

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

PAR

Jean-Paul CARRON

Ingénieur E.N.S.C.L.

Licencié ès-Sciences

PREMIÈRE THÈSE

Décontamination d'effluents radioactifs :
Contribution à l'étude de l'extraction-concentration de cations métalliques
à l'aide d'agents moussants.

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté.

soutenues le 15 Mars 1967, devant la Commission d'examen.

MM. G. TRIDOT

Président

M. LUCQUIN

M^{me} DRAN

}
Examineurs

M. J. HURÉ

Membre Invité

UNIVERSITE DE LILLE

FACULTE DES SCIENCES

DOYENS HONORAIRES :

MM. PRUVOST, LEFEBVRE, PARREAU.

PROFESSEURS HONORAIRES :

MM. ARNOULT, BEGHIN, BROCHARD, CAU, CHAPELON, CHAUDRON,
CORDONNIER, DEHEUVELS, DEHORNE, DOLLE, FLEURY, GERMAIN,
KOURGANOFF, LAMOTTE, LELONG, Mme LELONG, MM. MAZET,
MICHEL, NORMANT, PARISELLE, PASCAL, PAUTHENIER, ROIG,
ROSEAU, ROUBINE, WIEMANN, ZAMANSKI, KAMPE DE FERIET,
ROUELLE.

DOYEN :

Monsieur TILLIEU, Professeur de Physique.

ASSESEURS :

MM. DURCHON, Professeur de Zoologie
HEUBEL Professeur de Chimie Minérale

PROFESSEURS :

MM. BACCHUS Astronomie, Calcul Numérique.
BECART Physique.
BERKER Mécanique des Fluides;
BLOCH Psychophysiologie.
BONNEMAN-BEMIA Chimie et Physico-chimie industrielle.
BONTE Géologie appliquée.
BOUGHON Mathématiques.
BOUISSET Physiologie animale.
BOURIQUET Botanique.
CELET Géologie.
CORSIN Paléobotanique.
DECUYPER Mathématiques.
DEDEKER Professeur associé de Mathématiques.
DEFRETIN Biologie Marine.
DEHORS Physique industrielle.

MM.	DELATRE	Géologie.
	DELEAU	Géologie.
	DEIHAYE	Chimie Minérale.
	DESCOMBES	Calcul différentiel et intégral.
	FOURET	Physique.
	GABILLARD	Radio-électricité et électronique.
	GIACET	Chimie.
	GONTIER	Mécanique des Fluides.
	HEIM DE BALZAC	Zoologie.
	HOCQUETTE	Botanique Générale et Appliquée.
	LEBEGUE	Botanique (Amiens).
Mme	LEBEGUE	Physique (Amiens).
	LEBRUN	Radio-électricité et électronique.
Mlle	LENOBLE	Physique.
MM.	LIEBAERT	Radio-électricité.
	LINDER	Botanique.
	LUCQUIN	Chimie Minérale.
	MARION	Chimie (Amiens)
Mlle	MARQUET	Mathématiques.
MM.	MARTINOT-LAGARDE	Mécanique des Fluides.
	MENESSIER	Géologie (Amiens).
	MONTARIOL	Chimie Minérale Appliquée.
	MONTREUIL	Chimie Biologie.
	MORIAMEZ	Physique.
	PARREAU	Mathématiques.
	PEREZ	Physique Expérimentale.
	PHAM MAU QUAN	Mécanique rationnelle et expérimentale.
	POUZET	Calcul Numérique.
	PROUVOST	Géologie.
	SAVARD	Chimie Générale.
	SCHALLER	Zoologie.
	SCHILTZ	Physique.
Mme	SCHWARTZ	Analyse supérieure.
MM.	TRIDOT	Chimie Minérale Appliquée.
	VIVIER	Biologie Animale.
	WATERLOT	Géologie et Minéralogie.
	WERTHEIMER	Physique.

MAITRES DE CONFERENCES :

MM.	BEUFILS	Chimie Appliquée.
	BIANCHARD	Chimie Organique.
	BOILLET	Physique.
	BUI TRONG LIEU	Mathématiques.
	CHASTRETTE	Chimie Générale (Amiens).
	CHERRUAULT	Mathématiques.
	COMBET	Mathématiques.
	CONSTANT	Physique
	DERCOURT	Géologie et Minéralogie.
	DEVRAINNE	Chimie Minérale.

Mme DIXMIER	Mathématiques (Amiens).
DRAN	Chimie Appliquée.
MM. FOATA	Mathématiques.
GAVORET	Physique.
GUILLAUME	Botanique.
HENRY	Physique (Amiens).
HERZ	Calcul Numérique.
HUARD DE LA MARRE	Calcul Numérique.
LACOMBE	Mathématiques.
MAES	Physique.
METTETAL	Zoologie (Amiens).
MOUVIER	Chimie (Saint-Quentin).
NGUYEN PHONG CHAU	Physique.
PANET	Electromécanique.
RAUZY	Mathématiques.
SAADA	Physique.
SEGARD	Chimie biologique.
TUDO	Chimie Minérale (Amiens).
VASART	Botanique.
VAILLANT	Mathématiques.
VIDAL	Physique industrielle.

SECRETAIRE GENERAL, ATTACHE PRINCIPAL : Monsieur LEGROS.

ATTACHES D'ADMINISTRATION : Messieurs COLLIGNON
 FACON
 JANS
 LEROY

A MON MAITRE

Monsieur GABRIEL TRIDOT

Professeur à la Faculté des Sciences de Lille.

Directeur de l'E.N.S.C.L.

A MON PERE

A MA FAMILLE

Témoignage d'affection.

L'unité du monde en train de se réaliser sous
nos yeux s'accomplira par la force hésitante
qu'est la recherche et par la force émancipée
qu'est l'amour.

P. TEILHARD DE CHARDIN

Ce présent travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Minérale Appliquée de la Faculté des Sciences de Lille sous la direction de Monsieur le Professeur G. TRIDOT.

Nous sommes infiniment reconnaissant à notre Maître de nous avoir accueilli dans son Laboratoire et de nous avoir aidé par ses conseils et ses encouragements. Sa patiente et bienveillante direction nous ont permis de surmonter les difficultés rencontrées au cours de nos recherches. Nous lui exprimons notre immense gratitude et l'assurons de nos sentiments respectueux et dévoués.

Monsieur le Professeur M. LUCQUIN nous a fait l'honneur d'accepter de faire partie de notre jury. Nous lui présentons toute notre respectueuse gratitude pour l'intérêt qu'il a porté à notre travail.

Nous tenons à exprimer à Madame DRAN, Professeur à la Faculté des Sciences de Lille, notre profonde reconnaissance pour avoir accepté de faire partie de notre jury.

Nous adressons nos respectueux remerciements à Monsieur J. HURE, Chef du Département de Chimie au Commissariat à l'Energie Atomique pour nous avoir sans cesse aidé par ses précieux conseils et pour avoir bien voulu se joindre aux membres de notre jury.

Nous remercions Messieurs G. WORMSER et J. AROD, Ingénieurs au Commissariat à l'Energie Atomique, avec qui nous avons pu travailler d'une façon fréquente et prolongée.

Nous remercions le COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE, et plus particulièrement Monsieur le Directeur de l'I.N.S.T.N., de nous avoir attribué une allocation de boursier-thèse au cours de ces trois années.

Messieurs MINISCLOUX et SZYMANSKI de la Société Chimique Gerland ont bien voulu nous procurer un acide dodécylbenzènesulfonique très pur. Nous les assurons de notre sincère reconnaissance.

Nous adressons à Monsieur J. HENNION, Assistant à la Faculté des Sciences de Lille, nos vifs remerciements pour nous avoir aidé dans la réalisation de ce travail.

Mademoiselle OLIVIER a effectué l'impression de ce mémoire avec une réelle diligence et beaucoup de minutie. Nous tenons à la remercier.

Tous nos camarades et le personnel du Laboratoire trouveront ici mention du plaisir que nous avons eu à travailler parmi eux.

L'accroissement des applications de l'énergie atomique entraîne une augmentation des déchets radioactifs liquides dont l'accumulation devient déjà inquiétante. La gravité du danger représenté par ces produits est incontestable, et ainsi la législation limite leur rejet dans le sol, la mer et les rivières.

De nombreux effluents radioactifs, provenant de laboratoires de recherches, d'usines d'éléments marqués, de piles et de divers établissements comme en particulier les hôpitaux, sont actuellement emmagasinés dans des réservoirs souterrains avec le maximum de sécurité. La durée de vie de certains radioéléments étant très longue, leurs stockages ne peuvent être envisagés qu'à titre provisoire, et ainsi le traitement de ces effluents devient de plus en plus impératif.

Le but d'un traitement est d'amener la solution à un taux de radioactivité tel que son rejet dans les rivières, avec ou sans dilution, ne présente aucun danger. Actuellement, les procédés les plus utilisés sont : la précipitation, l'échange d'ions sur résine, la dialyse, l'électrodialyse et surtout l'évaporation.

Depuis quelques années, l'étude d'une nouvelle méthode, l'extraction - concentration à l'aide d'agents moussants, est l'objet de plusieurs publications dans divers laboratoires (1 à 15).

Cette technique consiste à fixer les cations métalliques à extraire sur un agent moussant anionique. L'injection d'un gaz développe une mousse dont la charge en cation est supérieure à celle de la solution, et qui est ensuite remise sous forme liquide par centrifugation. La concentration en élément métallique de la solution ainsi obtenue est donc supérieure à celle de la solution de départ : il y a enrichissement.

Le but de ce présent mémoire est d'étudier les possibilités d'extraction de divers agents moussants et d'interpréter l'influence de différents paramètres chimiques intervenant dans la fixation du cation métallique sur le composé anionique.

Ce travail se limite à l'étude de l'extraction du strontium 85 + 89 à l'aide des 3 agents moussants anioniques suivants :

- Dodécylsulfate de sodium (DSNa)
- Acide dodécylbenzènesulfonique (DBS)
- Sel tétrasodique de l'acide dodécylbenzènediéthylènetriaminetétracétique (DBDTTA).

Les solutions de strontium et d'agent tensio-actif sont introduites dans une colonne d'équilibre : La destruction et le recyclage de la mousse conduisent à un état d'équilibre qui permet d'estimer les possibilités de l'agent moussant.

L'efficacité de cette méthode d'extraction - concentration repose sur 3 types de paramètres :

- paramètres géométriques. Ex. : forme de la colonne, dimensions de la colonne....
- paramètres physiques. Ex. : tension superficielle, viscosité....
- paramètres chimiques. Ex. : concentration en cation métallique, pH de la solution, concentration en ions étrangers.....

Dans ce mémoire, l'influence des 2 premiers types de paramètres n'est pas étudiée, chaque agent tensio-actif est seulement testé en fonction des paramètres chimiques suivants :

- concentration en agent tensio-actif.
- concentration en strontium.
- pH de la solution.
- concentration en sodium.
- concentration en calcium.

Les résultats de ces travaux sont rassemblés dans les chapitres ci-dessous :

- I - Principe de l'extraction-concentration à l'aide d'agents moussants.
- II - Techniques expérimentales et analyse.
- III - Etude de l'extraction-concentration à l'aide d'un agent moussant non complexant :
 - Dodécylsulfate de sodium.
 - Acide dodécylbenzènesulfonique.
- IV - Etude de l'extraction-concentration à l'aide d'un agent moussant complexant :
 - Sel tétrasodique de l'acide dodécylbenzène-diéthylènetriaminetétraacétique.

CHAPITRE I

PRINCIPE DE L'EXTRACTION-CONCENTRATION

A L'AIDE D'AGENTS MOUSSANTS

La possibilité d'extraire des composés à caractère tensio-actif de diverses solutions par formation de mousse n'est pas une découverte récente. En biochimie, une importante littérature mentionne l'emploi de ce procédé dans la séparation, la concentration et la purification d'un grand nombre de protéines, d'enzymes et d'acides gras. En chimie industrielle, plusieurs auteurs ont utilisé cette méthode pour éliminer certains détergents.

L'application de ce procédé de séparation à l'extraction-concentration de composés non tensio-actifs, et plus particulièrement à celle des cations et des anions, est l'objet de nombreuses recherches depuis quelques années. La fixation d'un cation ou d'un anion sur une molécule tensio-active permet l'extraction de cet ion par formation de mousse.

L'extraction-concentration à l'aide d'agents moussants ne doit pas être confondue avec la flottation. Son but est d'extraire des composés dissous tandis que la flottation est une méthode de séparation hydraulique de corps solides. D'autre part, cette technique repose sur un phénomène purement chimique (réaction ionique ou complexante) alors que le second procédé fait appel à des propriétés uniquement physiques (densité, mouillabilité). Enfin, les 2 méthodes ne demandent pas l'emploi des mêmes agents tensio-actifs. Si pour l'une, le pouvoir moussant du produit utilisé doit être important afin d'obtenir une mousse stable, par contre pour l'autre, il est nécessaire qu'il soit faible et entraîne seulement la formation d'une légère écume.

L'intérêt de l'extraction-concentration à l'aide d'agents tensio-actifs moussants par rapport à d'autres méthodes de séparation est son excellente application au cas de solutions fortement diluées. Ce procédé peut être utilisé dans des conditions pour lesquelles d'autres méthodes présentent très souvent des limites du point de vue technique ou économique.

Le succès de ce procédé d'extraction-concentration repose principalement sur le choix de l'agent moussant. Celui-ci se compose d'une chaîne organique hydrophobe qui, par ses propriétés tensio-actives, doit permettre la formation d'une mousse suffisamment stable, et d'un ou plusieurs groupements fonctionnels hydrophiles qui, par leurs pouvoirs ioniques ou complexants, doivent être capables de retenir fortement l'ion à extraire.

Les 2 premiers paragraphes ci-dessous sont l'objet de considérations théoriques sur la tension superficielle et les équilibres chimiques dans le cas d'agents moussants. Un troisième paragraphe est consacré à la détermination du facteur de distribution.

1. TENSION SUPERFICIELLE.

La surface externe d'un liquide en contact avec une phase gazeuse, sa propre vapeur ou l'air, a un comportement semblable à celui d'une membrane élastique tendue.

Les molécules d'un liquide sont soumises aux attractions de celles qui les entourent. Il s'ensuit que les molécules situées à la surface de ce liquide sont attirées de façon très prépondérante vers la masse de solution sous-jacente. Leur nombre devient donc minimum à la surface, et celle-ci peut être comparée à une membrane élastique tendant à se rétrécir.

La tension superficielle γ d'un liquide est la force, mesurée en dynes, qu'il faudrait appliquer en bordure de sa surface sur un centimètre de longueur pour équilibrer sa tendance à la contraction.

La dissolution d'un corps étranger entraîne une modification des forces superficielles du liquide.

L'addition d'électrolytes minéraux augmente généralement la tension superficielle de l'eau. Cet accroissement est proportionnel à la concentration.

Au contraire, l'addition de composés organiques, électrolytes ou non, abaissent la tension superficielle de l'eau. Cette diminution est proportionnelle à la concentration et augmente avec l'allongement de la chaîne hydrocarbonée. Les composés organiques particulièrement efficaces sont rassemblés sous l'appellation d'agents tensio-actifs. Les plus anciennement connus sont naturellement les savons (sels alcalins, surtout sodiques, d'acides carboxylés à longue chaîne).

La dissolution d'un agent tensio-actif dans l'eau entraîne une importante diminution de la tension superficielle lorsque la concentration demeure inférieure à la C.C.M. (concentration critique micellaire). En effet, au-delà de cette concentration, les molécules d'agent tensio-actif s'agglomèrent sous forme de micelles. Celles-ci, par suite de l'importance de leur poids, ralentissent très nettement l'abaissement de la tension superficielle.

La valeur de la C.C.M. d'un agent tensio-actif peut aussi s'obtenir par conductimétrie. La variation de la conductance de l'eau en fonction de la concentration en agent tensio-actif décroît très nettement à l'apparition des micelles. En effet, une fraction des ions ajoutés à la solution disparaît sous forme d'agglomérats, et ainsi l'addition d'une même quantité de tensio-actif entraîne seulement une très faible augmentation de la conductance.

Les molécules tensio-actives comprennent 2 parties :

- Une chaîne hydrocarbonée peu polaire. Etant hydrophobe, elle contribue à l'insolubilité de la molécule dans l'eau. Un allongement de la chaîne a pour effet d'augmenter cette insolubilité.

- Un groupement fortement polaire localisé à une extrémité de la chaîne (Ex : - COOH, - SO₃H, - OH). Etant hydrophile, il accroît la solubilité de la molécule dans l'eau.

Les molécules tensio-actives étant peu attirées par celles du solvant, leur solubilité est faible. Elles ont tendance à s'accumuler dans la pellicule superficielle du liquide en concentration supérieure à celle du bain. Plus l'agent tensio-actif est capable d'abaisser la tension superficielle de la solution, et plus cette couche superficielle est riche en molécules tensio-actives.

Ce phénomène porte le nom d'adsorption. La relation de GIBBS permet de connaître la quantité de soluté adsorbé :

$$\frac{\Gamma}{a} = - \frac{1}{RT} \cdot \frac{d\gamma}{da} \quad (1)$$

- Γ : excès en surface
- a : activité du soluté dans le bain
- T : température absolue
- R : constante des gaz parfaits
- γ : tension superficielle.

Dans cette pellicule superficielle, les molécules tensio-actives sont orientées. Les groupements polaires sont dirigés vers la solution en raison de leur attirance pour l'eau, et les chaînes hydrocarbonées vers l'extérieur.

L'agitation de l'eau au contact d'une phase gazeuse provoque la formation de petites bulles. Aucune mousse n'apparaît par suite de la trop forte tension superficielle du liquide. Celle-ci peut être nettement abaissée par addition d'un agent tensio-actif. Il devient alors aisé de faire mousser la solution. Ce composé ajouté à l'eau porte le nom d'agent moussant.

L'injection d'un gaz dans une solution d'agent moussant permet de recueillir successivement les minces couches superficielles du liquide sous forme de mousse. Si cet agent moussant est capable de fixer l'ion radioactif, celui-ci sera extrait de la solution pour être concentré dans la mousse.

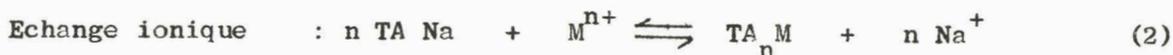
2. EQUILIBRES CHIMIQUES.

Il existe 3 types d'agents moussants :

- Agents non ioniques
- Agents anioniques
- Agents cationiques.

L'extraction-concentration de cations métalliques nécessite généralement l'emploi d'agents anioniques. Si toutefois, le cation se trouve intégré dans un composé anionique, il est préférable d'utiliser un agent cationique.

La fixation d'un cation M^{n+} sur une molécule tensio-active anionique, employée sous la forme sodique par exemple, soit TANa, peut être le résultat d'un échange ionique ou d'une complexation :



Si la formation de ce sel ou de ce complexe n'augmente pas trop la tension superficielle de la solution, l'agent tensio-actif entraînera le cation métallique M^{n+} à la surface du liquide. L'injection d'un gaz dans la solution permet alors l'extraction-concentration de cet ion.

Dans le cas d'un échange ionique, la fixation d'un cation métallique sur un agent moussant entraîne les équilibres suivants :



La technique de l'extraction-concentration à l'aide d'agents moussants étant surtout employée pour les solutions extrêmement diluées, les activités des composés peuvent être confondues avec leurs concentrations.

Les équilibres (4) et (5) se produisent à la fois au sein S et à la surface s de la solution. Les constantes d'équilibre s'écrivent :

$$(K_{\text{Na}})_S = \frac{(\text{TANa})_S}{(\text{TA}^-)_S (\text{Na}^+)_S} \quad (6)$$

$$(K_M)_S = \frac{(\text{TA}_n \text{ M})_S}{(\text{TA}^-)_S^n (\text{M}^{n+})_S} \quad (7)$$

$$(K_{Na})_s = \frac{(TANa)_s}{(TA^-)_s (Na^+)_s} \quad (8)$$

$$(K_M)_s = \frac{(TA_n M)_s}{(TA^-)_s^n (M^{n+})_s} \quad (9)$$

La relation (6) peut s'écrire sous une autre forme :

$$(TA^-)_s = \frac{(TANa)_s}{(K_{Na})_s (Na^+)_s} \quad (10)$$

Cette expression de $(TA^-)_s$ est reportée dans la relation (7) :

$$(K_M)_s = \frac{(TA_n M)_s}{\frac{(TANa)_s^n}{(K_{Na})_s^n (Na^+)_s^n} (M^{n+})_s} \quad (11)$$

ou

$$(TA_n M)_s = \frac{(TANa)_s^n (M^{n+})_s (K_M)_s}{(Na^+)_s^n (K_{Na})_s^n} \quad (12)$$

Les relations (8) et (9) permettent d'obtenir une équation semblable pour la couche superficielle :

$$(TA_n M)_s = \frac{(TANa)_s^n (M^{n+})_s (K_M)_s}{(Na^+)_s^n (K_{Na})_s^n} \quad (13)$$

Le rapport de l'équation (13) à l'équation (12) conduit à l'expression suivante :

$$\frac{(TA_n^M)_s}{(TA_n^M)_S} = \frac{(TANa)_s^n}{(TANa)_S^n} \cdot \frac{(M^{n+})_s}{(M^{n+})_S} \cdot \frac{(Na^+)_s^n}{(Na^+)_S^n} \cdot \frac{(K_M)_s}{(K_M)_S} \cdot \frac{(K_{Na})_s^n}{(K_{Na})_S^n} \quad (14)$$

Les concentrations en ions M^{n+} et Na^+ sont approximativement les mêmes au sein et à la surface de la solution :

$$\frac{(M^{n+})_s}{(M^{n+})_S} = 1 \quad \text{et} \quad \frac{(Na^+)_s^n}{(Na^+)_S^n} = 1$$

La relation (14) s'écrit donc :

$$\frac{(TA_n^M)_s}{(TA_n^M)_S} = \frac{(TANa)_s^n}{(TANa)_S^n} \cdot \frac{(K_M)_s}{(K_M)_S} \cdot \frac{(K_{Na})_s^n}{(K_{Na})_S^n} \quad (15)$$

Lorsque les constantes d'équilibre des ions M^{n+} et Na^+ au sein et à la surface de la solution sont différentes, il est permis de supposer que leurs rapports sont égaux :

$$\frac{(K_M)_s}{(K_M)_S} = \frac{(K_{Na})_s}{(K_{Na})_S} = \frac{K_S}{K_S}$$

La relation (15) devient donc :

$$\frac{(TA_n^M)_s}{(TA_n^M)_S} = \frac{(TANa)_s^n}{(TANa)_S^n} \left(\frac{K_S}{K_S} \right)^{n-1}$$

Les concentrations en TANA et TA_n^M à la surface de la solution sont proportionnelles aux concentrations superficielles Γ_{TANA} et $\Gamma_{TA_n^M}$:

$$(TANA)_S = k \cdot \Gamma_{TANA} \quad (17)$$

$$(TA_n^M)_S = k \cdot \Gamma_{TA_n^M} \quad (18)$$

La relation (16) s'écrit donc :

$$\frac{\Gamma_{TA_n^M}}{(TA_n^M)_S} = \frac{(\Gamma_{TANA})^n}{(TANA)_S^n} \cdot \left(\frac{K_S}{K_s} \right)^{n-1} \cdot k^{n-1} \quad (19)$$

Dans le cas où $n = 1$, l'expression (19) devient :

$$\frac{\Gamma_{TA_n^M}}{(TA_n^M)_S} = \frac{\Gamma_{TANA}}{(TANA)_S} \quad (20)$$

En réalité, le problème est bien plus complexe, car il faut tenir compte de la possibilité de réactions secondaires, comme par exemple l'équilibre suivant :



Mais lorsque la fixation du cation métallique sur l'agent tensio-actif est le résultat d'une complexation, le composé TA_n^M est généralement stable, et l'équilibre (21) devient négligeable.

3. DETERMINATION DU FACTEUR DE DISTRIBUTION.

Le facteur de distribution $\frac{\Gamma}{C}$ du cation métallique à extraire permet d'estimer l'efficacité de toute technique d'extraction-concentration.

L'étude du procédé d'extraction-concentration à l'aide d'agents moussants nécessite l'emploi d'une colonne d'équilibre. La mince couche superficielle de la solution est continuellement recueillie sous forme de mousse par injection d'un gaz. Cette mousse est ensuite brisée jusqu'à obtention d'un liquide.

La détermination de ce facteur de distribution $\frac{\Gamma}{C}$ en colonne d'équilibre suppose que le sein et la mince couche superficielle de la solution d'agent moussant chargé du cation métallique, constituent 2 parties distinctes et homogènes.

GIBBS définit l'excès en surface Γ (en moles/cm²) de la façon suivante :

$$\Gamma = \frac{C_M - C}{a} \quad (22)$$

C_M : concentration en cation métallique dans la mousse.

C : concentration en cation métallique au sein de la solution.

a : aire correspondant à l'unité de volume de mousse brisée.

