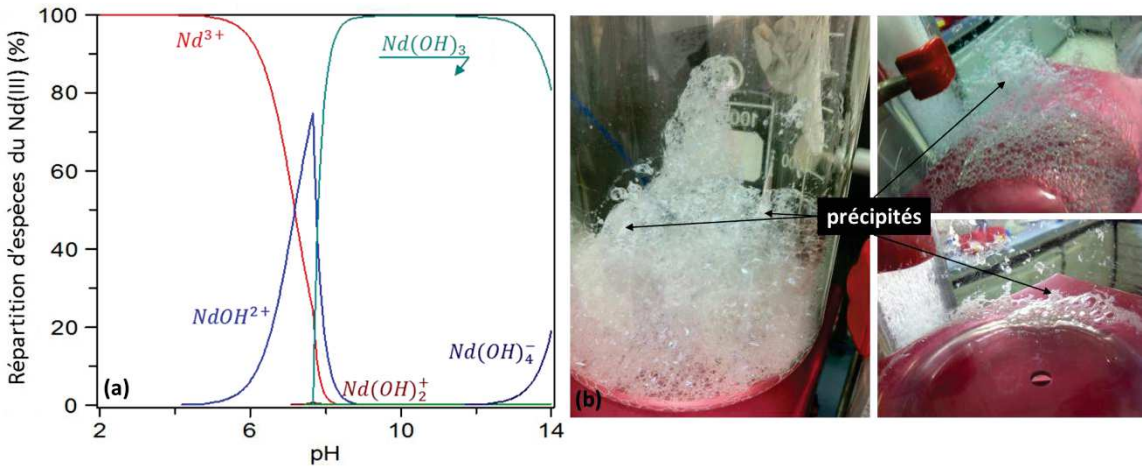


Figure 65 : (a) Spéciation du néodyme en fonction du pH pour une concentration totale de 0,167 mM réalisée à partir des constantes déterminées en Partie II.3.2-Étude de la complexation, et (b) photographies d'une mousse de Brij® O10 et de néodyme en conditions stœchiométriques à pH 10,3 à différents instants au cours du drainage libre.

On a donc montré que la spéciation du néodyme permet de mettre en avant deux domaines de la flottation : la flottation ionique pour les pH inférieurs à 8 et la flottation particulaire ou de précipités pour les pH supérieurs. Afin d'approfondir nos connaissances sur la flottation ionique du néodyme, on se restreindra à l'étude aux pH inférieurs à 8.

La flottation du néodyme avec l'AKYPO® en conditions stœchiométriques en fonction du pH est réalisée de la même manière que précédemment. Les résultats d'extraction obtenus sont présentés en Figure 66.

Tout d'abord, l'extraction du tensioactif est similaire à celle observée en l'absence de néodyme : environ 90 % du tensioactif sont extraits par les interfaces et l'extraction (R et $1-P$) diminue avec l'augmentation du pH comme l'enrichissement E. En ce qui concerne l'extraction du néodyme, celle-ci s'effectue principalement par les interfaces étant donné que le rendement R et le rendement d'interface $1-P$ sont sensiblement égaux et que le facteur de transport T reste relativement faible et n'augmente que faiblement (varie entre 4 et 8,5 %). À faible pH (< 3) le néodyme ne s'adsorbe pas du tout sur les interfaces tandis qu'au-delà de pH 3 ($\approx pK_a - 2$) l'adsorption se fait progressivement jusqu'à atteindre un pourcentage d'extraction d'environ 90 % à pH 7. En basifiant la solution, on favorise la forme carboxylate du tensioactif AKYPO® et on favorise les interactions électrostatiques avec le néodyme ce qui explique cette augmentation progressive de l'extraction.

La flottation du néodyme est donc fortement liée aux interactions électrostatiques. Cependant une question peut se poser quant à la participation des groupements éthoxy (EO) de la partie polaire du tensioactif, potentiellement complexants comme cela est parfois observé dans le cas d'éther couronne polyéthoxylé cyclique, sur l'extraction du néodyme. Les expériences réalisées précédemment avec le Brij® O10 ont montré que le néodyme n'était pas extrait quel que soit le pH. De plus, la flottation avec l'AKYPO® en pH acide souligne une extraction nulle. Ces deux résultats confirment que les atomes d'oxygène de la partie polyéthoxylée du tensioactif ne participent pas à l'extraction et donc ne complexent pas les ions.

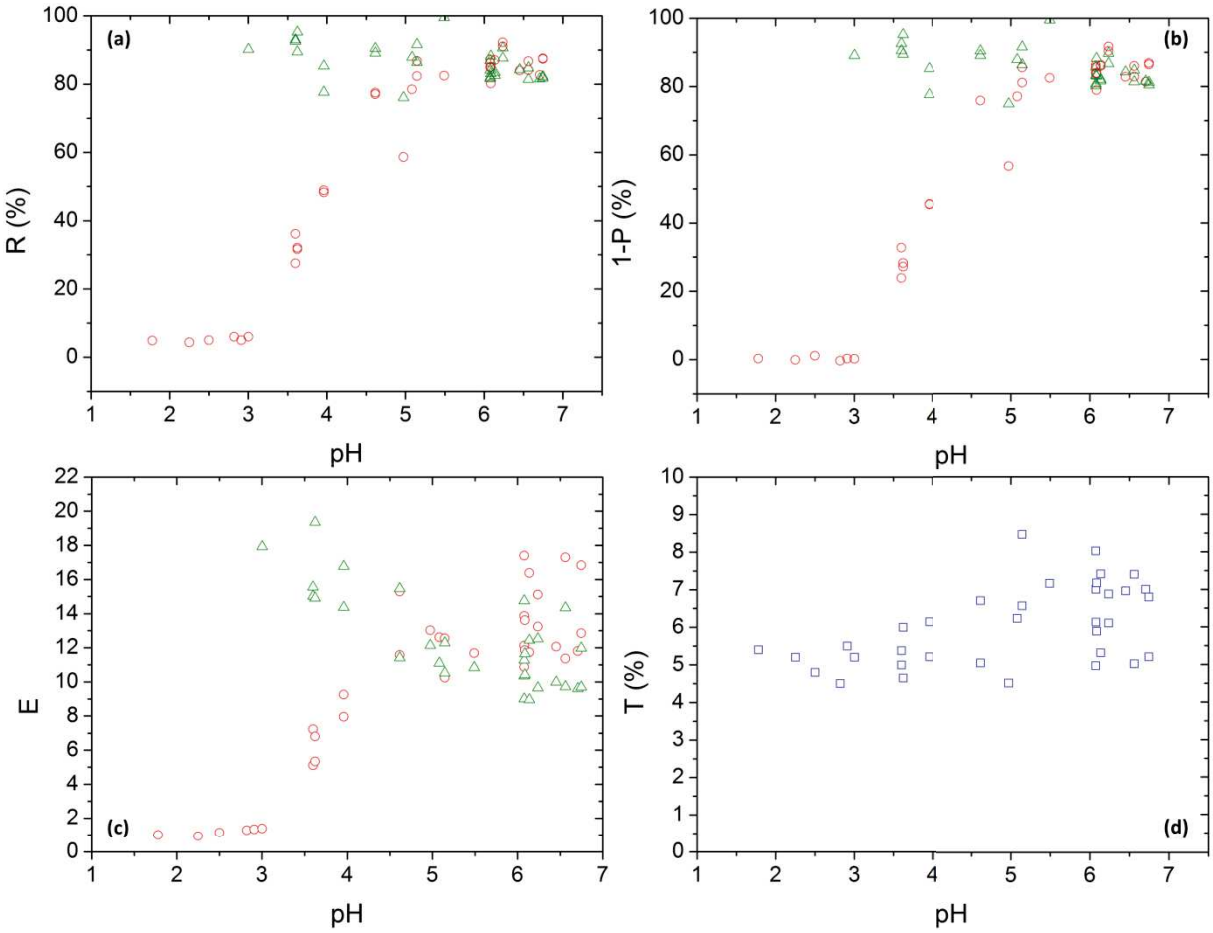


Figure 66 : Paramètres d'efficacité de l'extraction par flottation du néodyme (○) par le tensioactif AKYPO® RO 90 VG (△) à 0,5 mM et dans les conditions stoechiométriques (1 pour 3). (a) Rendement d'extraction R , (b) rendement d'interface $1-P$, (c) facteur d'enrichissement E et (d) transport T en fonction du pH.

Enfin, le facteur de transport T présente un comportement intéressant. Alors qu'en absence de néodyme celui-ci augmentait fortement avec le pH, ici il ne croit que faiblement. On vient de voir qu'en conditions acides, il n'y a pas d'interaction entre le néodyme et le tensioactif, alors qu'en augmentant la basicité de la solution on favorise la formation de carboxylates qui interagissent avec le néodyme pouvant former des complexes. Cela équivaut à remplacer les protons de la fonction acide du tensioactif par des ions néodyme lorsque le pH croit. Les mesures de conductivités et de diffusion de neutrons aux petits angles sur les mousses, réalisées dans la Partie III, ont montré que les mousses en présence de néodyme (à pH 3,6) étaient plus humides que les mousses acides ce qui peut expliquer cette évolution dans le facteur de transport T. De plus les études de complexation réalisées en Partie II.3.2 permettent de mettre en évidence deux grands types d'espèces du néodyme : le néodyme non-complexé et donc considéré comme non extrait, et le néodyme complexé avec le tensioactif (une, deux ou trois fois) adsorbé aux interfaces. On peut alors confronter la spéciation du néodyme à son rendement par les interfaces (Figure 67).

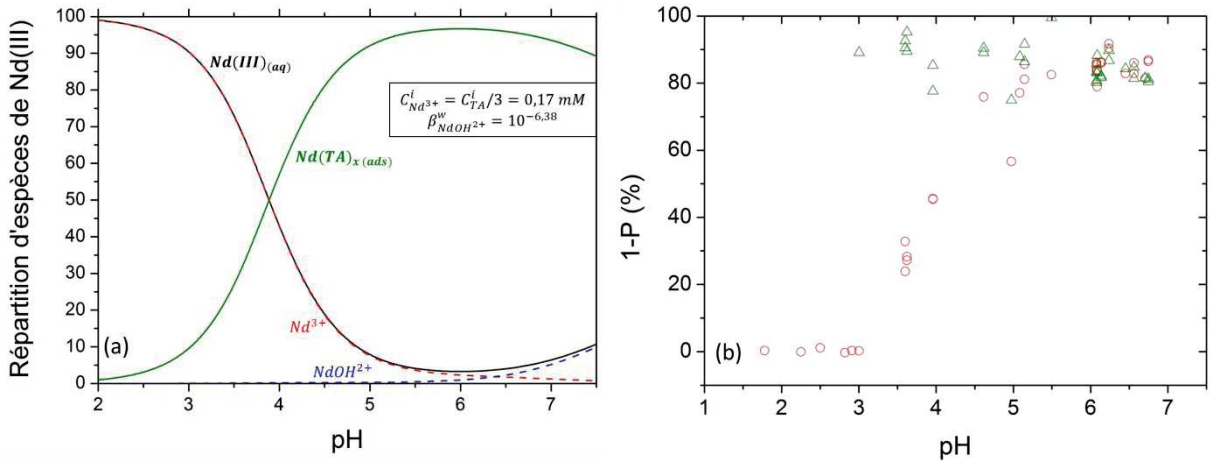


Figure 67 : (a) Spéciation du néodyme réalisée à partir des valeurs de constantes de complexation obtenues par dosages pHmétriques sur des micelles ($\beta_1 = 10^{-4,68}$, $\beta_2 = 10^{-9,17}$ et $\beta_3 = 10^{-11,9}$) en conditions stœchiométriques ou (—) représente les espèces complexées, (—) les espèces non complexées composées de (- -) Nd^{3+} et (- -) $NdOH^{2+}$; et (b) le rendement d'interface $1 - P$ du néodyme (○) et du tensioactif (△) en conditions stœchiométriques.

Ces deux courbes présentent une allure similaire justifiant une extraction du néodyme par complexation à l'interface ($Nd(TA)_x$) et confirmant l'importance de l'interaction électrostatique entre le tensioactif et l'ion trichargés et mettant en avant la sélectivité de l'AKYPO® entre le proton H^+ et le néodyme Nd^{3+}.

La stœchiométrie des espèces formées n'ayant pu être déterminée précédemment à l'aide des dosages pHmétriques en solution micellaire, le coefficient de stœchiométrie à l'interface liquide-air ST entre l'AKYPO® et le néodyme en fonction du pH a été calculé (Figure 68).

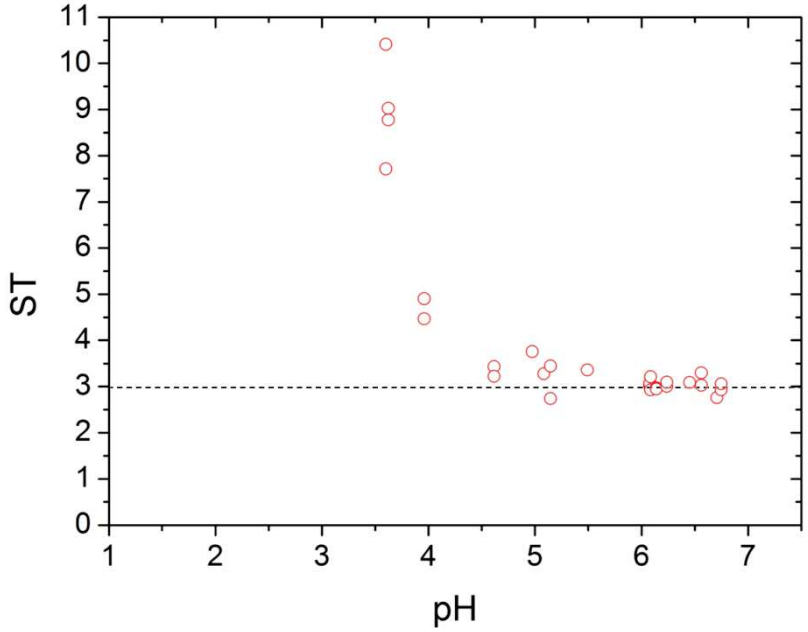


Figure 68 : Évolution du coefficient de stœchiométrie à l'interface entre l'AKYPO® et le néodyme en fonction du pH. Les barres d'erreurs ne dépassent pas la taille du symbole.

Ce coefficient décroit avec l'augmentation du pH jusqu'à atteindre une asymptote égale à 3. Le coefficient de stœchiométrie à l'interface ST, correspondant au rapport des rendements d'interface

$1-P$ normalisés par les concentrations initiales C^i, celui-ci ne différencie pas les tensioactifs extrait sous forme acide et sous forme basique. Par conséquent, pour les faibles pH, on extrait le tensioactif sous forme acide mais pas de néodyme d'où un coefficient tendant vers l'infini. Pour les pH supérieurs à $pK_a + 2$, la forme COO^- est prépondérante et le maximum de néodyme est extrait. Au pK_a on a donc 50 % de chaque espèce à l'interface. L'asymptote de la courbe nous indique tout d'abord que l'espèce majoritairement formée à l'interface est le néodyme lié à trois tensioactifs $Nd(AKYPO\ ®)_3$. De plus, on peut constater l'absence de complexes de néodyme polynucléaires ou de complexes faisant intervenir le premier ou deuxième hydroxyde de néodyme. La formation de telles espèces entraine une diminution de la charge effective réduisant de ce fait la quantité de tensioactifs nécessaire pour la neutraliser. Si c'était le cas, on aurait observé une asymptote pour des valeurs plus faibles de ST. La courbe nous renseigne également sur l'amplitude de la constante de complexation. Étant donné que l'asymptote est atteinte avant le pK_a, cela suppose que la constante de complexation du tensioactif et du néodyme β_3 et la constante d'acidité du tensioactif K_a sont du même ordre de grandeur. Cela est confirmé par les déterminations de constantes de complexation réalisées dans la PARTIE II:.

En résumé, on vient de voir que l'extraction du néodyme par l'AKYPO® se fait principalement aux interfaces et est liée uniquement aux interactions électrostatiques entre la fonction carboxylate et l'ion. De plus,

la flottation renseigne également sur la spéciation des espèces à l'interface liquide/gaz et souligne la présence d'entités de type $Nd(AKYPO\ ®)_3$. Afin d'étudier l'influence de la concentration en néodyme sur sa flottation, des expériences en excès de néodyme et en défaut ont été réalisées.

IV.2.2.3- Extraction du néodyme en conditions équimolaires

Cette fois-ci, on réalise la flottation d'une solution contenant de l'AKYPO® et du néodyme à une concentration de 0,5 mM dans les conditions équimolaires, ce qui correspond à un rapport molaire AKYPO®/néodyme de 1. Dans ces conditions, on a un excès de charges du néodyme vis-à-vis des charges potentielles du tensioactif. Ce rapport vaut 3 et fixe le pourcentage d'extraction maximal $1-P$ à 33 %.[i] La solution de tensioactif a 0,5 mM a un pH initial de 4, et ce pH diminu jusqu'à 3,6 lors de l'ajout du néodyme. L'étude en fonction du pH a été réalisée par ajout d'acide nitrique HNO_3 pour la partie acide et avec de la soude NaOH ou de la chaux éteinte $Ca(OH)_2$ pour la partie basique. Les résultats de ce type d'extraction sont présentés en Figure 69.

[i] En se basant sur l'équilibre d'échange ionique.

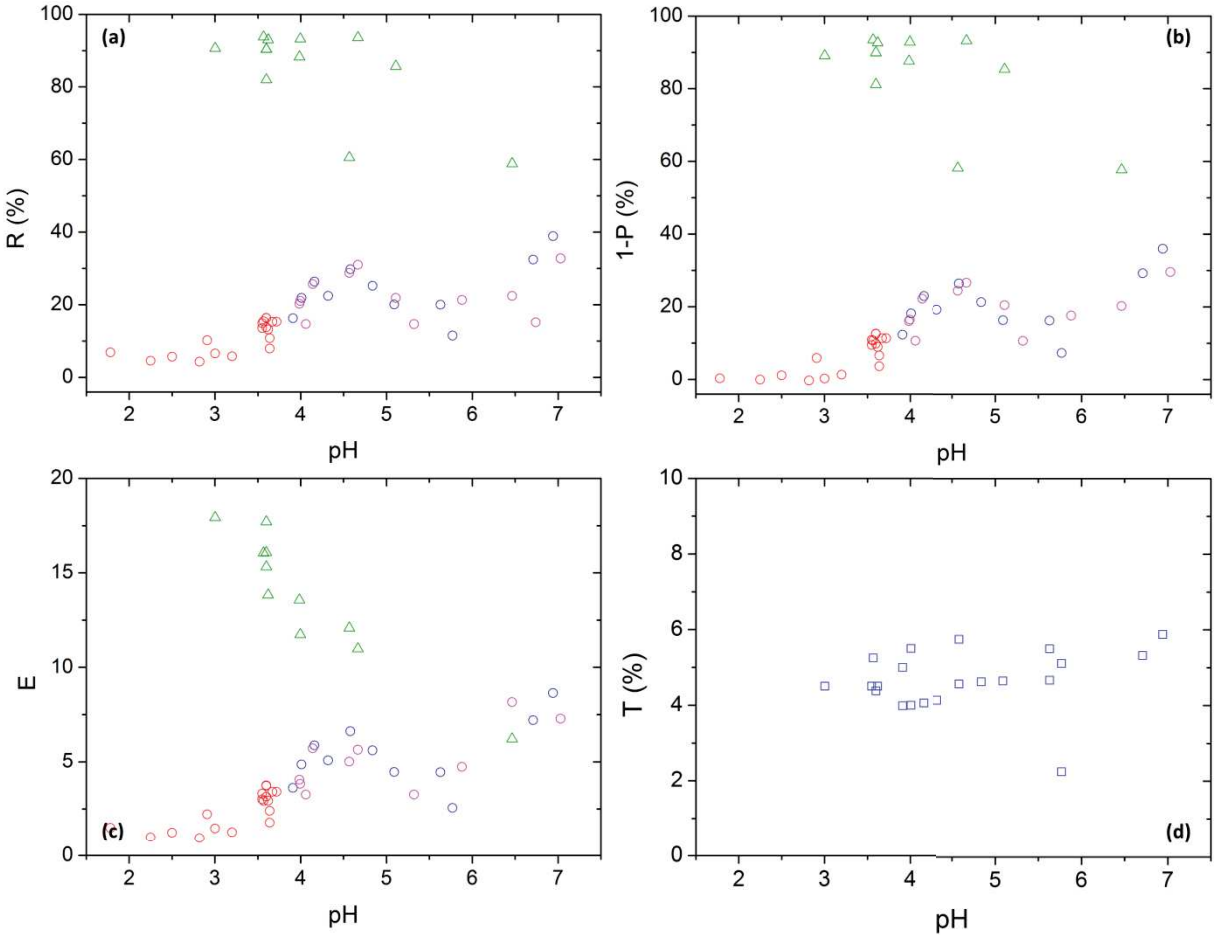


Figure 69 : Paramètres d'efficacité de l'extraction par flottation du néodyme (○,○,○) par le tensioactif AKYPO® RO 90 VG (△) à 0,5 mM et dans les conditions équimolaires (1 pour 1). (a) Rendement d'extraction R, (b) rendement d'interface $1-P$, (c) facteur d'enrichissement E et (d) transport T en fonction du pH après ajout d'HNO3 (○), de NaOH (○) ou de CaOH (○).

En ce qui concerne l'extraction du tensioactif, la situation reste similaire aux observations faites précédemment, seuls deux points dévient des résultats obtenus jusqu'ici mais semblent être simplement dus à des artefacts liés à une erreur sur l'analyse au COT. D'autre part, la courbe d'extraction du néodyme possède une allure radicalement différente de ce que l'on a pu observer jusque maintenant. Pour les faibles pH, l'extraction est nulle du fait de l'absence d'interaction entre le tensioactif et le néodyme puis augmente progressivement jusqu'à pH 4,5 liée à la déprotonation du groupement carboxylique. Au-delà, une diminution du pourcentage d'extraction est observée jusqu'aux pH prochex de 6 à partir duquel l'extraction remonte. Ce dernier phénomène est lié à la précipitation du néodyme qui apparaît à plus faible valeur de pH que dans les conditions stœchiométriques étant donné que la concentration en néodyme est plus importante, ce qui déplace l'équilibre vers les pH plus acides. Pour la diminution du pourcentage d'extraction, on peut tout d'abord penser qu'il s'agit d'une compétition entre le néodyme et le cation ajouté via la base. Cependant la flottation ayant été réalisée avec deux bases inorganiques différentes, imposant des concentrations en cations ajoutés de l'ordre de 10^{-5}M (du même ordre de grandeur que le néodyme) sur cette gamme de pH, les résultats restent similaires, éliminant une potentielle compétition entre le néodyme et le calcium Ca ou le sodium Na.

La spéciation du néodyme pour ces conditions expérimentales, calculée à partir des constantes obtenues dans le cas de micelles de tensioactif, permet d'observer un phénomène intéressant quant à la modification de la nature des espèces de néodyme formées en fonction du pH (voir Figure 70).

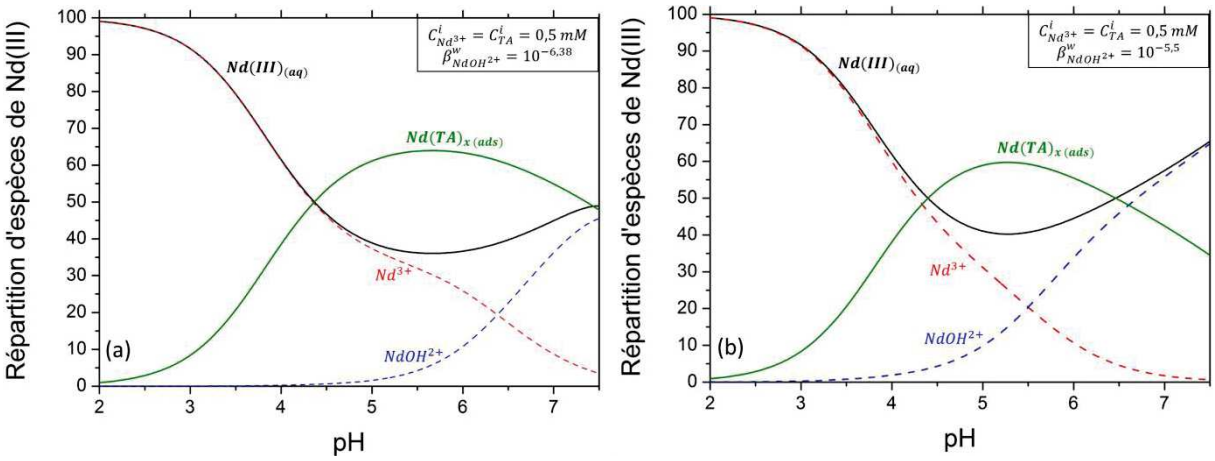


Figure 70 : Spéciations du néodyme réalisées à partir des valeurs de constantes de complexation obtenues par dosages pHmétriques sur des micelles ($\beta_1 = 10^{-4,68}$, $\beta_2 = 10^{-9,17}$ et $\beta_3 = 10^{-11,9}$) en conditions équimolaires (0,5 mM) pour deux valeurs différentes de constantes de première hydrolyse $\beta^w_{NdOH^{2+}}$: (a) $\beta^w_{NdOH^{2+}} = 10^{-6,38}$ et (b) $\beta^w_{NdOH^{2+}} = 10^{-5,5}$, ou (—) représente les espèces complexées et (—) les espèces non complexées composées de (- -) Nd^{3+} et (- -) $NdOH^{2+}$.

En effet, les conditions équimolaires changent fortement la spéciation du néodyme par rapport aux conditions stœchiométriques. Alors que le néodyme se présente sous forme libre $Nd(III)_{(aq)}$ pour les pH très acides, l'augmentation de la basicité du milieu entraîne une augmentation du nombre d'espèces complexées $Nd(TA)_{x\,(ads)}$. Au-delà d'une certaine valeur de pH (5,5 sur la Figure 70 (a) et 5 sur la Figure 70 (b)), le nombre d'espèces complexées diminue au profit des espèces libres. Cette oscillation dans la répartition du nombre d'espèces complexées rappelle fortement celle observée dans l'expérience de flottation associée (Figure 69), qui peut donc s'expliquer par la modification de la spéciation du néodyme. Si l'on regarde les espèces considérées comme non complexées, on retrouve le Nd^{3+} et le $NdOH^{2+}$. Cette dernière espèce possède une charge de +2 et un rayon ionique plus de deux fois supérieur à celui de l'ion Nd^{3+}.[i] Sa densité de charge z/r_i est donc au moins trois fois plus faible que celle de l'ion libre Nd^{3+}. Son interaction avec le tensioactif est donc d'autant plus réduite, autrement dit la constante de complexation est (très) faible, ce qui justifie que cette dernière ait été occultée lors des calculs de constantes thermodynamiques (voir Partie II.3.2-). Par augmentation du pH, on favorise donc la formation d'hydroxyde de néodyme vis-à-vis des complexes avec le tensioactif. Cela peut se traduire par une sélectivité du néodyme plus importante pour les hydroxydes que pour le tensioactif pour les pH plus élevés, conduisant à une diminution de l'extraction du lanthanide par les interfaces.