Le volume V et la surface S d'une bulle de mousse sont ceux d'une sphère :

$$V = \frac{\pi D^3}{6} \quad \text{et} \quad S = \pi D^2$$

D : diamètre de la bulle de mousse.

L'aire a correspondant à l'unité de volume de mousse non brisée est égale à $\frac{S}{V}$:

$$a' = \frac{\pi D^2}{\frac{\pi D^3}{6}} = \frac{6}{D} \quad (23)$$

En réalité, les bulles de mousse ne sont pas exactement sphériques, et leurs diamètres ne sont pas uniformes. La colonne de mousse est constituée de n_i bulles de diamètres D_i . Le diamètre moyen s'obtient par la formule de SAUTER :

$$D = \frac{\sum n_i D_i^3}{\sum n_i D_i^2} \quad (24)$$

L'aire a correspondant à l'unité de volume de mousse brisée s'écrit donc :

$$a = a' \cdot \frac{P_L}{P_M}$$

ou :

$$a = \frac{6}{D} \cdot \frac{P_L}{P_M} \quad (25)$$

P_L = densité de la mousse brisée

P_M = densité de la mousse non brisée

L'écriture de la relation (25) suppose que la mousse est seulement constituée de bulles. Cette hypothèse est valable, car la présence de liquide est essentiellement due à une très faible quantité de solution entraînée mécaniquement.

L'équation (25) permet d'écrire la relation (22) de la façon suivante :

$$\Gamma = \frac{D}{6} \cdot \frac{P_M}{P_L} \cdot (C_M - C) \quad (26)$$

La division par C des 2 membres de l'équation (26) conduit à :

$$\frac{\Gamma}{C} = \frac{D}{6} \cdot \frac{P_M}{P_L} \cdot \left(\frac{C_M}{C} - 1\right) \quad (27)$$

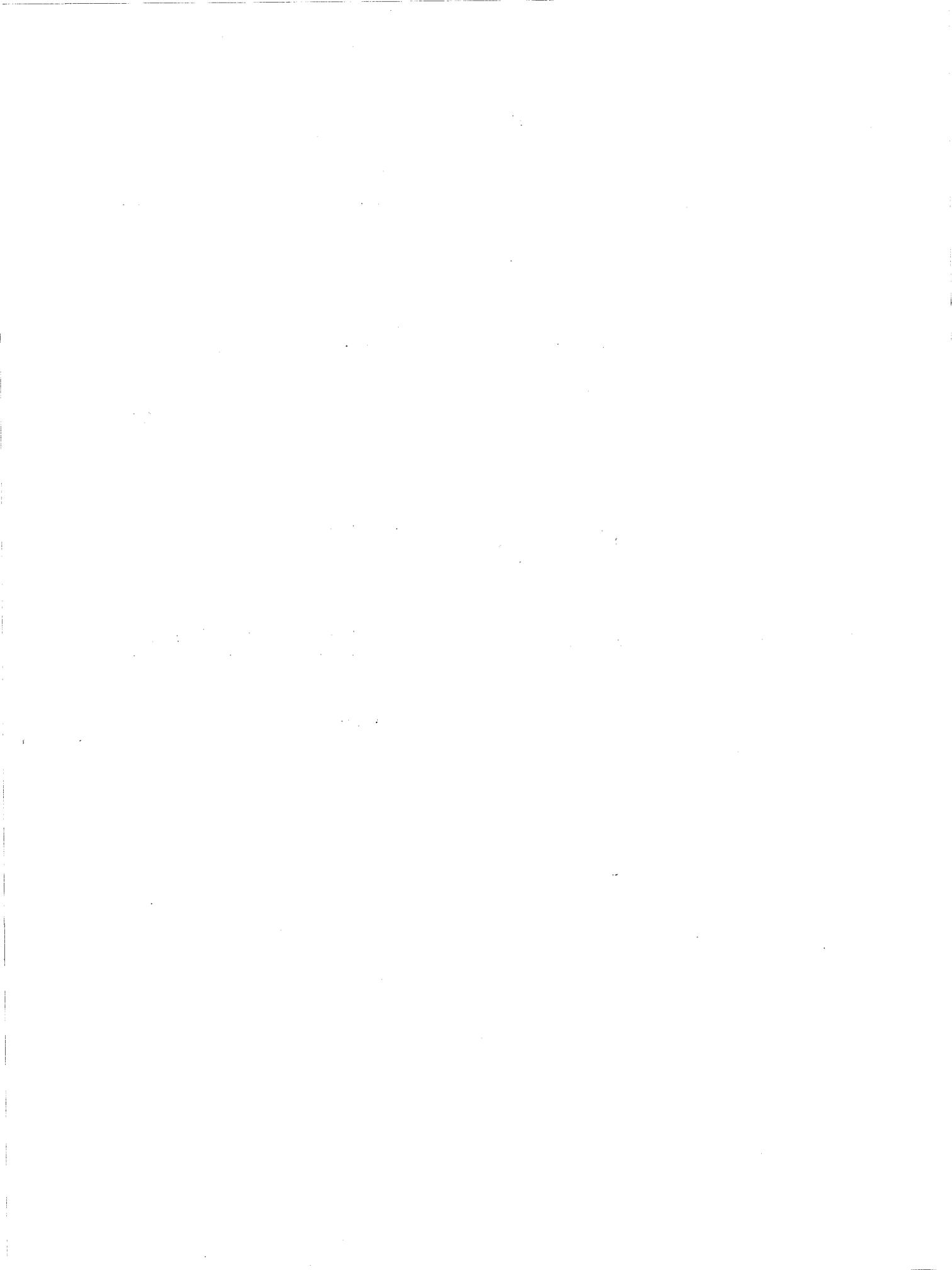
Or :

$$\frac{P_M}{P_L} = f : \text{densité de la mousse} = \frac{\text{volume de mousse brisée}}{\text{volume de mousse non brisée}}$$

$$\frac{C_M}{C} = E : \text{taux d'enrichissement} = \frac{\text{concentration du cation dans la mousse}}{\text{concentration du cation dans la solution}}$$

D'où, l'expression du facteur de distribution $\frac{\Gamma}{C}$ du cation métallique à extraire :

$$\boxed{\frac{\Gamma}{C} = \frac{(E - 1) \cdot f \cdot D}{6}} \quad (28)$$



CHAPITRE II

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

ET

ANALYSE



1 - TECHNIQUES EXPERIMENTALES

1.1. ETUDES SUR COLONNE D'EQUILIBRE.

La solution contenant le cation métallique à extraire et l'agent moussant choisi, est introduite dans une colonne d'équilibre.

Un gaz sous pression et saturé en eau afin d'éviter toute perte de liquide lors de son passage à travers la colonne, est injecté à la base de celle-ci.

La mousse formée à la surface de la solution est brisée par centrifugation, et le liquide résultant est recyclé à la base de la colonne.

Un dispositif de détection des particules β émises par le cation métallique radioactif, permet de suivre l'enrichissement de la mousse brisée et l'appauvrissement de la solution en cet élément.

Le recyclage est poursuivi jusqu'à établissement de l'équilibre. Celui-ci est obtenu lorsque les valeurs des activités de la solution et de la mousse sont constantes.

1.1.1. Description de la colonne d'équilibre.

La colonne d'équilibre (figure 1) est analogue à celle de AROD, FOULD et WORMSER (12). Ses parties essentielles sont décrites ci-dessous.

A. Colonne.

Cette colonne (figure 2), d'une hauteur totale d'environ 90 cm, a un diamètre intérieur de 5 cm à sa base, de 10 cm dans sa partie la plus large et de 2,5 cm à son sommet.

Sa réalisation est l'assemblage de 10 éléments en verre "PYREX" et en "AFCODUR" ayant les formes suivantes :

a - Disque en "AFCODUR" traversé par deux tubes. L'un (a_2) permet l'entrée du gaz dans la colonne, et l'autre (a_1) offre une sortie pour la solution lors du vidage de la colonne.

Le tube d'arrivée du gaz est recourbé sur lui-même pour :

- obtenir une meilleure dispersion du gaz car il vient alors se réfléchir sur le disque avant de se présenter devant le verre fritté.

- éviter une entrée de solution dans le circuit gazeux lors du vidage de la colonne.

b - Verre fritté de porosité n° 1.

La pression du gaz maintient la solution au-dessus du verre fritté. Une légère augmentation de cette pression permet au gaz de traverser le verre fritté et de s'élever à travers le bain.

c - Cylindre en "AFCODUR" traversé par deux tubes. L'un (c_1) relie la colonne au "circuit liquide extérieur", et l'autre (c_2) au "circuit mousse brisée".

d - Réduction Pyrex DN 100 x DN 50.

e - Couronne en "AFCODUR" traversée par un tube reliant la colonne au "circuit liquide extérieur".

f - Réduction Pyrex DN 100 x DN 50.

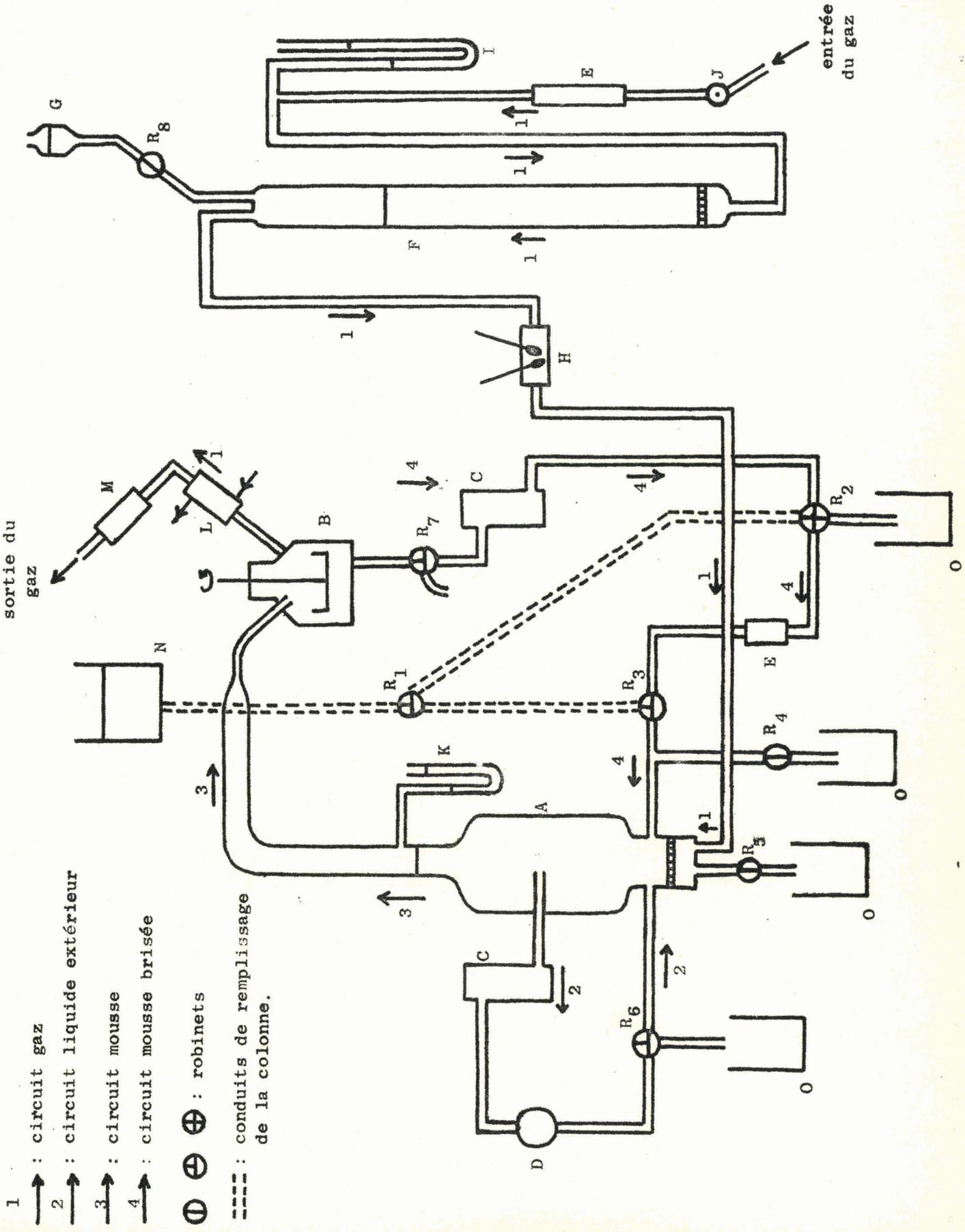
La séparation entre la solution et la mousse est indiquée par le repère r_1 .

g - Couronne en "AFCODUR" traversée par un tube reliant la colonne à un manomètre.

h - Longueur droite "PYREX" DN 25 de longueur 200.

Une échelle millimétrique est collée sur ce cylindre. Elle est prise comme référence dans la mesure du diamètre des bulles.

Figure 1



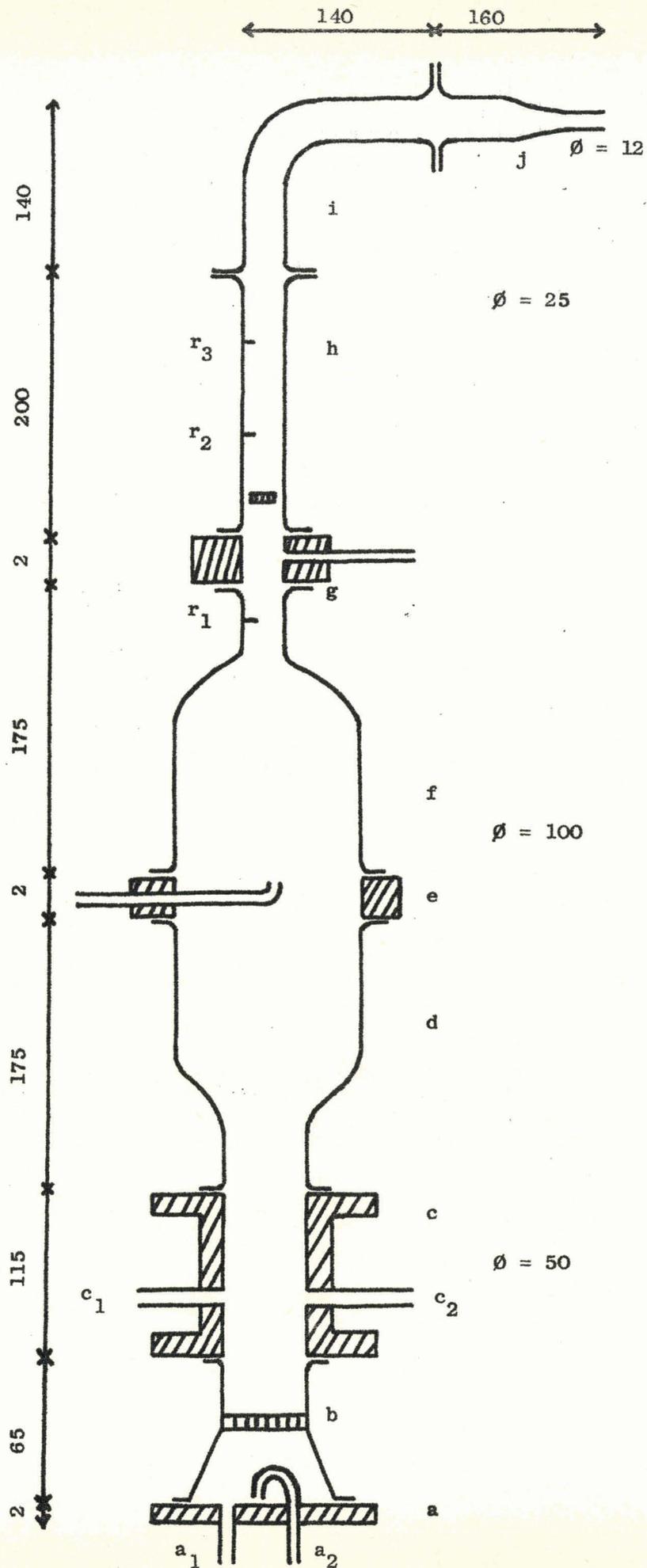
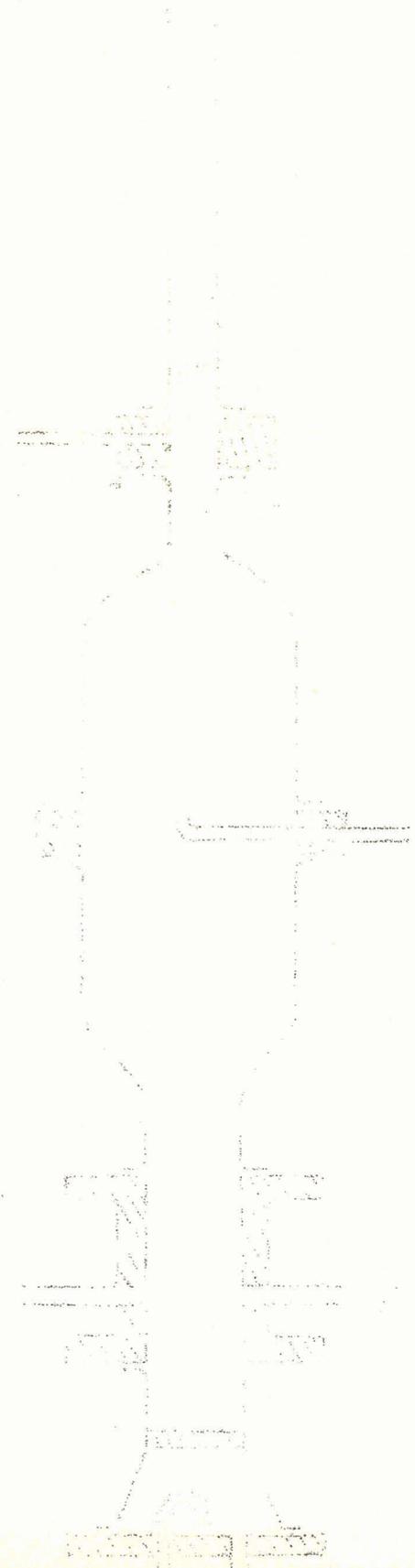


Figure 2

 "Afcodur"

Cotes en mm

1875
1876



1877
1878
1879
1880
1881
1882
1883
1884
1885
1886
1887
1888
1889
1890
1891
1892
1893
1894
1895
1896
1897
1898
1899
1900

Les repères r_2 et r_3 délimitent un volume de 50 cm^3 . Il est ainsi possible de mesurer le débit de la mousse dans la colonne.

i - Coude à 90° "PYREX" DN 25.

j - Réduction "PYREX" DN 25 x DN 12.

L'étanchéité entre les 10 éléments est obtenue à l'aide de joints en caoutchouc mousse ou en klingérite avec enrobage téflon.

Le diamètre intérieur des tubes en "AFCODUR" et des conduits en polyvinyl reliant les diverses parties de ce montage, est de 7 mm.

La solution occupe la portion de colonne comprise entre le verre fritté et le repère r_1 d'une part, et le "circuit liquide extérieur" d'autre part. Sous le verre fritté se trouve le gaz, et au-dessus du repère r_1 , la mousse.

B - Briseur de mousse.

Ce briseur de mousse (figure 3), conforme aux plans fournis par le Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble (12), est une centrifugeuse d'un type particulier.

La mousse arrive dans un récipient ayant la forme d'un panier et animé d'un mouvement de rotation. Sous l'effet de la force centrifuge, elle est alors projetée sur les parois de ce récipient où elle vient se briser. La forme conique de la paroi intérieure de ce "panier" contraint la mousse brisée à aller s'agglomérer dans le fond. Deux orifices, munis chacun d'une plaque frittée de porosité n° 1, permettent à la mousse de s'échapper du récipient.

La mousse brisée est alors recueillie dans un autre récipient ayant la forme d'un vase à fond conique, qui contraint le liquide à se déplacer le long des parois, avant de pouvoir s'échapper par l'orifice approprié.

Le couvercle est traversé par deux tubes: L'un permet l'arrivée de la mousse, et l'autre la sortie du gaz.

Excepté l'axe et la poulie d'entraînement qui sont en acier, toutes les pièces du briseur de mousse sont en "PLEXIGLAS" pour permettre de suivre le brisement de la mousse tout au long de la manipulation. Une vitesse de rotation trop petite est insuffisante pour briser la mousse. Une vitesse de rotation trop grande a pour conséquence de faire mousser à nouveau la mousse brisée dans le "vase".

Le moteur entraînant le briseur de mousse est un moteur "SEGAL" pouvant tourner à la vitesse de 1.425 tours/minute.

C - Dispositifs de comptage.

Les dispositifs de comptage permettent de contrôler l'activité de la solution et celle de la mousse durant la manipulation.

Ils se présentent sous la forme d'un serpentín hélicoïdal maintenu dans un cylindre coaxial extérieur. Leur réalisation est faite à partir de deux tubes de verre.

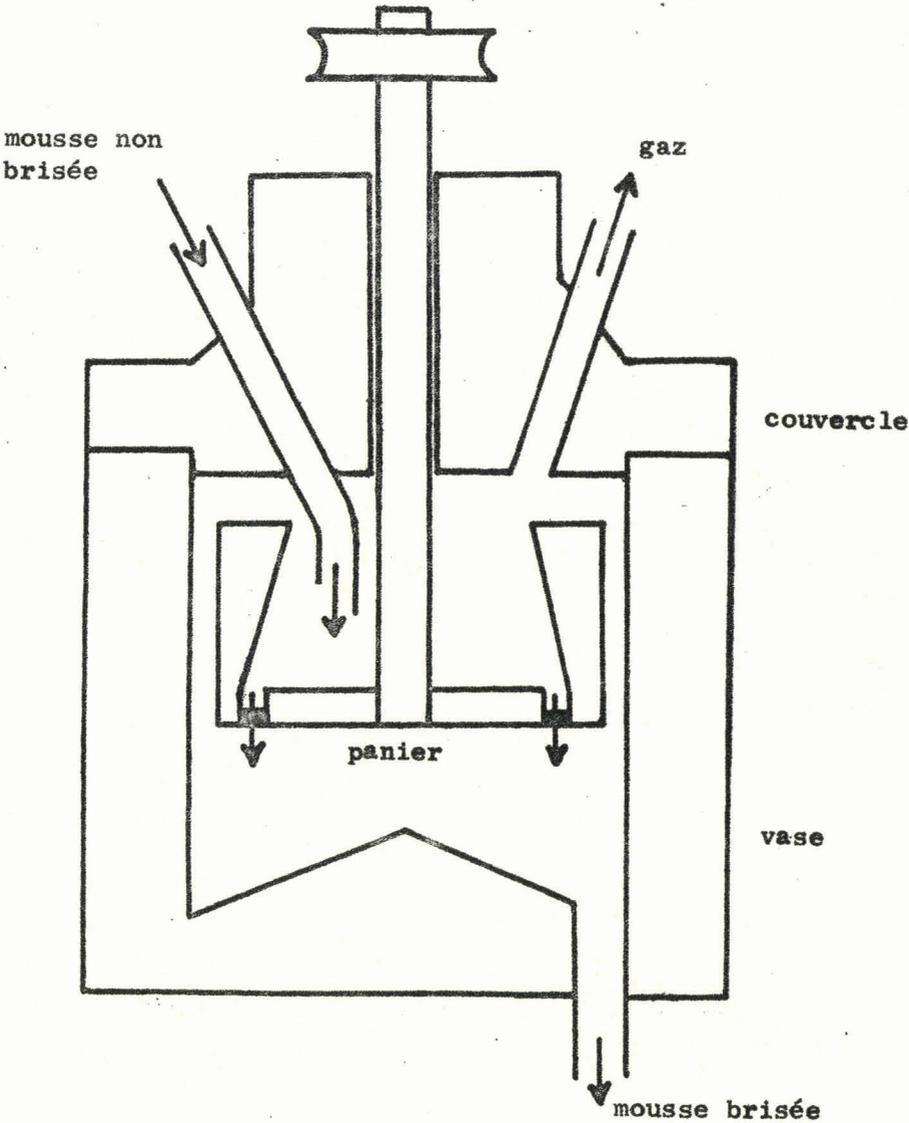
Le liquide (solution ou mousse brisée) s'écoule à l'intérieur du serpentín.

Afin que les "pertes" de particules β soient peu importantes, il est nécessaire que le serpentín enveloppe étroitement le tube compteur Geiger-Muller.

Le comptage des particules β émises par le cation métallique radioactif se fait avec un tube compteur Geiger-Muller, type "halogène" 3 B 17, du Laboratoire Central de Télécommunications. Ce tube compteur est relié à un système d'enregistrement de l'Electronique Appliquée comprenant :

- un préamplificateur, type G M P. 3.
- une alimentation haute tension, type A L S. 349.
- une alimentation stabilisée, type T A L S. 250/150.
- un tiroir universel, type T U. 2.
- un tiroir double décade, type T 2D. 1.
- un tiroir numérateur, type T N D. 1.

Figure 3



Les courbes d'étalonnage du tube compteur ont imposé les conditions opératoires suivantes :

- Discrimination : 0,9.
- Tension : 500 volts.

La pente du palier est de 3 %. Etant nettement inférieure à la valeur limite de 7 %, elle est acceptable.