Si l'on regarde les plages de pH décrivant les oscillations, on se rend compte que leurs positions diffèrent entre les courbes de spéciation et les courbes d'extraction. La Figure 70 nous montre qu'en modifiant la constante de première hydrolyse acide du néodyme $\beta^w_{NdOH^{2+}}$ de $10^{-6.38}$ à $10^{-5,5}$, l'oscillation se déplace vers les plus faibles valeurs de pH. Dans la mousse, les ions Nd^{3+} sont fortement concentrés par rapport à la solution (environ 5 à 10 fois selon E), et des études ont montré que les ions hydroxydes ont un caractère dit chaotrope, favorisant leur adsorption à

[i] Le rayon ionique de O^{2-} est d'environ 140 pm alors que celui de Nd^{3+} est de l'ordre de 100 pm.

l'interface liquide-air[222] pouvant entrainée une augmentation des concentrations en hydroxyde. Ces deux contributions peuvent entrainer une augmentation de la constante d'hydrolyse apparente proche de l'interface et donc favoriser la désextraction de l'ion pour des valeurs de pH de la solution plus faibles.

De plus le calcul du coefficient de stœchiométrie à l'interface entre le tensioactif et le néodyme ST_{Nd} indique que c'est la forme $Nd(AKYPO®)_3$ qui semble être extraite majoritairement par les interfaces (Figure 71).

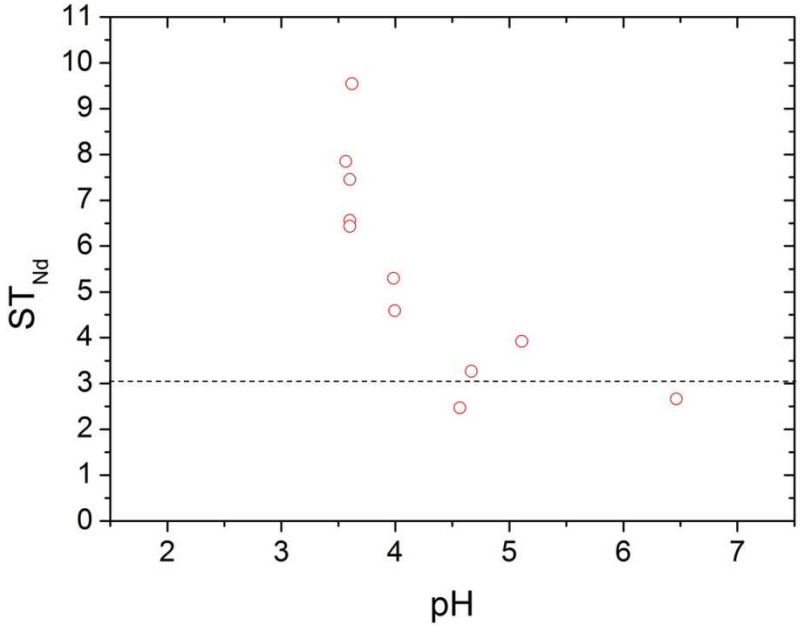


Figure 71 : Évolution du coefficient de stœchiométrie à l'interface entre l'AKYPO® et le néodyme en fonction du pH et dans les conditions équimolaires. Les barres d'erreur ne dépassent pas la taille du symbole.

Cependant, on observe tout de même une légère augmentation du coefficient ST entre pH 4,5 et 5 pouvant souligner la désextraction du néodyme par formation de $NdOH^{2+}$ et par extraction par électroneutralité d'autres éléments à plus forte densité de charge (H^+, Na^+ ou Ca^{2+}).

L'extraction du néodyme dépend donc uniquement de l'électrostatique et du rapport de charge entre le tensioactif et l'ion, ce qui implique une dépendance de la flottation avec la spéciation des deux éléments et par conséquent en fonction du pH.

IV.2.2.4- Extraction du néodyme jusqu'aux ultras traces.

On désir connaitre la limite basse de concentration en néodyme pouvant être atteinte dans le retentât par flottation. Pour ce faire, on réalise une première flottation dans les conditions stœchiométriques à pH 6, permettant ainsi d'être dans le maximum d'extraction, puis on récupère le retentât de flottation. Cette expérience est renouvelée plusieurs fois dans les mêmes conditions et les différents retentâts ainsi obtenus sont mélangés. La solution ayant été appauvrie en tensioactif, on rajoute de l'AKYPO® jusqu'à atteindre une concentration de 0,5 mM en collecteur. Le pH est de nouveau ajusté à 6 et la solution est de nouveau flottée suivant le protocole standard (80 mL de solution avec un débit de gaz de 5 $mL.min^{-1}$).

Avant la première étape de flottation, la concentration en néodyme est de 0,167 mM, c'est-à-dire une concentration massique de 24,03 $mg.L^{-1}$, soit à 24,03 ppm dans l'eau, ce qui correspond à l'échelle des traces dont la limite supérieure est fixée à 100 ppm. Après cette première étape de flottation, la concentration en néodyme dans le retentât atteint la valeur de $2{,}2.10^{-5}$ M, ce qui correspond à une concentration massique de 3,17 $mg.L^{-1}$, soit 3,17 ppm dans l'eau. On arrive donc à extraire des ions à l'échelle des traces. Finalement, la seconde étape de flottation permet de diminuer la concentration en néodyme jusqu'à $2{,}8.10^{-7}$ M correspondant à une concentration massique de 39,9 $\mu g.L^{-1}$, soit 39,9 ppb dans l'eau. On se rapproche donc ici de l'échelle des ultras traces ce qui permet d'envisager le procédé de flottation ionique pour l'extraction d'éléments toxiques à faible voir très faible concentration. De plus, dans l'ensemble de ces étapes d'extraction, le facteur de transport T n'excède jamais les 10 % ce qui souligne une décontamination efficace de l'eau avec une faible génération d'effluents secondaires.

On a donc vu lors de ces différentes expériences de flottation du néodyme dans les diverses conditions (stœchiométriques, équimolaires, extractions en série) que, du fait de l'interaction électrostatique forte entre le néodyme et le tensioactif, l'efficacité de l'extraction dépend de la spéciation de ces deux éléments. Il est donc possible de moduler l'extraction du cation en changeant simplement le paramètre pH et il est par conséquent possible d'utiliser la flottation ionique afin de préparer des solutions de néodyme à une concentration désirée. Enfin, le procédé de flottation permet d'extraire les ions trichargés de l'échelle des traces jusqu'aux ultras traces ce qui en fait un procédé attrayant pour la décontamination des liquides.

Avant de s'intéresser aux systèmes contenant plusieurs ions afin d'évaluer la sélectivité du tensioactif, on doit d'abord se pencher sur l'extraction des ions dichargés et monochargés seuls. Les mesures électrophorétiques de charge de surface sur les micelles ayant révélé une interaction plus forte pour le cuivre parmi les éléments dichargés choisi, et de même pour le lithium parmi les éléments monochargés sélectionnés, l'étude complète de l'extraction par flottation en fonction du pH se limitera donc au choix de ces deux éléments qui serviront, par la suite, de support à l'étude de la sélectivité.

IV.2.3-Flottation de l'ion cuivre

IV.2.3.1-Extraction du cuivre en conditions stœchiométriques

Comme dans le cas de la flottation du néodyme, on étudie l'extraction du cuivre en conditions stœchiométriques, correspondant dans le cas des cations métalliques dichargés à un rapport molaire de 2, et en conditions équimolaires. Les résultats d'extraction en conditions stœchiométriques sont présentés en Figure 72.

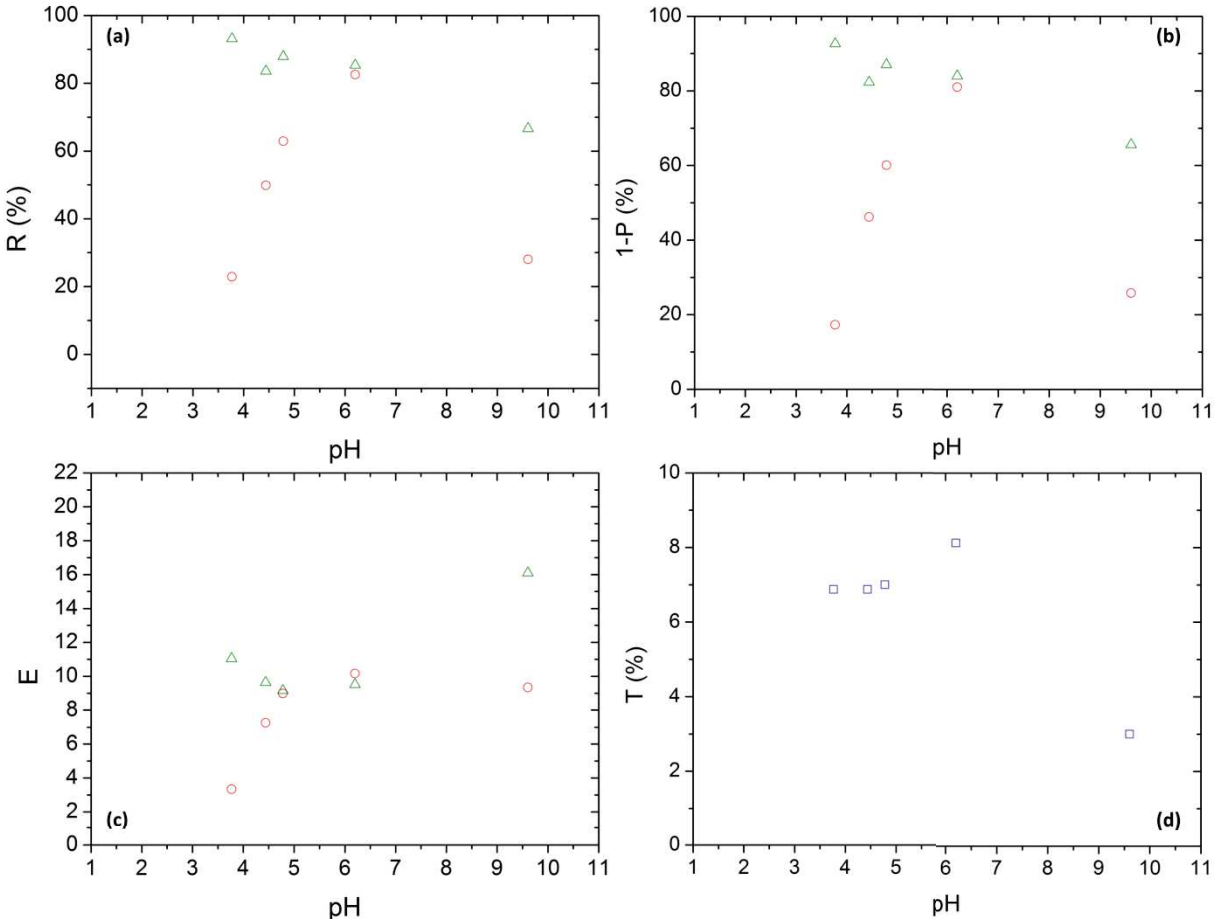


Figure 72 : Paramètres d'efficacité de l'extraction par flottation du cuivre (○) par le tensioactif AKYPO® RO 90 VG (△) à 0,5 mM et dans les conditions stoechiométriques (1 pour 2). (a) Rendement d'extraction R , (b) rendement d'interface $1 - P$, (c) facteur d'enrichissement E et (d) transport T en fonction du pH.

La flottation du tensioactif en présence de cuivre reste similaire à celle en présence du néodyme : environ 90 % du tensioactif sont extraits par les interfaces et le pourcentage diminue légèrement avec l'augmentation du pH. Pour le cuivre, l'extraction se fait encore une fois uniquement par les interfaces, et le pourcentage d'extraction augmente avec le pH jusqu'à atteindre environ 80 % à pH 6,5. Cette augmentation est directement liée à la déprotonation du tensioactif favorisant les interactions électrostatiques avec le cuivre. Cette observation est également confirmée par le coefficient de stœchiométrie à l'interface ST qui décroit avec l'augmentation du pH jusqu'à tendre vers 2 (Figure 73). Cette constatation témoigne de l'interaction électrostatique entre le collecteur et le colligend et souligne que l'espèce préférentiellement extraite est sous la forme Cu(AKYPO®)$_2$.

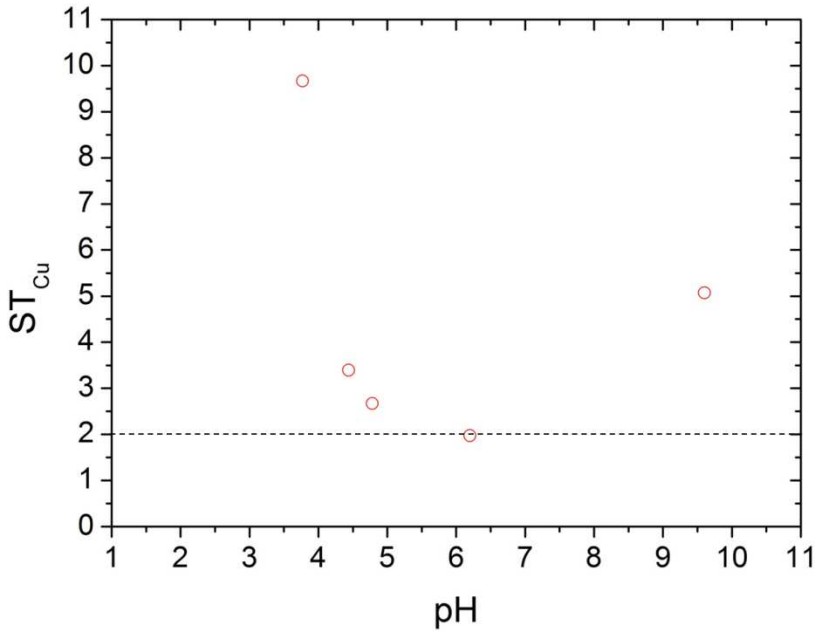


Figure 73 : Évolution du coefficient de stœchiométrie à l'interface entre l'AKYPO® et le cuivre en fonction du pH. Les barres d'erreur ne dépassent pas la taille du symbole.

Deux points ont été occultés jusqu'ici. Il s'agit du transport de liquide dans la mousse T et de la diminution brutale de l'ensemble des paramètres d'efficacité à pH 9,5. D'une part, et de manière générale, le facteur de transport est plus élevé dans le cas du cuivre que dans le cas du néodyme pouvant indiquer que la mousse est plus humide. D'autre part, à pH 9,5, des hydroxydes de cuivre anioniques commencent à se former pouvant expliquer la diminution dans l'extraction. Des précipités sont également observés et peuvent présenter des charges de surface négatives provoquant leur déplétion de l'interface. Cependant, le facteur de transport diminue également. Cette diminution peut être liée à une déstabilisation de la mousse provoquée par la formation de ces espèces anioniques. Par conséquent, la mousse étant moins stable, on génèrera une moins grande quantité d'interfaces ne permettant pas d'extraire la totalité du cuivre.

IV.2.3.2-Extraction du cuivre en conditions équimolaires

Afin d'étayer nos connaissances sur le système cuivre/AKYPO®, les expériences en conditions équimolaires ont également été réalisées. Les courbes d'extraction de pH 2,5 à 6,5 sont présentées dans la Figure 74.

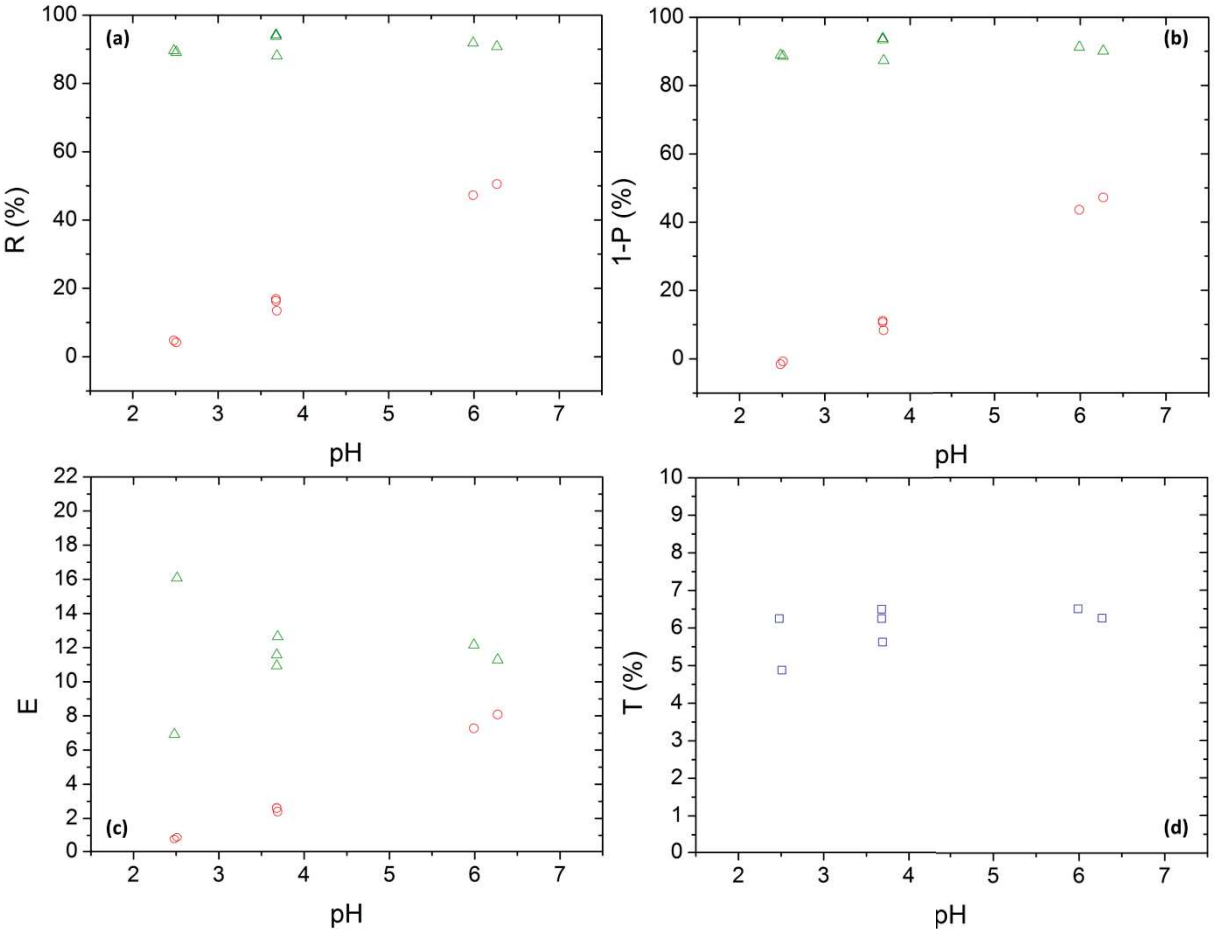


Figure 74 : Paramètres d'efficacité de l'extraction par flottation du cuivre (○) par le tensioactif AKYPO® RO 90 VG (△) à 0,5 mM et dans les conditions équimolaires (1 pour 1). (a) Rendement d'extraction R , (b) rendement d'interface $1-P$, (c) facteur d'enrichissement E et (d) transport T en fonction du pH.

L'allure des courbes est similaire à celle observée pour les conditions stœchiométriques. R et $1-P$ augmentent avec le pH par déprotonation de la fonction du collecteur jusqu'à atteindre un rendement d'interface d'environ 40 % correspondant à la moitié de celui observé dans les conditions précédentes. Si l'on regarde le coefficient de stœchiométrie à l'interface ST, on se rend compte que c'est bien la forme dicomplexé Cu(AKYPO®)$_2$ qui est extraite majoritairement (Figure 75). De plus, le facteur d'entrainement T est toujours globalement supérieur à celui observé pour le néodyme.

Finalement, l'extraction du cuivre possède quelques points communs avec celle du néodyme. D'une part celle-ci s'effectue par adsorption électrostatique à l'interface et d'autre part elle dépend fortement de la spéciation des différents éléments. Cependant quelques différences sont observées : le cuivre est peu extrait en conditions très basiques et la quantité d'eau extraite est plus importante.

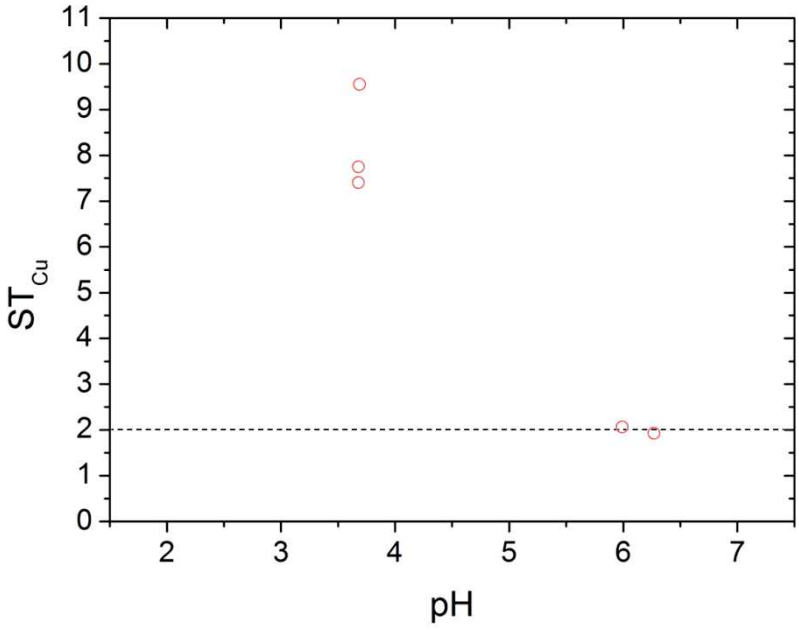


Figure 75 : Évolution du coefficient de stœchiométrie à l'interface entre l'AKYPO® et le cuivre en fonction du pH et dans les conditions équimolaires. Les barres d'erreur ne dépassent pas la taille du symbole.

Dans la suite, on s'intéresse à l'extraction d'un ion monochargé, le lithium, afin de comprendre la différence de comportement en flottation des différents types d'ions.

IV.2.4- Flottation du Lithium

Le lithium en solution étant un cation monochargé très peu sensible à l'hydrolyse, les conditions stœchiométriques et équimolaires sont donc identiques. Les résultats de la flottation du lithium en fonction du pH sont présentés en Figure 76.

Encore une fois, l'extraction du tensioactif atteint les 90 %, les 10 % restant sont dus au reste de mousse dans la colonne n'ayant pas débordé car la moussabilité de la solution baisse au cours de la flottation. Pour l'extraction du lithium, R et $1 - P$ augmentent avec le pH jusqu'à atteindre un rendement d'interface maximum de 40 %. Comme le cuivre et le néodyme, le lithium n'est pas du tout extrait en conditions acides ce qui souligne que l'extraction s'effectue principalement par interactions électrostatiques. Cependant, on pourrait s'attendre à atteindre le même rendement d'extraction du lithium que celui du tensioactif à pH 7,5 ce qui n'est pas le cas ici. À ce pH, on est à $pK_a + 2$, le tensioactif est dissocié à plus de 99 % ($\alpha > 99$ %). La quantité de soude NaOH ajoutée pour atteindre ce pH (44 µL de NaOH 1 M dans 80 mL) conduit à une concentration en sodium dans la solution environ égale à celle du lithium (0,5 mM). Le collecteur semble donc extraire sans distinction le sodium et le lithium soulignant un potentiel facteur de sélectivité K_{Li}^{Na} de 1.

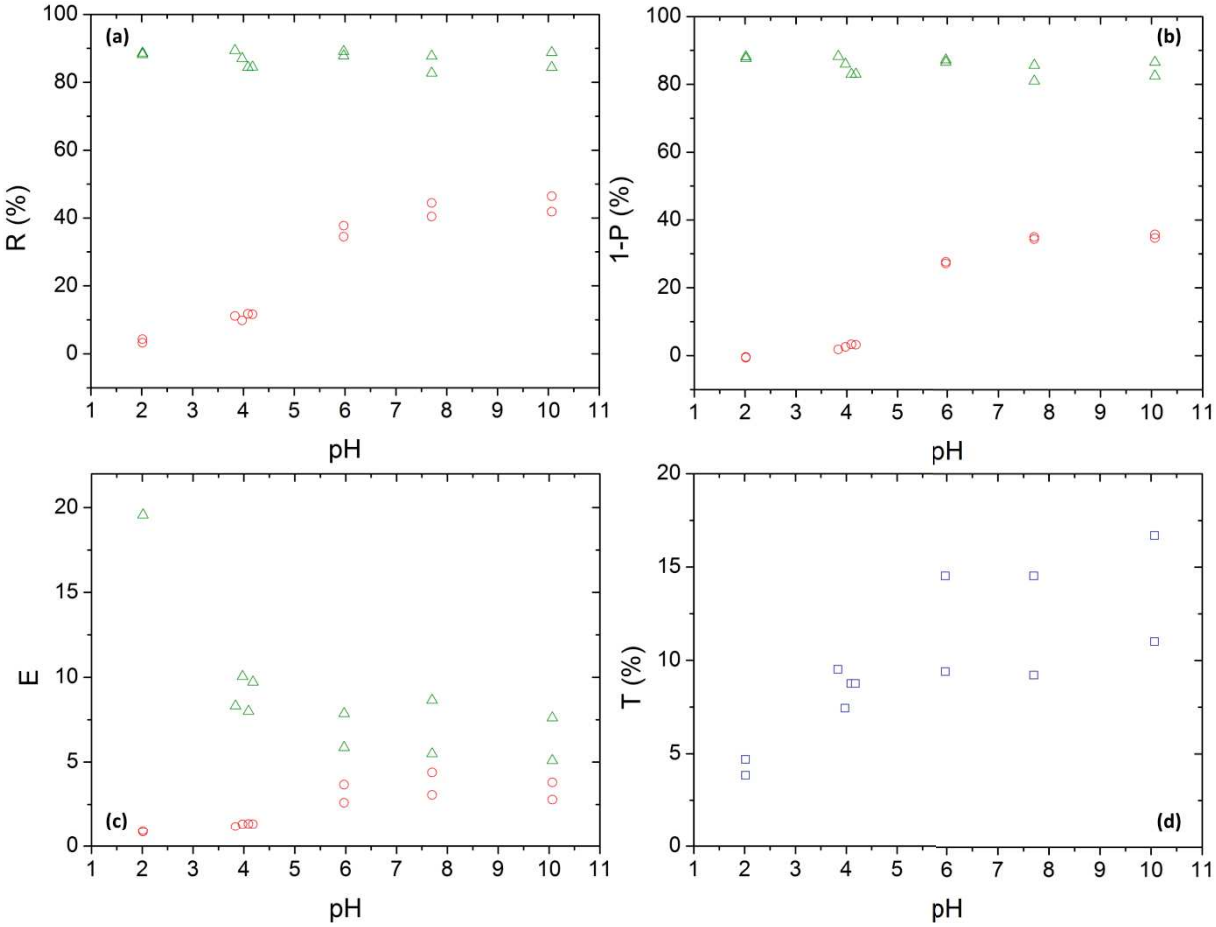


Figure 76 : Paramètres d'efficacités de l'extraction par flottation du lithium (○) par le tensioactif AKYPO® RO 90 VG (△) à 0,5 mM et dans les conditions stoechiométriques. (a) Rendement d'extraction R , (b) rendement d'interface $1-P$, (c) facteur d'enrichissement E et (d) transport T en fonction du pH.

Le calcul du coefficient de stœchiométrie à l'interface pour le lithium ST_{Li} montre une asymptote égale à 2 (Figure 77) et indique qu'il y a bien une compétition entre le lithium et les autres ions monochargés en solution.

Le coefficient de transport montre également une évolution intéressante. Celui-ci est supérieur pour le lithium à ceux observés pour le néodyme et pour le cuivre mais reste légèrement inférieur à celui du tensioactif seul (en comparant par exemple les valeurs à pH 6). Cela indique que plus la charge de l'ion est faible, plus on se rapproche du comportement de la mousse sans sel, ce qui indique une diminution de la force d'interaction entre le tensioactif et l'ion. Cette interaction influence fortement le recouvrement de l'interface en diminuant l'aire par tête du tensioactif. On génèrera donc un plus faible volume total de mousse au cours de l'expérience. De plus, la différence de fraction liquide entre les mousses créées à partir des différents ions n'étant pas significative, la quantité de liquide extrait sera directement reliée au volume de mousse produite. Ce phénomène semble donc lié à la dynamique du procédé et conduit à une diminution de la quantité de liquide extrait avec l'augmentation de la charge.

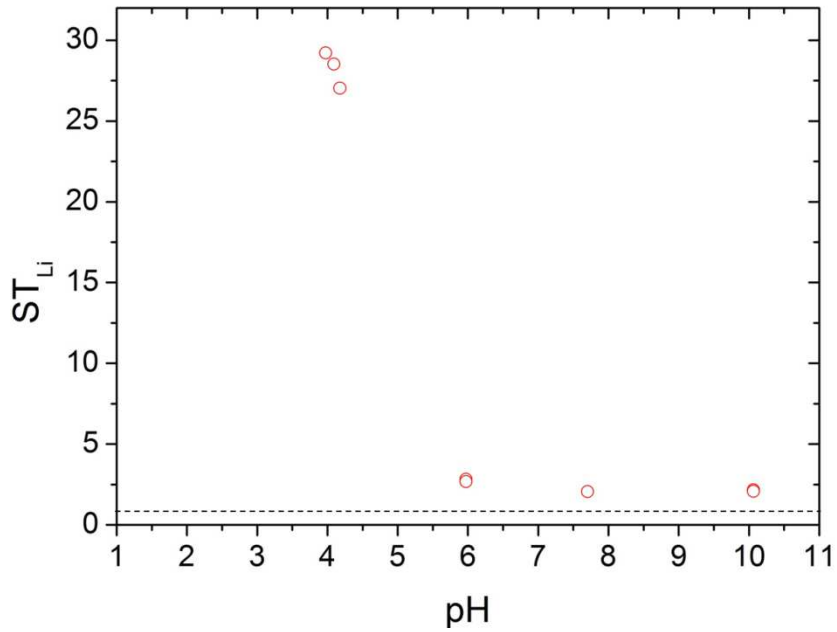


Figure 77 : Évolution du coefficient de stœchiométrie à l'interface entre l'AKYPO® et le lithium en fonction du pH. Les barres d'erreur ne dépassent pas la taille du symbole.

Enfin, d'autres expériences ont été réalisées avec d'autres sels à pH 4 dans les conditions équimolaires et sont présentées dans la section suivante.

IV.2.5-Extraction d'ions sans ajout de base ou d'acide

Dans cette section, on s'intéresse à l'extraction des ions sans modification du pH de la solution à l'aide d'acide ou de base. Seule la dissolution des sels modifie l'acidité de la solution de flottation. On prépare une solution d'AKYPO® à 0,5 mM dans laquelle on dissous un sel de nitrate jusqu'à atteindre une concentration d'environ 0,5 mM en métal. L'ensemble des solutions préparées sont résumées dans le Tableau 39 qui présente le pH de la solution après dissolution du sel, le rendement d'interface de l'ion considéré $1-P$ ainsi que le volume de liquide entrainé V^C.

Tableau 39 : Solutions initiales de flottation sans modification du pH et évolution de la quantité de tensioactifs déprotonés $C_{TA}^{dép}$, du rendement d'interface 1-P et du volume de concentrât V^C en fonction de la nature du sel.

Élément	$C_{M^{n+}}^{i}$ (mM)	C_{TA}^{i} (mM)	pH	$C_{TA}^{dép}$ (mM)	$C_{TA}^{dép}/C_{TA}^{i}$ (%)	$1-P$ (%)	Z	V^C (mL)
$LiNO_3$	0,50	0,57	4,09	0,00	0,00	11,65	0	7,0
$NaNO_3$	0,61	0,53	4,09	0,00	0,00	4,70	0	7,5
$CsNO_3$	0,50	0,54	4,06	0,01	1,00	-	-	-
$Sr(NO_3)_2$	0,55	0,50	3,83	0,07	13,33	4,80	2,78	6,0
$Ca(NO_3)_2$	0,57	0,51	3,77	0,09	17,36	7,85	2,11	5,4
$Cu(NO_3)_2$	0,57	0,49	3,68	0,13	26,05	10,85	2,40	5,1
$Nd(NO_3)_3$	0,53	0,49	3,62	0,16	32,37	9,39	3,45	3,6
$Eu(NO_3)_3$	0,54	0,50	3,76	0,09	18,50	11,50	1,61	3,8

On observe tout d'abord que la dissolution d'un sel entraîne une diminution du pH initial (4,1) de la solution d'AKYPO®. Cette baisse de pH est d'autant plus prononcée que la charge de l'ion métallique considéré est élevée. De plus, l'évolution du volume de concentrât suit la même tendance.

On peut alors définir une concentration en tensioactif déprotoné $C_{TA}^{dép}$ suite à l'ajout de sels métalliques. Cette concentration correspond à la différence de concentration en proton H^+ après et avant la dissolution des nitrates (Équation 61).

Équation 61 : Définition de la concentration en tensioactif déprotoné suite à la dissolution des sels $C_{TA}^{dép}$.

$$C_{TA}^{dép} = [H^+]^{après} - [H^+]^{avant} = 10^{-pH^{après}} - 10^{-pH^{avant}}$$

Pour les ions monovalent, Na^+, Li^+, et Cs^+, la déprotonation du tensioactif est très faible voire nulle. Cela indique une faible interaction entre l'AKYPO® et ces éléments pouvant indiquer qu'il n'y a pas de complexation. Cela est en accord avec les constantes de complexation de l'acétate détaillées dans le Tableau 31, p. 80 en Partie II.3.2-, qui sont très faibles et parfois même inférieures à 1. Ces ions sont tout de même extraits par électroneutralité. Cette dernière poussant les ions à s'accumuler près de la monocouche, définissant une épaisseur de double couche diffuse plus ou moins importante (voir DLVO).

Pour les autres éléments, plus la densité de charge de l'ion augmente, plus le tensioactif est déprotoné. Cela se répercute directement sur le pourcentage d'extraction par les interfaces $1 - P$ qui présente donc une accumulation des ions à l'interface bien plus importante lorsque la charge de l'ion augmente. Seul l'europium semble présenter un cas particulier. Si l'on regarde le rapport Z entre le pourcentage de tensioactif déprotoné $C_{TA}^{dép}/C_{TA}^{i}$ et le pourcentage $1 - P$ extrait par les interfaces $1 - P$, on se rend compte que celui-ci est légèrement supérieur au coefficient stœchiométrique observé pour une réaction d'échange ionique à l'interface. Ces écarts peuvent être dus aux conditions initiales qui ne respectent pas parfaitement l'équimolarité et/ou au fait que la totalité des tensioactifs déprotonés (et/ou complexés) ne sont pas adsorbés sur la surface de la mousse, et enfin, à la quantité totale de tensioactifs adsorbés qui est limitée par la *CMC*. Enfin, l'évolution du volume de concentrât V^C en fonction de la charge du cation métallique nous permet de conclure que plus l'interaction entre l'ion et le tensioactif est forte, plus la quantité de liquide extrait est faible. Cela peut être expliqué à l'aide des courbes de tension de surface obtenues en présence d'ions (voir Figure 28, p. 76 en Partie II.3.1.2). Celles-ci montrent que plus l'interaction avec les ions augmente, liée à l'augmentation de la charge, plus la tension de surface et l'air par tête du tensioactif diminue. En conséquence, pour une même quantité de surface de mousse créée, les densités de tensioactif et d'ions adsorbés sont plus importantes pour les interactions métal-tensioactif les plus fortes. La *CMC* est par conséquent plus rapidement atteinte et la quantité de mousse générée est donc plus faible ce qui conduit à une quantité de liquide entraîné moins importante.

Le cas particulier de l'europium peut s'expliquer par l'existence du degré d'oxydation +II. La spéciation de ce lanthanide est donc partagée entre un ion de charge +2 et un ion de charge +3, le premier interagissant plus faiblement que le second avec le tensioactif. De ce fait, la décontamination de la solution en europium se compose d'une part d'extraction par électroneutralité avec Eu(II) et d'une part d'extraction par complexation avec Eu(III) d'où une quantité de liquide entrainé plus importante que dans le cas du néodyme.

En conclusion, les ions sont extraits suivant deux modes : par électroneutralité et par complexation à l'interface. On passera du premier au second par augmentation de la densité de charge de l'ion à extraire. La complexation conduisant à une diminution de l'aire par tête du tensioactif A, la cinétique d'extraction sera d'autant plus rapide, provoquant une quantité de mousse générée plus faible et par conséquent un volume de liquide entrainé V^C moins important.

IV.3- Évaluation des constantes de sélectivité K_X^Y de l'AKYPO®

Comme vu précédemment, la constante de sélectivité K_X^Y est définie à partir de l'équilibre d'échange ionique à l'interface (voir Équation 42, p. 133). On se propose ici d'évaluer les différentes constantes de sélectivité à partir des rendements d'interface $R_I = 1 - P$ et de la méthode de la pente décrite par les modèles thermodynamiques (voir Partie IV.1.4-).

IV.3.1-Ions de même charges

Pour réaliser les expériences de séparation ionique et ainsi évaluer les constantes de sélectivité, on dissous dans une solution d'AKYPO® à 0,5 mM deux sels de nitrates d'ions métalliques de même charge en veillant à se trouver en excès d'ions par rapport au tensioactif. Le pH de la solution est ensuite ajusté, uniquement dans le cas du mélange Nd/Eu, à l'aide d'acide nitrique 1 M ou de soude 0,1 M. L'ensemble des solutions préparées est résumé dans le Tableau 40. Les expériences en présence de césium (Cs) n'ont pu être réalisées dû à l'impossibilité de doser cet élément par la technique ICP à notre disposition.

Tableau 40 : Évaluation des constantes de sélectivité à partir de la méthode du rendement d'interface $K_X^{Y\,rend}$ et de la méthode de la pente $K_X^{Y\,pente}$ de mélanges d'ions de même charge. Les concentrations en ions au début $C_{M^{n+}}^i$ et en fin de flottation $C_{M^{n+}}^R$ ainsi que le rendement d'interface $1 - P$ et le pH sont également mentionnés.

Élément	$C_{M^{n+}}^i$ (mM)	$C_{M^{n+}}^R$ (mM)	$lnC_{M^{n+}}^i$	$lnC_{M^{n+}}^R$	$1 - P$ (%)	$K_X^{Y\,rend}$	$K_X^{Y\,pente}$	pH
X = Li	0,166	0,161	-8,705	-8,736	3,04	1,19	1,19	4,10
Y = Na	0,276	0,269	-8,194	-8,220	2,54			
Cu	0,279	0,245	-8,186	-8,316	12,20	1,88	1,94	3,65
Ca	0,314	0,292	-8,068	-8,139	6,85			
Ca	0,307	0,290	-8,088	-8,144	5,46	1,89	1,92	3,67
Sr	0,277	0,269	-8,191	-8,220	2,88			
Cu	0,285	0,255	-8,165	-8,276	10,56	3,81	3,97	3,69
Sr	0,287	0,279	-8,157	-8,185	2,77			
Eu	0,255	0,251	-8,276	-8,289	1,37	1,33	1,33	2,48
Nd	0,261	0,258	-8,252	-8,262	1,03			
Eu	0,256	0,224	-8,270	-8,403	12,47	1,20	1,21	3,54
Nd	0,260	0,233	-8,254	-8,364	10,43			
Eu	0,148	0,099	-8,820	-9,216	32,71	3,33	3,84	6,7
Nd	0,195	0,176	-8,544	-8,648	9,81			

Afin d'évaluer la constante de sélectivité, on considère l'équilibre d'échange ionique à l'interface suivant (Équation 62) :

Équation 62 : Équilibre d'échange ionique à l'interface entre deux ions X et Y de même charge n avec l'AKYPO® et expression de la constante de sélectivité K_X^Y en fonction des rendements d'interface $1-P$ et des concentrations en ions dans la solution $[M^{n+}]_{éq}$ et à l'interface $(\Gamma_{M^{n+}})_{éq}$ à l'équilibre.

$$X_{(aq)}^{n+} + TA_nY_{(ads)} \rightleftharpoons TA_nX_{(ads)} + Y_{(aq)}^{n+} \; ; \; K_X^Y = \frac{(\Gamma_{X^{n+}})_{éq}[Y^{n+}]_{éq}}{[X^{n+}]_{éq}(\Gamma_{Y^{n+}})_{éq}} = \frac{(1-P_X)}{(1-P_Y)}$$

On peut alors calculer la constante de sélectivité apparente K_X^Y à partir du modèle de la pente de la fonction $ln[X^{n+}] = f(ln[Y^{n+}])$ donnant $K_X^{Y\,pente}$, ou bien à partir des rendements d'extraction par les interfaces donnant $K_X^{Y\,pente}$.

Le Tableau 40 montre que les deux modèles employés concordent. Le modèle de la pente ayant été vérifié dans la littérature, [68, 241-243, 249, 254] cela confirme la pertinence du modèle basé sur le calcul des rendements d'interfaces établi ici. Les constantes de sélectivité obtenues sont du même ordre de grandeur que celles observées pour des tensioactifs anioniques monochargés[4, 239] type sulfate ou sulfonâte.

Pour les ions monovalents, Li^+ et Na^+, le pH de la solution initiale d'AKYPO® n'est pas modifié (4,1) et on observe une sélectivité faible entre ces deux éléments (Li>Na). Dans le cas des divalents, pour tous les mélanges étudiés, l'abaissement du pH reste identique et on passe de 4,1 à 3,67. Les coefficients de sélectivité nous indiquent que le cuivre est préférentiellement extrait vis-à-vis des deux autres ions. Cet ion est connu pour être extrait préférentiellement des autres dichargés quel que soit la nature et le nombre de fonctions complexantes (amines, carboxylates, sulfates, sulfonâtes, cyanates, etc.). *Irving & Williams*[255] ont défini à partir de données recueillies dans la littérature, un ordre de sélectivité naturel dans lequel on retrouve l'élément cuivre parmi d'autres métaux de transition soulignant sa sélectivité importante : Mn < Fe < Co < Ni < Cu > Zn. De plus, les constantes de sélectivité apparentes obtenues permettent d'approcher l'identité multiplicative formelle $K_{Cu}^{Sr} = K_{Cu}^{Ca}K_{Ca}^{Sr}$.[68] L'écart avec cette loi est dû aux coefficients de sélectivité eux-mêmes car ce sont des grandeurs apparentes et par conséquent grandement dépendantes des conditions expérimentales ; celles-ci changeant légèrement entre chaque expériences (force ionique, concentration en AKYPO® et en sel, etc.).[242] Enfin, pour les ions trichargés, le pH de la solution initiale diminue jusqu'à 3,54 après dissolution des sels indiquant une interaction bien plus forte par rapport aux autres ions de charge plus faible. On observe également une sélectivité plus importante du tensioactif pour l'europium vis-à-vis du néodyme. L'évolution du coefficient de sélectivité apparent K_{Eu}^{Nd} en fonction du pH ne peut être discutée directement en termes de charge d'interface car la modification du pH induit une modification de la force ionique et des concentrations en sodium ou nitrate. Cependant on se rend compte qu'augmenter la force ionique faiblement (conditions acides) ou très fortement (conditions basiques) permet d'accentuer la séparation entre les ions.

Finalement, ces expériences de séparation permettent d'établir les ordres de sélectivité suivants :

- $Li^+ > Na^+$
- $Cu^{2+} > Ca^{2+} > Sr^{2+}$
- $Eu^{3+} > Nd^{3+}$

Ces ordres de sélectivité à l'interface liquide/gaz sont en accord avec ceux déduits des expériences de mesures de potentiel zéta à l'interface des micelles (voir Figure 27, p. 75 en Partie II.3.1.1). Dans la suite on cherche à établir l'ordre de sélectivité qui existe entre les ions de différentes charges.

IV.3.2- Séparation d'ions de charges distinctes

On cherche à séparer des ions de charges distinctes et à évaluer les constantes de sélectivité afin de relier les trois ordres de sélectivité établis précédemment. Pour ce faire, on prépare différentes solutions à partir d'un mélange contenant de l'AKYPO® à 0,5 mM et du Nd à 0,160 mM. Pour chaque solution, on dissous un sel de nitrate d'un cation mono M ou dichargé D dans 500 mL de mélange. Le pH est ensuite ajusté à 6 avec de la soude 1M. L'ensemble de ces solutions est résumé dans le Tableau 41. On réalise ensuite les expériences de séparation en suivant le protocole standard de flottation (voir Partie IV.2.1, p. 146). Chaque expérience est répétée deux fois à l'aide de deux colonnes de flottation.

Tableau 41 : Caractéristiques des solutions pour les expériences de séparation et calcul des coefficients de sélectivité de charge par la méthode des rendements d'interface $K_X^{Y\,charge}$.

Élément	$C_{M^{n+}}^{i}$ (mM)	$C_{M^{n+}}^{R}$ (mM)	$lnC_{M^{n+}}^{i}$	$lnC_{M^{n+}}^{R}$	$1-P$ (%)	$K_X^{Y\,charge}$	pH
X = Nd	0,164	0,040	-8,716	-10,132	75,75	(-4,74)	6,06
Y = Li	0,430	0,499	-7,751	-7,603	-15,97		
Nd	0,167	0,044	-8,696	-10,033	73,65	32,55	6,02
Ca	0,334	0,326	-8,006	-8,029	2,26		
Nd	0,163	0,081	-8,719	-9,426	50,47	1,672	6,06
Cu	0,235	0,164	-8,357	-8,716	30,22		
Nd	0,158	0,035	-8,750	-10,268	78,07	85,89	6,16
Sr	0,272	0,269	-8,209	-8,219	0,97		

Suivant la charge de l'ion mis en compétition avec le néodyme, l'équilibre d'échange ionique changera. Pour les ions monochargés M on aura l'équilibre suivant :

Équation 63 : Équilibre d'échange ionique entre le néodyme Nd et un ion monochargé M.

$$Nd_{(aq)}^{3+} + 3TAM_{(ads)} \rightleftharpoons TA_3Nd_{(aq)} + 3M_{(aq)}^{+}\ ;\ K_{Nd}^{M} = K_{Nd}^{ads} K_{M}^{ads\,-3}$$

Pour les ions dichargés D on aura l'équilibre suivant :

Équation 64 : Équilibre d'échange ionique entre le néodyme Nd et un ion dichargé D.

$$2Nd_{(aq)}^{3+} + 3TA_2D_{(ads)} \rightleftharpoons 2TA_3Nd_{(aq)} + 3D_{(aq)}^{2+}\ ;\ K_{Nd}^{D} = K_{Nd}^{ads\,2} K_{D}^{ads\,-3}$$

Les constantes d'adsorption $K_{M^{n+}}^{ads}$ n'étant pas accessible expérimentalement, et la résolution analytique par la méthode des pentes étant peu aisée (voir Partie IV.1.4, p. 142), il est possible de considérer l'échange ionique à l'interface comme la substitution d'une charge + issue d'un premier cation X par une autre charge + issue d'un second cation Y. Pour le néodyme, cette charge peut être

représentée par $Nd^{3+}/3$, pour un ion divalent par $D^{2+}/2$ et pour un ion monovalent par $M^{+}/1$.[239] On peut donc écrire les équilibres d'échange de charges suivants :

Équation 65 : Équilibre d'échange de charges à l'interface entre une charge issue du néodyme Nd^{3+} et une charge issue (a) d'un ion dichargé D^{2+} ou (b) d'un ion monochargé M^{+}.

$$(a)\ \frac{1}{3}Nd^{3+}_{(aq)} + \frac{1}{2}D^{2+}_{(ads)} \rightleftharpoons \frac{1}{3}Nd^{3+}_{(ads)} + \frac{1}{2}D^{2+}_{(aq)}$$

$$(b)\ \frac{1}{3}Nd^{3+}_{(aq)} + M^{+}_{(ads)} \rightleftharpoons \frac{1}{3}Nd^{3+}_{(ads)} + M^{+}_{(aq)}$$

Il est alors possible pour chaque charge issue d'un ion de type M^{n+} de définir sa concentration dans la solution égale à $nC_{M^{n+}}$ ainsi que son excès de surface égale à $n\Gamma_{M^{n+}}$. D'après ces définitions, l'expression du rendement d'interface pour cette charge $1 - P_{M^{n+}/n}$ est égale à celui de l'ion $1 - P_{M^{n+}}$. On définit alors, pour des ions de charges différentes, une constante de sélectivité de charge $K_X^{Y\,charge}$ comme le rapport des rendements d'interface des ions considérés (voir Tableau 41). Cette constante de sélectivité correspond à l'équilibre d'échange de charges à l'interface (Équation 65) et par conséquent ne décrit pas le « vrai » coefficient de sélectivité de l'AKYPO® vis-à-vis des ions (Équation 63 et Équation 64). Cependant la comparaison des valeurs des constantes permet tout de même d'établir un ordre de sélectivité parmi l'ensemble des cations étudiés.

Le Tableau 41 nous montre l'évolution des constantes de sélectivité de charge $K_{Nd}^{Y\ \ charge}$ en fonction de la nature de l'ion Y mis en compétition avec le néodyme. Pour l'ion monovalent Li^{+}, on remarque qu'en présence de néodyme, sa concentration augmente dans le retentât et en conséquence son rendement d'interface est négatif. Un rendement d'interface négatif ne pouvant correspondre qu'à un excès de surface Γ_{Li} négatif, cela traduit une déplétion. La présence de néodyme chasse donc le lithium des interfaces, conduisant à augmenter sa concentration dans le liquide contenu dans la mousse. Le drainage de la mousse mène alors à accroître progressivement la concentration de l'ion dans le retentât. Ce phénomène de déplétion a également été observé au cours des expériences précédentes de flottation du néodyme en conditions basiques. Le sodium ayant servi à modifier le pH se retrouve en concentration plus importante dans le retentât par rapport aux conditions initiales. Dans le cas des ions dichargés, les charges issues du néodyme sont extraites majoritairement. De plus, on se rend compte que, grâce à la relation de l'identité multiplicative, l'ordre de sélectivité entre les ions divalent est conservé, c'est-à-dire Cu > Ca > Sr.

On peut finalement établir l'ordre de sélectivité globale suivant :

$$Na^{+} < Li^{+} < Sr^{2+} < Ca^{2+} < Cu^{2+} < Nd^{3+} < Eu^{3+}$$

Cet ordre de sélectivité suit celui établi à partir des mesures électrophorétiques de potentiel zéta et confirme que la sélectivité de l'AKYPO® augmente avec la densité de charge du cation à extraire. Ceci est également en accord avec le concept de *Pearson*. La fonction carboxylate étant une fonction plutôt dure, son interaction avec les ions sera d'autant plus forte que leur dureté est proche de celle de la fonction. La dureté augmentant avec la charge et la diminution de la taille des ions, on retrouve bien le même ordre que celui établi ici.

Suivant l'application désirée, il sera possible de modifier cet ordre de sélectivité. Des travaux ont montré que l'utilisation d'un ligand non tensioactif approprié permettait de changer l'ordre de

sélectivité.[4, 69, 75]. Dans un cas, un complexant non-tensioactif ionique, l'EDTA,[i] est employé afin d'inverser la charge de cations dichargés.[4] L'ordre de sélectivité observé avec du SDS[ii] en l'absence d'EDTA est alors l'inverse de celui observé avec du CTAB[iii] en présence du ligand. Cette inversion est expliquée par la diminution des interactions électrostatiques entre le complexe et le solvant facilitant la déshydratation et par conséquent la chélation avec le collecteur. Ce phénomène est d'autant plus prononcé que le rayon cristallin du cation dichargé est faible, entrainant une délocalisation de la charge du ligand vers le cœur du complexe. Dans un autre cas, l'utilisation d'un complexant non-tensioactif et non-ionique type molécule cage, avec le collecteur AOT,[iv] permet de complexer sélectivement des ions monochargés.[69] Plus la constante de complexation est importante, plus l'ion est extrait dans la mousse.

Finalement, il est possible de modifier la sélectivité de l'AKYPO® par changement de la charge ou de la taille de l'ion. On défavorisera alors l'extraction d'un ion en le complexant avec un hydroxyde, conduisant aussi bien à une réduction de sa charge qu'à l'augmentation de sa taille. L'existence de ce phénomène ayant été évoquée lors des expériences d'extraction du néodyme en conditions équimolaires (voir Partie IV.2.2.3-), on peut donc envisager une extraction sélective des cations réglée ou contrôlée par le pH.

[i] Acide Éthylène Diamine Tétraacétique.
[ii] Dodécyle sulfate de sodium.
[iii] Bromure de cétyl triméthyl ammonium.
[iv] Dioctyl sulfosuccinate de sodium.

IV.4- Conclusion

L'avantage de l'AKYPO® est qu'il permet de former des films de *Gibbs* même complexé avec des cations métalliques multichargés du fait de sa stabilité en eau dure, et par conséquent de générer des mousses aqueuses dites liquides (*foam*). L'avantage de ces mousses dans le procédé de flottation est, qu'une fois séparées de la solution, elles collapsent et donne naissance à un second liquide appelé concentrât.

Dans cette partie, on a montré que l'extraction des ions était fortement dépendante du pH. En effet, étant donné les propriétés acides du tensioactif et la spéciation des ions, deux grands domaines de flottation se dégagent : la flottation ionique dont les rendements d'extraction dépendent des interactions électrostatiques, et la flottation particulaire au pourcentage d'extraction élevé du fait de la précipitation des ions. S'intéressant à l'étude fondamentale du procédé de flottation ionique, on s'est tout d'abord penché sur l'extraction d'ions, sans mise en compétition de deux cations métalliques différents. Ces expériences ont été réalisées en conditions stœchiométriques et équimolaires en se basant sur le modèle de l'extraction d'ions par adsorption à l'interface suivant un équilibre d'échange ionique. Les conditions stœchiométriques ont montré que quelle que soit la nature de l'ion extrait (monochargé, dichargé ou trichargé), l'extraction augmente avec le pH. Cela est directement lié à la déprotonation du tensioactif en conditions basiques, favorisant les interactions électrostatiques avec les cations métalliques. Cela peut se traduire par une augmentation de la sélectivité du tensioactif pour les cations métalliques par rapport au proton H^+. Les conditions équimolaires ont permis de montrer que la spéciation de l'ion a un impact fort sur son extraction, pouvant même conduire à sa désextraction dans le cas du néodyme. Cette propriété peut elle aussi traduire une sélectivité, cette fois-ci, non pas du tensioactif mais du néodyme pour les hydroxydes par rapport à l'AKYPO®.