D. - Pompe.

Une pompe W A B à tuyau flexible assure la circulation de la solution contenue dans le "circuit liquide extérieur".

Cela permet de renouveler continuellement la solution contenue dans le dispositif de comptage, et de mesurer ainsi son activité tout au long de la manipulation.

E - Débitmètres.

Deux débitmètres MANOSTAT CORPORATION sont introduits dans le montage.

Le premier permet de régler le débit du gaz à l'entrée de la colonne, et le second indique la valeur du débit de la mousse brisée.

F - Saturateur.

Avant d'atteindre la colonne, le gaz circule à travers un saturateur, ce qui permet d'éviter toute perte de liquide lors de son passage dans la solution.

Ce saturateur obtenu à partir d'un tube de verre, a les dimensions suivantes :

- hauteur : 100 cm.
- diamètre intérieur : 3,5 cm.

Il est rempli d'eau distillée jusqu'à une hauteur de 75 cm.

Une plaque frittée de porosité n° 1 retient l'eau tout en laissant passer le gaz.

G - Alimentation du saturateur.

H - Psychromètre.

Ce psychromètre, réalisé avec deux thermomètres gradués en 1/10 de degré Celsius (l'un est sec, l'autre humide), indique le degré d'humidité du gaz.

Le gaz est saturé en eau lorsque les 2 thermomètres marquent la même température.

I - Manomètre.

Un manomètre à mercure permet la mesure de la pression du gaz à l'entrée de la colonne.

J - Pointeau.

Au moyen de ce pointeau, il est possible de régler le débit du gaz à l'entrée de la colonne.

K - Manomètre.

Un manomètre à eau permet la mesure de la pression de la mousse dans la colonne. D'où la possibilité d'être renseigné sur la "compacité" et la stabilité de la mousse.

L - Réfrigérant.

M - Tube d'actigel.

Un tube, rempli d'actigel, est introduit dans le montage pour des raisons de sécurité.

Un comptage de particules β permet de contrôler la radioactivité de l'actigel. Une telle opération est indispensable en raison du passage du gaz dans la solution de la colonne. Chaque contrôle a prouvé l'absence de toute trace de radioactivité dans ce tube.

N - Alimentation de la colonne.

O - Flacons.

Ces flacons recueillent la solution lors du vidage de la colonne.

1.1.2. Technique opératoire.

1.1.2.1. Mise en marche.

Chaque essai sur colonne d'équilibre exige la préparation de 3 litres de solution d'alimentation.

La portion de "circuit mousse brisée" comprise entre les 2 robinets R_2 et R_3 est remplie d'eau distillée avant le départ de la manipulation. La réalisation de la colonne d'équilibre doit être conçue de telle sorte que ce conduit soit le plus court possible. Ces quelques cm^3 d'eau distillée introduits préalablement sont alors négligeables devant les 3 litres de solution de départ. Cette opération préliminaire évite la présence de bulles d'air dans le tube de polyvinyl, et supprime ainsi une source d'erreurs dans la mesure du débit de la mousse.

Le gaz pénètre dans la colonne. Son débit est réglé au moyen du pointeau.

La solution d'alimentation est introduite dans la colonne d'équilibre. Les robinets R_1 et R_2 permettent de remplir la portion du "circuit mousse brisée" comprise entre le robinet R_2 et le briseur de mousse. Puis, à l'aide des robinets R_1 et R_3 , la solution d'alimentation est introduite dans la colonne et dans le "circuit liquide extérieur".

Très rapidement, la mousse commence à se former. La pompe et le briseur de mousse sont alors mis en marche.

Une fois la manipulation terminée, la solution est récupérée dans les 4 flacons. Pour cela, il suffit de tourner les robinets R_2 , R_1 , R_4 et R_6 , R_3 , et enfin R_5 .

1.1.2.2. Mesures.

Une prise d'échantillon de la solution d'alimentation, avant l'introduction de celle-ci dans la colonne d'équilibre, permet un dosage du cation métallique radioactif par comptage des particules β .

Une fois la manipulation mise en marche, une même série de mesures est faite d'abord au départ, puis toutes les 30 minutes. Elle comprend les relevés suivants :

- Température ambiante. Elle est la même à chaque essai : environ 22°C.
- Température indiquée par le thermomètre sec du psychromètre.
- Température indiquée par le thermomètre humide du psychromètre.
- Débit du gaz à l'entrée de la colonne.
- Pression du gaz à l'entrée de la colonne.
- Débit de la mousse brisée.
- Débit de la mousse dans la colonne. Avec un chronomètre, on mesure le temps mis par une bulle de mousse pour parcourir la longueur de colonne comprise entre les 2 repères r_2 et r_3 qui délimitent un volume de 50 cm^3 . Il est alors possible d'en déduire la valeur du débit de la mousse.
- Pression de la mousse au manomètre à eau.
- Mesure de l'activité de la solution dans la colonne.
- Mesure de l'activité de la mousse brisée.

La manipulation est terminée lorsque l'équilibre est atteint : les valeurs de l'activité de la solution et de celle de la mousse brisée demeurent constantes.

Les variations de l'activité de la solution et de celle de la mousse brisée, au cours d'une manipulation sur colonne d'équilibre, sont représentées sur la figure 4.

Interprétation de la courbe : Activité de la solution = $f(\text{temps})$.

De A à B_s , la colonne travaille en extraction. La solution s'appauvrit en cation métallique radioactif. A partir de B_s , la mousse brisée commence à être recyclée. La solution s'enrichit donc considérablement en cation métallique, ce qui crée une légère augmentation de son activité, soit $B_s C_s$. Au-delà de C_s , la valeur de l'activité de la solution demeure constante : c'est l'état d'équilibre.

Figure 4

A : activité de la solution de départ.

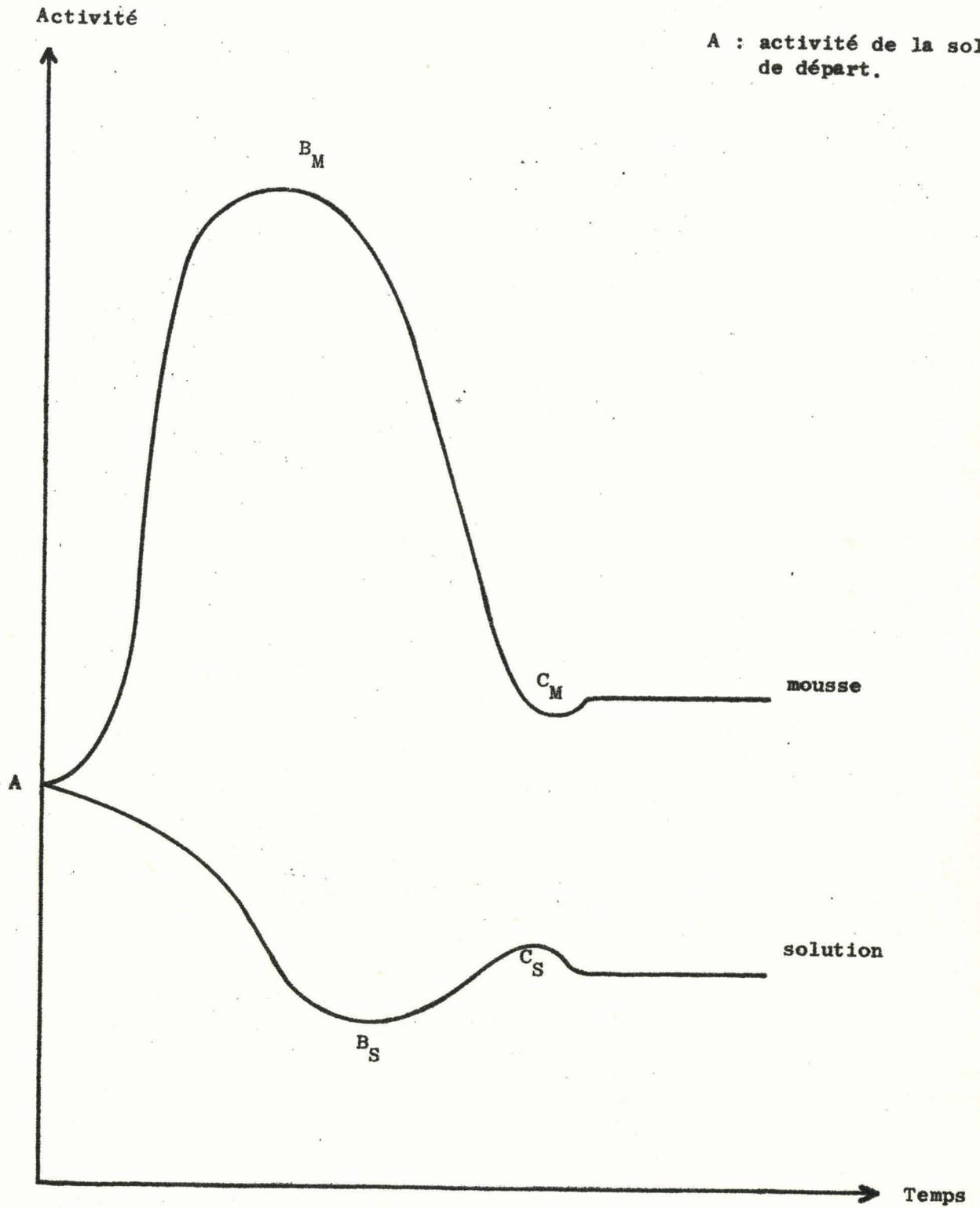


Figure 1

Figure 1
Figure 1

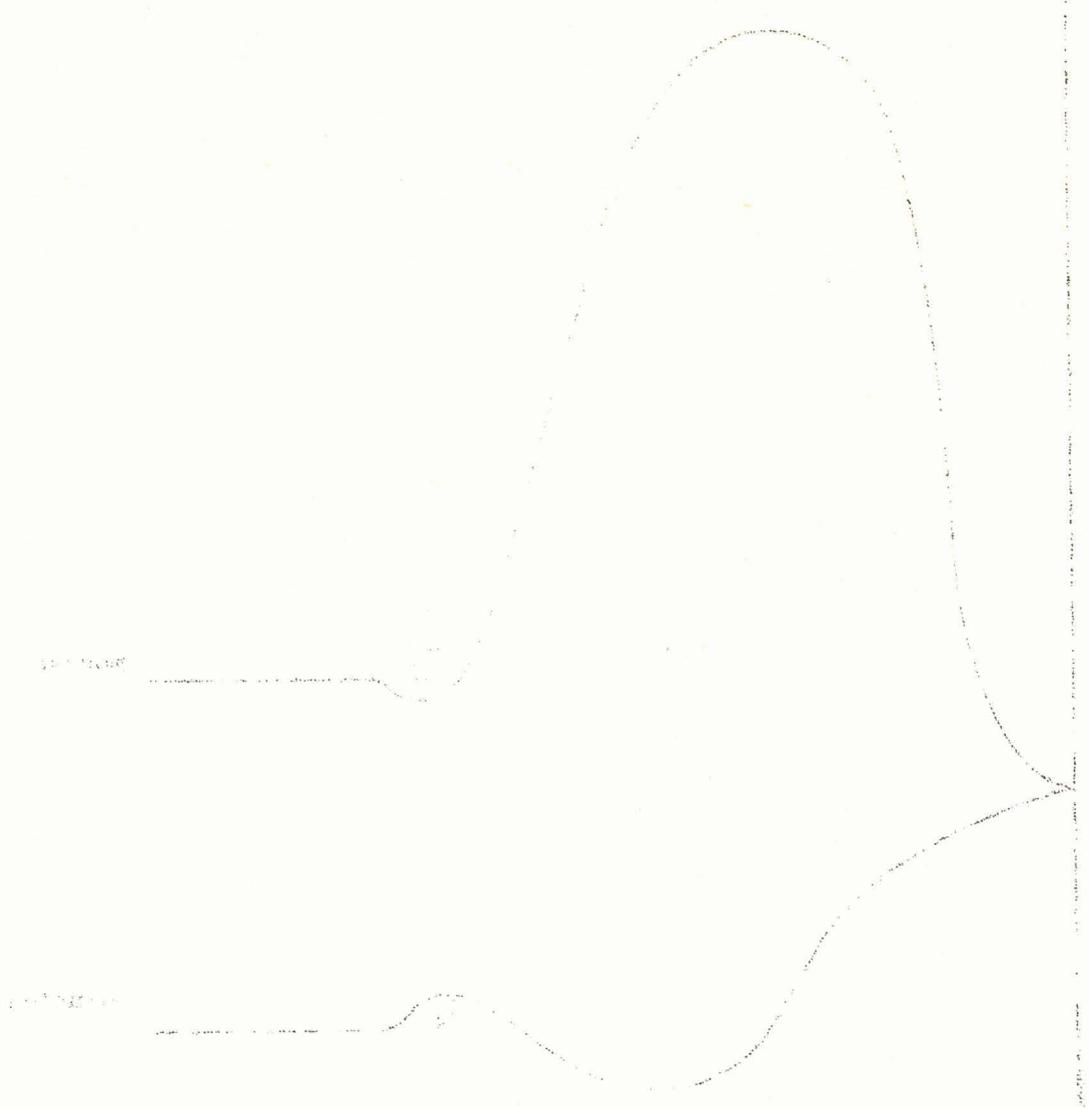


Figure 1

Interprétation de la courbe : Activité de la mousse = f (temps).

De A à B_M, la colonne travaille en extraction. L'activité de la mousse est maximum en B_M. La solution s'appauvrissant par la suite en cation métallique radioactif, l'activité de la mousse diminue. Au-delà de C_M, elle demeure constante : c'est l'état d'équilibre.

Après 20 minutes de manipulation, un échantillon des premières mousses est soutiré du briseur de mousse, à la sortie du robinet R₇. Une fois l'équilibre atteint, un échantillon des dernières mousses et un échantillon de la solution à l'équilibre sont recueillis à la sortie des robinets R₇ et R₆. Ces trois prises d'échantillon permettent de doser le cation métallique radioactif par comptage des particules β .

Une petite surface de mousse est photographiée à travers la colonne à la hauteur de l'échelle millimétrique. Cette photographie permet de calculer le diamètre moyen des bulles de mousse. Il existe deux espèces de mousse :

- mousse composée de bulles aux contours irréguliers. Le calcul du diamètre moyen des bulles se fait alors par pesée.

- mousse composée de bulles sphériques. Le calcul du diamètre moyen des bulles se fait alors par la méthode SAUTER. Le diamètre D est donné par la formule suivante :

$$D = \frac{\sum n_i d_i^3}{\sum n_i d_i^2}$$

Il suffit donc de relever les n_i bulles de diamètre d_i sur la photographie de la mousse.

Les photographies sont prises avec un appareil ALPA REFLEX muni de rallonges TUBAN. Deux projecteurs (lampe MAZDASOL de 150 watts) permettent d'obtenir un éclairage convenable.

La manipulation terminée, les contenus des 4 flacons sont réunis. Il en est pris un échantillon afin de doser le cation métallique radioactif par comptage des particules β . Cela permet de procéder à un bilan matière à partir du cation métallique.

1.2. CONDUCTIMETRIE.

Les mesures conductimétriques se font avec un conductimètre W T W, type W B R, muni d'un amplificateur logarithmique de mesure T A V. Cet appareil est relié à une cellule de conductimétrie METROHM à feuilles de platine de 1 cm^2 de section.

La solution de départ est introduite dans une cellule de mesure de 100 cm^3 . Celle-ci comprend un vase et un couvercle. Trois rodages normalisés permettent l'introduction de la cellule de conductimétrie, de la burette et du thermomètre. Plusieurs joints en caoutchouc et deux ressorts assurent l'étanchéité de l'appareil. La cellule de mesure est placée dans un thermostat. Cela permet de conserver la même température, c'est-à-dire 22°C , à chaque essai. L'homogénéisation de la solution s'obtient par agitation magnétique au moyen d'un barreau aimanté.

Une attente de 10 minutes entre chaque mesure de conductimétrie permet d'avoir des valeurs stables.

Si C_M est la valeur mesurée de la conductance d'une solution de volume $V_o + v$, V_o et v étant respectivement le volume de la solution de départ et celui de réactif ajouté, la conductance réelle C_R est donnée par la formule suivante :

$$C_R = C_M \cdot \frac{V_o + v}{V_o}$$

1.3. POTENTIOMETRIE.

Les mesures potentiométriques se font avec un pHmètre RADIOMETER, type pH M 22 r, gradué en 1/20 d'unité de pH. Cet appareil est relié à une électrode de verre et à une électrode au calomel METROHM.

Une solution tampon RADIOMETER de pH 6,5 permet d'étalonner le pHmètre.

La solution de départ est introduite dans une cellule de mesure de 100 cm³. Les techniques et les conditions opératoires sont semblables à celles de la conductimétrie.

Les valeurs de pH sont toujours mesurées à la température de 22°C.

1.4. SPECTROPHOTOMETRIE.

Les études spectrophotométriques se font avec un spectrophotomètre SAFAS, type SPECTRALUX 1800. Cet appareil est à simple faisceau et à réseau dispersif. Il permet de balayer un spectre compris entre 1800 et 10800 Å. Les sources lumineuses sont la lampe à hydrogène (1800 à 3600 Å) et la lampe à tungstène (3600 à 10800 Å). A partir de 6000 Å, le deuxième ordre émis par le réseau est supprimé avec un filtre.

Les valeurs des densités optiques et des transmissions sont directement données sur les échelles de mesure.

Les solutions sont introduites dans des cuves parallélépipédiques en quartz dont le parcours optique est 1 cm.

Les valeurs spectrophotométriques sont toujours mesurées en prenant le milieu réactionnel comme référence.

1.5. THERMOGRAVIMETRIE.

Les analyses thermogravimétriques se font avec une thermobalance A.D.A.M.E.L. à suspension en tungstène. Cet appareil est couplé avec un four à réglage automatique système CHEVENARD-JOURNIER, type C T B.

L'échantillon à analyser est placé dans un creuset cylindrique en silice transparente. Une tige en alumine porte l'ensemble.

Un thermocouple en fils A.T.E. - B.T.E. des ACIERIES D'IMPHY, permet de mesurer la température.

L'enregistrement est graphique. Il donne la variation du poids en fonction du temps.

Les analyses thermogravimétriques se font sous atmosphère d'oxygène sec, et avec un programme de chauffe de 300°/heure.

1.6. DIFFRACTION PAR LES RAYONS X.

Le générateur de rayons X SIEMENS est monté avec une anticathode de cuivre. Les diagrammes de poudre sont obtenus avec une chambre du type GUINIER (chambre NONIUS) équipée d'un monochromateur à cristal courbe isolant la raie $K\alpha_1$ du cuivre ($\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$). Le domaine angulaire exploré est compris entre 0 et 40°.

L'échantillon, finement broyé au mortier d'agate, est placé sur son support entre deux bandes de ruban adhésif.

Les données fournies par le fichier A.S.T.M. permettent de déterminer le composé.

2 - A N A L Y S E

2.1. METHODE DE DOSAGE DE RADIO-ELEMENT.

Le radioisotope du strontium des solutions d'alimentation de la colonne d'équilibre est le radio-élément Sr 85 + 89.

Le Sr 85 + 89 a une période de 65 jours - 50,4 jours. Il émet un important rayonnement β .

Le dosage du Sr 85 + 89 est un comptage des particules β émises par le radio-élément.

Ce comptage des particules β se fait avec un tube compteur GEIGER - MULLER, type 13 AP 7, du LABORATOIRE CENTRAL DE TELECOMMUNICATIONS. Ce tube compteur est relié à un système d'enregistrement de l'ELECTRONIQUE APPLIQUEE comprenant :

- un préamplificateur, type G M P.3.
- une alimentation stabilisée 250 v + 400 MA, type CALS. 250/400.
- un tiroir à temps et à coup pré-réglés, type T T C P.2.
- un tiroir très haute tension, type T H T.4.
- un tiroir double décade, type T 2 D.1.
- un tiroir universel, type T U.2.

Les courbes d'étalonnage du tube compteur ont imposé les conditions opératoires suivantes :

- Discrimination : 1.
- Tension : 1.650 volts.

La pente du palier est de 5 %. Etant inférieure à la valeur limite de 7 %, elle est acceptable.

Une prise d'essai de 2 cm^3 de l'échantillon à doser est placée sur un verre de montre, puis est évaporée à sec sous lampe infra-rouge parabolique MAZDA de 375 watts. La fine pellicule de résidu solide obtenu est introduite dans un château de plomb LEMER à l'intérieur duquel se trouve le tube compteur. Cela permet de procéder au comptage des particules β en l'absence de tout rayonnement atmosphérique.

2.2. SOLUTIONS DE DEPART.

Les caractéristiques des agents moussants utilisés sont mentionnées dans les chapitres suivants.

Le radio-élément artificiel Sr 85 + 89 est préparé par le COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE.

Les solutions de soude décarbonatée sont obtenues à partir d'une solution FIXANAL par dilution avec de l'eau distillée dégazée.

Les solutions de calcium et de strontium sont préparées avec les sels $\text{CaCl}_2, 2 \text{ H}_2\text{O}$ et $\text{SrCl}_2, 6 \text{ H}_2\text{O}$, PROLABO R.P. Elles sont dosées par complexométrie avec l'acide éthylène diamine tétraacétique (EDTA) sous la forme du sel disodique et en présence de métaphtaléine comme indicateur.

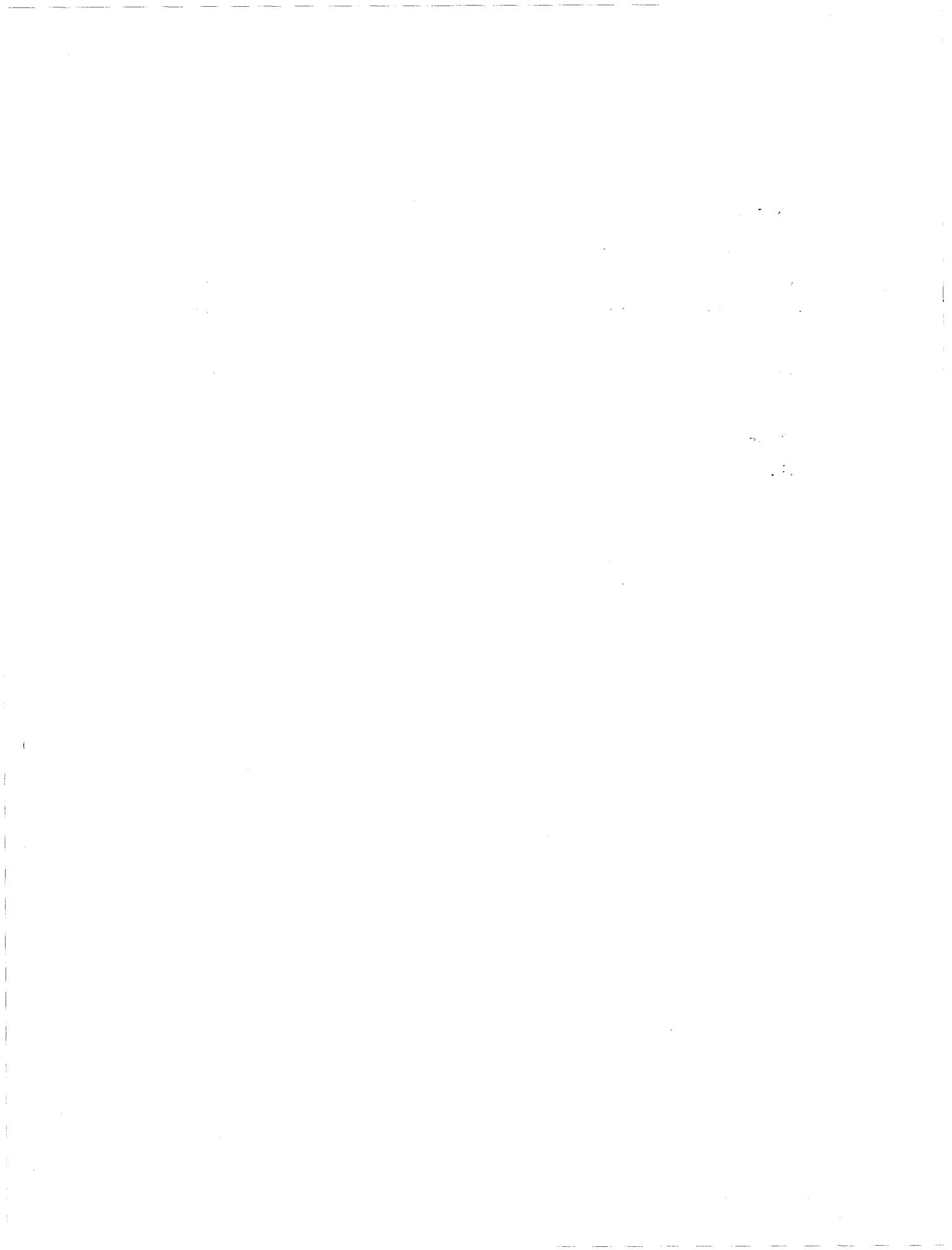
Dosage du calcium (16).