À partir de l'ensemble de ces conditions, on a également pu observer, à l'aide des coefficients de stœchiométrie à l'interface et des coefficients de transport du liquide, que l'interaction entre le tensioactif et les cations était d'autant plus forte que la charge de l'ion métallique était élevée. Plus cette interaction est forte, plus la charge de surface est écrantée, diminuant les répulsions latérales et permettant un rapprochement des tensioactifs à l'interface et donc une diminution de l'aire par tête. Par conséquent, pour une même quantité de surface de mousse produite, celle générée à partir de la solution contenant les ions les plus chargés contiendra plus de tensioactifs adsorbés. De ce fait, le tensioactif s'épuisera plus rapidement, et un plus faible volume de mousse sera généré, entrainant finalement un transport de liquide plus faible.

On s'est ensuite intéressé à la séparation des ions par flottation. Le calcul des constantes de sélectivité apparentes K_X^Y, dans le cas d'ions de même charge, a été réalisé par la méthode classique de la pente, et par une nouvelle méthode basée sur les rendements d'interface $R_I = 1 - P$. La concordance des résultats obtenus à partir des différentes méthodes permet de confirmer la pertinence du modèle proposé ici. Ces résultats ont permis de dégager trois ordres de sélectivité parmi les ions de même charge. Enfin, des expériences de séparation entre le néodyme et des ions de charge inférieure ont été effectuées et ont mis en évidence le phénomène de déplétion des ions monochargés dans la mousse. De plus, l'ordre général de sélectivité a pu être établi. L'ensemble des effets décrits dans cette partie est résumé dans la Figure 78.

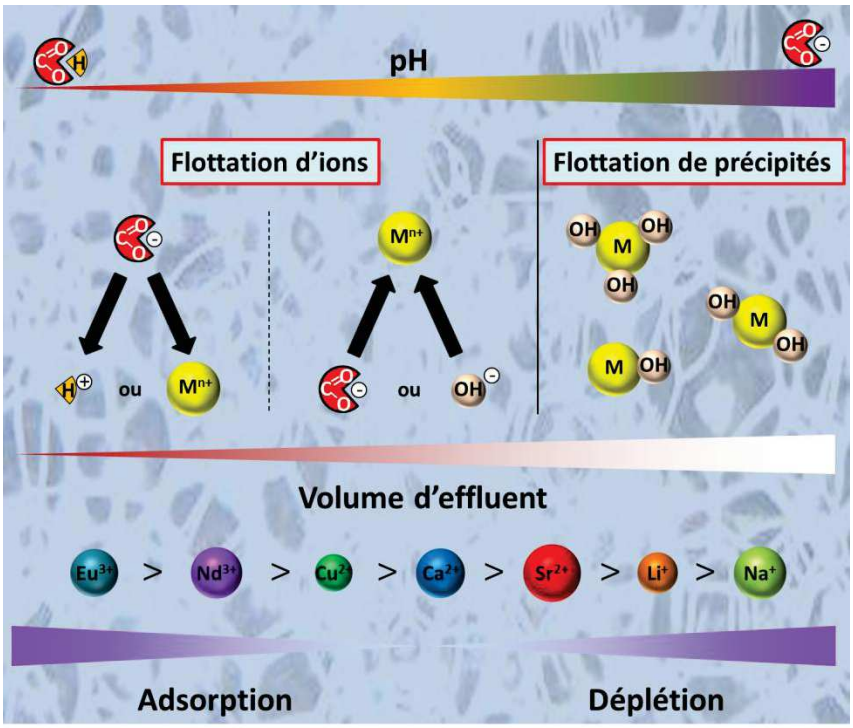


Figure 78 : Résumé en image des différents effets observés au cours du procédé de flottation. On remarque à la fois l'évolution de la spéciation des espèces formées en solution ainsi que les compétitions misent en jeu ainsi que l'ordre de sélectivité des ions et les phénomènes expliquant cette distribution. L'effet du pH et de la nature des ions sur le volume d'effluent produit est également indiqué.

L'utilisation d'un tel tensioactif pour la flottation ionique présente un avantage certain. Celui-ci permet de moduler l'extraction en fonction de l'application visée. Dans le cas de la décontamination, on réduira la quantité d'effluents secondaires produits, et l'état liquide du déchet permettra d'envisager une large gamme d'exutoires, comme par exemple la calcination suivie d'une étape de vitrification, ou encore la précipitation suivie de l'immobilisation du solide dans une matrice cimentaire ou céramique. Dans le cas où l'on désire enrichir une solution en ions, la concentration peut s'effectuer soit par adsorption préférentielle aux interfaces, soit par déplétion. L'adsorption préférentielle suit l'ordre de sélectivité établi mais peut être modifié en changeant la spéciation du milieu par l'ajout de complexant ou modification du pH. La déplétion quant à elle peut être provoquée par l'ajout d'un cation plus complexant et entraine la diminution du volume de liquide par entrainement de l'eau dans la mousse. Ces deux méthodes font donc de la flottation ionique une bonne alternative au procédé d'évaporation.

CONCLUSION GÉNÉRALE

La flottation ionique est un procédé de séparation présentant de nombreux avantages. Elle permet de décontaminer des solutions en ions par l'intermédiaire d'un tensioactif sélectif sans utilisation de solvant organique, mais également de réduire le volume des effluents produits grâce à l'utilisation d'une mousse. Ces deux principales qualités en font un procédé compétitif vis-à-vis de l'évaporation ou encore des dernières étapes de séparation liquide-liquide du cycle du recyclage du combustible nucléaire usé et s'inscrit comme une méthode potentielle pour l'extraction et la récupération des métaux rares et critiques.

Deux grandes familles de flottation ionique existent : la flottation par *froth*, c'est-à-dire par la formation d'une mousse stabilisée par des films de *Langmuir* qui, une fois collapsée, donne naissance à un résidu solide ; et la flottation par formation de *foam*, mousse stabilisée par des films de *Gibbs* qui après son effondrement laisse place à un effluent liquide. Si le premier type de flottation est bien connu dans la littérature et l'industrie, celui-ci possède l'inconvénient de conduire à des déchets solides, mélanges de tensioactif et de métal, dont la gestion, le traitement et le conditionnement ne sont pas aisés. Les connaissances fondamentales sur la flottation ionique par formation de *foam* ne sont pas encore suffisamment développées pour élaborer de nouveaux procédés d'extraction d'ions trichargés. Ce manque de connaissances ne permet pas encore de rendre cette technique compétitive pour le traitement de grand volume de liquide. Cette étude s'est focalisée sur l'utilisation d'un tensioactif carboxylique polyéthoxylé comme collecteur pour la flottation ionique d'ions multichargés sans formation de précipité.

Le collecteur sélectionné, l'AKYPO® RO 90 VG, possède les propriétés tensioactives et complexantes, tout en donnant naissance à des mousses à films de *Gibbs*, requises à l'extraction d'ions. Ses propriétés lui sont conférées par la présence d'une fonction carboxylique complexante, et d'une chaîne polyéthoxylée liée à une partie aliphatique hydrophobe. Cette structure particulière lui donne une stabilité en eau dure élevée lui permettant de rester soluble et de ne pas précipiter en présence d'ions multichargés (Ca, Nd, etc.). Dans ce cadre, ce tensioactif est adapté à l'étude de la flottation par *foam*. De plus, sa fonction acide lui attribue une dépendance de son degré d'ionisation en fonction du pH. Cette propriété permet de faire varier la charge de surface et l'aire par tête moyenne, aussi bien sur les micelles sphériques que sur l'interface liquide gaz développée dans la mousse, et ainsi faire évoluer l'interaction électrostatique entre le tensioactif et les ions à extraire. Dans l'optique d'étudier un système modèle, ces ions ont été sélectionnés parmi les éléments présentant un enjeu majeur dans les problématiques de métaux rares et critiques mais également dans celles de la décontamination nucléaire et la dépollution d'éléments toxiques. On retrouve donc des ions alcalins monochargés que sont le lithium Li, le sodium Na et le césium Cs, des alcalino-terreux dichargés, le calcium Ca et le strontium Sr, le cuivre Cu un métal de transition dichargé connu pour être extrait préférentiellement d'autres ions du même bloc, et des lanthanides trichargés, le néodyme Nd et l'europium Eu. L'ajout de ces différents cations dans une solution micellaire d'AKYPO® a permis de montrer que plus la densité de charge de l'ion étudié est importante, plus l'interaction avec le tensioactif est forte. Cela conduit notamment, avec le néodyme, à une adsorption préférentielle aux interfaces menant à une complexation avec le collecteur. Cette complexation conduit à modifier les propriétés tensioactives de l'AKYPO® provoquant une transition

de la forme des micelles de la sphère au cylindre par diminution de l'aire par tête et des répulsions électrostatiques. Les constantes de complexation entre le tensioactif et le néodyme ont pu être déterminées par dosage pHmétrique, et permettent de prévoir la spéciation du système en fonction de la concentration et du pH. Cette partie nous permet d'avoir une connaissance globale de la physicochimie de la solution de flottation en termes d'auto-association, de complexation, ainsi que des effets couplés de pH et de sel (concentration et nature du cation métallique).

Après avoir établi les conditions nécessaires à la production d'une mousse d'AKYPO® suffisamment stable pour être récupérée par débordement pendant sa génération, et qui collapse rapidement après sa séparation du liquide, nous nous sommes focalisés sur les critères permettant d'obtenir les mousses les plus sèches possible dans le but de diminuer le volume des effluents produits. Des mesures conductimétriques sur les mousses ont montré qu'en conditions basiques, ces dernières sont plus humides du fait de l'augmentation du nombre de bulles et par conséquent du nombre de bords de *Plateau*, réservoirs du liquide, et développent aussi une grande surface extractante. Les études par diffusion de neutrons aux petits angles sur les mousses ont également permis de mesurer *in situ* l'épaisseur des films. Les ions mono et dichargés conduisent à une diminution de l'épaisseur du film de mousse par effet d'écrantage des répulsions électrostatiques. Les ions trichargés provoquent quant à eux, une augmentation de l'épaisseur de film induite par l'augmentation de la viscosité de surface due à la complexation à l'interface montrée précédemment. Une claire discrimination entre les ions mono/dichargés et trichargés est ainsi mise en évidence. L'épaisseur des films de mousse étant un paramètre important dans la sélectivité ionique et dans l'efficacité du procédé de flottation. Dans le cas de l'extraction d'ions trichargés il faudra donc prévoir une hauteur de colonne plus importante afin de renforcer le drainage et de diminuer le volume des effluents.

Les études de la flottation du néodyme par le tensioactif AKYPO® en fonction du pH ont montré que l'extraction de ce lanthanide est fortement liée à la spéciation du système. On passera donc d'une flottation ionique pour les pH inférieurs à 7 à une flottation de précipités d'hydroxyde de néodyme ($Nd(OH)_{3(s)}$) pour les pH supérieurs. De plus, dans certaines conditions de concentration, on observe à des valeurs de pH proches de 5, une diminution de l'extraction du néodyme par formation du premier hydroxyde non extractible. Enfin, les constantes de sélectivité ont pu être déterminées à partir d'un nouveau modèle thermodynamique basé sur le calcul de grandeurs caractéristiques du procédé (rendement, transport, enrichissement, etc.) et l'ordre de sélectivité suivant a ainsi pu être établi : $Na^+ < Li^+ < Sr^{2+} < Ca^{2+} < Cu^{2+} < Nd^{3+} < Eu^{3+}$. Ce classement confirme l'ordre prévu par les mesures préliminaires de potentiel zéta et rejoint la notion de dureté/molesse établie par *Pearson*. Un phénomène intéressant de déplétion des ions monochargés de la mousse vers le retentât par addition de néodyme a également pu être mis en avant. Ce dernier peut être directement corrélé à l'adsorption spécifique des ions trichargés à l'interface liquide/gaz qui a été mise en évidence par l'analyse des épaisseurs de films de mousse et les mesures de potentiel zéta.

Nous avons montré que l'étude du procédé de flottation dans sa globalité est nécessaire à l'élucidation des mécanismes fondamentaux régissant l'extraction, et nous avons ainsi pu mettre en avant que la connaissance de la spéciation du système est un paramètre indispensable pour la séparation d'ions. Ces résultats ont permis par une approche physicochimique de rationaliser la flottation ionique par formation de *foam* et de mettre à jour la nécessité de discuter conjointement les différents paramètres d'efficacité afin d'évaluer au mieux les bilans d'extraction. Ce procédé permet, en utilisant le tensioactif adapté, d'atteindre des rendements d'extraction d'ions trichargés

proche de 100 % tout en réduisant le volume des effluents produits et en conduisant à un déchet liquide. Ce déchet peut alors être conditionné dans les filières classiques suivant son activité radiologique ou sa toxicité, ou bien être recyclé afin de récupérer les matières valorisables. Dans cette optique, un brevet est actuellement à l'étude et résulte en parti de l'expertise acquise au cours de cette thèse. Par la suite, il est possible d'élargir le domaine d'application du procédé de flottation ionique par *foam* en développant des tensioactifs plus sélectifs. Par exemple, l'utilisation de tensioactif de type ammonium polyéthoxylé permettrait la flottation d'anions. Des analyses en ligne, aussi bien sur les solutions que sur la mousse, pourraient permettre un suivi cinétique de l'extraction et ainsi d'optimiser la procédure expérimentale (concentration, température, pH, débit, etc.) et le dimensionnement de réacteurs de flottation à l'échelle industrielle.

Annexes

Annexe A : Partie expérimentale

A.1- Plasma à Couplage Inductif – Spectrométrie d'Émission Optique (ICP-OES)

A.1.1- Principe/théorie

Le spectromètre par torche à plasma (ICP-OES[i]) est une technique d'analyse élémentaire très puissante permettant la mesure quantitative d'éléments à l'état de traces.[256] Celle-ci est basée sur la génération d'un plasma d'argon ou d'hélium par couplage inductif à des températures comprises entre 6000 et 10 000 K. Ce plasma permet de déterminer la composition élémentaire d'échantillons solides, liquides voir gazeux. Les atomes et/ou ions composant l'échantillon sont débarrassés de leur matrice et excités par le plasma. Lors de la relaxation, c'est-à-dire le retour à l'état fondamental, chaque élément émet une lumière à des longueurs d'ondes caractéristiques. L'intensité de ces raies permet de remonter à leur concentration à l'aide d'une courbe d'étalonnage.

L'appareil de mesure ICP peut se décomposer en trois parties : le système d'injection, la torche et le système optique (Figure A-1).

Le système d'injection comprend :

- une pompe péristaltique permettant d'obtenir un débit de liquide indépendant de sa viscosité.
- un nébuliseur afin de convertir le liquide en aérosol
- une chambre de nébulisation permettant d'homogénéiser l'aérosol (gouttes de l'ordre du micromètre)
- un gaineur d'aérosol dans le but d'entourer ce dernier par un flux d'argon avant son injection dans le plasma.[257-259]

La torche est composée de trois tubes concentriques ou circulent respectivement de l'intérieur vers l'extérieur :

- le nébulisât
- l'argon plasmagène (générant le plasma)
- l'argon réfrigérant

À l'extrémité de ces tubes se trouve une bobine d'induction. Celle-ci engendre un champ magnétique générant des courants de Foucault, à l'origine de l'ionisation de l'argon.

Enfin, pour l'analyse des raies d'émissions, la lumière est transmise au système optique composé de monochromateurs, de photomultiplicateurs et de capteurs CCD[ii].

[i] L'acronyme vient de l'anglais : **I**nductive **C**oupled **P**lasma – **O**ptical **E**mission **S**pectroscopy.
[ii] L'acronyme vient de l'anglais : **C**harge-**C**oupled **D**evice. Il s'agit de détecteurs à effet photoélectrique sur substrat semi-conducteur.

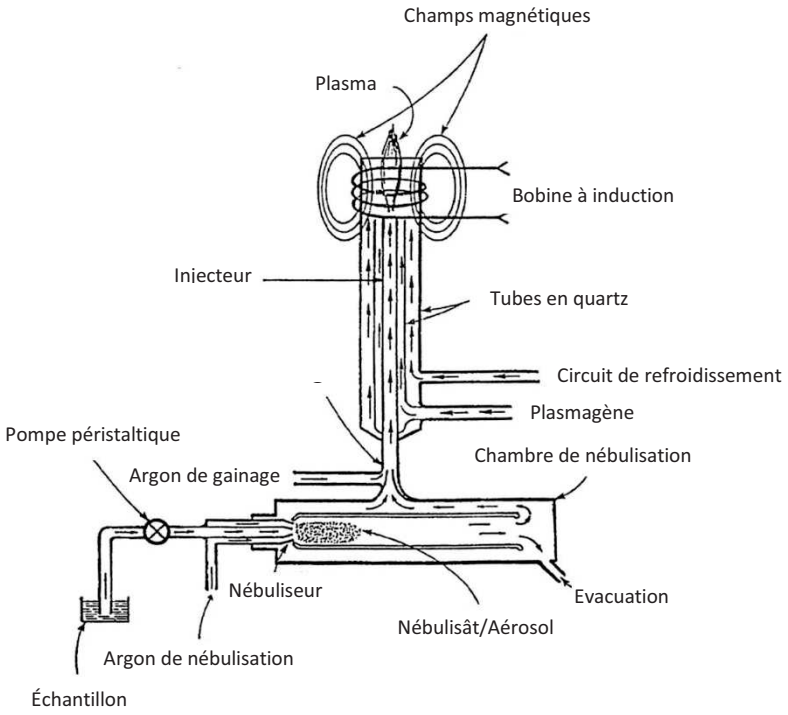


Figure A-1 : Schéma du système standard d'injection d'échantillons d'un spectromètre par torche à plasma (ICP)[259]

A.1.2- Matériel

Le dispositif expérimental utilisé est un ICP-OES iCAP 6000 de chez Thermo Scientific équipé d'un détecteur carré composé de 540*540 cellules CID[i] (pixels) couvrant les longueurs d'onde allant de 166 à 847 nm. La résolution du détecteur est inférieure à 7 pm à 200 nm, 14 pm à 400 nm et 21 pm à 600 nm. Les mesures sont prises simultanément sur l'ensemble du détecteur et un spectre complet est obtenu en quelques secondes. La distance focale du polychromateur est de 383 mm. Le générateur haute fréquence fonctionne à 27,12 MHz et possède une puissance de sortie allant de 0,7 kW à 1,5 kW avec une efficacité supérieure à 78% et une stabilité de 0,1%. L'appareil est utilisé avec le logiciel Thermo iTEVA - Analyste V.2.8.0.89 pour l'obtention et l'analyse des données.

A.1.3- Protocole

Pour l'analyse, les échantillons doivent avoir une concentration comprise entre 1 et 15 $mg.L^{-1}$ et être dilués dans de l'acide nitrique (HNO_3) à 2%. Avant chaque série de mesures, une courbe de calibration est réalisée pour l'ensemble des éléments considérés à partir de solutions étalons (1000 $mg.L^{-1}$, SCP Science) diluées pour obtenir des concentrations allant de 0 à 15 $mg.L^{-1}$. Chaque échantillon est analysé trois fois pour une meilleure précision. Après chaque mesure, l'appareil est purgé avec de l'acide nitrique 2%. Pour chaque élément, des raies d'émission spécifiques sont sélectionnées (Tableau A- 1) et la position des pics est corrigée en cas de déviation. Dans ce cas, les courbes de calibration sont recalculées induisant une réévaluation des concentrations.

[i] L'acronyme vient de l'anglais : Unique **C**harge **I**njection **D**evice

Tableau A- 1 : Raies d'émission utilisées pour chaque élément considéré

Elément	Raies d'émission (nm)		
Li	323,2	460,2	610,3
Na	588,9	589,5	818,3
Ca	317,7		
Cu	224,7	324,7	327,3
Sr	346,4		
Nd	401,2	406,1	429,3
Eu	412,9		

A.2- Dosage de Carbone Organique Total (COT) liquide

A.2.1- Principe/théorie

L'analyse en carbone organique total (COT) liquide est utilisée pour déterminer la concentration en carbone d'origine organique dans un échantillon liquide. La technique peut se diviser en trois grandes étapes. Premièrement, l'acidification par l'acide phosphorique (H_3PO_4) consistant à convertir par oxydation le carbone inorganique de l'échantillon en dioxyde de carbone (CO_2) afin de le séparer du carbone d'origine organique. Par la suite, l'échantillon purifié est oxydé sur un catalyseur à base de platine à 680°C sous atmosphère riche en oxygène.[260] La quantité de dioxyde de carbone (CO_2) ainsi produite est finalement mesurée par un détecteur infrarouge de type NDIR.[i] Après soustraction du bruit de fond, le pic spécifique du dioxyde de carbone (2445 cm^{-1}) est intégré afin de remonter à la concentration en carbone de l'échantillon.

A.2.2- Matériel

Les mesures en carbone organique total ont été réalisées avec un TOC-VCSH Analyser équipé d'un passeur d'échantillon ASI-V de chez Shimadzu. La calibration est effectuée avec du phtalate de potassium entre 0 et 50 $mg.L^{-1}$.

A.2.3- Protocole

Les échantillons sont dilués dans des fioles jaugées de 20 mL avec de l'eau ultrapure (18,2 MΩ) pour atteindre une gamme de concentration en carbone comprise entre 1 et 50 $mg.L^{-1}$. Avant chaque analyse, l'étalonnage de l'appareil est contrôlé à l'aide d'eau milliQ et d'un standard d'éthylène à 50 $mg.L^{-1}$ (Volusol). La concentration en tensioactif est finalement obtenue à partir de la relation suivante (Équation A- 1) :

[i] L'acronyme vient de l'anglais : **N**on**D**ispersive **I**nfrared **D**etector

Équation A- 1 : Concentration en tensioactif déterminée par analyse COT

$$C_{TA} = \frac{c(carbone) \times D_l}{M(C) \times N_C^{TA}}$$

où C_{TA} est la concentration en tensioactif, $c(carbone)$ est la concentration massique en carbone mesurée, D_l est le facteur de dilution (>1), $M(C)$ est la masse molaire du carbone (12 g.mol^{-1}) et N_C^{TA} correspond au nombre de carbones par molécule de tensioactif (38).

A.3- Dosage par technique Karl Fischer

A.3.1- Principe/théorie

La titration par Karl Fischer est une technique classique permettant la détermination de la quantité d'eau d'un échantillon. Cette technique a été découverte en 1935 par Karl Fischer.[261] Le principe de cette méthode se base sur la réaction d'oxydation du dioxyde de soufre (SO_2) par l'iode (I_2) (Équation A- 2).[261]

Équation A- 2 : Réaction de Karl Fischer

$$I_2 + SO_2 + 2H_2O \leftrightarrow 2HI + H_2SO_4$$

Cependant, afin de déplacer l'équilibre en faveur de la consommation d'eau il est nécessaire de neutraliser les deux acides (HI et H_2SO_4). Pour cela, une base est employée ; à l'origine il s'agissait de la pyridine (C_5H_5N) qui fut remplacée par la diéthanolamine ($NH(CH_2CH_2OH)_2$) puis par l'imidazole ($NH(CH)_3N$). La réaction d'oxydation (Équation A- 3) créée un courant mesuré par une sonde coulométrique et permet de remonter à la quantité d'eau qui a initié la réaction.

Équation A- 3 : Réactions de dosage de l'eau par la méthode de Karl Fischer

$$CH_3OH + SO_2 + RN \rightarrow [RNH]SO_3CH_3$$

$$H_2O + I_2 + [RNH]SO_3CH_3 + 2RN \rightarrow [RNH]SO_4CH_3 + 2[RNH]I$$

A.3.2- Matériel

La détermination de la concentration en eau du tensioactif industriel pur a été effectuée avec le coulomètre 831 KF de Metrohm avec une limite de détection comprise entre 10 µg.L^{-1} et 10 mg.L^{-1}. L'électrode pour coulométrie employée est une électrode double fil de platine (6.0341.100, Metrohm).

A.3.3- Protocole

Le tensioactif pur a été pesé précisément et dilué dans un volume connu d'éthanol absolu (99,9%, Carlo Erba) dont la quantité d'eau a été déterminée au préalable. La solution est prélevée dans une seringue en verre de 100 µL puis injectée via un septum dans la solution de Karl Fischer. La masse

d'eau est déterminée par une pesée de la seringue avant et après injection. L'expérience est répétée cinq fois afin de minimiser l'erreur.

A.4- Techniques de diffusion aux petits angles (DNPA ou SANS[i] et DXPA ou SAXS[ii])

A.4.1- Principe/théorie

Les techniques de diffusion aux petits angles permettent de déterminer la structure et la dynamique[176] de particules nanométriques en solution (colloïdes, nanoparticules, …). Pour ce faire, un échantillon est placé dans un faisceau (de rayons X ou de neutrons) provenant d'une source monochromatique, i.e. a une longueur d'onde fixée λ. Les éléments du faisceau interagissent avec les particules de l'échantillon (nuages électroniques pour les rayons X et noyaux pour les neutrons) qui en diffusent une partie. Lorsque l'on mesure à faible incidence de faisceau, i.e. entre 0,1° et 10°, on parle de diffusion aux petits angles. Suivant la configuration de l'appareil et la longueur d'onde utilisée, il est possible de remonter aux caractéristiques structurelles allant du nanomètre à plusieurs centaines de nanomètres.

La diffusion aux petits angles permet de mesurer une variation d'intensité diffusée en fonction de l'angle de diffusion. L'intensité diffusée dépend du contraste ($\Delta\bar{\rho}$) entre l'objet et son milieu. Pour les rayons-X, la fluctuation de densité électronique entre l'échantillon et le solvant est à l'origine de ce contraste tandis que pour les neutrons ce dernier provient de la différence d'interactions entre les neutrons et les nuclei rencontrés (différence de spin du noyau). De plus, la diffusion est totalement élastique car l'énergie de la radiation incidente est très élevée comparée aux états d'excitation des échantillons. De ce fait, le vecteur de diffusion incident ($\overrightarrow{k_i}$) et le vecteur diffusé ($\overrightarrow{k_d}$) possèdent la même norme k = 2π/λ ou λ est la longueur d'onde du faisceau incident.

[i] L'acronyme vient de l'anglais : **S**mall **A**ngle **N**eutron **S**cattering
[ii] L'acronyme vient de l'anglais : **S**mall **A**ngle **X**-ray **S**cattering

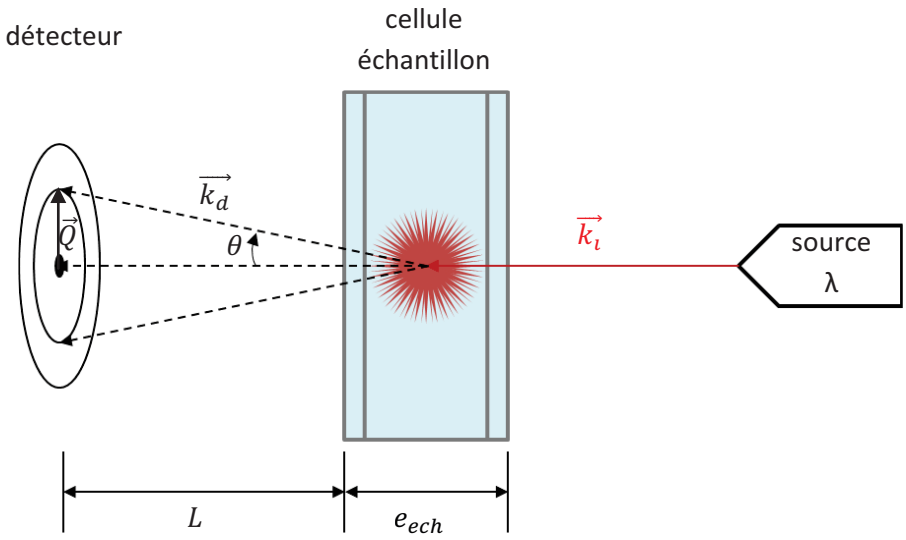


Figure A-2 : Schéma standard d'un montage de diffusion aux petits angles avec le faisceau incident, transmis et diffusé, l'épaisseur de l'échantillon e_{ech} situé à une distance L du détecteur 2D ainsi que le vecteur d'onde de diffusion $\vec{Q}$ et l'angle de diffusion θ.