5 cm^3 de NH_4OH et $0,3 \text{ cm}^3$ de métaphtaléine sont ajoutés à 100 cm^3 de la solution de calcium, préalablement neutralisée par NaOH. L'addition d'une petite quantité de NH_4Cl permet d'obtenir un pH de 11, ce qui améliore l'appréciation du virage. Le titrant est une solution de 0,01 M EDTA/litre. La fin du dosage est indiquée par un passage de la couleur rouge à la couleur grise. 1 cm^3 d'EDTA correspond à 10^{-5} atome gramme de Ca.

Dosage du strontium (17)

Le processus de titrage est le même que pour le calcium, mais dans le cas du strontium, le passage de la couleur rouge à la couleur grise est peu visible. Il est donc nécessaire de faire un dosage en retour avec une solution de BaCl_2 à 0,01 M/l. La fin du dosage en retour est indiquée par un passage de la couleur grise à la couleur rouge. 1 cm³ d'EDTA correspond à 10^{-5} atome gramme de Sr.

Tous les autres composés chimiques utilisés sont des produits
PROLABO R.P.

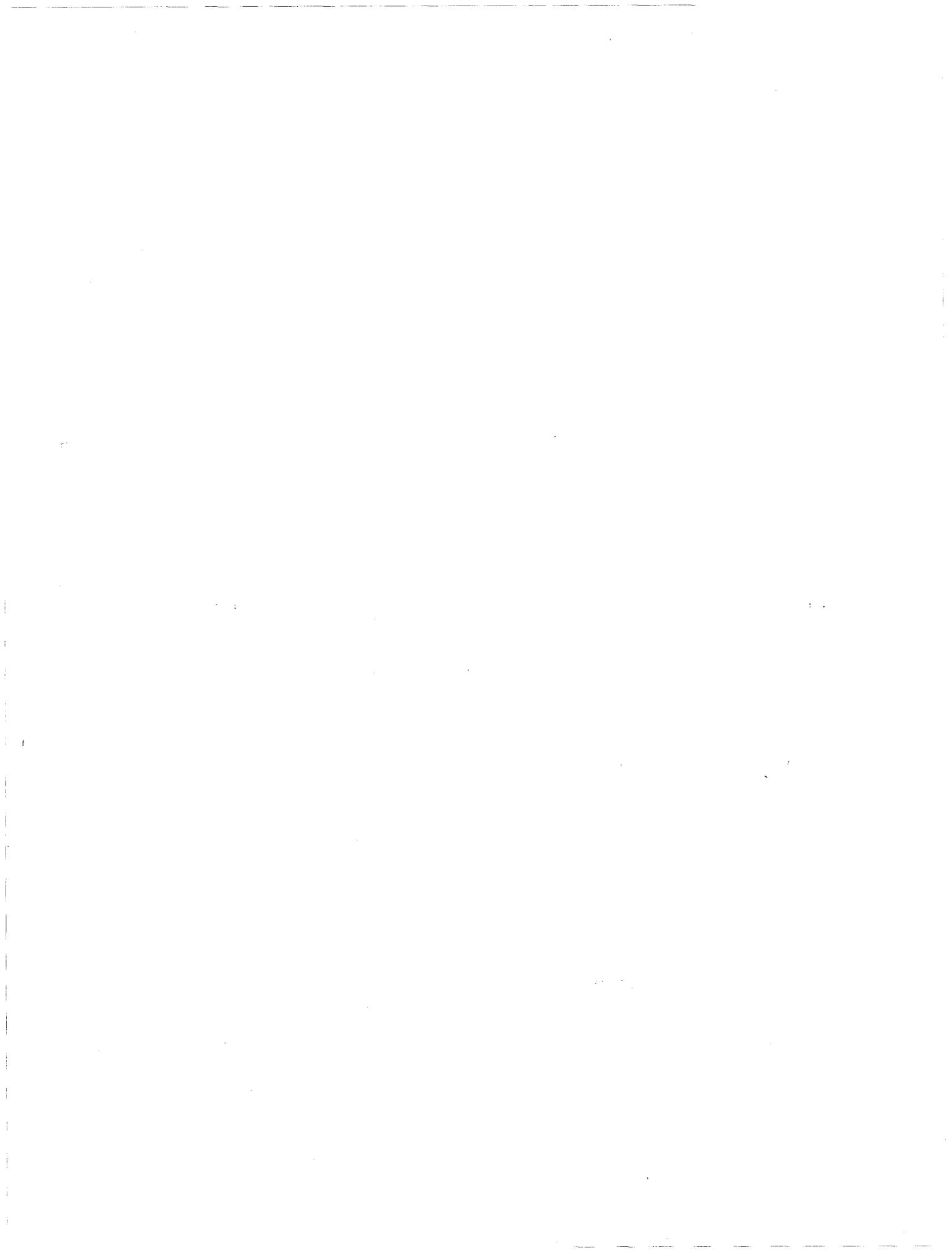


CHAPITRE III

ETUDE DE L'EXTRACTION-CONCENTRATION
A L'AIDE
D'UN AGENT MOUSSANT NON COMPLEXANT

DODECYLSULFATE DE SODIUM

ACIDE DODECYLBENZENESULFONIQUE



A . D O D E C Y L S U L F A T E D E S O D I U M

1. G E N E R A L I T E S

Une première étude d'un agent moussant est entreprise avec le dodécylsulfate de sodium (DSNa) qu'il est facile de se procurer très pur.

La formule du dodécylsulfate de sodium est :



Cet agent tensio-actif a pour masse moléculaire $M_{\text{DSNa}} = 288$. Sa dissolution dans l'eau est rapide.

1.1. DETERMINATION DE LA C.C.M.

Etant un agent tensio-actif, le DSNa présente le phénomène de formation de micelles.

La C.C.M. (concentration critique micellaire) du DSNa est déterminée par conductimétrie. La pente de la courbe indiquant la variation de la conductance d'une solution de DSNa en fonction de la concentration décroît brutalement dès l'apparition des micelles.

Une solution de DSNa à 30 g/l est ajoutée à 100 cm³ d'eau distillée par fractions successives de 1 cm³. La valeur de la C.C.M. du DSNa est donnée par la courbe de la figure 5, soit 2,30 g/l, c'est-à-dire $7,98 \cdot 10^{-3}$ mole/l.

Pour éviter la formation de micelles en cours de manipulation, la concentration en DSNa des solutions étudiées sur colonne d'équilibre, est choisie légèrement inférieure à la moitié de la C.C.M., soit $3,47 \cdot 10^{-3}$ mole/l.

2 - INFLUENCE DE DIVERS PARAMETRES

SUR LE FACTEUR DE DISTRIBUTION DU STRONTIUM.

L'étude de diverses solutions dans la colonne d'équilibre a permis de déduire l'influence des paramètres suivants sur le facteur de distribution du strontium $(\frac{\Gamma}{C})_{Sr}$:

- concentration en DSNa.
- pH de la solution.
- concentration en sodium.

Les résultats obtenus avec la colonne d'équilibre ne sont pas toujours très reproductibles. Il est donc nécessaire de faire plusieurs essais pour une même solution.

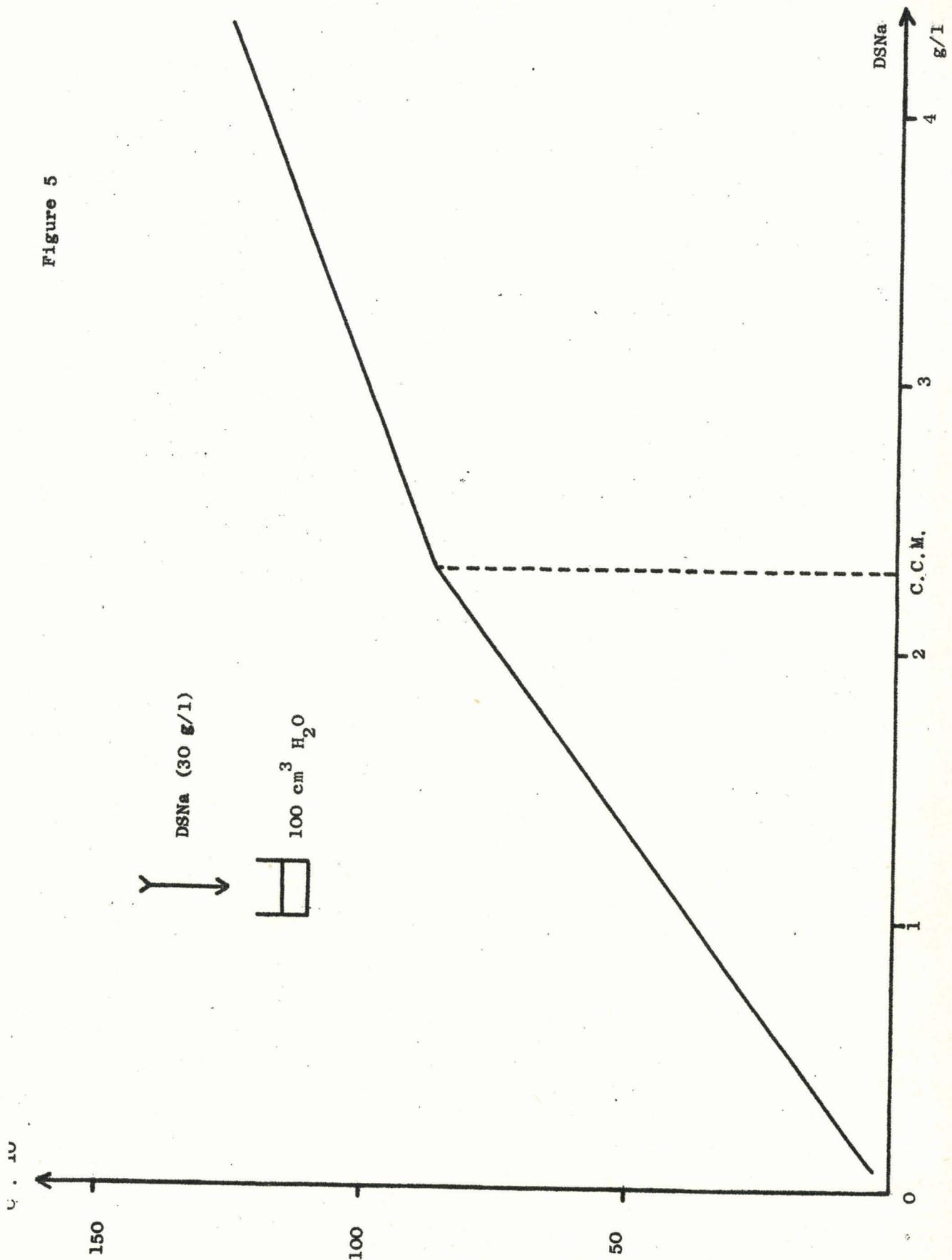
2.1. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN DSNa.

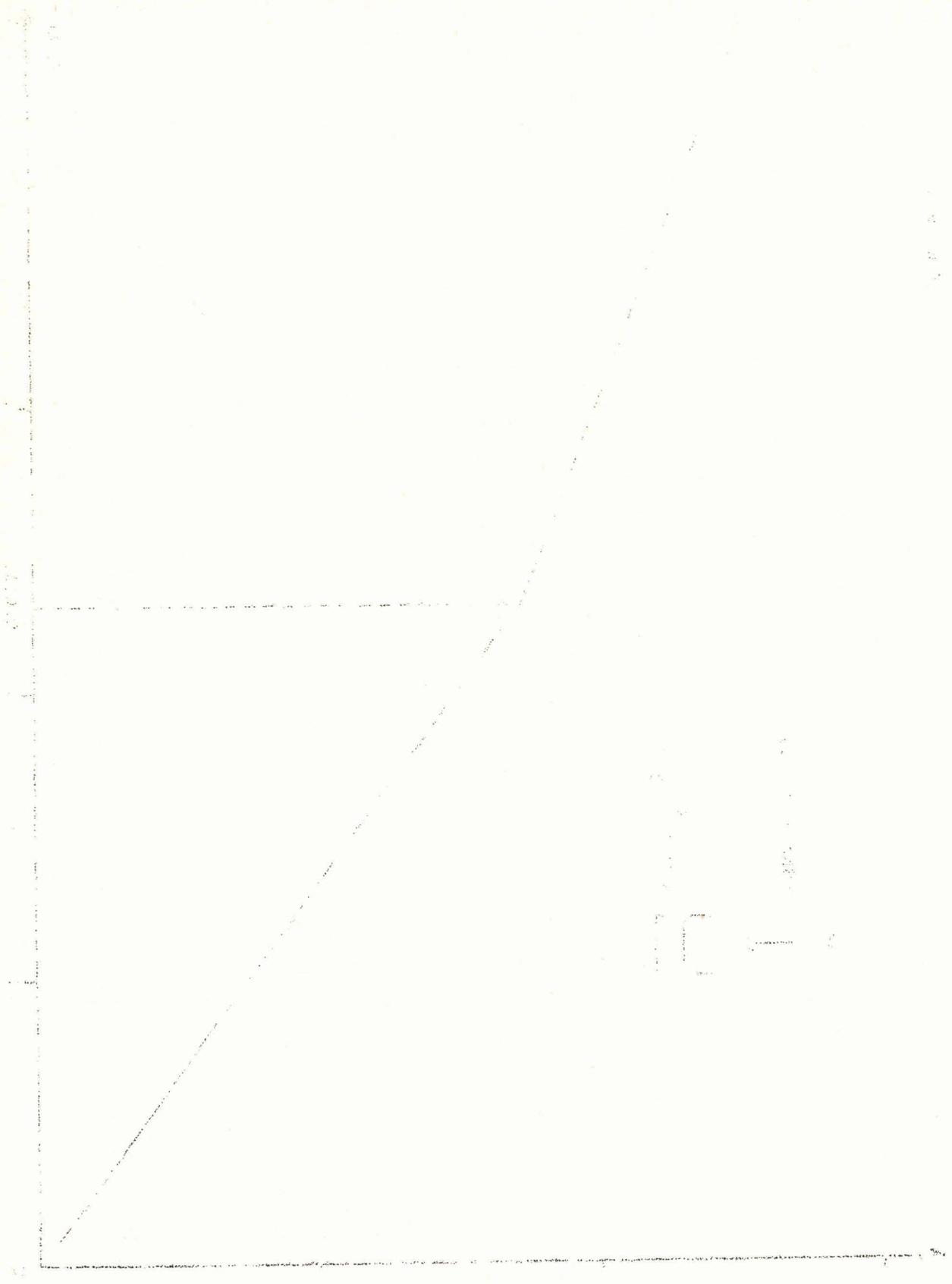
La concentration en chlorure de Sr 85 + 89 des solutions étudiées est 10^{-6} mole/l.

Les valeurs de la concentration en DSNa sont comprises entre 0,08 et 1,5 g/l.

Le DSNa a un très faible pouvoir moussant. Ainsi, il est impossible de mesurer le diamètre SAUTER des bulles pour une solution dont la concentration en DSNa est inférieure à 1 g/l. La mousse devient très instable, et la colonne contient alors de grosses poches de gaz. Aux très faibles concentrations, la mousse se déplace dans la colonne sous forme de "paquets" et il devient impossible de calculer la valeur du facteur de distribution $(\frac{\Gamma}{C})_{Sr}$.

Figure 5





Handwritten text, possibly a signature or name, located in the lower right quadrant of the page.

Les paramètres suivants ont tout de même permis l'étude de l'influence de la concentration en DSNa :

- A_{M_1} : activité des premières mousses (soutirées du briseur de mousse à la sortie du robinet R_7 après 20 minutes de manipulation).
- A_{M_2} : activité des dernières mousses.
- $(Sr)_{L.E.}$: concentration en strontium de la solution d'équilibre.
- E_{M_1} : taux d'enrichissement des premières mousses.
- E_{M_2} : taux d'enrichissement des dernières mousses.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau 1.

Tableau 1 : Influence de la concentration en DSNa.

(DSNa)	A_{M_1}	A_{M_2}	$(Sr)_{L.E.} \cdot 10^7$	E_{M_1}	E_{M_2}
g/l	Nb chocs/mm	Nb chocs/mm	ion g./l		
1,5	391	352	10,49	3,9	3,5
1	718	929	5,98	12,5	16,1
0,5	4.170	1.254	1,23	351	106
0,33	5.820	1.948	0,82	740	248
0,25	6.559	3.359	0,74	920	471
0,15	10.306	8.201	0	∞	∞
0,08	18.100		2,04	929	

Les diverses courbes sont représentées sur les figures 6 et 7.

La mousse est stable seulement pour les concentrations en DSNa supérieures à 1 g/l. Entre 0,5 et 0,33 g de DSNa/l, de grosses poches de gaz apparaissent dans la colonne. Entre 0,15 et 0,08 g de DSNa/l, la mousse se déplace sous forme de "paquets".

A la concentration de 0,15 g de DSNa/l, la colonne travaille en extraction. La mousse n'est pas recyclée. La décontamination de la solution est alors totale (figure 6).

L'extraction complète du strontium est impossible avec une solution à 0,08 g de DSNa/l, car la quantité d'agent moussant est insuffisante, très rapidement, la mousse ne se forme plus.

Les valeurs de E_{M_1} et E_{M_2} décroissent lorsque la concentration en agent tensio-actif augmente (figure 7) et deviennent pratiquement nulles pour une valeur bien inférieure à la C.C.M. du DSNa.

2.2. INFLUENCE DU pH DE LA SOLUTION.

Les concentrations en chlorure de Sr 85 + 89 et en DSNa des solutions étudiées sont respectivement 10^{-6} mole/l et $3,47 \cdot 10^{-3}$ mole/l.

L'addition de soude ou d'acide chlorhydrique à la solution de départ permet de choisir une valeur du pH comprise entre 2 et 12. L'emploi d'une solution tampon est à proscrire en raison de l'effet néfaste des ions sodium.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau 2.

La courbe $\left(\frac{\Gamma}{C}\right)_{Sr} = f(\text{pH})$ est représentée sur la figure 8.

L'influence du pH de la solution de départ sur le facteur de distribution $\left(\frac{\Gamma}{C}\right)_{Sr}$ est importante.

A_{M_1} ou A_{M_2}

Figure 6

Nombre de chocs/minute

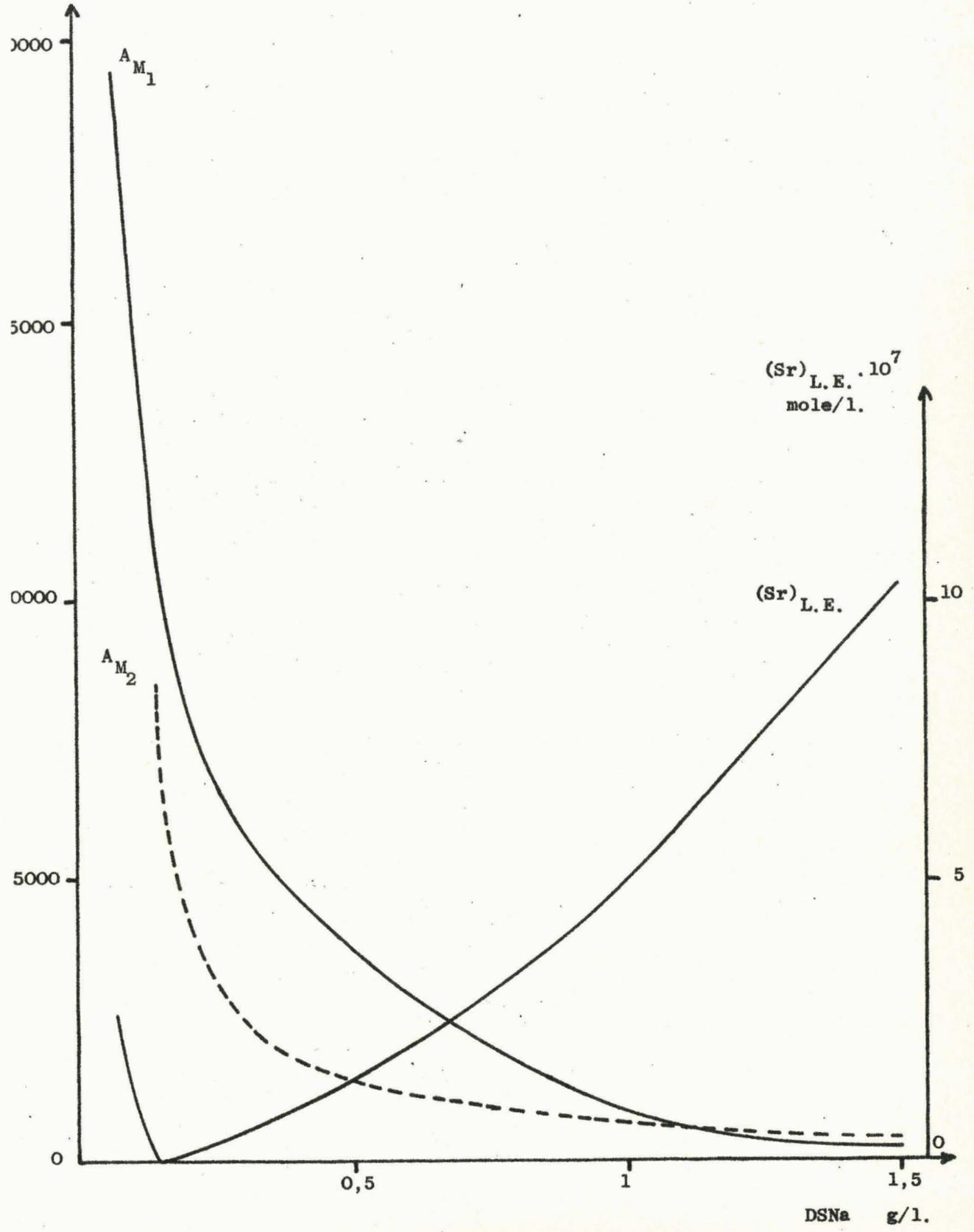


Figure 1

Figure 2

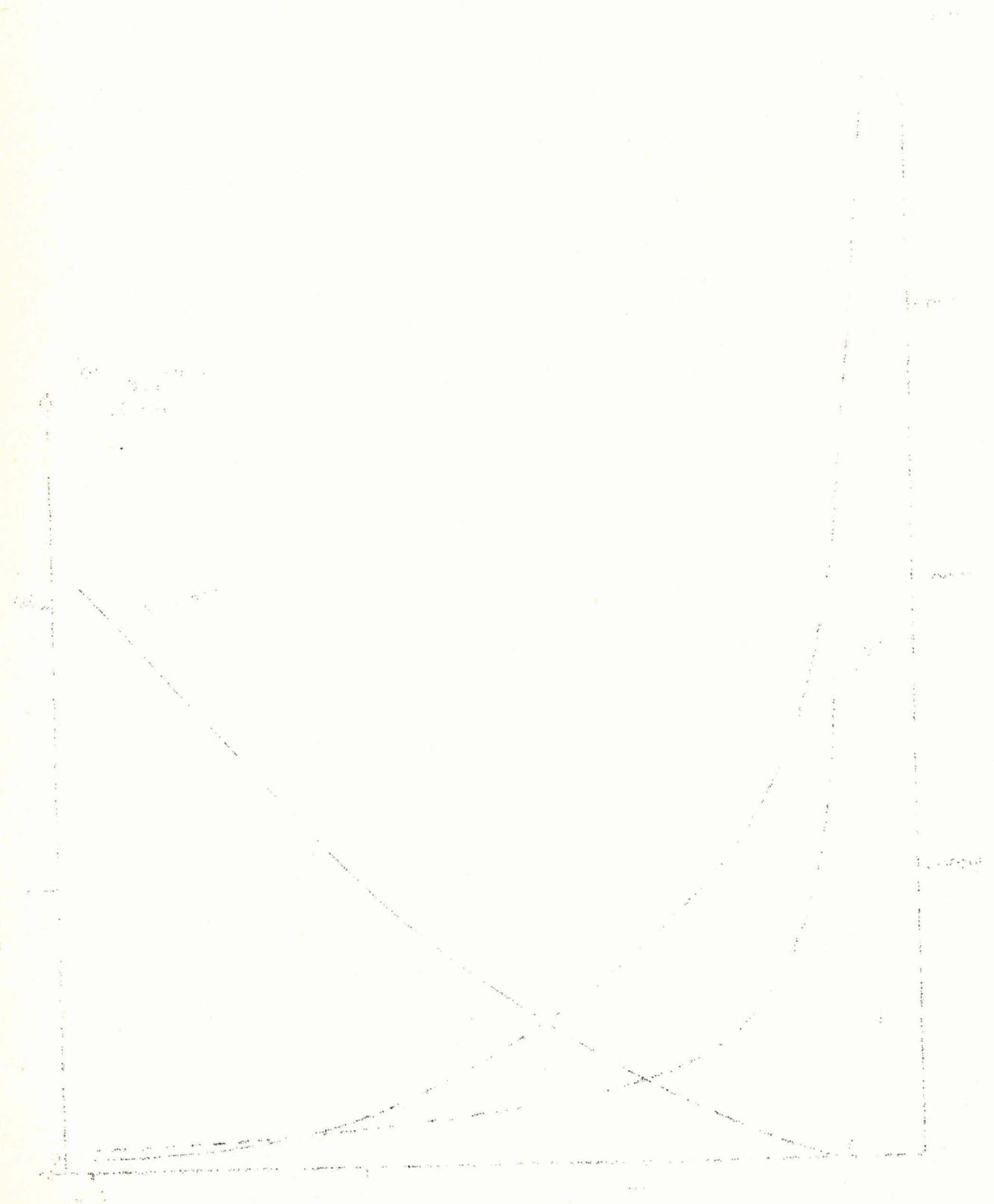
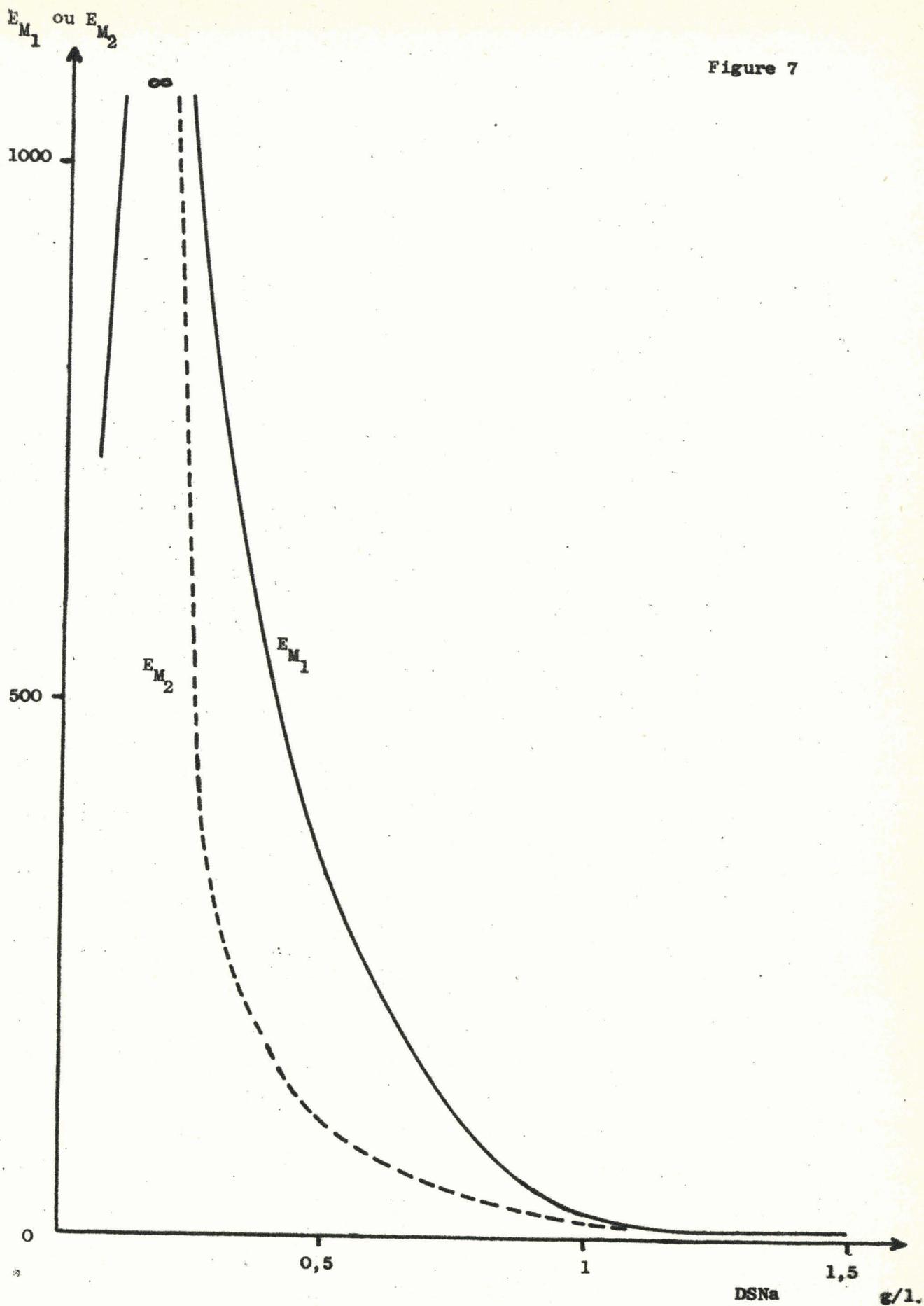


Figure 7



1917

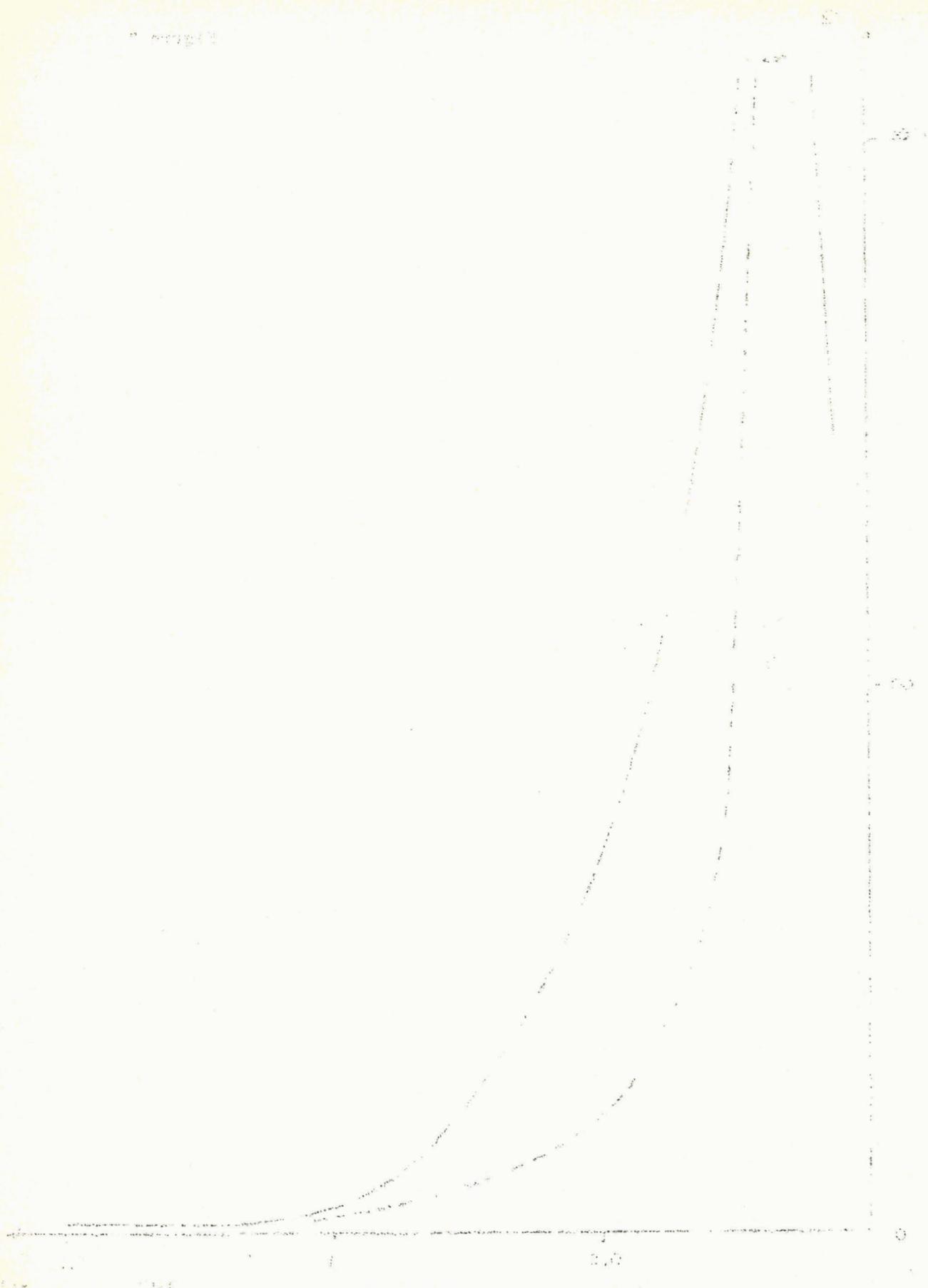


Figure 8

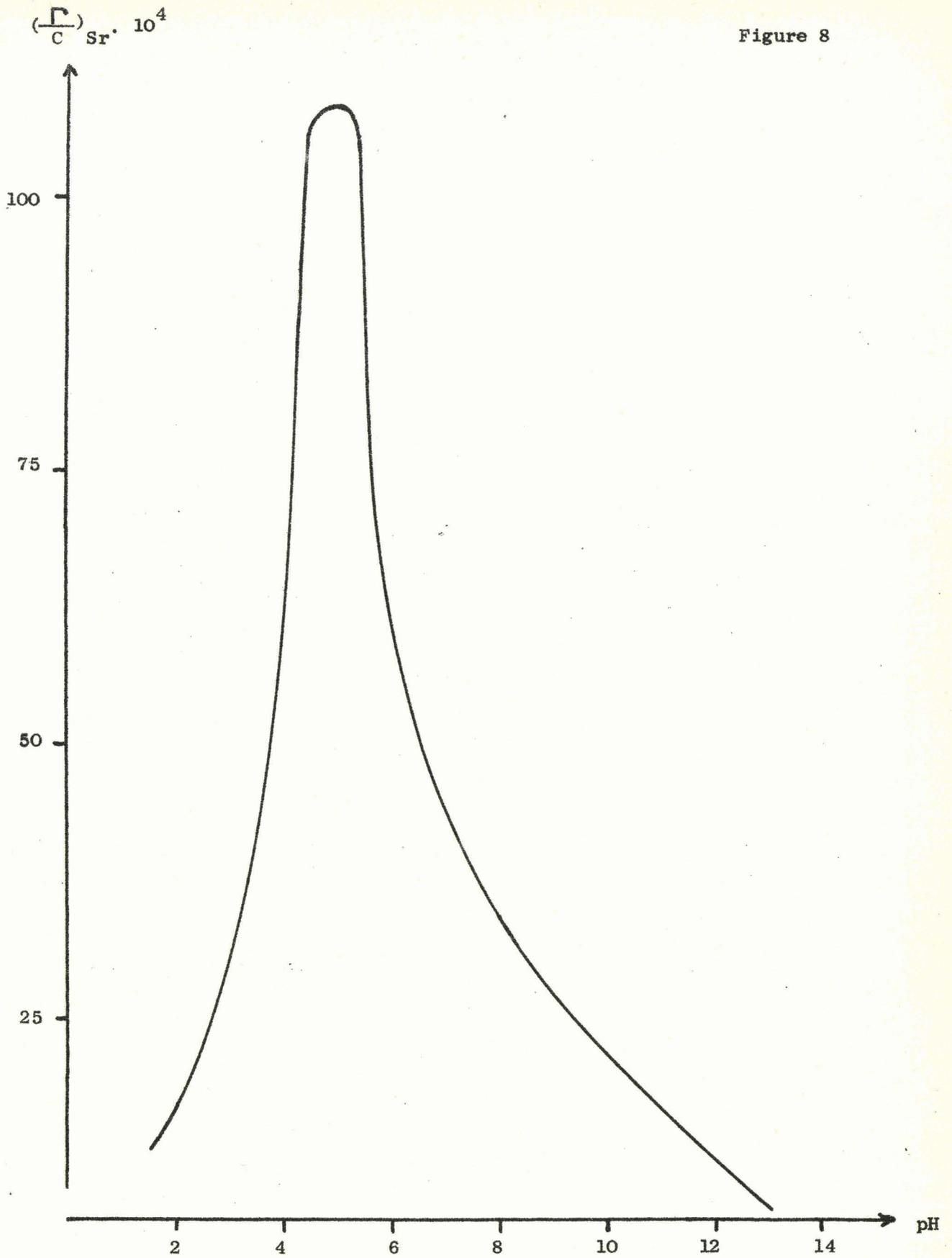
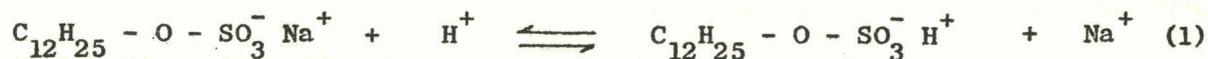




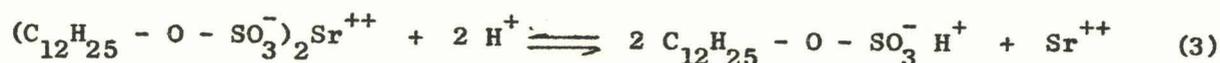
Tableau 2 : Influence du pH de la solution.

pH	f . 10 ²	d . 10 ²	E	($\frac{\Gamma}{C}$) _{Sr} . 10 ⁴
		cm		cm
2	1,60	14,3	6,1	19,5
3	1,69	14,2	8,3	29,2
4	1,48	13,8	17,8	57,5
5	1,49	14,1	32,4	110,0
6	1,51	13,7	18,4	59,7
7	1,51	13,8	12,6	40,2
8	1,52	14,2	10,7	34,8
9	1,82	13,8	7,5	27,1
10	1,78	14,0	6,6	23,2
11	1,74	14,1	5,3	17,6
12	1,70	13,9	3,9	11,5

En milieu acide, il existe une compétition entre les ions H⁺ et les ions Sr⁺⁺ vis-à-vis des molécules de DSNa :



Aux très faibles pH, le premier équilibre est prépondérant. Le sodium du DSNa est plutôt remplacé par des ions H⁺ que par des ions Sr⁺⁺. La valeur de ($\frac{\Gamma}{C}$)_{Sr} diminue. La présence de l'équilibre ci-dessous accentue encore cette diminution :



En milieu basique, la formation d'hydroxyde $\text{Sr}(\text{OH})_2$ est possible. Cela entraîne un appauvrissement de la solution en sel de strontium du DSNa, et la valeur de $(\frac{\Gamma}{C})_{\text{Sr}}$ diminue.

De plus, les pH élevés sont obtenus par addition de soude, et les ions Na^+ ont une influence néfaste sur l'extraction du strontium, comme le montrent les résultats de l'étude de l'influence de la concentration en sodium.

2.3. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN SODIUM.

Les concentrations en chlorure de Sr 85 + 89 et en DSNa des solutions étudiées sont respectivement 10^{-6} mole/l et $3,47 \cdot 10^{-3}$ mole/l.

L'addition de sodium se fait avec NaNO_3 . Les valeurs de la concentration en nitrate de sodium sont comprises entre 10^{-5} et $5 \cdot 10^{-1}$ mole/l.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau 3.

La courbe $(\frac{\Gamma}{C})_{\text{Sr}} = f(\text{conc. en Na})$ est représentée sur la figure 9.

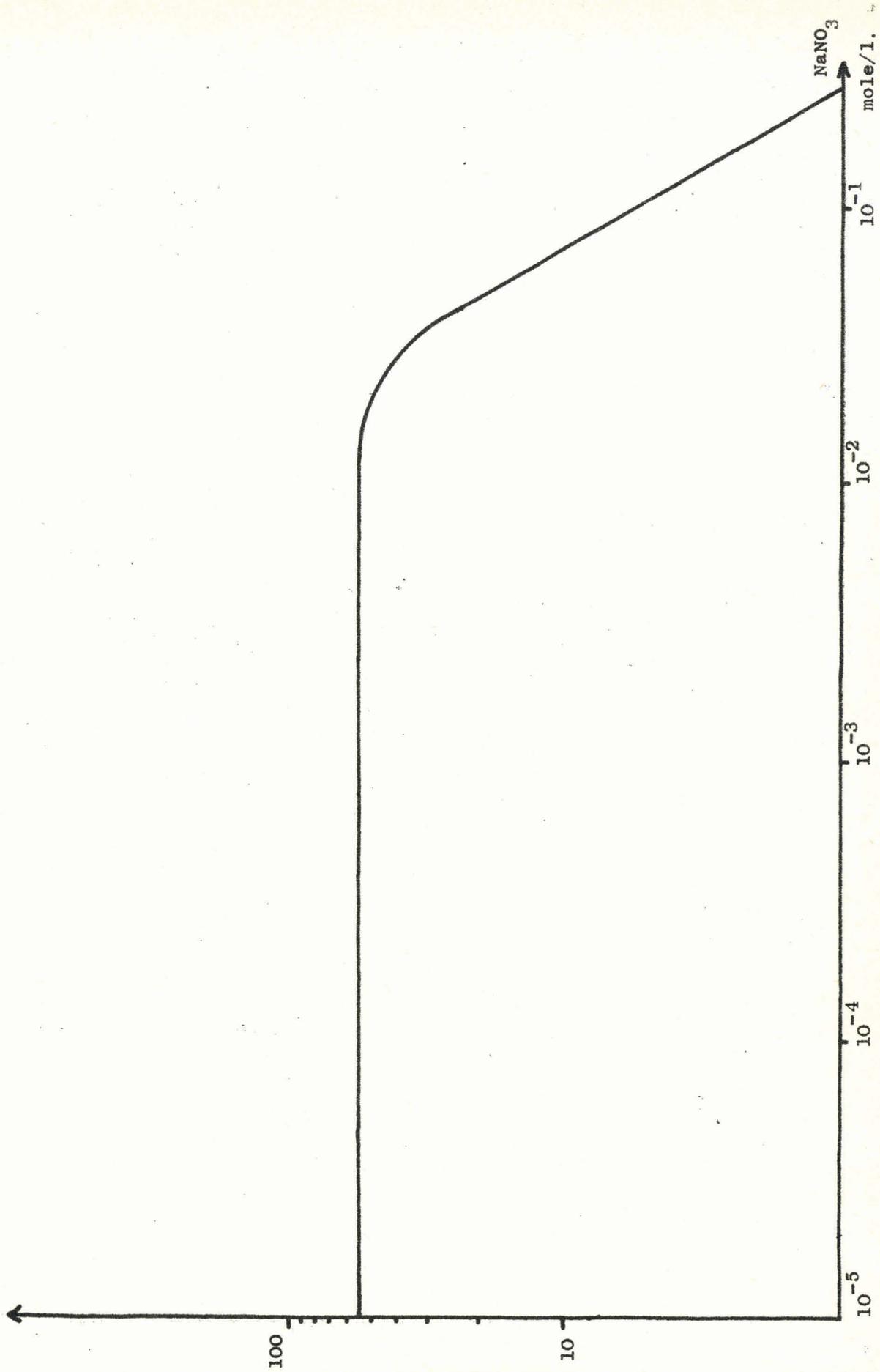
Pour les faibles concentrations en sodium (10^{-5} à 10^{-2} mole de NaNO_3 /l) l'influence des ions Na^+ est nulle. L'extraction du strontium se fait dans des conditions normales.

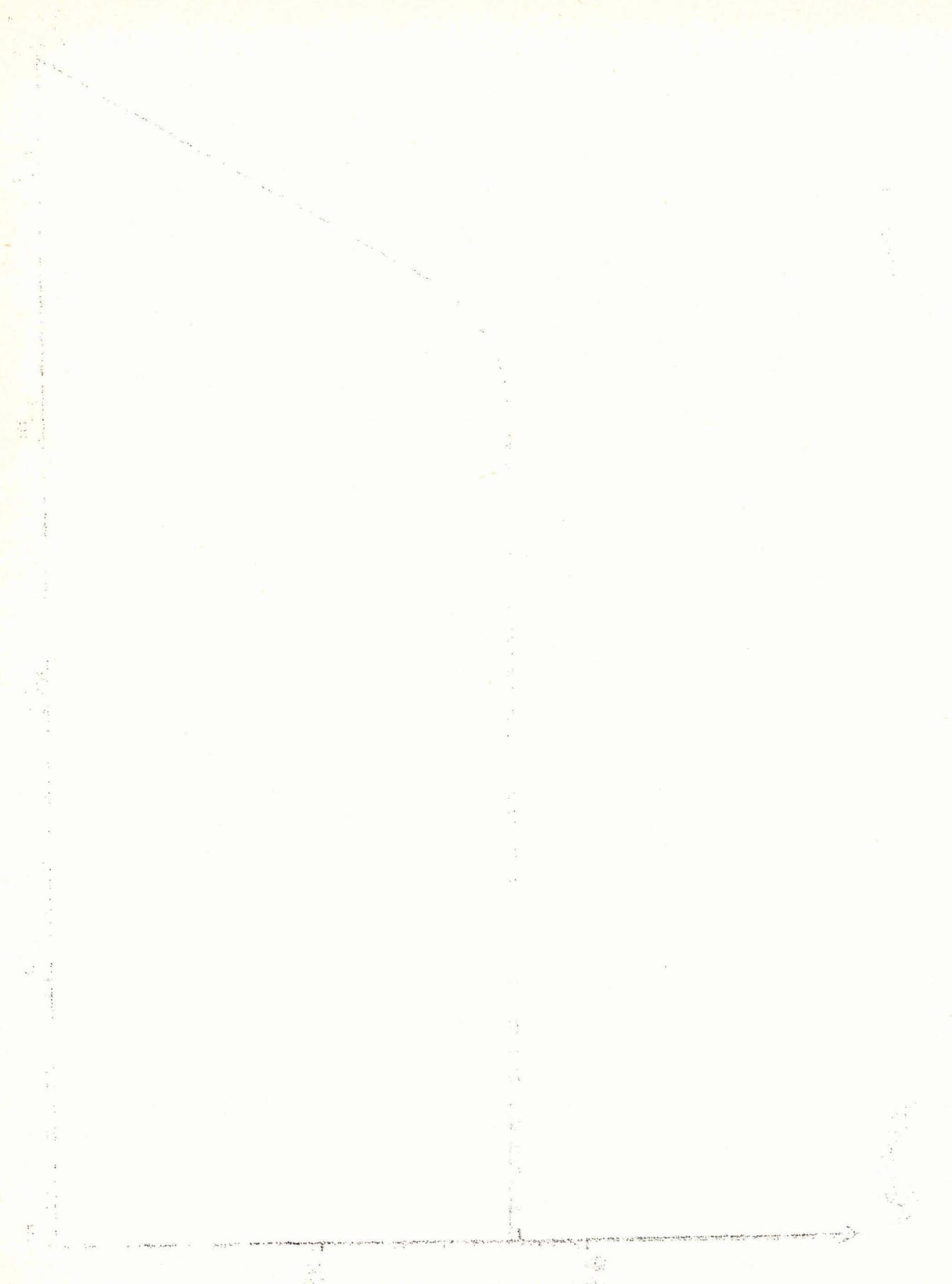
Par contre, à partir d'une concentration voisine de $1,5 \cdot 10^{-2}$ mole de NaNO_3 /l, la valeur de $(\frac{\Gamma}{C})_{\text{Sr}}$ décroît. Elle devient nulle pour des concentrations supérieures à $2,5 \cdot 10^{-1}$ mole/l.

La compétition entre les ions Sr^{++} et les ions Na^+ vis-à-vis des radicaux dodécylsulfate déplace l'équilibre (2) vers la gauche empêchant la formation du sel de strontium. L'extraction du cation métallique est perturbée.