La différence de ces deux vecteurs définit le vecteur de diffusion $\vec{Q}$ (Équation A- 4) qui dépend de l'angle de diffusion (θ). La Figure A-2 résume le montage classique de diffusion ainsi que le formalisme employé.

Équation A- 4 : Définition du vecteur d'onde de diffusion

$$\vec{Q} = \overrightarrow{k_i} - \overrightarrow{k_d} = \frac{4\pi}{\lambda} sin\left(\frac{\theta}{2}\right)$$

La gamme de vecteur de diffusion recouvre généralement trois ordres de grandeur dans l'espace réciproque, de 0,01 à 6 nm^{-1} correspondant à des tailles allant de 1 à 600 nm dans l'espace réel. L'intensité diffusée ($I(Q)$) par l'échantillon peut alors s'écrire de la manière suivante (Équation A- 5) :

Équation A- 5 : Définition de l'intensité diffusée par un échantillon

$$I(Q) = \phi V_p \Delta\bar{\rho}^2 S(Q) P(Q)$$

où ϕ représente la fraction volumique du diffusant, V_p son volume, $\Delta\rho$ la différence de contraste entre l'échantillon et le solvant, $S(Q)$ le facteur de structure relatif aux interactions dans l'échantillon et $P(Q)$ le facteur de forme. La densité de longueur de diffusion ($\bar{\rho}_i$) peut se calculer à partir de l'Équation A- 6 et de valeurs tabulées.[i]

Équation A- 6 : Définition de la densité de longueur de diffusion

$$\bar{\rho}_i = \frac{\rho N_A}{M} \sum_i b_i$$

[i] Voir http://www.ncnr.nist.gov/resources/n-lengths/ pour les neutrons

où $\overline{\rho_i}$ est la densité de longueur de diffusion du composé i considéré, ρ sa masse volumique, M sa masse molaire, N_A est la constante d'Avogadro et b_i est la longueur de diffusion de l'élément i du composé considéré. L'intensité est généralement exprimée en unité absolue (cm^{-1}).

A.4.2- Traitement des données[262, 263]

Lors de l'acquisition des spectres de diffusion, on obtient une carte d'intensité du détecteur bidimensionnel (soit $I = f(X, Y)$, X et Y étant des coordonnées sur la carte, voir Figure A- 3). À partir de cette carte, un regroupement isotrope centré sur le faisceau direct est effectué pour obtenir l'intensité de l'échantillon (I_{ech}) en fonction du vecteur de diffusion (Figure A-3).

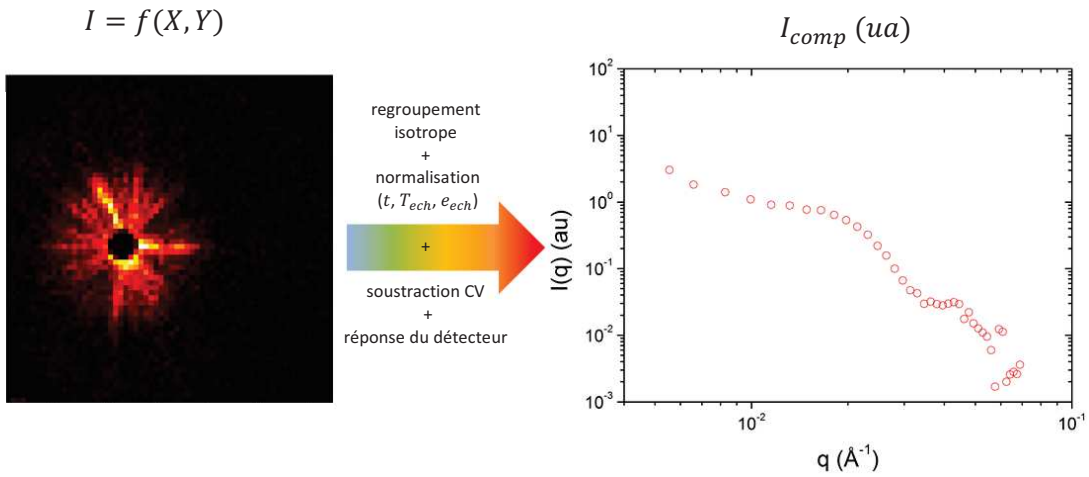


Figure A-3 : Schéma de principe du traitement des données en diffusion aux petits angles. A gauche la carte d'intensité du détecteur 2D, à droite le spectre de diffusion correspondant en unité arbitraire

Afin d'obtenir la contribution du composé considéré en intensité absolue, différentes opérations sont effectuées sur le spectre de diffusion de l'échantillon ($I_{ech} = f(Q)$). Tout d'abord celui-ci est normalisé par le temps d'acquisition (t), l'épaisseur de l'échantillon (e_{ech}), et sa transmission ($T_{r\ ech}$). À cela on soustrait la contribution de la cuve vide (I_{CV}) également normalisée par son épaisseur ($e_{CV} = e_{ech}$) et sa transmission ($T_{r\ CV}$). On a alors l'intensité de l'échantillon sans la cuve en unité arbitraire ($I_{ech-CV}\ (ua)$). Pour corriger l'inhomogénéité de comptage des cellules du détecteur, l'intensité du composé dans son solvant ($I_{ech-CV}\ (ua)$) est divisée par la réponse du détecteur obtenue en utilisant un diffuseur adéquate ; par exemple dans le cas des neutrons on utilise l'eau. La contribution du solvant (bruit de fond) normalisée par son épaisseur (e_{solv}) et sa transmission ($T_{r\ solv}$) est alors soustraite pour obtenir l'intensité du composé en unité arbitraire ($I_{comp}\ (ua)$). Enfin, le tout est multiplié par un facteur de correction $\left(\frac{d\Sigma}{d\Omega}\Big|_{H_2O}\right)$ dépendant de la configuration utilisée (longueur d'onde, …) et donne finalement l'intensité du composé en unité absolue ($I_{comp}\ (cm^{-1})$). L'ensemble de ses calculs sont résumés dans l'équation suivante (Équation A- 7).

Équation A- 7 : Calcul de l'intensité diffusée en unité absolue

$$I_{comp}\ (cm^{-1}) = \left(\left(\frac{\frac{1}{e_{ech}}\left(\frac{I_{ech}}{T_{r\ ech}} - \frac{I_{CV}}{T_{r\ CV}}\right)}{\frac{1}{e_{H_2O}}\left(\frac{I_{H_2O}}{T_{r\ H_2O}} - \frac{I_{CV}}{T_{r\ CV}}\right)} \right) - (1-\Phi)\left(\frac{\frac{1}{e_{solv}}\left(\frac{I_{solv}}{T_{r\ solv}} - \frac{I_{CV}}{T_{r\ CV}}\right)}{\frac{1}{e_{H_2O}}\left(\frac{I_{H_2O}}{T_{r\ H_2O}} - \frac{I_{CV}}{T_{r\ CV}}\right)} \right) \right) \frac{d\Sigma}{d\Omega}\Big|_{H_2O}$$

où e_{H_2O} est l'épaisseur de la cellule d'eau, I_{H_2O} son intensité diffusée et $T_{r\ H_2O}$ sa transmission.

A.4.3- Matériel

Les expériences de diffusion de neutrons aux petits angles ont été réalisées au Laboratoire Léon-Brillouin (laboratoire mixte CEA/CNRS, Saclay, France) sur les spectromètres PAXE et PAXY pour la diffusion sur mousse et sur PACE pour la diffusion en cellule. Les configurations (collimation, distance échantillons détecteur, longueur d'onde) ont été ajustées pour couvrir une gamme de Q allant de 5.10^{-3} Å^{-1} à 7.10^{-2} Å^{-1} pour les mousses et de 3.10^{-2} Å^{-1} à 3.10^{-1} Å^{-1} pour les échantillons en cellules. Le faisceau direct a été décentré par rapport au détecteur afin de couvrir une plus large gamme d'angle de diffusion. Un regroupement isotrope prenant en compte la transmission du faisceau, la correction de la réponse du détecteur, ainsi que la soustraction de la cuve vide et de l'incohérent a été appliqué afin d'obtenir l'intensité diffusée en fonction de Q, quel que soit la forme du signal 2D (isotrope ou présentant des spikes). Le tensioactif (AKYPO® RO 90 VG) est utilisé sans purification préalable et solubilisé dans de l'eau deutérée (pureté de 99%, Eurisotop) pour atteindre une concentration de 0,5 mM. Les données ont été traitées à l'aide du logiciel Pasinet disponible sur le site du LLB.

A.4.4- Protocole

Le pH ainsi que la force ionique des solutions moussantes (0,5 mM en tensioactif) ont été ajustés à l'aide de soude, d'acide nitrique et de sel de nitrates ($NaNO_3$, $Ca(NO_3)_2$ et $Nd(NO_3)_3$). Les mesures de diffusion sur mousse ont été réalisées sur la colonne présentée en Figure 49, p. 116 (42,2 cm de hauteur et 24 mm de diamètre intérieur). Les mousses ont été préparées en versant 80 mL de solution moussante dans la colonne. De l'azote est introduit au travers du fritté de porosité 3 (diamètre des pores entre 16 et 40 µm), situé à la base de la colonne, à un débit de 5 mL.min^{-1}. La colonne contient différentes fenêtres d'observation en quartz correspondant à différentes hauteurs de mousses. Cette procédure permet de générer des mousses stables pendant au moins 5 heures.

Pour les mesures par diffusion de neutrons aux petits angles, la mousse a été observée en bullage continu aux trois hauteurs différentes. L'acquisition a également été réalisée pendant le drainage libre, après que le flux d'azote ait été diminué afin d'arrêter la production de bulles et d'empêcher le liquide de traverser le fritté. Le temps d'acquisition était de 10 à 15 minutes et les spectres ont été additionnés si nécessaire pour augmenter la statistique de comptage.

A.5- Zétamétrie

A.5.1-Principe/théorie

Il s'agit de la mesure du potentiel zéta (ζ), potentiel électrocinétique de surface généralement défini pour les systèmes colloïdaux.[264, 265] Lorsqu'une particule en solution (solide, micelle, …) est chargée, celle-ci influence la distribution des ions au voisinage de son interface (Figure A-4). Par conséquent, une augmentation de la concentration de contre-ions (également appelé gegenions[3]) proche de la surface de la particule est observée, créant ainsi une double couche électrique autour de la particule. Cette dernière se trouve donc entourée, tout d'abord par sa sphère d'hydratation (immobile), puis d'une couche de contre-ions "fixés" à la particule définissant la couche de Stern-Helmholtz (ou couche stationnaire). Autour de cette dernière se trouve une couche où les contre-ions et co-ions sont plus mobiles ; il s'agit de la couche diffuse également appelée couche de Gouy-Chapman. Lorsque la particule se déplace dans le solvant du fait de la gravité ou du mouvement Brownien, ses couches solidaires (d'hydratation et de Stern) se déplacent avec elle créant un cisaillement entre la couche de Stern et la couche diffuse. La limite entre ces deux couches définit alors la surface de cisaillement hydrodynamique ou plan de glissement. Le potentiel zéta (ζ) est alors défini comme étant la différence de potentiel entre la surface de la couche de Stern et le potentiel du continuum (valant zéro dû à l'électroneutralité). Il peut également être décrit comme le travail à fournir pour déplacer une unité de charge de l'infini à la surface de cisaillement.[3]

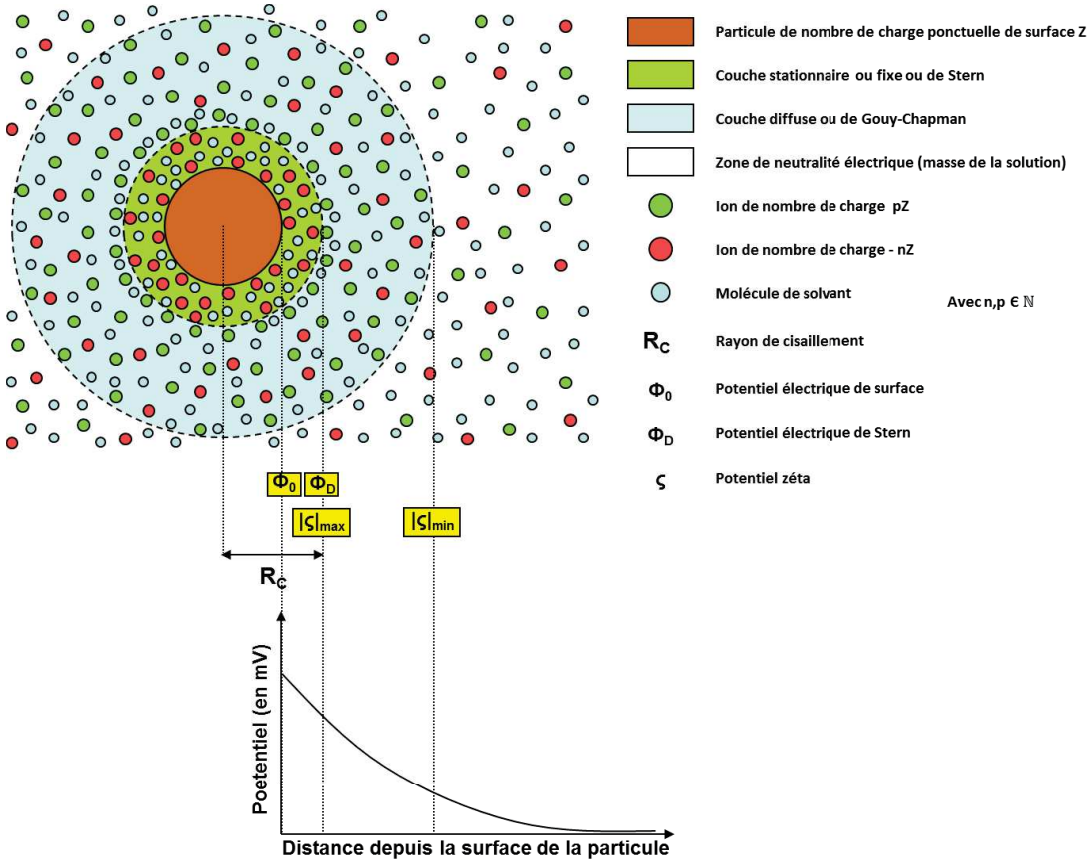


Figure A-4 : Schéma de principe de la théorie de la double couche

Le potentiel zéta peut être mesuré en appliquant un champ électrique à la solution. De ce fait, les particules chargées se déplacent vers l'électrode de charge opposée. Les forces de viscosité s'opposent alors au mouvement de la particule jusqu'à atteindre un équilibre. Elle se déplace alors à vitesse constante communément appelée mobilité électrophorétique (U_E). La mobilité électrophorétique est mesurée par vélocimétrie laser (LDV[i]) et est donnée par l'équation générale de Henry[ii] (***Équation A- 8***) qui la relie au potentiel zéta (ζ).

Équation A- 8 : Équation de Henry (mobilité électrophorétique)

$$U_E = \frac{2\varepsilon\zeta f(Ka)}{3\eta}$$

où ε est la permittivité du milieu, $f(Ka)$ la fonction de Henry, et η la viscosité du milieu dispersant.

Le potentiel zéta (ζ) est souvent utilisé comme paramètre de stabilité en chimie des colloïdes et l'on considère qu'un potentiel supérieur à 30mV[266] (en valeur absolue) conduit à des suspensions stables (pas d'agglomération, ni de sédimentation ou de floculation) liées à des répulsions électriques fortes. Ce paramètre de stabilité est inclus dans la théorie plus large qu'est la théorie DLVO[iii].[267, 268] Celle-ci prend donc en compte ces répulsions électriques mais également les interactions attractives (type Van der Waals) liées aux forces de dispersion. La portée de l'interaction électrique (épaisseur de la couche diffuse) est alors décrite par la longueur de Debye (κ^{-1}, Équation A- 9[133]) qui dépend principalement de la force ionique (F, Équation A- 10[133]).

Équation A- 9 : Longueur de Debye

$$\kappa^{-1} = \sqrt{\frac{\varepsilon k_B T}{2N_A {e_e}^2 F}}$$

où ε est la permittivité du milieu, k_B la constante de Boltzmann, T la température absolue, N_A la constante d'Avogadro, e_e la charge élémentaire et F la force ionique.

Équation A- 10 : Force ionique

$$F = \frac{1}{2}\sum_i c_i z_i^2$$

où c_i est la concentration de l'ion i et z_i son nombre de charges. Les ions de la solution écrantent donc les surfaces leur permettant de se rapprocher. Cependant, d'autres interactions d'origine stérique peuvent également entrer en jeu (cas des polymères par exemple). Derjaguin a développé la notion de pression de disjonction[iv] (Π) permettant de relier la théorie DLVO à la chimie des interfaces et notamment des films de mousse.[204] Cette théorie est résumée par l'équation suivante (Équation A-11) :

Équation A- 11 : Théorie générale de la pression de disjonction de film liquide

$$\Pi = \Pi_{él} + \Pi_{VdW} + \Pi_{sté}$$

[i] L'acronyme vient de l'anglais : **L**aser **D**oppler **V**elocimetry

[ii] Comprenant l'équation de Smoluchowski pour les grandes particules ($r_p \gg \kappa^{-1}$) et celle de Hückel pour les petites particules ($r_p \ll \kappa^{-1}$) ; r_p étant le rayon de la particule.

[iii] Venant de leur concepteur : **D**erjaguin, **L**andau, **V**erwey et **O**verbeek.

[iv] Pression interne exercée par un film mince sur ses interfaces et tendant à les écarter, s'opposant à l'énergie totale d'interaction de Gibbs.

où $\Pi_{él}$ et Π_{VdW} sont les composantes de la théorie DLVO et représentent respectivement la composante électrostatique et la composante de Van der Waals, et $\Pi_{sté}$ est la pression de disjonction stérique.

A.5.2-Matériel

Les mesures de zétamétrie ont été réalisées à l'aide du Zetasizer Nano ZS et de la cellule de potentiel zeta pour solution concentrée ZEN1010 de chez MALVERN Instrument.

A.5.3-Protocole

Les échantillons ont été préparés en mélangeant une solution mère A [Tensioactif à 0,5 mM dans l'eau ultrapure ; pH = 4,0 ; I=0] avec une solution mère B [Tensioactif à 0,5 mM + $M(NO_3)_n.xH_2O$ (M=Na, Ca ou Nd) ; 3,6 < pH < 4 ; I=30 mM]. La mesure du potentiel zéta en fonction du pH pour le tensioactif seul a été réalisée en acidifiant une partie de la solution A avec de l'acide nitrique (HNO_3) et basifiant une autre partie de cette solution avec de la soude (NaOH). Pour chaque point, six mesures ont été réalisées en utilisant deux cuves différentes.

A.6- Tensiométrie

A.6.1-Principe/théorie

La tensiométrie rassemble l'ensemble des techniques permettant de mesurer la tension de surface et/ou d'interface (γ) (également appelée énergie interfaciale). Cette tension résulte de la différence des forces de cohésion entre le volume de la phase étudiée et sa surface (Figure A-5). Elle peut être décrite comme le travail à fournir pour augmenter la surface de l'interface d'une unité d'aire[265] ou comme l'énergie libre interfaciale par unité d'aire.[133] De par l'existence de cette tension, les liquides tendent à réduire leur surface, réduisant ainsi leur énergie.

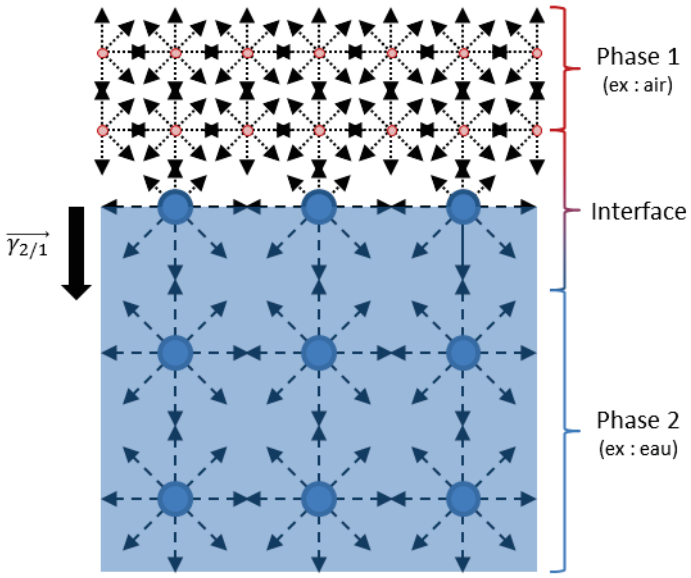


Figure A-5 : Schéma des forces de cohésion dans un système biphasique

Certaines molécules permettent de réduire cette tension de surface. Il s'agit de molécules généralement amphiphiles présentant une ou des parties polaires (ex : fonction acide, sulfate, …) et une ou des parties apolaires ou faiblement polaire (ex : chaine alkyle, …). Dans le cas de l'eau, ces parties sont respectivement appelées partie hydrophile et partie hydrophobe. De telles molécules ont une préférence pour l'interface de par leur ambivalence et s'y adsorbent, remplaçant les molécules d'eau, pour former des couches (monocouches ou multicouches). On les nomme surfactifs ou plus communément tensioactifs. Plus le recouvrement de l'interface par ces tensioactifs est important, plus la tension de surface est réduite et plus la tendance à s'accumuler à l'interface est forte, meilleur est le tensioactif.[i]

L'adsorption préférentielle des tensioactifs à l'interface créée une différence de concentrations entre la surface et le volume. Cette différence est appelée excès de surface ou adsorption et, est liée à la tension de surface et à la concentration dans le volume, dans le cas des solutions diluées, par l'équation de Gibbs[ii] (Équation A- 12):

Équation A- 12 : Équation de Gibbs

$$-d\gamma = \sum_{i=1}^{n} \Gamma_i \mu_i$$

où Γ_i est l'excès de surface du tensioactif i et μ_i son potentiel chimique. On parlera d'adsorption pour un excès de surface positif et de désorption pour un excès de surface négatif.

La dynamique d'adsorption d'un tensioactif vers l'interface se déroule en plusieurs étapes[192, 269, 270] (Figure A-6). L'exemple des tensioactifs ioniques (avec une tête polaire chargée) se déroule comme suit : tout d'abord, les molécules diffusent du volume vers l'interface (barrière de diffusion) et s'adsorbent créant une interface chargée répulsive. S'ensuit une déplétion et une accumulation des tensioactifs en dessous de l'interface (subsurface). Lorsque la concentration est suffisamment

[i] cf. activité de surface
[ii] Ou isotherme de Gibbs

importante, les tensioactifs de la subsurface franchissent la barrière énergétique et s'adsorbent à leur tour (barrière d'adsorption). Lorsque la concentration en tensioactifs dans le liquide (c_i) est suffisante pour saturer l'interface, les tensioactifs ne peuvent plus s'adsorber et donc diminuer la tension de surface. L'ajout de tensioactifs supplémentaires conduit à leur organisation en solution sous forme de micelles (communément sphérique ou cylindrique) afin de minimiser la surface de contact entre la partie hydrophobe et l'eau (cette partie se trouvant au cœur de la micelle). Si on continu d'ajouter du tensioactif, le nombre, la taille ou encore la forme des micelles changent. La concentration à partir de laquelle les micelles se forment, et correspondant à la solubilité du monomère[i], est la concentration micellaire critique (CMC). L'équilibre entre la surface, la solution et les micelles est un équilibre dynamique, c'est-à-dire que des échanges perpétuels de tensioactifs entre ces trois phases ont lieu.

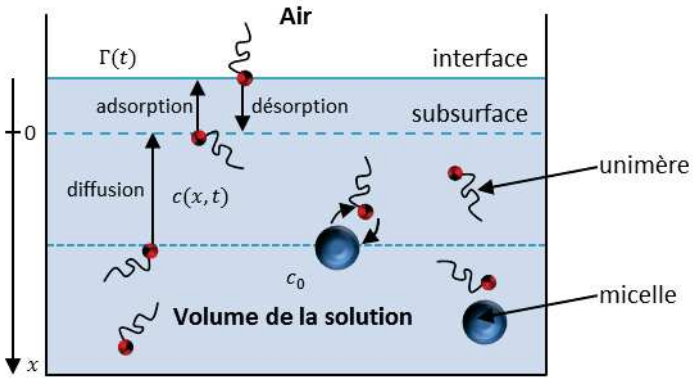


Figure A-6 : Schéma de la dynamique d'adsorption d'un tensioactif. $\mathbf{c_0}$ représente la concentration initiale en tensioactifs dans le volume et $\mathbf{c(x,t)}$ la concentration en tensioactif en fonction du temps et de la position

Différentes techniques existent afin de mesurer la tension de surface et de déterminer la concentration micellaire critique et sont résumées dans le Tableau A-2.

Tableau A-2 : Liste des techniques de détermination de tension de surface liquide

Méthode	Principe
Plaque de Wilhelmy	Mesure de la force avant détachement du film entre la plaque et le liquide
Anneau de Du Nouy	Mesure de la force avant détachement du film entre l'anneau et le liquide
Goutte pendante	Détermination optique du profil de la goutte (équation de Laplace)[271]
Goutte pesée	Pesée d'une goutte pendant au bout d'un capillaire
Goutte tournante	Mesure de la vitesse de rotation de la goutte tournante
Pression maximale	Mesure de la pression de détachement de la goutte

A.6.2-Matériel

Les mesures en statique ont été réalisées à l'aide de la méthode de l'anneau de Du Nouy avec le tensiomètre K100 de KRUSS équipé d'une burette Dosino DSA 100 de chez METROHM pour des mesures en dilutions automatiques. Les mesures en dynamique ont été réalisées avec le tensiomètre DSA100 et le logiciel Drop Shape Analysis.

[i] Et non du tensioactif qui s'étend au-delà de la CMC

A.6.3-Protocole

Pour les mesures en statique, une solution mère en tensioactif (0,5 mM) dont le pH a été ajusté avec de l'acide nitrique (HNO_3) ou de la soude (NaOH) et le rapport tensioactif/cation avec différents nitrates métalliques ($NaNO_3$, $Ca(NO_3)_2$, $Cu(NO_3)_2$ ou $Nd(NO_3)_3$) a été placée dans la burette pour réaliser les mesures en concentrant le tensioactif, minimisant ainsi l'erreur liée à la quantité de tensioactifs adsorbés sur l'anneau entre chaque mesure. 50 mL d'eau ultrapure (18,2 MΩ) sont placés dans un récipient de 120 mL (7 cm de diamètre, 4 cm de hauteur) thermostaté à 21°C. Entre chaque série de mesures, l'anneau de platine est nettoyé avec de l'éthanol et de l'eau ultrapure puis chauffé dans une flamme d'air-butane pour bruler les éventuels composés résiduels. Cent mesures sont réalisées pour des concentrations de tensioactifs comprises entre 0 et 2,5 mM. Des mesures en carbone organique totale (COT) sont réalisées afin de vérifier la concentration en tensioactif dans la solution mère et dans l'échantillon à la fin de la mesure pour corriger les erreurs de dilution. Le pH initial de l'eau du récipient est ajusté en début d'expérience avec de l'acide nitrique (HNO_3) ou de la soude (NaOH) afin de conserver un pH constant tout au long de l'acquisition.