$\left(\frac{\Gamma}{C}\right)_{\text{Sr}} \cdot 10^4$

Figure 9





100

E

1

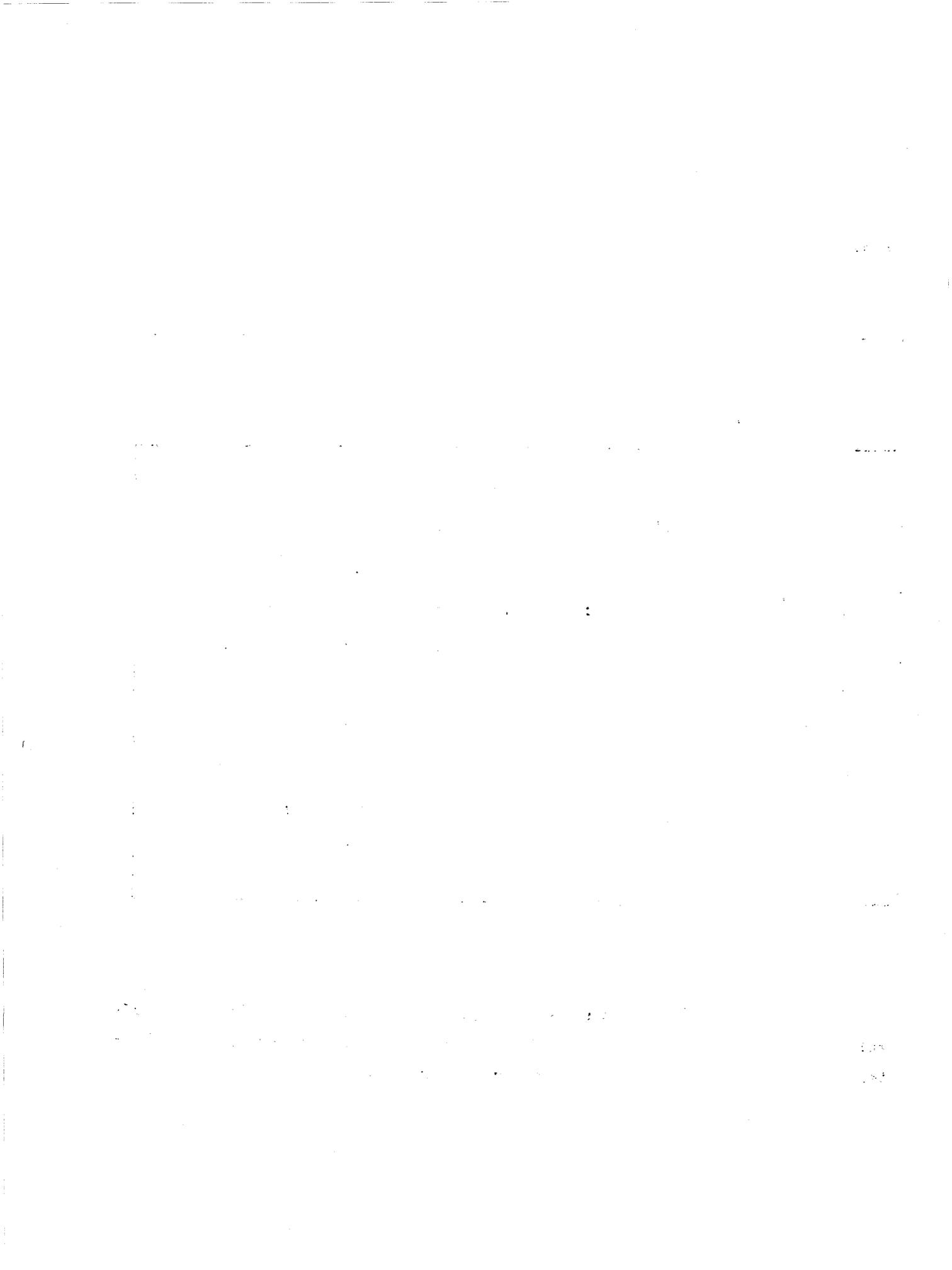
2

V

Tableau 3 : Influence de la concentration en sodium.

NaNO_3 mole/l	$f \cdot 10^2$	$d \cdot 10^2$ cm	E	$(\frac{\Gamma}{C})_{\text{Sr}} \cdot 10^4$ cm
10^{-5}	1,38	13,5	18,5	54,0
$5 \cdot 10^{-5}$	1,51	14,0	16,1	53,1
10^{-4}	1,45	14,2	15,8	50,8
$5 \cdot 10^{-4}$	1,38	13,8	17,5	52,2
10^{-3}	1,44	13,9	16,1	50,4
$5 \cdot 10^{-3}$	1,48	13,4	16,8	52,5
10^{-2}	1,35	13,9	18,7	55,1
$5 \cdot 10^{-2}$	1,39	14,0	6,9	19,2
10^{-1}	1,43	13,8	2,7	5,5
$5 \cdot 10^{-1}$	1,37	13,9	0,7	0

En conclusion, l'étude du dodécylsulfate de sodium conduit à des résultats intéressants pour les valeurs du facteur de distribution $(\frac{\Gamma}{C})_{\text{Sr}}$. Toutefois, il doit être abandonné en raison de son très faible pouvoir moussant.

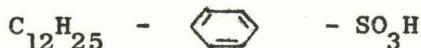


B . A C I D E D O D E C Y L B E N Z E N E S U L F O N I Q U E .

1 . G E N E R A L I T E S

En raison de son important pouvoir moussant, il a paru intéressant d'étudier l'acide dodécylbenzènesulfonique (DBS). Le radical dodécylbenzène donne une mousse plus abondante et plus stable que celle obtenue avec le radical dodécyl du DSNa.

La formule de l'acide dodécylbenzènesulfonique est :



Cet agent tensio-actif a pour masse moléculaire : $M_{\text{DBS}} = 326$. Sa dissolution dans l'eau est assez rapide.

L'acide dodécylbenzènesulfonique a été préparé tout spécialement par les Laboratoires de l'USINE DE GERLAND à CORBEHEM qui nous ont fourni un produit très pur.

1.1. DETERMINATION DE LA C.C.M.

Etant un agent tensio-actif, le DBS présente le phénomène de formation de micelles.

La C.C.M. (concentration critique micellaire) du DBS est également déterminée par conductimétrie. La pente de la courbe indiquant la variation de la conductance d'une solution de DBS en fonction de la concentration décroît brutalement dès l'apparition des micelles.

Une solution de DBS à 30 g/l est ajoutée à 100 cm³ d'eau distillée par fractions successives de 1 cm³. La valeur de la C.C.M. du DBS est donnée par la courbe de la figure 10, soit 1,25 g/l, c'est-à-dire 3,83 . 10⁻³ mole/l.

Pour éviter la formation de micelles en cours de manipulation, la concentration en DBS des solutions étudiées sur colonne d'équilibre, est choisie sensiblement égale à la moitié de la C.C.M., soit, 2 . 10⁻³ mole/l.

1.2. CALCUL DE LA CONSTANTE D'ACIDITE DU DBS.

L'équilibre de dissociation du DBS en solution aqueuse est :



AH est, suivant la nomenclature générale des acides, la formule condensée de l'acide dodécylbenzènesulfonique.

La constante d'acidité k du DBS est :

$$k = \frac{(\text{A}^-) (\text{H}^+)}{(\text{AH})}$$

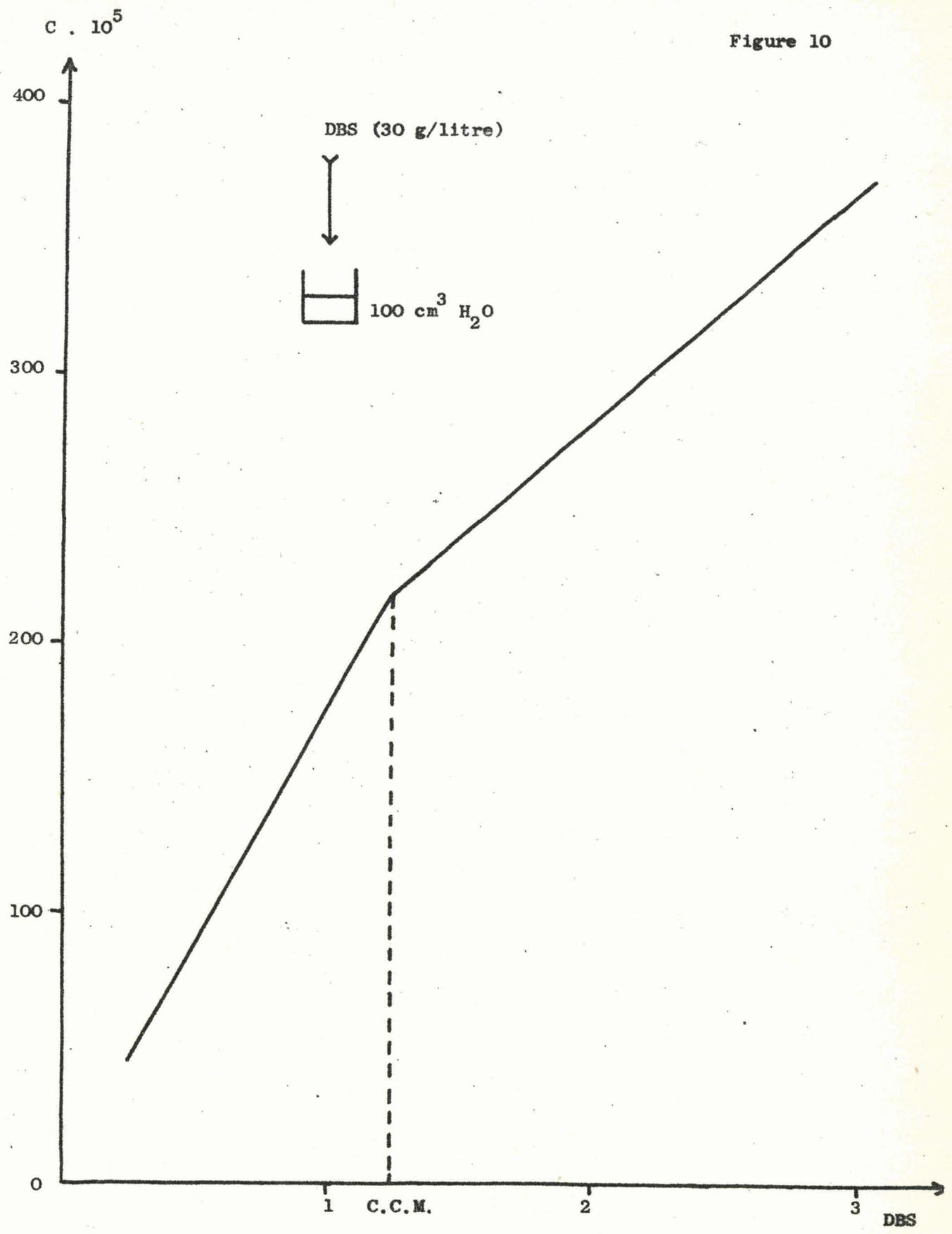
Cette constante est déterminée par potentiométrie. La courbe de neutralisation du DBS par la soude permet d'obtenir la valeur du pk. Celle-ci est en effet égale à la valeur du pH de la solution à la demi-neutralisation.

Pour éviter la présence de micelles, la concentration en DBS de la solution de départ doit être nettement inférieure à la C.C.M. La nécessité d'opérer à force ionique constante impose la présence de nitrate de sodium.

Une solution de soude décarbonatée 0,97 . 10⁻² N est ajoutée, par fractions successives de 1 cm³, à une solution dont les concentrations en DBS et en NaNO₃ sont respectivement 10⁻³ mole/l et 10⁻¹ mole/l.

Les valeurs de pH sont mesurées à la température de 22°C.

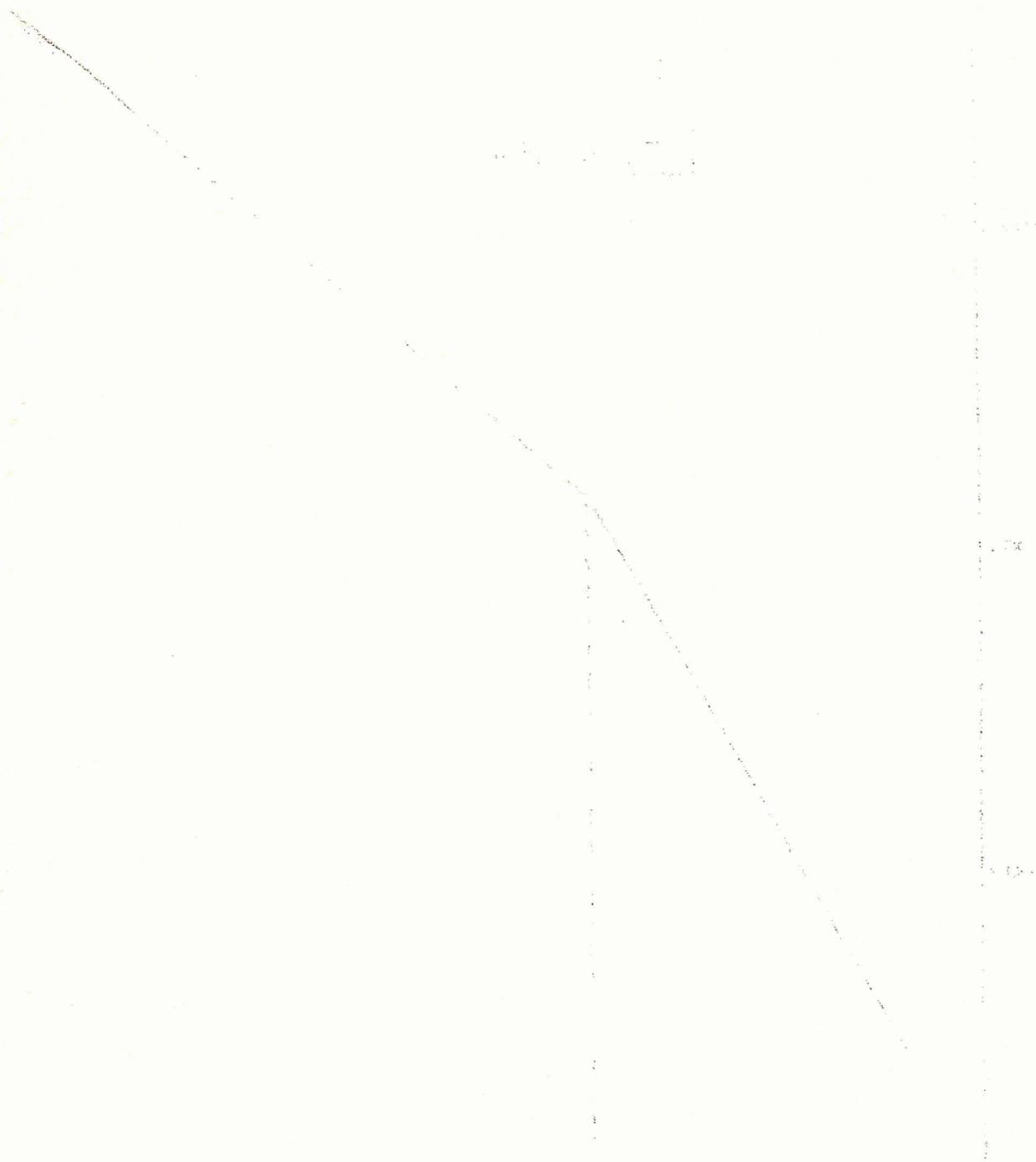
Figure 10



Q. 10. 10

Q. 11. 10

Q. 12. 10



La courbe de la figure 11 indique la variation du pH de la solution en fonction de a (rapport du nombre de molécules de soude ajouté au nombre de molécules d'acide mis en solution au départ). Elle permet de connaître la valeur du pK du DBS, soit :

$$pK = 3,4.$$

D'où la constante d'acidité du DBS :

$$K = 10^{-3,4} = 4 \cdot 10^{-4}$$

L'acide dodécylbenzènesulfonique est donc un acide de force moyenne.

2 . INFLUENCE DE DIVERS PARAMETRES SUR LE FACTEUR DE DISTRIBUTION DU STRONTIUM.

L'étude de diverses solutions dans la colonne d'équilibre a permis de déduire l'influence des paramètres suivants sur le facteur de distribution du strontium $(\frac{r}{C})_{Sr}$:

- concentration en DBS.
- concentration en strontium.
- pH de la solution.
- concentration en sodium.
- concentration en calcium.

Les résultats obtenus avec la colonne d'équilibre ne sont pas toujours très reproductibles. Il est donc nécessaire de faire plusieurs essais pour une même solution.

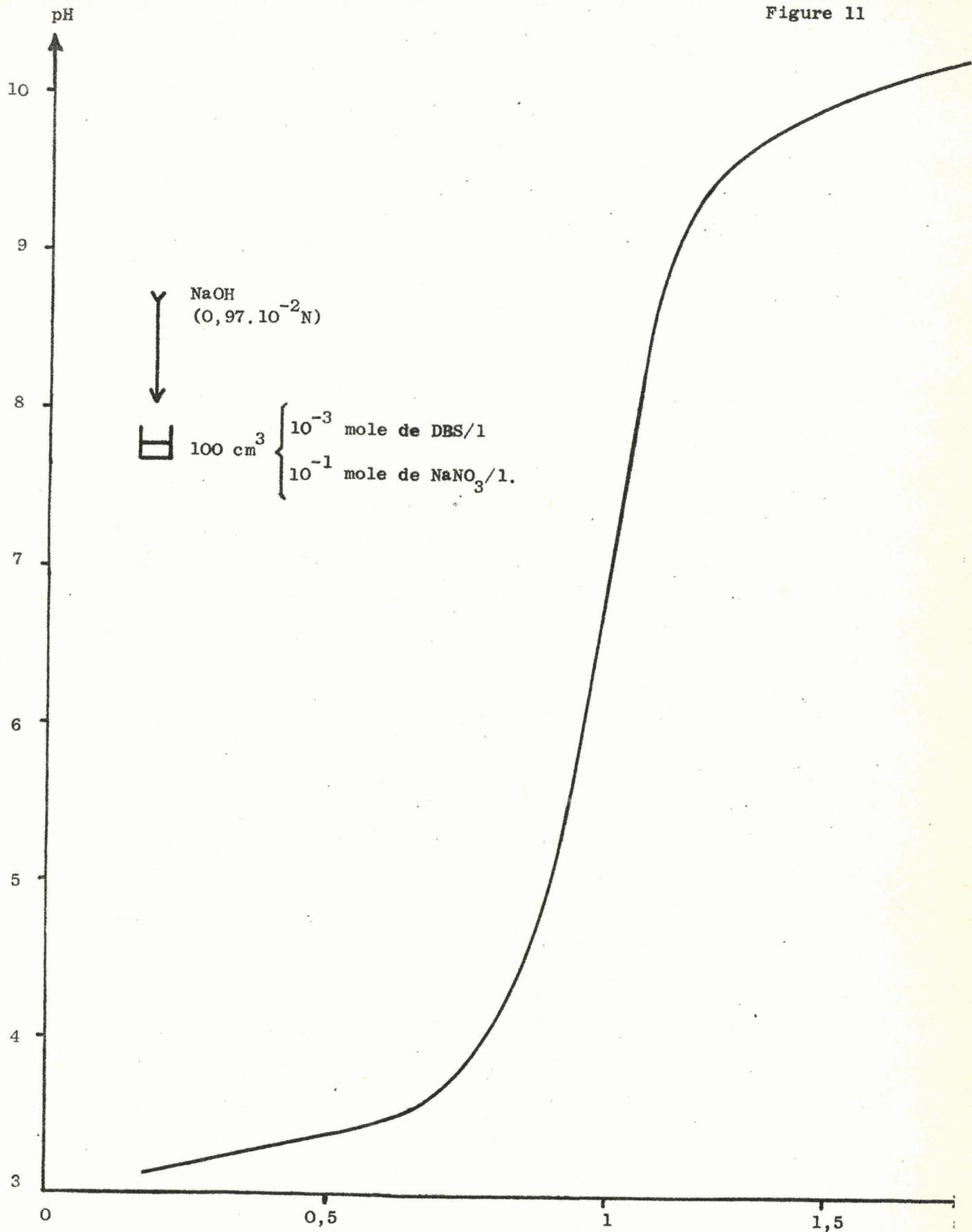
2.1. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN DBS.

La concentration en chlorure de Sr 85 + 89 des solutions étudiées est 10^{-6} mole/l.

Les valeurs de la concentration en DBS sont comprises entre 0,7 et 3 g/l.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau 4.

Figure 11





Handwritten text or labels at the bottom of the page, which are mostly illegible due to fading. Some faint characters are visible, possibly including 'x' and 'y' axes labels.

Tableau 4 : Influence de la concentration en DBS.

DBS g/l	$f \cdot 10^2$	$d \cdot 10^2$ cm	E	$\left(\frac{\Gamma}{C}\right)_{Sr} \cdot 10^4$ cm
0,07	1,49	10,9	162,0	435,8
0,13	1,39	10,4	64,8	153,7
0,25	1,32	8,4	48,2	87,2
0,33	1,74	8,0	33,6	75,6
0,50	1,70	7,8	28,4	60,6
0,83	1,68	8,1	20,0	43,1
1,33	1,66	9,5	9,9	23,4
2,00	1,74	6,8	5,5	8,9
3,00	1,83	8,2	3,0	5,0

La courbe $\left(\frac{\Gamma}{C}\right)_{Sr} = f(\text{conc. en DBS})$ est représentée sur la figure 12.

La concentration en agent moussant doit être suffisamment importante pour permettre la formation d'une mousse stable. Toutefois, plus elle croît, et plus le rapport $(Sr^{++}) / (DBS)$ diminue, et ainsi l'extraction du strontium se fait dans des conditions beaucoup moins intéressantes.

La courbe (figure 12) traduit de façon pertinente la chute brutale de la valeur de $\left(\frac{\Gamma}{C}\right)_{Sr}$ lors de l'accroissement de la concentration en DBS. Pour une concentration en DBS supérieure à la C.C.M. (1,25 g/l), la valeur de $\left(\frac{\Gamma}{C}\right)_{Sr}$ devient très faible. L'apparition de micelles empêche la formation du sel de strontium du DBS.

Les concentrations inférieures à 0,07 g de DBS/l ne permettent pas d'obtenir une mousse suffisamment stable.

2.2. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN STRONTIUM.

La concentration en DBS des solutions étudiées est 0,66 g/l, c'est-à-dire $2 \cdot 10^{-3}$ mole/l.

Le strontium est ajouté sous forme de chlorure. Les valeurs de la concentration en SrCl_2 sont comprises entre 10^{-7} et 10^{-3} mole/l. La présence de 10^{-7} ou 10^{-6} mole de chlorure de Sr 85 + 89/1 permet de suivre la manipulation.

La valeur du pH reste la même pour toutes les solutions : 2,6.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau 5.

Tableau 5 : Influence de la concentration en strontium.

SrCl_2 mole/l	$f \cdot 10^2$	$d \cdot 10^2$ cm	E	$\left(\frac{\Gamma}{C}\right)_{\text{Sr}} \cdot 10^4$ cm
10^{-7}	1,75	7,9	22,7	50,0
$5 \cdot 10^{-7}$	1,73	7,5	23,9	49,5
10^{-6}	1,96	7,1	22,5	49,9
$5 \cdot 10^{-6}$	1,85	7,4	23,0	50,2
10^{-5}	1,76	8,3	23,5	54,8
$5 \cdot 10^{-5}$	1,75	7,9	17,5	38,0
10^{-4}	1,75	7,0	7,7	13,7
$5 \cdot 10^{-4}$	1,90	6,8	1,7	1,6
10^{-3}	2,28	6,5	0,9	0
:	:	:	:	:

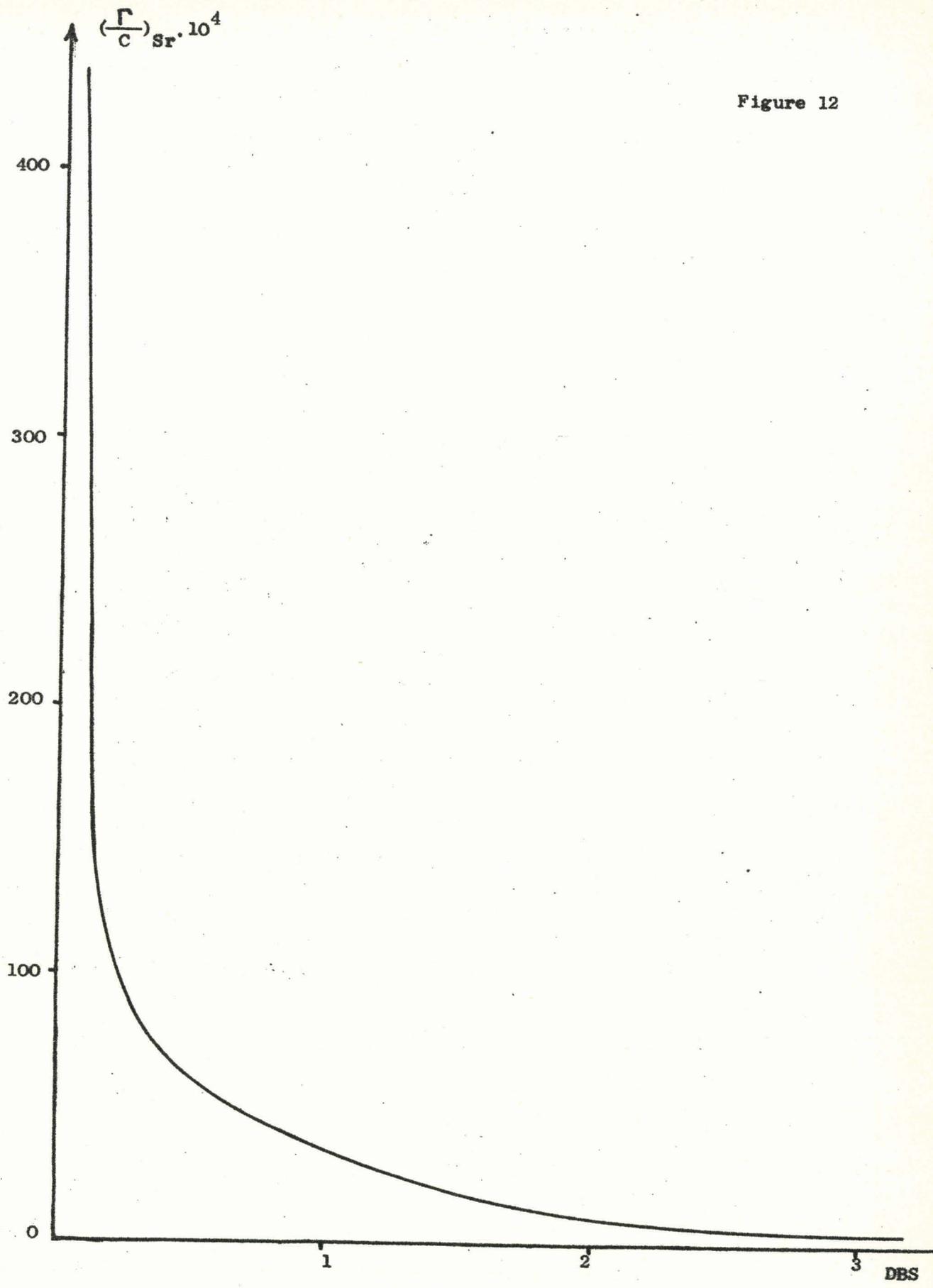


Figure 12

DBS

La courbe $(\frac{\Gamma}{C})_{\text{Sr}} = f(\text{conc. en Sr})$ est représentée sur la figure 13.