Les coefficients de diffusion apparents (D) ont été obtenus à partir des courbes de tension de surface en fonction du temps avec la méthode de la goutte montante. Une bulle d'air de 6 à 15 µL est créée dans une solution de tensioactifs à 2,5 µM, avec ou sans sel, à différents pH. Les coefficients de diffusion ont été obtenus par ajustement des courbes en utilisant l'isotherme d'adsorption de Langmuir[132] (Équation A- 13), permettant de déterminer l'excès de surface maximum (Γ_m) et la constante d'équilibre d'adsorption de Langmuir (K_L), et l'équation de Ward-Tordai[132, 137] (Équation A-14) à l'aide des logiciels Isofit V.1 et Ward-Tordai V.1.[272]

Équation A- 13 : Isotherme d'adsorption de Langmuir

$$\Gamma = \Gamma_m \frac{K_L c}{1 + K_L c}$$

Équation A- 14 : Équation de la dynamique d'adsorption de Ward-Tordai

$$\Gamma(t) = c_0 (Dt/\pi)^{1/2} - (Dt/\pi)^{1/2} \int_0^t \frac{c(0,\tau)}{(t-\tau)^{1/2}} d\tau$$

où c_0 est la concentration initiale dans le volume, t le temps et τ est une variable d'intégration.

A.7- Mesure d'acidité, de pH et dosage

A.7.1-Principe/théorie

Il existe plusieurs définitions des acides et des bases, chacune se reportant principalement à l'entité échangée.[273] J. N. Brønsted[274] et T. M. Lowry[275] définissent les acides comme des donneurs de protons[i] et les bases comme accepteurs de protons. H. Lux[276] et H. Flood[277] proposent une définition qui se limite principalement à des systèmes comme les oxydes fondus en donnant pour bases les donneurs d'oxydes et pour acides les accepteurs d'oxydes. Enfin, G. N. Lewis[278] propose une

[i] Nomenclature Hydrons selon l'IUPAC qui recommande d'utiliser le mot proton que lorsqu'il s'agit de l'isotope ^1H

définition plus universelle du comportement acido-basique basée sur le don et l'acceptation d'un doublet électronique. La base est un donneur de doublet électronique et l'acide un accepteur de doublet électronique. Par la suite, et pour la définition des couples acido-basique, on utilisera la définition de J. N. Brønsted et T. M. Lowry. Cette dernière introduit la notion de pH qui est défini en terme d'activité du proton ($a(H^+)$) en solution[279] par l'équation suivante (Équation A- 15) :

Équation A- 15 : Définition du pH

$$pH = -log[a(H^+)]$$

L'activité en solution étant définie par l'équation suivante (Équation A- 16) :

Équation A- 16 : Définition de l'activité chimique

$$a_i = \chi_i \frac{X_i}{X^0}$$

où a_i est l'activité de l'espèce i, χ_i le coefficient d'activité de l'espèce i dépendant des propriétés de la solution (salinité, température, …), et X_i et X^0 sont respectivement la variable de composition de l'espèce i dans le mélange et une grandeur de référence choisie arbitrairement et liée à un état standard.[279]

Lorsqu'une réaction chimique a lieu, celle-ci fini par atteindre un état d'équilibre. Ce dernier est caractérisé par un paramètre thermodynamique sans unité, dépendant uniquement de la température et de la pression du milieu, nommé constante d'équilibre et noté K. On la définit de la manière suivante (Équation A- 17) :

Équation A- 17 : Définition de constante de réaction

$$K = \prod_i^n (a_i)_{éq}{}^{\nu_i}$$

où $(a_i)_{éq}$ est l'activité à l'équilibre de l'espèce i, et ν_i est le coefficient stœchiométrique algébrique du constituant i dans la réaction chimique. La valeur de cette grandeur renseigne sur le sens d'évolution de la transformation chimique. La constante d'équilibre peut prendre différents noms dépendant de la nature de la réaction. On parle de constante de complexation notée généralement β pour une réaction de complexation, et de constante d'acidité généralement notée K_a pour une réaction acido-basique. Afin de comparer la force respective de différents acides, on utilise préférentiellement le pka d'un couple acide/base comme étant le cologarithme de la constante d'acidité. Plus le pka du couple est faible, plus l'acide sera fort (on considère un acide comme totalement dissocié dans l'eau lorsque son pka est négatif), et plus le pka du couple est élevé, plus la base sera forte (on considère une base fortement protonée dans l'eau lorsque son pka est supérieur à 14).

La mesure du pH est généralement effectuée avec une électrode de verre combinée. Celle-ci donne une différence de potentiel (E) entre une électrode de verre et une électrode de référence (ex : Argent, calomel) suivant la loi de Nernst. Le schéma classique d'une électrode en verre combinée est présenté en Figure A-7.

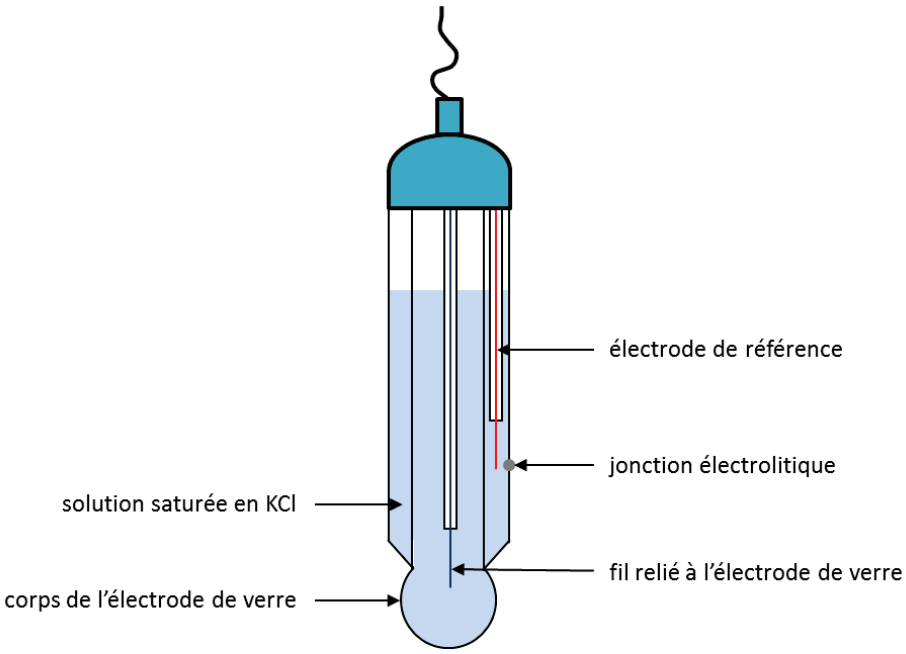


Figure A-7 : Schéma d'une électrode de verre combinée

Le pH est relié à la différence de potentiels par l'équation suivante[119] (Équation A- 18) :

Équation A- 18 : Relation entre la différence de potentiels mesurée et le pH pour une électrode combinée en verre

$$E_e = E_e^0 - \frac{RTln10}{F_a} pH + E_e^j$$

où E_e^0 est le potentiel de l'électrode standard, R est la constante des gaz parfaits, T est la température absolue, F_a est la constante de Faraday, et E_e^j est le potentiel de jonction entre le liquide de l'électrode de référence et la solution mesurée[i]. Différentes techniques permettent de calibrer une électrode, c'est-à-dire de déterminer le potentiel de l'électrode standard (E_e^0) et le potentiel de jonction (E_e^j), afin de connaitre la réponse de l'électrode au pH. Pour se faire, il est possible d'utiliser une série de solution tampons, ou encore d'effectuer le dosage d'un acide fort par une base forte de concentrations connues et d'utiliser la fonction de Gran (f_G, voir Équation A- 19);[280] le tout à force ionique fixée.[128]

Équation A- 19 : Fonction de Gran

$$f_G = (V_0 + V)10^{-pH}$$

où V_0 est le volume initial de la solution titrée, et V le volume de titrant versé.

L'idéal étant de calibrer l'électrode avant chaque série d'expérience et de contrôler en fin d'expérience si l'électrode n'a pas été altérée.[119] Il est également conseillé d'effectuer la mesure en cellule thermostatée,[119] et sous atmosphère inerte[119] pour éviter la solubilisation du dioxyde de carbone qui perturberait la mesure.

[i] Qui dépend de la force ionique et de la température de la solution

La mesure de pH est un outil puissant. Associée à la technique de dosage, il est possible de déterminer des constantes d'acidité mais également des constantes de complexation. Pour la détermination de ces dernières, un ajustement des courbes de dosage est nécessaire, par exemple par la méthode des moindres carrés.[i]

A.7.2-Matériel

La mesure ponctuelle de pH est réalisée à l'aide d'un pHmètre Prolab 2000 de Schott Instrument et d'une électrode en verre combinée N62 de Schott Instrument. Cette électrode est calibrée en 3 points avec une série de solutions tampons Certipur de Merck de pH 4,01, 7,00 et 10,00.

Les constantes d'acidité ainsi que les constantes de complexation ont été déterminées à l'aide du titrateur Titrando 809 et son logiciel TiAmo V.2.1 de chez Metrohm équipé d'une électrode de verre combinée Unitrode Pt 1000 et d'une sonde optique Optrode. Les expériences sont réalisées dans un réacteur en verre conique fabriqué par la société Verrerie Dumas (37210 Noizay, France) (voir Figure A-8). Les logiciels GLEE V.3.0.21[128] et Hyperquad ont été utilisés respectivement pour la calibration et la détermination des constantes de complexation.

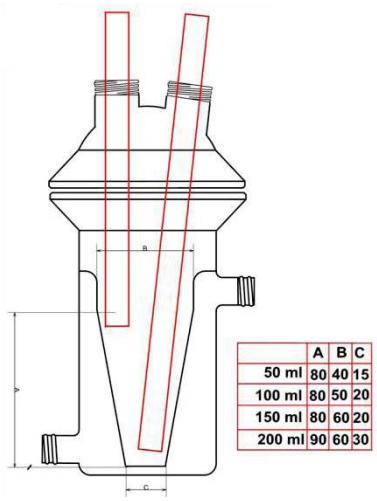


Figure A-8 : Schéma du réacteur thermostaté pour les dosages pHmétrique. Les rectangles rouges représentent les électrodes utilisées

A.7.3-Protocole

Pour la calibration de l'électrode, 50 mL d'eau ultrapure mesurés à la pipette graduée en verre sont placés dans le réacteur thermostaté à 21°C. Le réacteur est ensuite fermé à l'aide de son couvercle en verre. La sonde de pH et la sonde optique sont introduites dans le réacteur ainsi que deux pointes de burettes du titrateur dont l'une contient de l'acide nitrique à 1,0000 M (standard volumétrique 1,0000 N, Aldrich) et l'autre de la soude à 0,1 M (NaOH volumétrique 0,1 N, Fluka). Ensuite, 0 à 1 mL d'acide sont injectés dans la solution initiale puis l'ensemble est dosé par la soude par pas de 20 µL. Après chaque incrément de soude et une attente de 20 s minimum pour homogénéiser le système,

[i] Fit souvent réalisé en utilisant un logiciel adapté

les mesures de potentiels sont réalisées. La réponse de l'électrode est finalement déterminée à l'aide du logiciel Glee.

Pour la détermination des constantes thermodynamiques, le protocole reste le même, excepté le pas d'ajout de soude qui est réduit à 10 µL et la composition de la solution initiale. Celle-ci contient soit uniquement du néodyme, soit uniquement de tensioactif AKYPO®, soit un mélange des deux à différents rapports. Les constantes sont ensuite déterminées par la méthode des moindres carrés à l'aide du logiciel Hyperquad.

La concentration précise de l'acide est déterminée par dosage de ce dernier par de la soude analytique (NaOH 0,1 M Fixanal, Fluka analytical). Les concentrations précises du tensioactif et du néodyme sont déterminées respectivement par dosage COT et dosage ICP.

Annexe B : Tables de Fedors

Table 5. Atomic and Group Contributions to the Energy of Vaporization and the Molar Volume at 25°C

Atom or group	Δe_{i}, cal/mole	Δv_{i}, cm³/mole
CH_3—	1125	33.5
CH_2	1180	16.1
CH	820	−1.0
C	350	−19.2
H_2C=	1030	28.5
—CH=	1030	13.5
C=	1030	−5.5
HC≡	920	27.4
—C≡	1690	6.5
Phenyl*	7630	71.4
Phenylene (o, m, p)*	7630	52.4
Phenyl (trisubstituted)*	7630	33.4
Phenyl (tetrasubstituted)*	7630	14.4
Phenyl (pentasubstituted)*	7630	−4.6
Phenyl (hexasubstituted)*	7630	−23.6
Ring closure 5 or more atoms	250	16
Ring closure 3 or 4 atoms	750	18
Conjugation in ring for each double bond	400	−2.2
Halogen attached to carbon atom with double bond	−20 percent of Δe_i of halogen	4.0
CO_2 (carbonate)	4200	22.0
COOH	6600	28.5
CO_2	4300	18.0
CO	4150	10.8
CHO (aldehyde)	5100	22.3
CO_2CO_2 (oxalate)	6400	37.3
C_2O_3 (anhydride)	7300	30.0
HCOO (formate)	4300	32.5
$CONH_2$	10000	17.5
CONH	8000	9.5
CON	7050	−7.7
HCON	6600	11.3
HCONH	10500	27.0
COCl	5000	38.0
NH_2	3000	19.2
NH	2000	4.5
N	1000	−9.0
—N=	2800	5.0
CN	6100	24.0
NO_2 (aliphatic)	7000	24.0
NO_2 (aromatic)	3870	32.0
NO_3	5000	32.5
NO_2 (nitrite)	2800	33.5
SCN	4900	37.0
NCO	6800	35.0
NF_2	1830	33.1
NF	1210	24.5
O	800	3.8
OH	7120	10.0
OH (disubstituted or on adjacent C atoms)	5220	13.0
PO_4	5000	28.0
PO_3	3400	22.7
SH	3450	28.0
S	3380	12
S_2	5700	23.0
SO_2	4500	27.6
SO_4	5800	31.6
F	1000	−18.0
F (disubstituted)	850	20.0
F (trisubstituted)	550	22.0
CF_2 (for perfluoro compounds)	1020	23.0
CF_3 (for perfluoro compounds)	1020	57.5

Table 5. (Cont'd.)

Atom or group	Δe_{i}, cal/mole	Δv_{i}, cm³/mole
Cl	2760	24.0
Cl (disubstituted)	2300	26.0
Cl (trisubstituted)	1800	27.3
Br	3700	30.0
Br (disubstituted)	2950	31.0
Br (trisubstituted)	2550	32.4
I	4550	31.5
I (disubstituted)	4000	33.3
I (trisubstituted)	3900	37.0
B	3300	−2.0
Al	3300	−2.0
Ga	3300	−2.0
In	3300	−2.0
Tl	3300	−2.0
Si	810	0
Ge	1930	−1.5
Sn	2700	1.5
Pb	4100	2.5
P	2250	−1.0
As	3100	7.0
Sb	3900	8.9
Bi	5100	9.5
Se	4100	16.0
Te	4800	17.4
Zn	3460	2.5
Cd	4250	6.5
Hg	5450	7.8

* These values listed for convenience. The values reported for Δe_i and Δv_i can be evaluated from the appropriate entries in the table.

R. F. FEDORS, « Method for Estimated Both Solubility Parameters and Molar Volumes of Liquids », *Polym. Eng. Sci.*, **1974**, 14, 147-154.

Annexe C : Fiche technique de l'AKYPO® RO 90 VG

PRODUCT - INFORMATION FOR TECHNICAL APPLICATIONS

AKYPO® RO 90 VG

THE WORKHORSE PROVIDING AN OPTIMAL DISPERSING PERFORMANCE

- CO-EMULSIFIER USED TO INCREASE THE LIFETIME OF WATER-MISCIBLE METAL WORKING FLUIDS
- CLEANSING AND MODEST LUBRICATING ACTION

IN FORMULATIONS :

- HARDWATER STABILITY AND HIGH LIMESOAP DISPERSING POWER
- MILDNESS TO THE SKIN
- OVERALL PHYSICO-CHEMICAL STABILITY
- SUPPORT OF THE CORROSION PREVENTION

CHEMICAL IDENTIFICATION

$R\text{-}O\text{-}(CH_2CH_2O\text{-})_nCH_2COOH$ $\quad R = C_{16}/C_{18} \quad n = 9$

INCI	:	OLETH-10 CARBOXYLIC ACID
CAS NUMBER	:	57635 - 48 - 0

SPECIFICATION

Colour (Gardner)	:	max. 6	DIN ISO 4630
Active matter (%)	:	min. 88.5	C-1000
Water (KF; %)	:	6.0 - 10.0	ISO 760 : 1978
Chloride (as NaCl; %)	:	max. 1.50	DGF H-III 9 (92)
Acid value (mg KOH/g	:	69.0 - 79.0	DGF C - V 2 (81)
pH-value (10% in water)	:	1.6 - 2.8	DGF H-III 1
Refractive Index (n_D^{25})	:	1.4540 - 1.4650	DIN 51423

TYPICAL PROPERTIES

APPEARANCE (25 °C)	:	CLEAR, YELLOWISHBROWN, GELLY LIQUID
IONIC NATURE	:	ANIONIC / NONIONIC (DEPENDING ON PH-VALUE)

PROCESSING

THE PRODUCT IS EASILY PROCESSABLE IN AQUEOUS AS WELL AS IN OIL-BASED FORMULATIONS.
PROCESS RECOMMENDATIONS ARE AVAILABLE UPON REQUEST.

STORAGE AND HANDLING

CAN BE SUPPLIED PACKED IN DRUMS (150 L) AND CONTAINERS (1000 L)
THE PRODUCT SHOULD BE STORED AT TEMPERATURES BETWEEN 15 °C AND 40 °C.

SAFETY - TOXICOLOGY AND ECOLOGY

THE PRODUCT CORRESPONDS TO APPROPRIATE REGULATIONS.

WGK	:	1 (UBA-NR. = 2494)
HS NUMBER	:	3402 1190

FOR DETAILED INFORMATION ON SAFETY-RELATED ISSUES PLEASE SEE THE CORRESPONDING MATERIAL SAFETY DATA SHEET.

We do reserve the right to modify above mentioned specifications; with regard to possible deliveries the sales specification which apply at the time of the order being placed and which upon request may be put at your disposal, shall prevail.

2002-03 E-01
AKYPO RO 90 VG

Kao Chemicals GmbH
D-46446 Emmerich
www.kaochemicals-eu.com

Tel : +49 / (0)2822 / 711 - 0
Fax : +49 / (0)2822 / 711 - 201
E-Mail : sales@kaochemicals.de

ANIONIC SURFACTANTS : ALKYLETHERCARBOXYLIC ACIDS AND ALKYLETHERCARBOXYLATES

PRODUCT NAME	CHEMICAL NAME	Ap.	Act. mat.	APPLICATION & PROPERTIES	Pr.
AKYPO® LF 1	Capryleth-6 carboxylic acid	L	92	pH - and hard water stable, **low foaming** anionic surfactant with hydrotropic properties. Compatible with quaternary compounds. Anti-corrosion properties. Peroxide-stable, hydrolysis-stable, hypochlorite-stable, alkaline- and acid-stable	G
AKYPO® LF 2	Capryleth-9 carboxylic acid	L	92	pH - and hard water stable, **low foaming** anionic surfactant with hydrotropic properties. Compatible with quaternary compounds. Anti-corrosion properties. Peroxide-stable, hydrolysis-stable, hypochlorite-stable, alkaline- and acid-stable	G
AKYPO® LF 4	Capryleth-9 carboxylic acid + Hexeth-4 carboxylic acid	L	90	pH- and hard water stable, **low foaming** anionic surfactant with hydrotropic properties. Compatible with quaternary compounds. Anti-corrosion properties. Peroxide-stable, hydrolysis-stable, hypochlorite-stable, alkaline- and acid-stable	G
AKYPO® LF 6	Capryleth-9 carboxylic acid + Buteth-2 carboxylic acid	L	90	pH- and hard water stable, **low foaming** anionic surfactant with hydrotropic properties. Compatible with quaternary compounds. Anti-corrosion properties. Peroxide-stable, hydrolysis-stable, hypochlorite-stable, alkaline- and acid-stable	G
AKYPO® RO 20 VG	Oleth-3 carboxylic acid	L	95	Co-emulsifier for high oil containing solutions Lubrification-power for conveyor belt lubricants	G
AKYPO® RO 50 VG	Oleth-6 carboxylic acid	L	92	Hard water stable co-emulsifier and additive for conveyor belt lubricants	G
AKYPO® RO 90 VG	Oleth-10 carboxylic acid	L/P	90	Hard water stability and lime soap dispersing properties Additive for conveyor belt lubricants with anions dispersing properties Anionic co-emulsifier with anti-corrosion properties	G
AKYPO® RCO 105 O	Oleth-12 carboxylic acid	L/P	90	Hard water stability and lime soap dispersing properties Anionic co-emulsifier with anti-corrosion properties	G

Ap. = appearance L: liquid / N : needles / P: paste / G: gel / Pw: powder / B: beads / S: solid / W: wax
Pr. = production country G: Germany / S : Spain / A : overseas (Asia)

Annexe D : Courbes de dosage pHmétrique

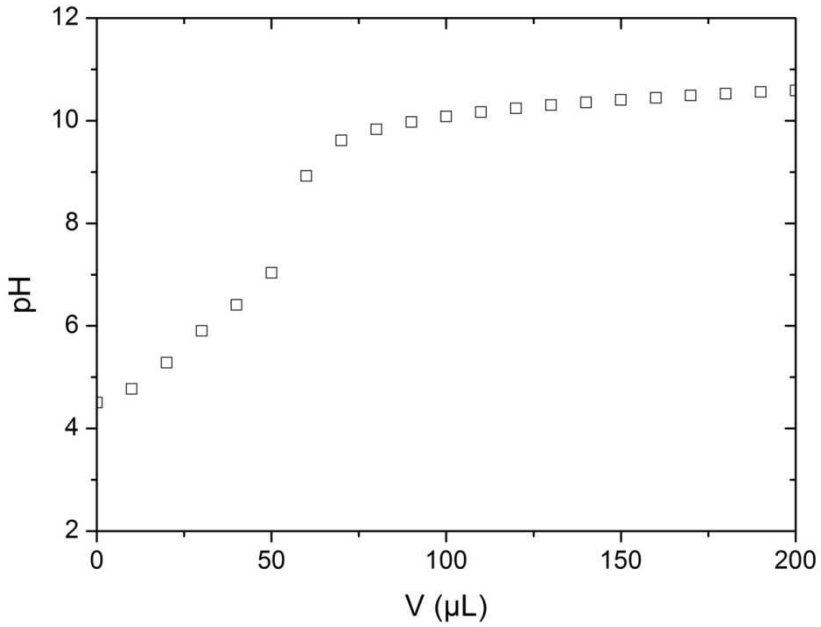


Figure D- 1 : Dosage d'une solution d'AKYPO® à $9{,}44.10^{-5}$ M par de la soude 0,1 M.

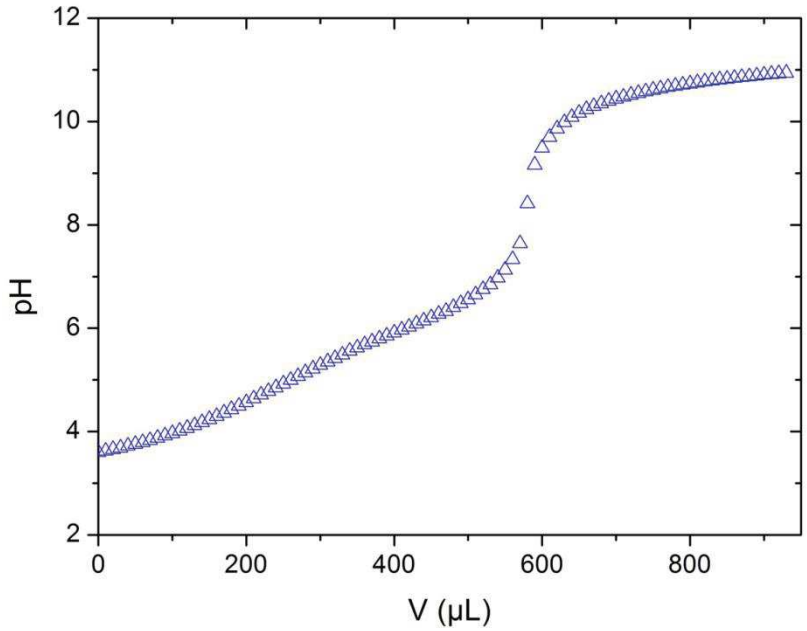


Figure D- 2 : Dosage d'une solution d'AKYPO® à $1{,}07.10^{-3}$ M par de la soude 0,1 M.

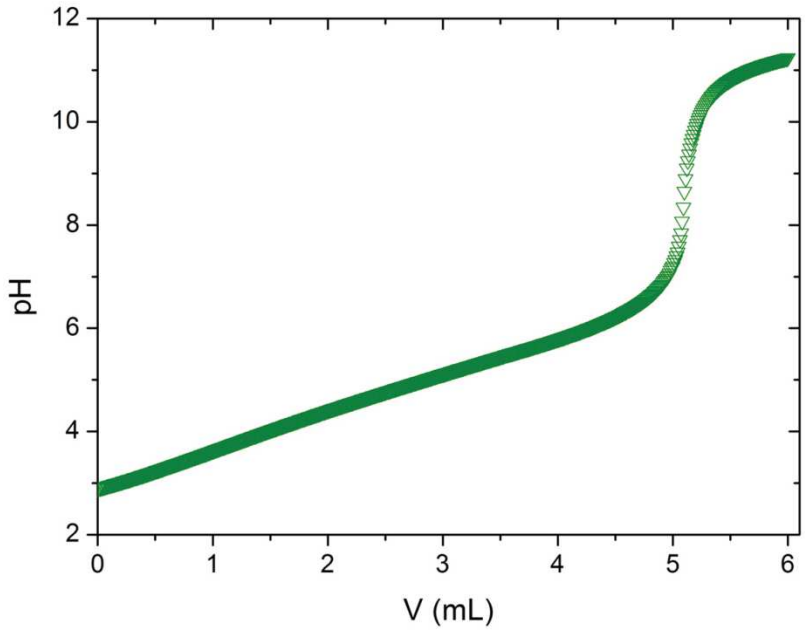


Figure D- 3 : Dosage d'une solution d'AKYPO® à 1,03.10^{-2} M par de la soude 0,1 M.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. E. COMMISSION, « Critical raw materials for the EU », *Report of the Ad-hoc Working Group on defining critical raw materials*, European Commission, **2010**
2. H. U. SVERDRUP, M. W. JONHSON & R. H. FLEMING, *The oceans : Their physics, chemistry, and general biology*, New-York, **1942**
3. F. SEBBA, *Ion flotation*, New York, **1962**
4. F. M. DOYLE, « Ion flotation - its potential for hydrometallurgical operations », *International Journal of Mineral Processing*, **2003**, 72, 387-399
5. A. LAPLACE, *Complexation et micellisation d'une molécule cage tensioactive*, Thèse de l'Université de Versailles Saint-Quentin-En-Yvelines, **1999**
6. M. NORDBERG, J. H. DUFFUS & D. M. TEMPLETON, « Glossary of terms used in toxicokinetics », *Pure and Applied Chemistry*, **2004**, 76, 1033-1082
7. D. KING, L. CITEAU, A. BISPO & M. BARDY, *Gestion durable des sols*, Quae, Paris, **2008**
8. J. G. CALVERT, « Glossary of atmospheric chemistry terms », *Pure and Applied Chemistry*, **1990**, 62, 2167-2219
9. I.A.E.A., « Techniques and practices for pretreatment of low and intermediate level solid and liquid radioactive wastes », *Technical Reports*, 272, IAEA, Vienna, **1987**
10. D. ROBEAU, F. DABURON & H. METIVIER, *Le césium de l'environnement à l'homme*, Paris, **2000**
11. CEA-DEN, *Le traitement-recyclage du combustible nucléaire usé*, Paris, **2008**
12. S. GUIGNOT & S. FAURE, *Decontamination, stripping and/or degreasing foam containing solid particles*, Brevet WO 2008/101855, **2008**
13. A. TREMEL-SCHAUB & I. FEIX, *Contamination des sols : Transferts des sols vers les plantes*, ADEME, Les Ulis, **2005**
14. G. MIQUEL, « Les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé », Rapport n°261 du Sénat, Office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques, **2001**
15. J. STEKETEE, *Métaux lourds*, SKB, Gouda (Pays-Bas), **2010**
16. J.-B. SIRVEN, *Détection de métaux lourds dans les sols par spectroscopie d'émission sur plasma induit par laser (LIBS)*, Thèse de l'Bordeaux 1, **2006**
17. G. H. MORRISON, K. L. CHENG & M. GRASSERBAUER, « General aspects of trace analytical methods .4. Recommendations for nomenclature standard procedures and reporting of experimental-data for surface analysis techniques », *Pure and Applied Chemistry*, **1979**, 51, 2243-2250
18. E.P.A., « Chemical precipitation », US EPA, Washington DC, **2000**
19. H. POLAT & D. ERDOGAN, « Heavy metal removal from waste waters by ion flotation », *Journal of Hazardous Materials*, **2007**, 148, 267-273
20. R.P.A., « Stockpiling of non-energy raw materials », RPA, Loddon, UK, **2012**
21. U. G. SURVEY, *Mineral commodity summaries 2012*, US Geological Survey, Virginia, **2012**
22. L. WEBER, G. ZSAK, C. REICHL & M. SCHATZ, *World mining data*, Vienna, **2012**
23. BRGM, « Ressources minérales : contribution au sommet de la terre 2012 », *Geosciences*, **2012**, 15
24. I.A.E.A., « Treatment of low- and intermediate level radioactive waste concentrates », *Technical Reports*, 82, Vienna, **1968**
25. J. RYDBERG, M. COX, C. MUSIKAS & G. R. CHOPPIN, *Solvent extraction principles and practice*, 2nd edition, New York, **2004**
26. C. HILL, D. GUILLANEUX, L. BERTHON & C. MADIC, « SANEX-BTP process development studies », *Proceedings of the International Symposium NUCEF 2001. - Scientific Bases for Criticality Safety, Separation Process and Waste Disposal (JAERI-Conf 2002-004)*, **2002**, 573-578

27. I.A.E.A., « Advances in technologies for the treatment of low and intermediate level radioactive liquid wastes », *Technical Reports*370, IAEA, Vienna, **1994**
28. M. HEBRANT, « Metal ion extraction in microheterogeneous systems », *Coordination Chemistry Reviews*, **2009**, 253, 2186-2192
29. K. J. SASAKI, S. L. BURNETT, S. D. CHRISTIAN, E. E. TUCKER & J. F. SCAMEHORN, « Polyelectrolyte ultrafiltration of multivalent ions. Removal of Cu^{2+} by sodium poly(styrenesulfonate) », *Langmuir*, **1989**, 5, 363-369
30. K. TRIVUNAC & S. STEVANOVIC, « Removal of heavy metal ions from water by complexation-assisted ultrafiltration », *Chemosphere*, **2006**, 64, 486-491
31. P. C. GRIFFITHS, I. A. FALLIS, T. CHUENPRATOOM & R. WATANESK, « Metallosurfactants: Interfaces and micelles », *Advances in Colloid and Interface Science*, **2006**, 122, 107-117
32. O. SUREL & M. H. FAMELART, « Microfiltration of long chain carboxylates: Relationship between rejection and micellization », *Desalination*, **1994**, 95, 11-25
33. J. KLEPAC, D. L. SIMMONS, R. W. TAYLOR, J. F. SCAMEHORN & S. D. CHRISTIAN, « Use of ligand-modified micellar-enhanced ultrafiltration in the selective removal of metal ions from water », *Separation Science and Technology*, **1991**, 26, 165-173
34. T. NAKAI, Y. MURAKAMI, Y. SASAKI & S. TAGASHIRA, « The ion-pair formation between dodecylsulfate and ammine-complexes of copper(II), nickel(II), zinc(II), palladium(II) and platinum(II), and the extraction behavior of the ammine-complexes by using sodium dodecylsulfate », *Talanta*, **2005**, 66, 45-50
35. Y. MURAKAMI, Y. DOBASHI, Y. SASAKI, I. FUJIWARA, N. ABE & S. TAGASHIRA, « The separation of platinum(II), palladium(II) and rhodium(III) by surfactant gel extraction and an abnormal dependence of metal concentrations on the extractability of chloro-complexes into the cationic surfactant phase », *Solvent Extraction Research and Development-Japan*, **2008**, 15, 121-126
36. W. L. HINZE & E. PRAMAURO, « A critical review of surfactant-mediated phase separations (cloud-point extractions): theory and applications », *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, **1993**, 24, 133-177
37. D. L. GIOKAS, G. Z. TSOGAS, A. G. VLESSIDIS & M. I. KARAYANNIS, « Metal ion determination by flame atomic absorption spectrometry through reagentless coacervate phase separation-extraction into lamellar vesicles », *Analytical Chemistry*, **2004**, 76, 1302-1309
38. W. RICHMOND, C. TONDRE, E. KRZYZANOWSKA & J. SZYMANOWSKI, « Metal extraction in micellar media: A comparison of copper complexation rates and ultrafiltration yields of two isomeric (E)- 1-(2'-hydroxy-5'-alkylphenyl). 1-alkanone oximes », *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions*, **1995**, 91, 657-663
39. I.A.E.A., « Treatment of low-and intermediate - Level liquid radioactive wastes », *236*, 236, IAEA, Vienna, **1984**
40. I.A.E.A., « Chemical precipitation processes for the treatment of aqueous radioactive waste », *Technical Reports*, 337, IAEA, Vienna, **1992**
41. P. JONES & P. N. NESTERENKO, « High-performance chelation ion chromatography - A new dimension in the separation and determination of trace metals », *Journal of Chromatography A*, **1997**, 789, 413-435
42. D. H. EVERETT, « Manual of symbols and terminology for physical quantities and units, Appendix II: definitions, terminology and symbols in colloid and surface chemistry », *Pure and Applied Chemistry*, **1972**, 31, 639-646
43. A. RUSTENHOLTZ FARAWILA, *Supercritical fluid extraction: Spectroscopic study of interactions comparison to solvent extraction*, Thèse de l'Université Louis Pasteur, **2005**
44. I.A.E.A., « Combined methods for liquid radioactive waste treatment », *Technical document*, IAEA, Vienna, **2003**
45. I.A.E.A., « Chemical treatment of radioactive wastes », 89, IAEA, Vienna, **1968**

46. M. R. FRANCIS, S. ROY, R. SARKAR, V. BALRAJ & G. KANG, « Evaluation of a commercially available polyvinylidene fluoride membrane filtration system for water decontamination », *Indian journal of medical microbiology*, **2013**, 31, 97-98
47. Y. ZHANG, M. K. RAM, E. K. STEFANAKOS & D. Y. GOSWAMI, « Enhanced photocatalytic activity of iron doped zinc oxide nanowires for water decontamination », *Surface & Coatings Technology*, **2013**, 217, 119-123
48. D. SA, *Memento technique de l'eau*, 10ème, **2005**
49. A. BUNTURNGPRATOOMRAT, O. PORNSUNTHORNTAWEE, S. NITIVATTANANON, J. CHAVADEJ & S. CHAVADEJ, « Cutting oil removal by continuous froth flotation with packing media under low interfacial tension conditions », *Separation and Purification Technology*, **2013**, 107, 118-128
50. M. C. FUERSTENAU, G. JAMESON & R.-H. YOON, *Froth flotation : A century of innovation*, Littletown, Colorado, **2007**
51. A. W. W. A. A. H. O. C. W. SUPPLIES, *Water quality and treatment*, 5th edition, New-York, **1999**
52. E. F. E., *Improvements in separating metallic from rocky constituents of ores and apparatus therefor*, Brevet 21948, **1898**
53. A. K. NANDA, *Method and apparatus for deinking*, Brevet EU0122747 (A2), **1984**
54. S. VASHISTH, C. P. J. BENNINGTON, J. R. GRACE & R. J. KEREKES, « Column flotation deinking: state-of-the-art and opportunities », *Resources Conservation and Recycling*, **2011**, 55, 1154-1177
55. L. STOICA, D. FILIP, G. FILIP, A. RAZVAN & R. RADULESCU, « Removal of Ra^{226}(II) from uranium mining and processing effluents », *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **1998**, 229, 139-142
56. D. A. WHITE & J. M. TAYLOR, « Removal of uranium, plutonium and americium particles from alkaline colloidal solution by froth flotation », *Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy Section C-Mineral Processing and Extractive Metallurgy*, **1989**, 98, C106-C110
57. R. HOUOT, « Beneficiation of iron ore by flotation — Review of industrial and potential applications », *International Journal of Mineral Processing*, **1983**, 10, 183-204
58. X. MA, W. J. BRUCKARD & R. HOLMES, « Effect of collector, pH and ionic strength on the cationic flotation of kaolinite », *International Journal of Mineral Processing*, **2009**, 93, 54-58
59. A. M. GAUDIN & D. W. FUERSTENAU, « Quartz flotation with anionic collectors », *Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers*, **1955**, 202, 66-72
60. A. M. GAUDIN & D. W. FUERSTENAU, « Quartz flotation with cationic collectors », *Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers*, **1955**, 202, 958-962
61. A. DOGNON & H. DUMONTET, « Concentration et séparation des microorganismes par moussage », *Comptes Rendus des Seances de la Societe de Biologie et de Ses Filiales*, **1941**, 135, 884
62. K. A. MATIS, A. I. ZOUBOULIS & I. C. HANCOCK, « Waste microbial biomass for cadmium ion removal: Application of flotation for downstream separation », *Bioresource Technology*, **1994**, 49, 253-259
63. J. W. MATTESON, « Flotation technique for extracting eggs of diabrotica spp. and other organisms from soil », *Journal of Economic Entomology*, **1966**, 59, 223-224
64. H. B. ORTIZ-OLIVEROS, R. M. FLORES-ESPINOSA, H. JIMENEZ-DOMINGUEZ, M. C. JIMENEZ-MOLEON & D. CRUZ-GONZALEZ, « Dissolved air flotation for treating wastewater of the nuclear industry: Preliminary results », *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **2012**, 292, 957-965
65. T. J. LEE, Y. C. CHUNG & B. C. CHUN, « Efficient separation of mixed ion-exchange resins by the surfactant flotation method and its application to surfactant sensing », *Reactive & Functional Polymers*, **2002**, 52, 43-51
66. B. BURGHOFF, « Foam fractionation applications », *Journal of Biotechnology*, **2012**, 161, 126-137

67. W. D. LAMBERT, L. P. DU, Y. F. MA, V. LOHA, V. BURAPATANA, A. PROKOP, R. D. TANNER & N. B. PAMMENT, « The effect of pH on the foam fractionation of beta-glucosidase and cellulase », *Bioresource Technology*, **2003**, 87, 247-253
68. J. D. MORGAN, D. H. NAPPER, G. G. WARR & S. K. NICOL, « Measurement of the selective adsorption of ions at air/surfactant solution interfaces », *Langmuir*, **1994**, 10, 797-801
69. J. C. SCHULZ & G. G. WARR, « Selective flotation of ions by macrocyclic complexation », *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **1998**, 37, 2807-2811
70. T. A. PINFOLD, « Adsorptive bubble separation methods », *Separation Science*, **1970**, 5, 379-384
71. R. LEMLICH, « Adsorptive bubble separation methods - Foam fractionation allied techniques », *Industrial and Engineering Chemistry*, **1968**, 60, 16-29
72. N. M. RICE, H. IRVING & M. A. LEONARD, « Nomenclature for liquid-liquid distribution (solvent extraction) (IUPAC Recommendations 1993) », *Pure and Applied Chemistry*, **1993**, 65, 2373-2396
73. A. B. CARAGAY & B. L. KARGER, « Use of rate phenomena in solvent sublation. Separation of methyl orange and rhodamine B », *Analytical Chemistry*, **1966**, 38, 652-654
74. R. TWITE, J. D. ZHU & G. P. BIERWAGEN, « Foam stability and foam fractionation of water-reducible acrylic polymer systems », *Journal of Coatings Technology*, **1994**, 66, 57-63
75. E. L. J. GADEN & R. W. SCHNEPF, *Separation of dissimilar metal ions*, Brevet **1962**
76. M. POLAT, H. POLAT & S. CHANDER, « Physical and chemical interactions in coal flotation », *International Journal of Mineral Processing*, **2003**, 72, 199-213
77. H. R. CHEN, C. C. CHEN, A. S. REDDY, C. Y. CHEN, W. R. LI, M. J. TSENG, H. T. LIU, W. PAN, J. P. MAITY & S. B. ATLA, « Removal of mercury by foam fractionation using surfactin, a biosurfactant », *International Journal of Molecular Sciences*, **2011**, 12, 8245-8258
78. V. RUJIRAWANICH, S. CHAVADEJ, J. H. O'HAVER & R. RUJIRAVANIT, « Removal of trace Cd^{2+} using continuous multistage ion foam fractionation: Part I-The effect of feed SDS/Cd molar ratio », *Journal of Hazardous Materials*, **2010**, 182, 812-819
79. V. RUJIRAWANICH, S. CHAVADEJ, J. H. O'HAVER & R. RUJIRAVANIT, « Removal of trace Cd^{2+} using continuous multistage ion foam fractionation. Part III-Effect of salt addition », *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects*, **2011**, 385, 171-180
80. V. RUJIRAWANICH, S. CHAVADEJ, J. H. O'HAVER & R. RUJIRAVANIT, « Removal of Trace Cd^{2+} using continuous multistage ion foam fractionation: Part II-The effects of operational parameters », *Separation Science and Technology*, **2011**, 46, 1673-1683
81. D. HUALING & H. ZHIDE, « Ion flotation behaviour of thirty-one metal ions in mixed hydrochloric/nitric acid solutions », *Talanta*, **1989**, 36, 633-637
82. K. P. GALVIN, S. K. NICOL & A. G. WATERS, « Selective ion flotation of gold », *Colloids and Surfaces*, **1992**, 64, 21-33
83. L. EVANS, B. P. THALODY, J. D. MORGAN, S. K. NICOL, D. H. NAPPER & G. G. WARR, « Ion flotation using carboxylate soaps: role of surfactant structure and adsorption behaviour », *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects*, **1995**, 102, 81-89
84. J. K. EDZWALD, « Principles and applications of dissolved air flotation », *Water Science and Technology*, **1995**, 31, 1-23
85. M. RIBAU TEIXEIRA & M. JOAO ROSA, « Comparing dissolved air flotation and conventional sedimentation to remove cyanobacterial cells of microcystis aeruginosa Part 1: The key operating conditions », *Separation and Purification Technology*, **2006**, 52, 84-94
86. R. T. RODRIGUES & J. RUBIO, « DAF-dissolved air flotation: Potential applications in the mining and mineral processing industry », *International Journal of Mineral Processing*, **2007**, 82, 1-13
87. Y. MARLIERE, *Appareil pour l'épuration des eaux par électroflottation, électrocoagulation ou flottation à l'air dissous*, Brevet FR2391161, **1977**
88. W. CHAMBLEE & B. GREENWOOD, *Flotation column de-inking of paper during recycling*, Brevet US0477162 (A1), **1991**

89. R. DIDIER, *Chimie générale (6e édition entièrement refondue)*, Lavoisier, Paris, **1997**
90. J. FLAHAUT, *Les éléments des terres rares*, Paris, **1969**
91. F. H. SPEDDING & A. H. DAANE, *The rare earths*, Wiley, New York, **1961**
92. S. COTTON, *Lanthanide and actinide chemistry*, Wiley, chichester, **2006**
93. E. J. LITTLE & M. M. JONES, « A complete table of electronegativities », *Journal of Chemical Education*, **1960**, 37, 231-233
94. J. EMSLEY, *The elements 3th edition*, Oxford University Press, Oxford UK, **1999**
95. S. RUBEN, *Handbook of the elements*, Open Court Publishing Co., La Salle IL, **1985**
96. A. M. FEDOSSEEV, M. S. GRIGORIEV, N. A. BUDANTSEVA, D. GUILLAUMONT, C. LE NAOUR, E. SIMONI, C. DEN AUWER & P. MOISY, « Americium(III) coordination chemistry: An unexplored diversity of structure and bonding », *Comptes Rendus Chimie*, **2010**, 13, 839-848
97. M. BABIJ, P. STARYNOWICZ & A. MONDRY, « Structural and spectroscopic studies of neodymium complexes with S(+)-mandelic acid », *Journal of Molecular Structure*, **2011**, 1006, 672-677
98. M. BABIJ & A. MONDRY, « Synthesis, structure and spectroscopic studies of europium complex with S(+)-mandelic acid », *Journal of Rare Earths*, **2011**, 29, 1188-1191
99. R. D. SHANNON, « Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides », *Acta Crystallographica Section A*, **1976**, 32, 751-767
100. F. DAVID, « Thermodynamic properties of lanthanide and actinide ions in aqueous solution », *Journal of the Less-Common Metals*, **1986**, 121, 27-42
101. G. T. SEABORG, « Overview of the actinide and lanthanide (the f) elements », *Radiochimica Acta*, **1993**, 61, 115-122
102. S. STADLER & J. I. KIM, « Hydrolysis reactions of Am(III) and Am(V) », *Radiochimica Acta*, **1988**, 44-5, 39-44
103. C. F. BAES & R. E. MESMER, *The Hydrolysis of Cations*, Wiley, New York, **1976**
104. M. D. SLATER, D. KIM, E. LEE & C. S. JOHNSON, « Sodium-ion batteries », *Advanced Functional Materials*, **2013**, 23, 947-958
105. S. K. VOLKMAN, Y. PEI, D. REDINGER, S. YIN & V. SUBRAMANIAN, « Ink-jetted silver/copper conductors for printed RFID applications », *Materials Research Society Symposium Proceedings*, **2004**, 814, 151-156
106. J.-P. JOLIVET, *De la solution à l'oxyde condensation des cations en solution aqueuse, chimie de surface des oxydes*, CNRS et InterÉditions, Paris, **1994**
107. R. G. PEARSON, « Hard and soft acids and bases », *Journal of the American Chemical Society*, **1963**, 85, 3533-3539
108. R. G. PARR & R. G. PEARSON, « Absolute hardness: companion parameter to absolute electronegativity », *Journal of the American Chemical Society*, **1983**, 105, 7512-7516
109. K. D. COLLINS & M. W. WASHABAUGH, « The Hofmeister effect and the behaviour of water at interfaces », *Quarterly Reviews of Biophysics*, **1985**, 18, 323-422
110. N. VLACHY, B. JAGODA-CWIKLIK, R. VACHA, D. TOURAUD, P. JUNGWIRTH & W. KUNZ, « Hofmeister series and specific interactions of charged headgroups with aqueous ions », *Advances in Colloid and Interface Science*, **2009**, 146, 42-47
111. W. KUNZ, J. HENLE & B. W. NINHAM, « 'Zur Lehre von der Wirkung der Salze' (about the science of the effect of salts): Franz Hofmeister's historical papers », *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, **2004**, 9, 19-37
112. T. MOELLER & J. C. BRANTLEY, « The rare earths - Spectrophotmetric estimation of certain rare earth elements », *Analytical Chemistry*, **1950**, 22, 433-441
113. R. S. TOBIAS & A. B. GARRETT, « The termodynamique properties of neodymium hydroxide $Nd(OH)_3$, in acid, neutral and alkaline solutions at 25°C - The hydrolysis of the neodymium and praseodymium Nd^{3+}, Pr^{3+} », *Journal of the American Chemical Society*, **1958**, 80, 3532-3537
114. F. H. SPEDDING, P. E. PORTER & J. M. WRIGHT, « Activity coefficients of rare earth chlorides in aqueous solutions at 25°C », *Journal of the American Chemical Society*, **1952**, 74, 2781-2783

115. F. H. SPEDDING, P. E. PORTER & J. M. WRIGHT, « Conductances of aqueous solutions of some rare earth chlorides at 25°C », *Journal of the American Chemical Society*, **1952**, 74, 2055-2058
116. F. H. SPEDDING & S. JAFFE, « Conductances, transference numbers and activity coefficients of some rare earth perchlorates and nitrates at 25°C », *Journal of the American Chemical Society*, **1954**, 76, 884-888
117. C. BONAL, J. P. MOREL & N. MOREL-DESROSIERS, « Competitive complexation of lanthanide cations by xylitol and nitrate anion in aqueous solution: A microcalorimetric investigation », *Journal of Solution Chemistry*, **1998**, 27, 361-372
118. D. R. LIDE, *Handbook of chemistry and physics*, 84th edition, Boca Raton, **2004**
119. A. BRAIBANTI, G. OSTACOLI, P. PAOLETTI, L. D. PETTIT & S. SAMMARTANO, « Recommended procedure for testing the potentiometric apparatus and technique for the pH-metric measurement of metal-complex equilibrium constants », *Pure and Applied Chemistry*, **1987**, 59, 1721-1728
120. H. S. HARNED & B. B. OWEN, *The physical chemistry of electrolytic solutions*, 3rd edition, New-York, **1958**
121. R. HUGEL, « Étude de l'hydrolyse de l'ion Pb^{2+} dans les solutions de nitrate de sodium », *Bulletin De La Societe Chimique De France*, **1965**, 968-971
122. I. KRON, S. L. MARSHALL, P. M. MAY, G. HEFTER & E. KONIGSBERGER, « The ionic product of water in highly concentrated aqueous electrolyte solutions », *Monatshefte Fur Chemie*, **1995**, 126, 819-837
123. G. M. NAIR, K. CHANDER & J. K. JOSHI, « Hydrolysis constants of plutonium(III) and americium(III) », *Radiochimica Acta*, **1982**, 30, 37-40
124. T. MOELLER & H. E. KREMERS, « Observations on the rare earths. LI. An electrometric study of the precipitation of trivalent hydrous rare earth oxides or hydroxides », *Journal of Physical Chemistry*, **1944**, 48, 395-406
125. I. M. KOLTHOFF & R. ELMQUIST, « The solubilities of lanthanum oxalate and of lanthanum hydroxide in water, the mobility of the lanthanum Ion at 25°C », *Journal of the American Chemical Society*, **1931**, 53, 1217-1225
126. V. G. ALEKSEEV, « Neodymium(III) complexing with ampicillin, amoxicillin, and cephalexin », *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, **2007**, 52, 698-702
127. H. J. PARK & L. L. TAVLARIDES, « Adsorption of neodymium(III) from aqueous solutions using a phosphorus functionalized adsorbent », *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2010**, 49, 12567-12575
128. P. GANS & B. O'SULLIVAN, « GLEE, a new computer program for glass electrode calibration », *Talanta*, **2000**, 51, 33-37
129. C. TANFORD, *The hydrophobic effect: Formation of micelles and biological membranes*, New-York, **1973**
130. J. E. CARLESS, R. A. CHALLIS & B. A. MULLEY, « Nonionic surface-active agents. Part V. The effect of the alkyl and the polyglycol chain length on the critical micelle concentration of some monoalkyl polyethers », *Journal of Colloid Science*, **1964**, 19, 201-212
131. M. J. ROSEN, *Surfactants and interfacial phenomena*, second, **1988**
132. C. H. CHANG & E. I. FRANSES, « Adsorption dynamics of surfactants at the air/water interface: a critical review of mathematical models, data, and mechanisms », *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects*, **1995**, 100, 1-45
133. K. HOLMBERG, B. JÖNSSON, B. KRONBERG & B. LINDMAN, *Surfactants and polymers in aqueous solution*, 2nd, Chichester (England), **2003**
134. J. N. ISRAELACHVILI, *Intermolecular and surface forces*, London, **1985**
135. C. TANFORD, « Micelle shape and size », *Journal of Physical Chemistry*, **1972**, 76, 3020-3024
136. R. F. FEDORS, « A method for estimating both the solubility parameters and molar volumes of liquids », *Polymer Engineering and Science*, **1974**, 14, 147-154

137. A. F. H. WARD & L. TORDAI, « Time-dependence of boundary tensions of solutions I. The role of diffusion in time-effects », *Journal of Chemical Physics*, **1946**, 14, 453-461
138. G. W. C., « Classification of Surface-Active Agents by "HLB" », *Journal of the Society of Cosmetic Chemists*, **1949**, 1, 311-326
139. W. C. GRIFFIN, « Calculation of HLB values of nonionic surfactants », *Journal of the Society of Cosmetic Chemists*, **1954**, 5, 249-256
140. G. P. MOSS, P. A. S. SMITH & D. TAVERNIER, « Glossary of class names of organic compounds and reactive intermediates based on structure : IUPAC recommendations 1994 », *Pure and Applied Chemistry*, **1995**, 67, 1307-1375
141. E. A. BRAUDE & F. C. NACHOD, *Determination of organic structure by physical methods*, New York, **1995**
142. J. R. KANICKY, A. F. PONIATOWSKI, N. R. MEHTA & D. O. SHAH, « Cooperativity among molecules at interfaces in relation to various technological processes: Effect of chain length on the pKa of fatty acid salt solutions », *Langmuir*, **2000**, 16, 172-177
143. R. E. HEIKKILA, D. W. DEAMER & D. G. CORNWELL, « Solution of fatty acids from monolayers spread at the air-water interface: identification of phase transformations and the estimation of surface charge », *Journal of Lipid Research*, **1970**, 11, 195-200
144. R. A. PETERS, « Interfacial tension and hydrogen-ion concentration », *Proceedings of the Royal Society of London, Series A*, **1931**, 133, 140-154
145. J. R. KANICKY & D. O. SHAH, « Effect of degree, type, and position of unsaturation on the pK(a) of long-chain fatty acids », *Journal of Colloid and Interface Science*, **2002**, 256, 201-207
146. I. O. SUTHERLAND, *Comprehensive organic chemistry: The synthesis and reactions of organic compounds*, New York, **1979**
147. J. R. KANICKY & D. O. SHAH, « Effect of premicellar aggregation on the pKa of fatty acid soap solutions », *Langmuir*, **2003**, 19, 2034-2038
148. A. SEELIG & J. SEELIG, « Effect of a single cis double bond on the structure of a phospholipid bilayer », *Biochemistry*, **1977**, 16, 45-50
149. S. KUNDU & D. LANGEVIN, « Fatty acid monolayer dissociation and collapse: Effect of pH and cations », *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects*, **2008**, 325, 81-85
150. R. G. LAUGHLIN, *The aqueous phase behavior of surfactants*, London, **1994**
151. M. J. MOGHADDAM, L. DE CAMPO, L. J. WADDINGTON & C. J. DRUMMOND, « Chelating phytanyl-EDTA amphiphiles: self-assembly and promise as contrast agents for medical imaging », *Soft Matter*, **2010**, 6, 5915-5929
152. C. J. DRUMMOND, F. GRIESER & T. W. HEALY, « A single spectroscopic probe for the determination of both the interfacial solvent properties and electrostatic surface potential of model lipid membranes », *Faraday Discussions*, **1986**, 81, 95-106
153. C. J. DRUMMOND, F. GRIESER & T. W. HEALY, « Effect of electrolyte on the mean interfacial solvent and electrostatic characteristics of cationic micelles », *Chemical Physics Letters*, **1987**, 140, 493-498
154. C. J. DRUMMOND, F. GRIESER & T. W. HEALY, « Interfacial properties of a novel group of solvatochromic acid-base indicators in self-assembled surfactant aggregates », *Journal of Physical Chemistry*, **1988**, 92, 2604-2613
155. C. J. DRUMMOND, F. GRIESER & T. W. HEALY, « Acid-base equilibria in aqueous micellar solutions .1. Simple weak acids bases », *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions*, **1989**, 85, 521-535
156. F. GRIESER & C. J. DRUMMOND, « The physicochemical properties of self-assembled surfactant aggregates as determined by some molecular spectroscopic probe techniques », *Journal of Physical Chemistry*, **1988**, 92, 5580-5593
157. S. B. JOHNSON, C. J. DRUMMOND, P. J. SCALES & S. NISHIMURA, « Comparison of techniques for measuring the electrical double layer properties of surfaces in aqueous Solution:

hexadecyltrimethylammonium bromide self-assembly structures as a model system », *Langmuir*, **1995**, 11, 2367-2375