Pour les faibles concentrations en chlorure de strontium (10^{-7} à 10^{-5} mole/l), la valeur de $(\frac{\Gamma}{C})_{\text{Sr}}$ reste constante.

A partir de la concentration $3 \cdot 10^{-5}$ mole de $\text{SrCl}_2/1$, la valeur de $(\frac{\Gamma}{C})_{\text{Sr}}$ décroît régulièrement. Elle devient nulle pour des concentrations supérieures à $7 \cdot 10^{-4}$ mole/l.

Il a semblé intéressant de chercher la raison de cette chute brutale de la valeur de $(\frac{\Gamma}{C})_{\text{Sr}}$.

2.2.1. Calcul du produit de solubilité du sel de strontium.

Un léger louche est observé dans la solution à $5 \cdot 10^{-5}$ mole de $\text{SrCl}_2/1$ lors de son introduction dans la colonne d'équilibre. Il devient nettement plus important dans les solutions à 10^{-4} et $5 \cdot 10^{-4}$ mole/l. La solution à 10^{-3} mole/l contient un abondant précipité. Par contre, les solutions à 10^{-7} , 10^{-6} et 10^{-5} mole/l sont absolument claires.

L'addition progressive de SrCl_2 à une solution de DBS à $2 \cdot 10^{-3}$ mole/l permet de suivre l'évolution du phénomène. La solution, d'abord claire, devient ensuite trouble et un précipité blanc ne tarde pas à se former si l'addition de SrCl_2 continue. Par la suite, un excès de strontium n'entraîne plus de précipitation.

Une étude conductimétrique, faite dans les mêmes conditions que celles de l'étude sur la colonne d'équilibre (concentration en DBS et température ambiante identiques), permet de déterminer le début et la fin de cette précipitation. Une solution de chlorure de strontium à $2 \cdot 10^{-3}$ mole/l et une autre à $2 \cdot 10^{-2}$ mole/l sont ajoutées, par fractions successives de $0,5 \text{ cm}^3$, respectivement à une solution de DBS à $2 \cdot 10^{-3}$ mole/l et à une autre contenant $2 \cdot 10^{-4}$ mole de DBS et 10^{-5} mole de SrCl_2 . Les variations des conductances des 2 solutions sont représentées sur les figures 14 et 15. Les 2 courbes présentent chacune une cassure pour 2 valeurs précises de la concentration en strontium. La cassure de la première courbe (figure 14) indique le début de la formation du précipité, et

celle de la seconde courbe (figure 15) la fin de la précipitation.

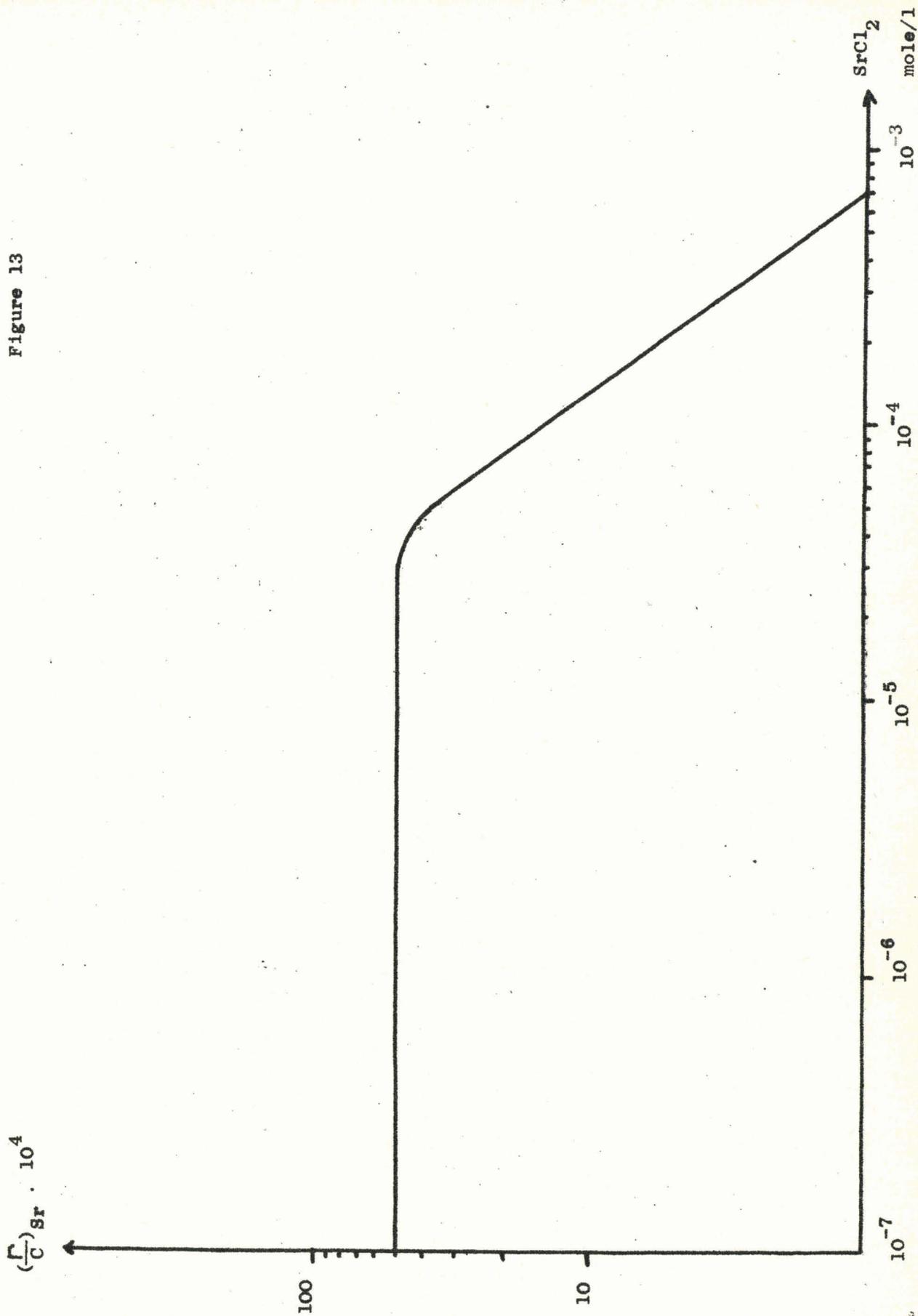
Interprétation de la courbe $C = f(\text{conc. en Sr})$ de la figure 14. L'addition de SrCl_2 , c'est-à-dire d'ions Sr^{++} et Cl^- , à la solution de DBS a pour effet d'augmenter la conductance de celle-ci. Au cours de la précipitation, un certain nombre d'ions Sr^{++} et Cl^- ajoutés à la solution participent à la formation du précipité. La variation de la conductance diminue. D'où la présence d'une cassure dans la courbe. Celle-ci se produit pour une solution dont les concentrations en DBS et en strontium sont respectivement $1,9 \cdot 10^{-3}$ mole/l et $3,4 \cdot 10^{-5}$ mole/l. Cette solution correspond au début de la précipitation.

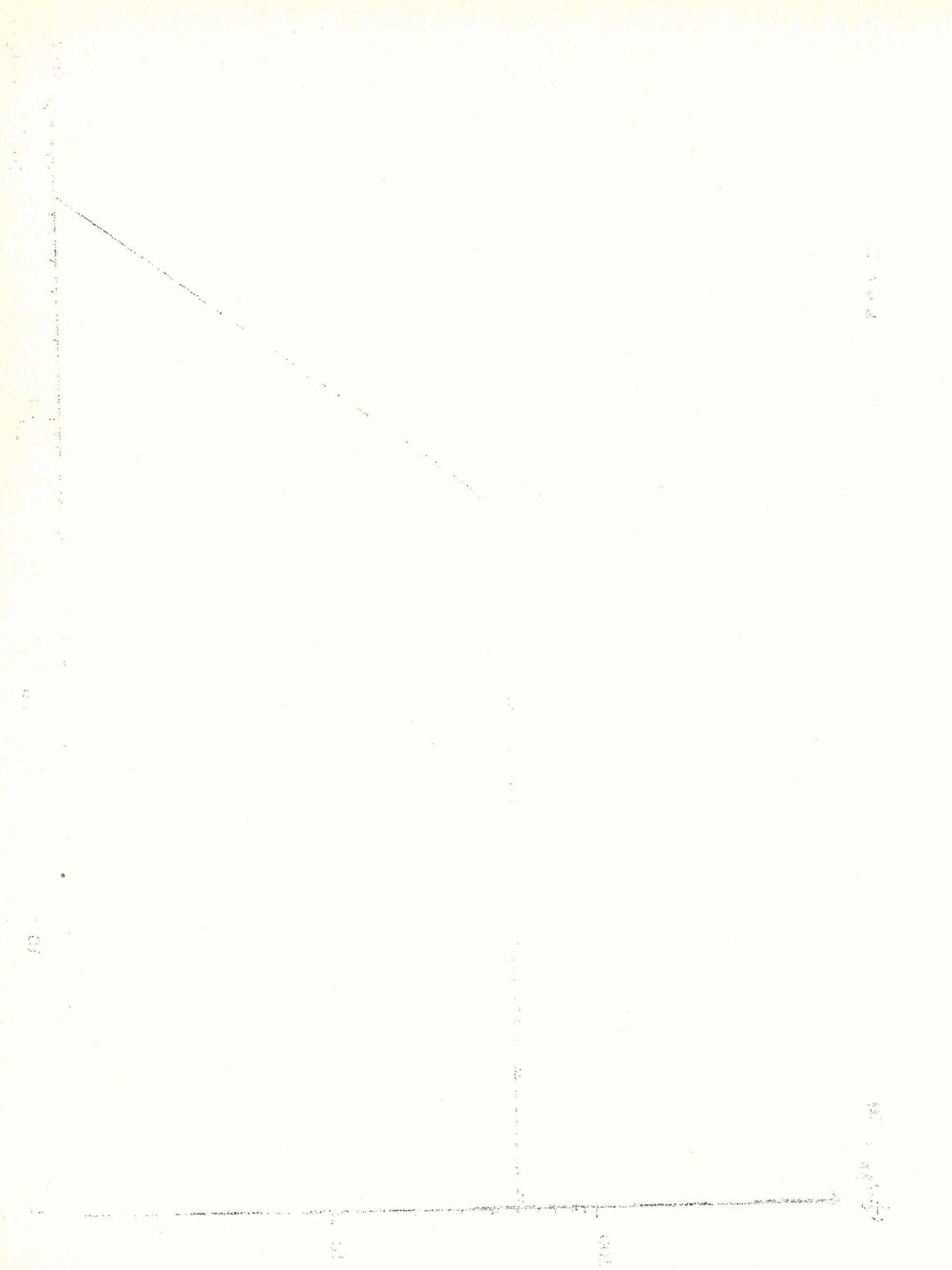
Interprétation de la courbe $C = f(\text{conc. en Sr})$ de la figure 15. Avant la fin de la précipitation, un certain nombre d'ions Sr^{++} et Cl^- ajoutés à la solution disparaissent en raison de leur participation à la formation du précipité. La variation de la conductance de la solution est faible. Lorsque la précipitation est terminée, tout le chlorure de strontium ajouté reste sous forme d'ions Sr^{++} et Cl^- . La variation de la conductance augmente. D'où la présence d'une cassure dans la courbe. Celle-ci se produit pour une solution dont les concentrations en DBS et en strontium sont respectivement $1,9 \cdot 10^{-3}$ mole/l et $6,4 \cdot 10^{-4}$ mole/l. Cette solution correspond à la fin de la précipitation.

La détermination de la composition du précipité nécessite une série d'analyses.

La filtration de plusieurs solutions à $2 \cdot 10^{-3}$ mole de DBS/l et à différentes concentrations en strontium (comprises entre celle correspondant au début de la précipitation et celle de 10^{-2} mole/l) permet de séparer les précipités. La neutralisation par la soude des ions H^+ contenus dans chacun des filtrats a prouvé, au moyen de mesures conductimétriques, que ceux-ci contiennent tous $2 \cdot 10^{-3}$ ion g. H^+ . Ainsi, les ions H^+ libérés par le DBS, et par ce fait le DBS lui-même, n'entrent pas dans la composition du précipité.

Figure 13



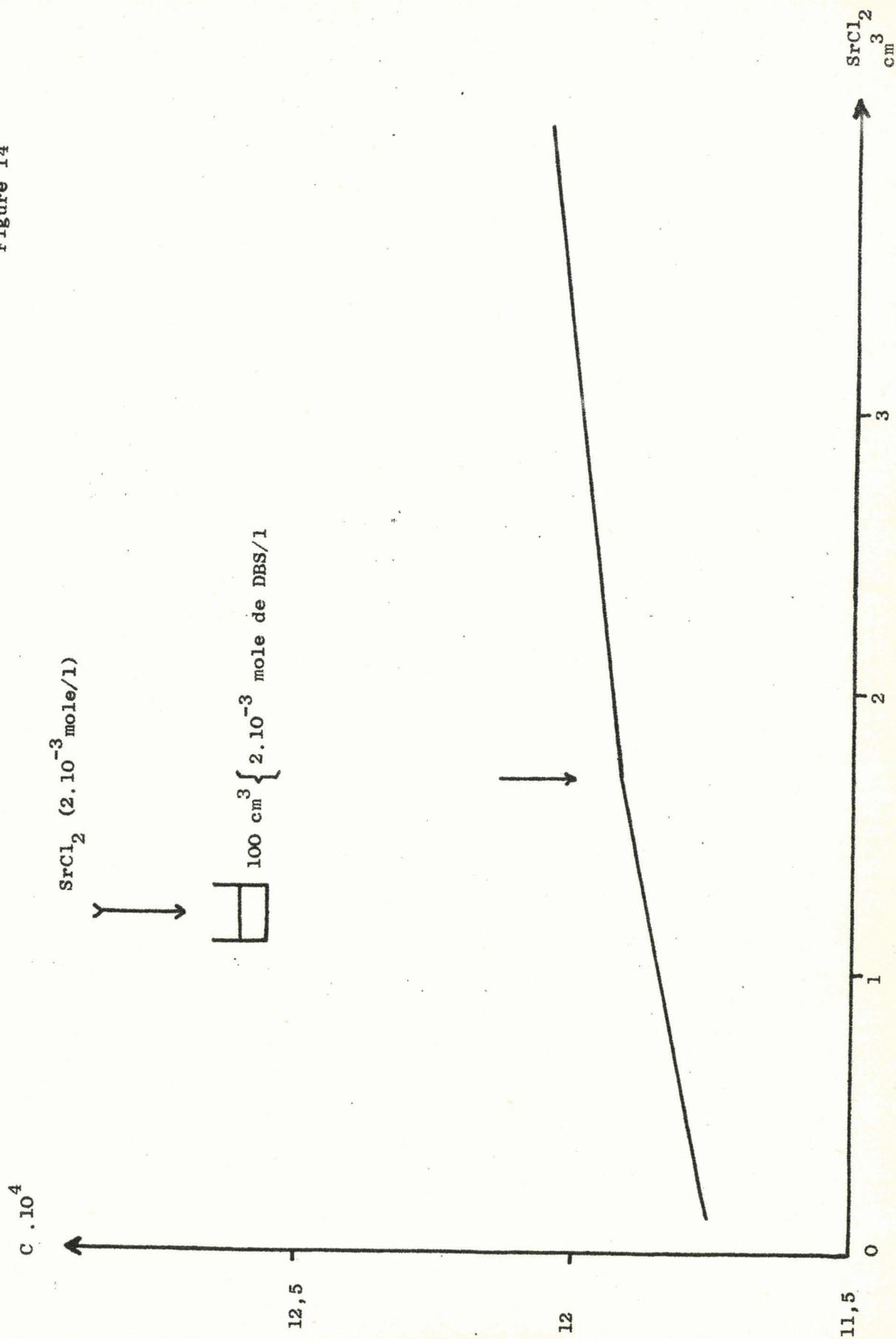


Y-axis

X-axis

Hand-drawn graph showing a linear relationship between two variables, Y and X. The vertical axis is labeled Y and the horizontal axis is labeled X. A straight line is drawn through several data points, indicating a negative correlation.

Figure 14



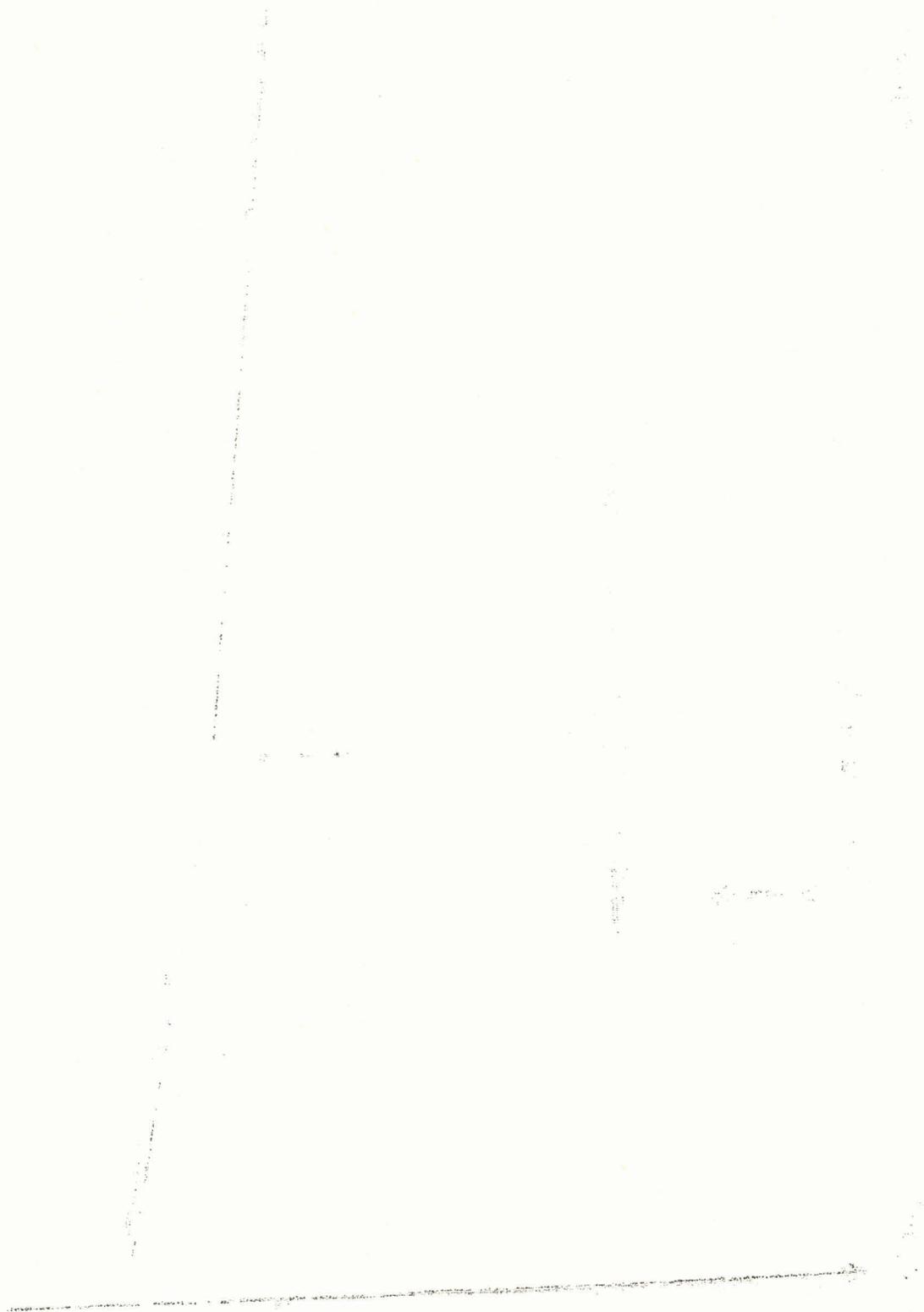
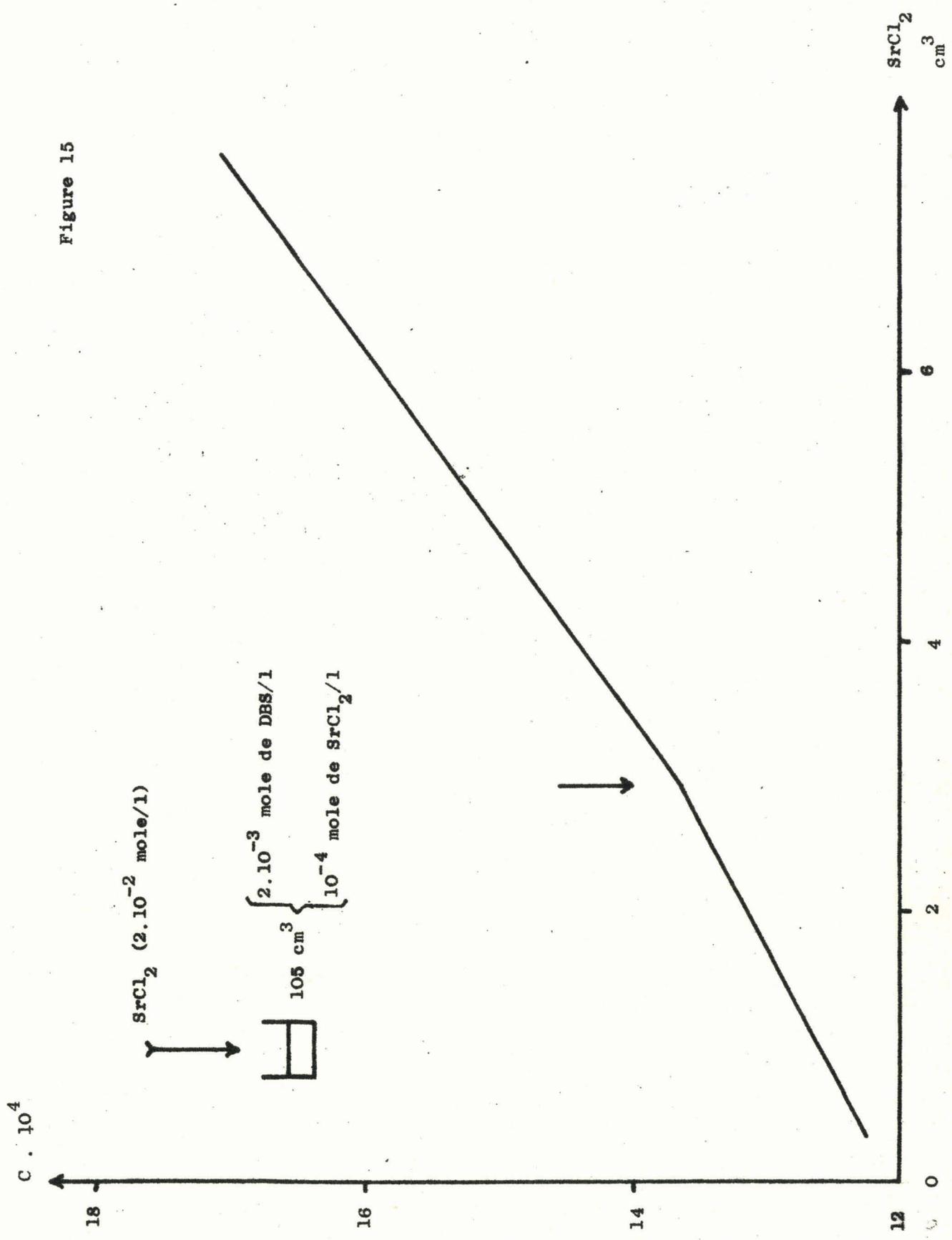
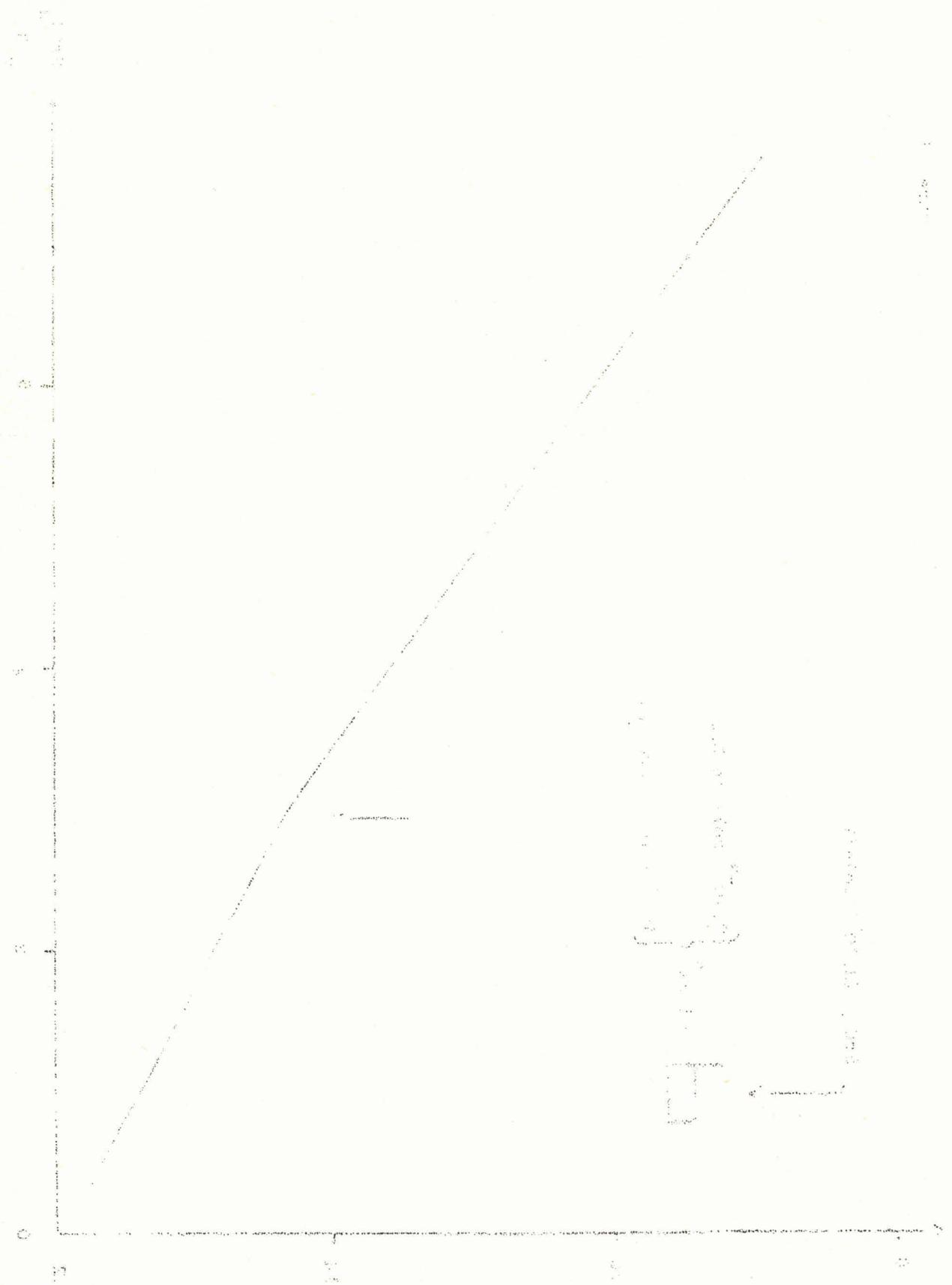