158. J. KIBBLEWHITE, C. J. DRUMMOND, F. GRIESER & P. J. THISTLETHWAITE, « Lipoidal eosin and fluorescein derivatives as probes of the electrostatic characteristics of self-assembled surfactant/water interfaces », *Journal of Physical Chemistry*, **1989**, 93, 7464-7473
159. K. TSUJII & H. ARAI, « Effects of pH on foam stability of dimethyldodecylamine oxide and n-dodecyl-2-anninopropionic acid in aqueous solutions », *Journal of the American Oil Chemists Society*, **1978**, 55, 558-560
160. J. T. DAVIES & E. K. RIDEAL, *Interfacial phenomena*, New York, **1961**
161. M. TOMOAIA-COTISEL, J. ZSAKO, A. MOCANU, M. LUPEA & E. CHIFU, « Insoluble mixed monolayers: III. The ionization characteristics of some fatty acids at the air/water interface », *Journal of Colloid and Interface Science*, **1987**, 117, 464-476
162. K. S. YIM, B. RAHAII & G. G. FULLER, « Surface rheological transitions in Langmuir monolayers of bi-competitive fatty acids », *Langmuir*, **2002**, 18, 6597-6601
163. R. VAN DEN BOGAERT & P. JOOS, « Diffusion-controlled adsorption kinetics for a mixture of surface active agents at the solution-air interface », *Journal of Physical Chemistry*, **1980**, 84, 190-194
164. J. P. CONROY, C. HALL, C. A. LENG, K. RENDALL, G. J. T. TIDDY, J. WALSH & G. LINDBLOM, « Nonionic surfactant phase behavior. The effect of CH_3 capping of the terminal OH. Accurate measurements of cloud curves », *Surfactants and Macromolecules : Self-Assembly at Interfaces and in Bulk*, **1990**, 82, 253-262
165. M. J. ROSEN, A. W. COHEN, M. DAHANAYAKE & X. Y. HUA, « Relationship of structure to properties in surfactants. 10. Surface and thermodynamic properties of 2-dodecyloxypoly(ethenoxyethanol)s, $C_{12}H_{25}(OC_2H_4)_xOH$, in aqueous solution », *Journal of Physical Chemistry*, **1982**, 86, 541-545
166. P. D. T. HUIBERS, V. S. LOBANOV, A. R. KATRITZKY, D. O. SHAH & M. KARELSON, « Prediction of critical micelle concentration using a quantitative structure-property relationship approach .1. Nonionic surfactants », *Langmuir*, **1996**, 12, 1462-1470
167. T. KUWAMURA, « Effects of structure on the properties of polyoxyethylenated nonionic surfactants », *Acs Symposium Series*, **1984**, 253, 27-47
168. A. OHTA, T. TAKIUE, N. IKEDA & M. ARATONO, « Calorimetric study of micelle formation in polyethylene glycol monooctyl ether solutions », *Journal of Solution Chemistry*, **2001**, 30, 335-350
169. K. WECKSTROM, K. HANN & J. B. ROSENHOLM, « Enthalpies of mixing a non-ionic surfactant with water at 303.15 K studied by calorimetry », *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions*, **1994**, 90, 733-738
170. U. R. M. KJELLIN, P. M. CLAESSON & P. LINSE, « Surface properties of tetra(ethylene oxide) dodecyl amide compared with poly(ethylene oxide) surfactants. 1. Effect of the headgroup on adsorption », *Langmuir*, **2002**, 18, 6745-6753
171. J. R. LU, Z. X. LI, T. J. SU, R. K. THOMAS & J. PENFOLD, « Structure of adsorbed layers of ethylene glycol monododecyl ether surfactants with one, two, and four ethylene oxide groups, as determined by neutron reflection », *Langmuir*, **1993**, 9, 2408-2416
172. S. N. VINOGRADOV & R. H. LINNELL, *Hydrogen bonding*, New York, **1971**
173. H. LANGE, « Dynamic surface tension of detergent solutions at constant and variable surface area », *Journal of Colloid Science*, **1965**, 20, 50-61
174. N. FUNASAKI, S. HADA & S. NEYA, « Volumetric study of solubilization of hydrophobic liquids in nonionic micelles », *Journal of Physical Chemistry*, **1984**, 88, 1243-1248
175. S. HYDE, S. ANDERSSON, K. LARSSON, Z. BLUM, T. LANDH, S. LIDIN & B. W. NINHAM, *The language of shape*, Amsterdam, **1997**
176. P. LINDNER & T. ZEMB, *Neutrons, X-rays and light: scatterring methods applied to soft condensed matter*, Amsterdam, **2002**

177. K. D. COLLINS, « Ions from the Hofmeister series and osmolytes: Effects on proteins in solution and in the crystallization process », *Methods*, **2004**, 34, 300-311
178. K. D. COLLINS, G. W. NEILSON & J. E. ENDERBY, « Ions in water: Characterizing the forces that control chemical processes and biological structure », *Biophysical Chemistry*, **2007**, 128, 95-104
179. J. CHEN, S. K. SPEAR, J. G. HUDDLESTON & R. D. ROGERS, « Polyethylene glycol and solutions of polyethylene glycol as green reaction media », *Green Chemistry*, **2005**, 7, 64-82
180. R. KLEIN, O. ZECH, E. MAURER, M. KELLERMEIER & W. KUNZ, « Oligoether carboxylates: Task-specific room-temperature ionic liquids », *Journal of Physical Chemistry B*, **2011**, 115, 8961-8969
181. O. ZECH, J. HUNGER, J. R. SANGORO, C. IACOB, F. KREMER, W. KUNZ & R. BUCHNER, « Correlation between polarity parameters and dielectric properties of Na TOTO -a sodium ionic liquid », *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2010**, 12, 14341-14350
182. V. B. FAINERMAN, S. V. LYLYK, E. V. AKSENENKO, N. M. KOVALCHUK, V. I. KOVALCHUK, J. T. PETKOV & R. MILLER, « Effect of water hardness on surface tension and dilational visco-elasticity of sodium dodecyl sulphate solutions », *Journal of Colloid and Interface Science*, **2012**, 377, 1-6
183. E. LE CALVEZ, D. BLAUDEZ, T. BUFFETEAU & B. DESBAT, « Effect of cations on the dissociation of arachidic acid monolayers on water studied by polarization-modulated infrared reflection-absorption spectroscopy », *Langmuir*, **2001**, 17, 670-674
184. A. FRANÇAISE, *Dictionnaire de l'Académie Française*, 9ème édition, **1986**
185. J. J. BIKERMAN, *Foams: theory and industrial applications*, New York, **1973**
186. I. CANTAT, S. COHEN-ADDAD, F. ELIAS, F. GRANER, R. HÖLHER, O. PITOIS, F. ROUYER & A. SAINT-JALMES, *Les Mousses: structure et dynamique*, Paris, **2010**
187. J. M. RODRÍGUEZ PATINO, C. CARRERA SÁNCHEZ & M. R. RODRÍGUEZ NIÑO, « Implications of interfacial characteristics of food foaming agents in foam formulations », *Advances in Colloid and Interface Science*, **2008**, 140, 95-113
188. M. K. MOE, S. HUBER, J. SVENSON, A. HAGENAARS, M. PABON, M. TRUMPER, U. BERGER, D. KNAPEN & D. HERZKE, « The structure of the fire fighting foam surfactant Forafac (R) 1157 and its biological and photolytic transformation products », *Chemosphere*, **2012**, 89, 869-875
189. B. H. TANG, « Study on effect of the modified hollow microspheres on the foam ability and stability of fire fighting foam », *Future Material Research and Industry Application, Pts 1 and 2*, **2012**, 455-456, 1612-1617
190. C. DAME, C. FRITZ, O. PITOIS & S. FAURE, « Relations between physicochemical properties and instability of decontamination foams », *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects*, **2005**, 263, 210-218218
191. O. PITOIS, C. FRITZ & M. VIGNES-ADLER, « Liquid drainage through aqueous foam: study of the flow on the bubble scale », *Journal of Colloid and Interface Science*, **2005**, 282, 458-465
192. A. STOCCO, D. CARRIERE, M. COTTAT & D. LANGEVIN, « Interfacial behavior of catanionic surfactants », *Langmuir*, **2010**, 26, 10663-10669
193. A. L. FAMEAU, A. SAINT-JALMES, F. COUSIN, B. H. HOUSSOU, B. NOVALES, L. NAVAILLES, F. NALLET, C. GAILLARD, F. BOUE & J. P. DOULIEZ, « Smart foams: Switching reversibly between ultrastable and unstable foams », *Angewandte Chemie-International Edition*, **2011**, 50, 8264-8269
194. M. J. ROSEN & J. SOLASH, « Factors affecting initial foam height in the Ross-Miles foam test », *Journal of the American Oil Chemists Society*, **1969**, 46, 399-40
195. S. JEAN-LOUIS & C. LIONEL, « Mousses: formation, formulation et propriétés », *Techniques de l'ingénieur - Principes de formulation*, **2008**, base documentaire : TIB489DUO,
196. M. BLANDER, « Bubble nucleation in liquids », *Advances in Colloid and Interface Science*, **1979**, 10, 1-32
197. A. J. WILSON, *Foams: Physics, chemistry and structure*, London, **1989**
198. FLORSCHUETZ.LW, C. L. HENRY & A. R. KHAN, « Growth rates of free vapor bubbles in liquids at uniform superheats under normal and zero gravity conditions », *International Journal of Heat and Mass Transfer*, **1969**, 12, 1465-1489

199. V. SERNAS & F. C. HOOPER, « The initial vapor bubble growth on a heated wall during nucleate boiling », *International Journal of Heat and Mass Transfer*, **1969**, 12, 1627-1639
200. C. A. WARD, W. R. JOHNSON, R. D. VENTER, S. HO, T. W. FOREST & W. D. FRASER, « Heterogeneous bubble nucleation and conditions for growth in a liquid–gas system of constant mass and volume », *Journal of Applied Physics*, **1983**, 54, 1833-1843
201. C. A. WARD, A. BALAKRISHNAN & F. C. HOOPER, « On the thermodynamics of nucleation in weak gas-liquid solutions », *Transactions of the ASME. Series D, Journal of Basic Engineering*, **1970**, 92, 695-704
202. C. A. WARD, P. TIKUISIS & R. D. VENTER, « Stability of bubbles in a closed volume of liquid-gas solution », *Journal of Applied Physics*, **1982**, 53, 6076-6084
203. J. W. GIBBS, *Thermodynamics*, New Yor, **1961**
204. R. SEDEV & D. EXEROWA, « DLVO and non-DLVO surface forces in foam films from amphiphilic block copolymers », *Advances in Colloid and Interface Science*, **1999**, 83, 111-136
205. D. LANGEVIN, « Aqueous foams: A field of investigation at the frontier between chemistry and physics », *Chemphyschem*, **2008**, 9, 510-522
206. A. SHELUDKO, « Thin liquid films », *Advances in Colloid and Interface Science*, **1967**, 1, 391-464
207. K. MAŁYSA, R. COHEN, D. EXEROWA & A. POMIANOWSKI, « Steady-state foaming and the properties of thin liquid films from aqueous alcohol solutions », *Journal of Colloid and Interface Science*, **1981**, 80, 1-6
208. A. BHAKTA & E. RUCKENSTEIN, « Decay of standing foams: Drainage, coalescence and collapse », *Advances in Colloid and Interface Science*, **1997**, 70, 1-124
209. W. W. MULLINS, « The statistical self-similarity hypothesis in grain growth and particle coarsening », *Journal of Applied Physics*, **1986**, 59, 1341-1349
210. W. W. MULLINS, « Estimation of the geometrical rate constant in idealized three dimensional grain growth », *Acta Metallurgica*, **1989**, 37, 2979-2984
211. S. JURINE, S. COX & F. GRANER, « Dry three-dimensional bubbles: growth-rate, scaling state and correlations », *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects*, **2005**, 263, 18-26
212. W. MULLER & J. M. DI MEGLIO, « Avalanches in draining foams », *Journal of Physics: Condensed Matter*, **1999**, 11, L209-L215
213. P. R. GARRETT, « The effect of polytetrafluoroethylene particles on the foamability of aqueous surfactant solutions », *Journal of Colloid and Interface Science*, **1979**, 69, 107-121
214. M. P. ARONSON, « Influence of hydrophobic particles on the foaming of aqueous surfactant solutions », *Langmuir*, **1986**, 2, 653-659
215. S. ROSS, « The inhibition of foaming. II. A mechanism for the rupture of liquid films by anti-foaming agents. », *Journal of Physical and Colloid Chemistry*, **1950**, 54, 429-436
216. S. ROSS, A. F. HUGHES, M. L. KENNEDY & A. R. MARDOIAN, « The inhibition of foaming. V. Synergistic effects of antifoaming agents », *Journal of Physical Chemistry*, **1953**, 57, 684-686
217. B. NOVALES, A. RIAUBLANC, L. NAVAILLES, B. H. HOUSSOU, C. GAILLARD, F. NALLET & J. P. DOULIEZ, « Self-assembly and foaming properties of fatty acid-lysine aqueous dispersions », *Langmuir*, **2010**, 26, 5329-5334
218. M. H. ROPERS, B. NOVALES, F. BOUE & M. A. V. AXELOS, « Polysaccharide/surfactant complexes at the air-water interface - Effect of the charge density on interfacial and foaming behaviors », *Langmuir*, **2008**, 24, 12849-12857
219. K. ENGELHARDT, A. RUMPEL, J. WALTER, J. DOMBROWSKI, U. KULOZIK, B. BRAUNSCHWEIG & W. PEUKERT, « Protein adsorption at the electrified air-water interface: Implications on foam stability », *Langmuir*, **2012**, 28, 7780-7787
220. A. P. BRADY & S. ROSS, « The Measurement of foam stability1a », *Journal of the American Chemical Society*, **1944**, 66, 1348-1356

221. I. SCHMIDT, B. NOVALES, F. BOUE & M. A. V. AXELOS, « Foaming properties of protein/pectin electrostatic complexes and foam structure at nanoscale », *Journal of Colloid and Interface Science*, **2010**, 345, 316-324
222. G. GOTCHEV, T. KOLAROV, K. KHRISTOV & D. EXEROWA, « On the origin of electrostatic and steric repulsion in oil-in-water emulsion films from PEO-PPO-PEO triblock copolymers », *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects*, **2010**, 354, 56-60
223. C. STUBENRAUCH & R. VON KLITZING, « Disjoining pressure in thin liquid foam and emulsion films-new concepts and perspectives », *Journal of Physics: Condensed Matter*, **2003**, 15, 1197-1232
224. L. SAULNIER, F. RESTAGNO, J. DELACOTTE, D. LANGEVIN & E. RIO, « What is the mechanism of soap film entrainment? », *Langmuir*, **2011**, 27, 13406-13409
225. S. LIONTIADDAD & J. M. DIMEGLIO, « Stabilization of aqueous foam by hydrosoluble polymers .1. Sodium dodecyl sulfate-poly(ethylene oxide) system », *Langmuir*, **1992**, 8, 324-327
226. J. ETRILLARD, M. A. V. AXELOS, I. CANTAT, F. ARTZNER, A. RENAULT, T. WEISS, R. DELANNAY & F. BOUE, « In situ investigations on organic foam films using neutron and synchrotron radiation », *Langmuir*, **2005**, 21, 2229-2234
227. E. TERRIAC, J. EMILE, M. A. AXELOS, I. GRILLO, F. MENEAU & F. BOUE, « Characterization of bamboo foam films by neutron and X-ray experiments », *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects*, **2007**, 309, 112-116
228. J. LAMBERT, I. CANTAT, R. DELANNAY, A. RENAULT, F. GRANER, J. A. GLAZIER, I. VERETENNIKOV & P. CLOETENS, « Extraction of relevant physical parameters from 3D images of foams obtained by X-ray tomography », *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects*, **2005**, 263, 295-302
229. M. A. V. AXELOS & F. BOUE, « Foams as viewed by small-angle neutron scattering », *Langmuir*, **2003**, 19, 6598-6604
230. D. LANGEVIN & F. MONROY, « Interfacial rheology of polyelectrolytes and polymer monolayers at the air-water interface », *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, **2010**, 15, 283-293
231. J. C. MAXWELL, *A Treatise on electricity and magnetism*, 3rd edition, Oxford, **1892**
232. R. LEMLICH, « A theory for the limiting conductivity of polyhedral foam at low density », *Journal of Colloid and Interface Science*, **1978**, 64, 107-110
233. K. FEITOSA, S. MARZE, A. SAINT-JALMES & D. J. DURIAN, « Electrical conductivity of dispersions: from dry foams to dilute suspensions », *Journal of Physics: Condensed Matter,* **2005**, 17, 6301-6305
234. A. A. KULKARNI & J. B. JOSHI, « Bubble formation and bubble rise velocity in gas-liquid systems: A review », *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2005**, 44, 5873-5931
235. Z. D. LIU & F. M. DOYLE, « A thermodynamic approach to ion flotation. I. Kinetics of cupric ion flotation with alkylsulfates », *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects*, **2001**, 178, 79-92
236. G. POROD, *Small-angle X-ray scattering*, London, **1982**
237. S. K. SINHA, E. B. SIROTA, S. GAROFF & H. B. STANLEY, « X-ray and neutron scattering from rough surfaces », *Physical Review B*, **1988**, 38, 2297-2311
238. D. F. ANGHEL, F. M. WINNIK & N. GALATANU, « Effect of the surfactant head group length on the interactions between polyethylene glycol monononylphenyl ethers and poly(acrylic acid) », *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects*, **1999**, 149, 339-345
239. J. D. MORGAN, D. H. NAPPER & G. G. WARR, « Thermodynamics of ion exchange selectivity at interfaces », *Journal of Physical Chemistry*, **1995**, 99, 9458-9465
240. L. KELLAWAY & G. G. WARR, « The effect of head-group on selective counterion binding to cationic surfactants », *Journal of Colloid and Interface Science*, **1997**, 193, 312-314

241. B. P. THALODY & G. G. WARR, « The selective binding of benzoate and hydroxybenzoate ions at cationic surfactant solution/air interfaces », *Journal of Colloid and Interface Science*, **1995**, 175, 297-303
242. G. G. WARR, « Ion binding and the apparent selectivity coefficient for ion flotation », *Langmuir*, **1997**, 13, 1451-1456
243. Z. D. LIU & F. M. DOYLE, « A thermodynamic approach to ion flotation. II. Metal ion selectivity in the SDS-Cu-Ca and SDS-Cu-Pb systems », *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects*, **2001**, 178, 93-103
244. K. SHINODA & K. ITO, « Selective adsorption studies by radio tracer technique - Selective adsoption between calcium and sodium ions at ionized interface », *Journal of Physical Chemistry*, **1961**, 65, 1499-1502
245. V. RUJIRAWANICH, N. CHUYINGSAKULTIP, M. TRIROJ, P. MALAKUL & S. CHAVADEJ, « Recovery of surfactant from an aqueous solution using continuous multistage foam fractionation: Influence of design parameters », *Chemical Engineering and Processing*, **2012**, 52, 41-46
246. V. RUJIRAWANICH, M. TRIROJ, O. PORNSUNTHORNTAWEE, J. CHAVADEJ & S. CHAVADEJ, « Recovery of surfactant from an aqueous solution using continuous multistage foam fractionation: mixed Surfactant System », *Separation Science and Technology*, **2013**, 48, 757-765
247. K. A. MATIS & P. MAVROS, « Recovery of metals by ion flotation from dilute aqueous solutions », *Separation and Purification Methods*, **1991**, 20, 1-48
248. A. I. ZOUBOULIS, « Silver recovery from aqueous streams using ion flotation », *Minerals Engineering*, **1995**, 8, 1477-1488
249. A. BODAGH, H. KHOSHDAST, H. SHARAFI, H. S. ZAHIRI & K. A. NOGHABI, « Removal of cadmium(II) from aqueous solution by ion flotation using rhamnolipid biosurfactant as an ion collector », *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2013**, 52, 3910-3917
250. T. KINOSHITA, Y. ISHIGAKI, N. SHIBATA, K. YAMAGUCHI, S. AKITA, S. KITAGAWA, H. KONDOU & S. NII, « Selective recovery of gallium with continuous counter-current foam separation and its application to leaching solution of zinc refinery residues », *Separation and Purification Technology*, **2011**, 78, 181-188
251. B. THALODY & G. G. WARR, « Ion flotation: A laboratory experiment linking fundamental and applied chemistry », *Journal of Chemical Education*, **1999**, 76, 956-958
252. C. WALLING, E. E. RUFF & J. L. THORNTON, « The adsorption of cations by anionic foams », *Journal of Physical Chemistry*, **1957**, 61, 486-490
253. W. WALKOWIAK, « Mechanism of selective ion flotation. 1. Selective flotation of transition metal cations », *Separation Science and Technology*, **1991**, 26, 559-568
254. X. Z. YUAN, Y. T. MENG, G. M. ZENG, Y. Y. FANG & J. G. SHI, « Evaluation of tea-derived biosurfactant on removing heavy metal ions from dilute wastewater by ion flotation », *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects*, **2008**, 317, 256-261
255. H. IRVING & R. J. P. WILLIAMS, « The stability of transition-metal complexes », *Journal of the Chemical Society*, **1953**, 3192-3210
256. X. HOU & B. T. JONES, « Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry », in *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, **2006**
257. T. MANNING & W. GROW, « Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry », *The Chemical Educator*, **1997**, 2, 1-19
258. J. MOUTTE, « Notes sur l'analyse par spectrométrie d'émission atomique à source plasma », Écoles des Mines de Saint-Étienne,
259. G. PERRIER, « Analyses de métaux dans les eaux par ICP : Optimisation des méthodes d'analyses », Institut Universitaire de Technologie de Saint-Étienne, **2004**
260. Y. SUGIMURA & Y. SUZUKI, « A high-temperature catalytic oxidation method for the determination of non-volatile dissolved organic carbon in seawater by direct injection of a liquid sample », *Marine Chemistry*, **1988**, 24, 105-131
261. K. FISCHER, « Neues Verfahren zur maßanalytischen Bestimmung des Wassergehaltes von Flüssigkeiten und festen Körpern », *Angewandte Chemie*, **1935**, 48, 394-396

262. D. LAIREZ, « Bonnes pratiques de la diffusion de neutrons aux petits angles », *Journal du Net*, **2010**, 11, 43-69
263. M. TATOU, *Nanocomposites modèles silice-latex : Etudes des propriétés rhéologiques et de la structure des charges et des chaînes par diffusion de neutrons aux petits angles*, Thèse de **2010**
264. G. FERARD, « Quantities and units for electrophoresis in the clinical laboratory (IUPAC recommendations 1994) », *Pure and Applied Chemistry*, **1994**, 66, 891-896
265. H. P. LEHMANN, X. FUENTESARDERIU & L. F. BERTELLO, « Glossary of terms in quantities and units in clinical chemistry (IUPAC-IFCC recommendations 1996) », *Pure and Applied Chemistry*, **1996**, 68, 957-1000
266. B. HEURTAULT, P. SAULNIER, B. PECH, J. E. PROUST & J. P. BENOIT, « Physico-chemical stability of colloidal lipid particles », *Biomaterials*, **2003**, 24, 4283-4300
267. B. DERJAGUIN & L. LANDAU, « Theory of the stability of highly charged liophobic sols and adhesion of highly charged particles in solutions of electrolytes », *Zhurnal Eksperimentalnoi I Teoreticheskoi Fiziki*, **1945**, 15, 663-682
268. J. T. G. OVERBEEK, « Recent developments in the understanding of colloid stability », *Journal of Colloid and Interface Science*, **1977**, 58, 408-422
269. H. DIAMANT, G. ARIEL & D. ANDELMAN, « Kinetics of surfactant adsorption: the free energy approach », *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects*, **2001**, 183, 259-276
270. A. BONFILLON, F. SICOLI & D. LANGEVIN, « Dynamic surface tension of ionic surfactant solutions », *Journal of Colloid and Interface Science*, **1994**, 168, 497-504
271. S. M. I. SAAD, Z. POLICOVA & A. W. NEUMANN, « Design and accuracy of pendant drop methods for surface tension measurement », *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects*, **2011**, 384, 442-452
272. V. B. FAINERMAN, D. MÖBIUS & R. MILLER, *Surfactants: chemistry, interfacial properties, applications*, Amsterdam, **2001**
273. J. E. HUHEEY, *Inorganic chemistry: Principles of structure and reactivity*, **1983**
274. J. N. BRØNSTED, « Some remarks on the concept of acids and basis », *Recueil des Travaux Chimiques*, **1923**, 42, 718-728
275. T. M. LOWRY, « The uniqueness of hydrogen », *Journal of the Society of Chemical Industry*, **1923**, 42, 43-47
276. H. LUX, « "Säuren" und "basen" im schmelzfluss: die bestimmung der Sauerstoffionen-Konzentration », *Zeitschrift fuer Elektrochemie*, **1939**, 45, 303-309
277. H. FLOOD & T. FORLAND, « The acidic and basic properties of oxides », *Acta Chemica Scandinavica*, **1947**, 1, 592-604
278. G. N. LEWIS, *Valence and the structure of atoms and molecules*, **1923**
279. P. R. MUSSINI, T. MUSSINI & S. RONDININI, « Reference value standards and primary standards for pH measurements in D_2O and aqueous-organic solvent mixtures: New accessions and assessments », *Pure and Applied Chemistry*, **1997**, 69, 1007-1014
280. G. GRAN, « Determination of the equivalence point in the potentiometric titrations .2 », *Analyst*, **1952**, 77, 661-671

« L'art de la citation est l'art de ceux qui ne savant pas réfléchir par eux-mêmes »

Voltaire