Figure 15





Handwritten notes in the bottom right corner of the page:

$y = 1.5x$
 slope = 1.5
 intercept = 0

La présence de la totalité des ions H^+ dans chaque filtrat explique la valeur constante du pH, égale à 2,6, des diverses solutions étudiées sur la colonne d'équilibre :

$$\begin{aligned} \text{pH} &= - \log (H^+) \\ &= - \log 2 \cdot 10^{-3} \\ &= 2,69 \end{aligned}$$

Les ions Cl^- de chaque filtrat sont dosés avec du nitrate d'argent en présence de $CrO_4^{=}$ et d'une petite quantité de $CaCO_3$ pour obtenir la neutralisation. Ces dosages ont prouvé que tous les ions Cl^- ajoutés aux diverses solutions sous la forme de $SrCl_2$, se retrouvent dans chacun des filtrats.

Ainsi, le précipité ne peut pas être un sel double du type $(C_{12}H_{25} - \Psi - SO_3)_2Sr, x SrCl_2$. Il est essentiellement composé de sel $(C_{12}H_{25} - \Psi - SO_3)_2Sr$.

La confirmation de ceci nécessite une étude thermogravimétrique du précipité.

Le précipité obtenu dans une solution à $2 \cdot 10^{-3}$ mole de DBS/l et à 10^{-2} mole de $SrCl_2$ /l est recueilli par filtration, lavé, puis séché sous vide.

Une fraction du précipité, 0,2395 g, est introduite dans une thermobalance sous atmosphère d'oxygène pur et sec. La température est élevée jusqu'à environ 700°.

La courbe thermogravimétrique (figure 16) indique que le produit de départ contient encore une petite quantité d'eau, soit 0,0125 g. Le poids réel de précipité au départ est donc 0,227 g.

Le résidu non volatil est pesé, soit 0,0558 g. Ainsi, la perte de poids du précipité est égale à 0,1712 g.

L'examen aux rayons X de ce résidu montre la seule présence du sulfate de strontium.

Ainsi, les résultats de l'analyse thermogravimétrique (Perte de poids : trouvée, 75,5 % ; théorique, 75,4 %) et l'examen radiocristallographique (Produit final : SrSO_4) confirment la composition du précipité. Celui-ci est essentiellement $(\text{C}_{12}\text{H}_{25} - \Psi - \text{SO}_3)_2\text{Sr}$.

Dans chaque solution de DBS et de strontium, il se produit l'équilibre suivant :



La courbe de la figure 14 permet de calculer le produit de solubilité s de $(\text{C}_{12}\text{H}_{25} - \Psi - \text{SO}_3)_2\text{Sr}$:

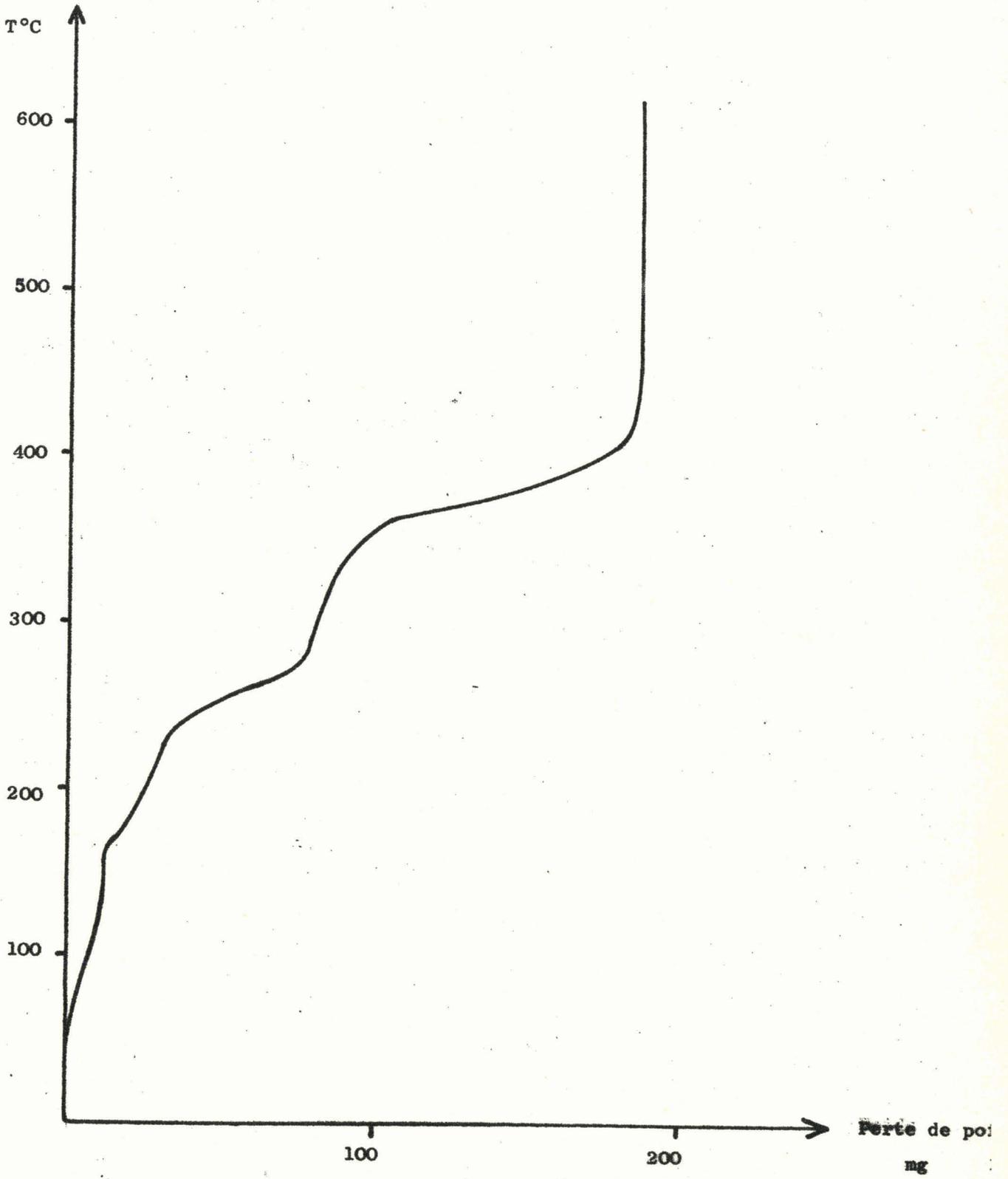
$$\begin{aligned} s &= (\text{C}_{12}\text{H}_{25} - \Psi - \text{SO}_3)^2 \cdot (\text{Sr}^{++}) \\ &= (1,9 \cdot 10^{-3})^2 \cdot 3,4 \cdot 10^{-5} \\ &= 1,3 \cdot 10^{-10} \end{aligned}$$

Cette valeur du produit de solubilité est vérifiée pour différentes solutions de DBS et de strontium. Les résultats sont rassemblés dans le tableau 6.

Tableau 6 : Produit de solubilité du sel de strontium du DBS.

$(\text{C}_{12}\text{H}_{25} - \Psi - \text{SO}_3)$:	(Sr^{++})	:	s
ion g./l	:	ion g./l	:	
$1,9 \cdot 10^{-3}$:	$3,4 \cdot 10^{-5}$:	$1,3 \cdot 10^{-10}$
$9,7 \cdot 10^{-4}$:	$1,3 \cdot 10^{-4}$:	$1,3 \cdot 10^{-10}$
$3,3 \cdot 10^{-3}$:	$1,0 \cdot 10^{-5}$:	$1,1 \cdot 10^{-10}$
:	:	:	:	

Figure 16



Le produit de solubilité de $(C_{12}H_{25} - \Psi - SO_3)_2Sr$ est donc :

$$s = 1,2 \cdot 10^{-10}$$

2.2.2. Interprétation de la courbe $(\frac{\Gamma}{C})_{Sr} = f$ (conc. en Sr).

La solution de DBS et de strontium à partir de laquelle la valeur de $(\frac{\Gamma}{C})_{Sr}$ commence à décroître (figure 13) contient $2 \cdot 10^{-3}$ mole de DBS/l et $3 \cdot 10^{-5}$ mole de $SrCl_2$ /l. Le produit du carré de la concentration en DBS et de la concentration en strontium de cette solution est égal à $1,2 \cdot 10^{-10}$. Cette valeur est la même que celle trouvée pour le produit de solubilité s de $(C_{12}H_{25} - \Psi - SO_3)_2Sr$.

La solution de DBS et de strontium pour laquelle la valeur de $(\frac{\Gamma}{C})_{Sr}$ devient nulle (figure 13) contient $2 \cdot 10^{-3}$ mole de DBS/l et $7 \cdot 10^{-4}$ mole de $SrCl_2$ /l. Le rapport de la concentration en DBS à la concentration en strontium de cette solution est égal à 2,8.

La solution de DBS et de strontium pour laquelle apparaît la cassure de la figure 15 contient $1,9 \cdot 10^{-3}$ mole de DBS/l et $6,4 \cdot 10^{-4}$ mole de $SrCl_2$ /l. Le rapport de la concentration en DBS à la concentration en strontium de cette solution est égal à 2,9. Cette valeur est sensiblement la même que celle du rapport précédent.

Ces constatations conduisent à l'interprétation suivante de la courbe $(\frac{\Gamma}{C})_{Sr} = f$ (conc. en Sr).

Pour les solutions à faible concentration en strontium (10^{-7} à 10^{-5} mole de $SrCl_2$ /l) le facteur de distribution $(\frac{\Gamma}{C})_{Sr}$ reste sensiblement constant. La répartition du strontium dans la solution et dans la mousse se fait suivant un certain équilibre. A partir de la concentration de $3 \cdot 10^{-5}$ mole de $SrCl_2$ /l, le sel de strontium du DBS commence à précipiter, ce qui entraîne une chute de la valeur de $(\frac{\Gamma}{C})_{Sr}$. La concentration en strontium continuant à croître, la précipitation devient de plus en plus importante, et la valeur de

$(\frac{\Gamma}{C})_{Sr}$ décroît encore. A la concentration de $7 \cdot 10^{-3}$ mole/l, la totalité du sel est précipitée. La solution ne contient plus de $(C_{12}H_{25} - \Psi - SO_3)_2Sr$, et la valeur de $(\frac{\Gamma}{C})_{Sr}$ est nulle.

2.3. INFLUENCE DU pH DE LA SOLUTION.

La concentration en chlorure de Sr 85 + 89 des solutions étudiées est 10^{-6} mole/l.

Cette étude est effectuée pour 2 concentrations différentes en agent tensio-actif : 0,66 g/l c'est-à-dire $2 \cdot 10^{-3}$ mole/l, et 0,3 g/l c'est-à-dire $0,9 \cdot 10^{-3}$ mole/l.

L'addition de soude ou d'acide chlorhydrique à la solution de départ permet de choisir la valeur du pH. Celle-ci est comprise entre 2 et 12.

Les résultats sont rassemblés dans les tableaux 7 et 8.

La courbe $(\frac{\Gamma}{C})_{Sr} = f(\text{pH})$, dans le cas de solutions ayant une concentration en DBS égale à $2 \cdot 10^{-3}$ mole/l, est représentée sur la figure 17.

L'influence du pH de la solution de départ sur le facteur de distribution $(\frac{\Gamma}{C})_{Sr}$ est peu importante.

Dans le domaine de pH compris entre 3 et 10, la valeur de $(\frac{\Gamma}{C})_{Sr}$ reste constante.

Pour les pH acides, la valeur de $(\frac{\Gamma}{C})_{Sr}$ décroît très faiblement. Cette chute est même inexistante dans le cas de solutions dont la concentration en DBS est $2 \cdot 10^{-3}$ mole/l (figure 17). En milieu acide, le DBS est peu dissocié et les ions H^+ peuvent remplacer le strontium du sel de l'agent tensio-actif :

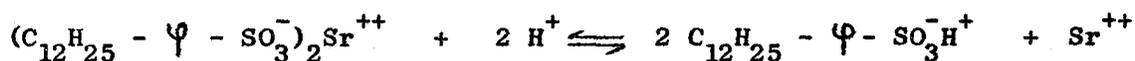


Figure 17

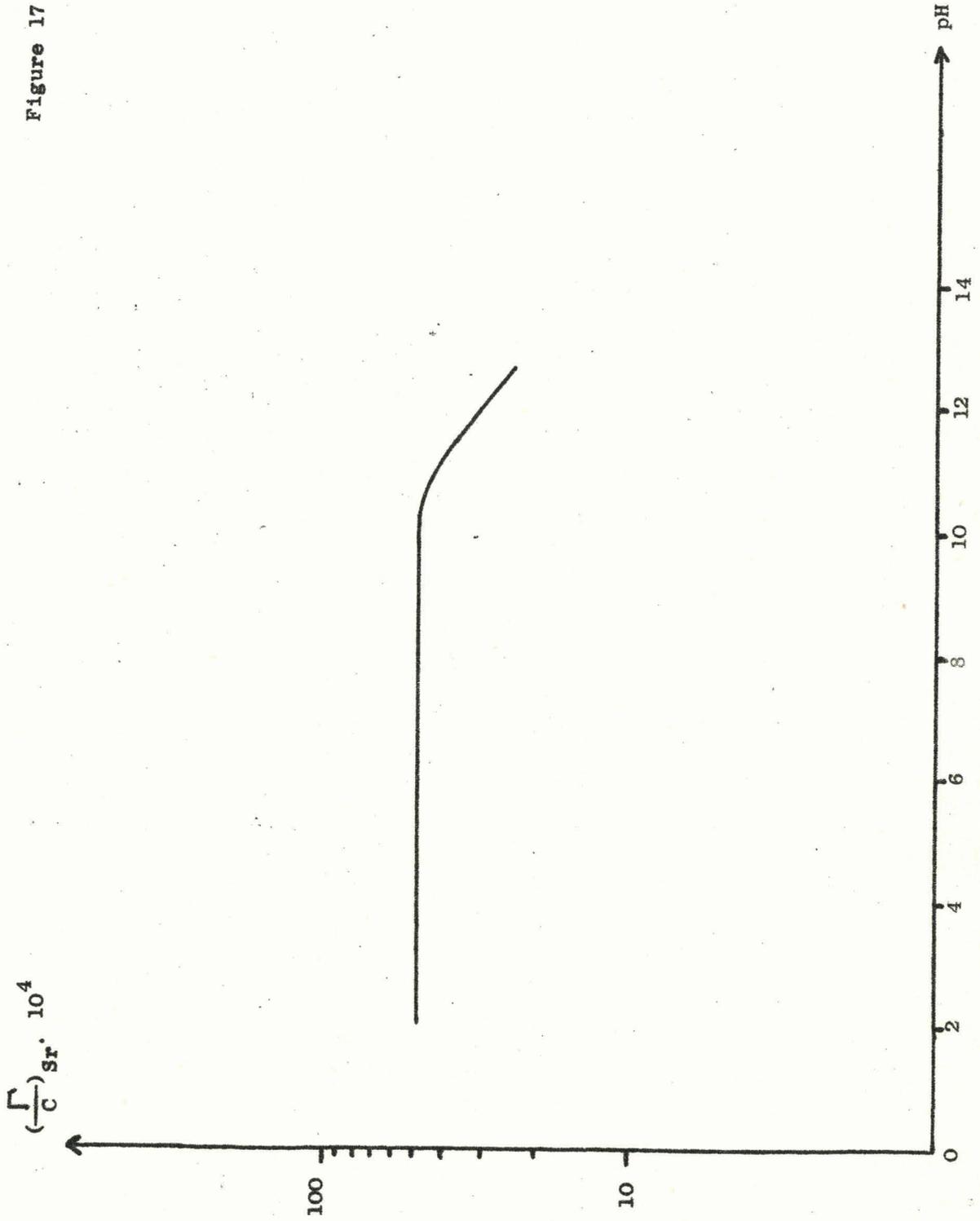
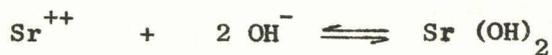


Tableau 7 : Influence du pH de la solution pour une concentration en DBS de $2 \cdot 10^{-3}$ mole/l.

pH	$f \cdot 10^2$	$d \cdot 10^2$	E	$\left(\frac{r}{C}\right)_{Sr} \cdot 10^4$
		cm		cm
2	2,21	6,7	20,4	47,9
3	2,08	7,0	21,7	50,4
4	1,81	7,7	22,6	50,2
5	1,81	8,3	21,5	51,3
6	1,98	7,7	18,3	44,0
7	1,86	7,6	21,6	48,5
8	2,25	6,7	20,4	48,7
9	2,14	7,3	19,7	48,7
10	2,09	7,6	20,8	52,4
11	1,95	8,0	18,7	46,0
12	2,64	6,5	11,7	30,6
:	:	:	:	:

Pour les pH basiques, la valeur de $\left(\frac{r}{C}\right)_{Sr}$ décroît d'une façon beaucoup plus sensible. Cela peut résulter de la formation d'hydroxyde $Sr(OH)_2$:



Le milieu basique est obtenu par addition de soude. Les ions Na^+ ont une influence néfaste sur l'extraction du strontium. Il existe une compétition entre eux et les ions Sr^{++} vis-à-vis des molécules de DBS, comme le prouvent les résultats obtenus dans le paragraphe suivant.

Tableau 8 : Influence du pH de la solution pour une concentration en DBS de $0,9 \cdot 10^{-3}$ mole/l.

pH	$f \cdot 10^2$	$d \cdot 10^2$ cm	E	$\left(\frac{\Gamma}{C}\right)_{Sr} \cdot 10^4$ cm
2	1,91	6,9	35,8	76,4
3	1,35	8,9	51,4	102,8
4	1,43	9,0	49,2	105,6
5	1,40	9,5	46,6	103,2
6	1,28	10,4	45,9	99,6
7	1,52	8,9	47,1	105,9
8	1,90	9,3	34,2	97,7
9	1,60	8,5	45,4	102,8
10	1,65	9,8	35,4	95,4
11	1,53	8,9	24,3	55,1
12	1,87	6,9	14,4	28,8
:	:	:	:	:

2.4. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN SODIUM.

Les concentrations en DBS et en chlorure de Sr 85 + 89 des solutions étudiées sont respectivement $2 \cdot 10^{-3}$ mole/l et 10^{-6} mole/l.

L'addition de sodium se fait avec NaNO_3 . Les valeurs de la concentration en nitrate de sodium sont comprises entre 10^{-5} et $5 \cdot 10^{-1}$ mole/l.

La valeur du pH est la même pour toutes les solutions, soit 2,6.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau 9.

Tableau 9 : Influence de la concentration en sodium.

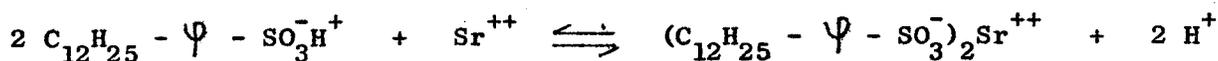
NaNO ₃ mole/l	f . 10 ²	d . 10 ² cm	E	($\frac{\Gamma}{C}$) _{Sr} . 10 ⁴ cm
10 ⁻⁵	2,17	6,6	20,5	46,5
5 . 10 ⁻⁵	1,97	7,1	22,4	49,8
10 ⁻⁴	1,91	7,3	24,8	55,3
5 . 10 ⁻⁴	2,12	6,9	19,8	45,8
10 ⁻³	2,16	6,8	21,9	51,2
5 . 10 ⁻³	2,15	6,5	17,4	38,2
10 ⁻²	2,18	6,2	10,7	21,9
5 . 10 ⁻²	2,08	6,8	3,6	6,1
10 ⁻¹	2,13	6,4	2,5	3,4
5 . 10 ⁻¹	2,10	6,5	0,4	0
:	:	:	:	:

La courbe ($\frac{\Gamma}{C}$)_{Sr} = f (conc. en Na) est représentée sur la figure 18.

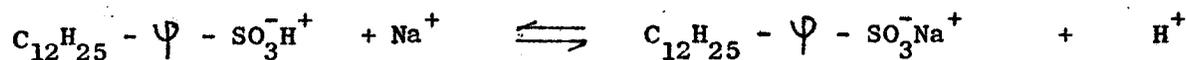
Pour les faibles concentrations en sodium (10⁻⁵ à 10⁻³ mole de NaNO₃/l), l'influence des ions Na⁺ est nulle, et la valeur de ($\frac{\Gamma}{C}$)_{Sr} reste constante.

A partir de la concentration 2 . 10⁻³ mole de NaNO₃/l, la valeur de ($\frac{\Gamma}{C}$)_{Sr} décroît. Elle devient nulle pour des concentrations supérieures à 5 . 10⁻¹ mole/l.

Une compétition entre les ions Sr^{++} et les ions Na^+ vis-à-vis des molécules de DBS est expliquée par les 2 équilibres suivants :



et



2.5. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN CALCIUM.

Les concentrations en DBS et en chlorure de Sr 85 + 89 des solutions étudiées sont respectivement $2 \cdot 10^{-3}$ mole/l et 10^{-6} mole/l.

L'addition de calcium se fait avec CaCl_2 . Les valeurs de la concentration en chlorure de calcium sont comprises entre 10^{-7} et 10^{-3} mole/l.

La valeur du pH est la même pour toutes les solutions, soit 2,6.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau 10.

La courbe $(\frac{\Gamma}{C})_{\text{Sr}} = f(\text{conc. en Ca})$ est représentée sur la figure 19.

Pour les faibles concentrations en calcium (10^{-7} à 10^{-5} mole de $\text{CaCl}_2/1$), l'influence des ions Ca^{++} est nulle, et la valeur de $(\frac{\Gamma}{C})_{\text{Sr}}$ reste constante.

A partir de la concentration $4,5 \cdot 10^{-5}$ mole de $\text{CaCl}_2/1$, la valeur de $(\frac{\Gamma}{C})_{\text{Sr}}$ décroît régulièrement. Elle devient nulle pour des concentrations supérieures à $7 \cdot 10^{-4}$ mole/l.

Il a semblé intéressant de chercher la raison de cette chute brutale de la valeur de $(\frac{\Gamma}{C})_{\text{Sr}}$.

Figure 18

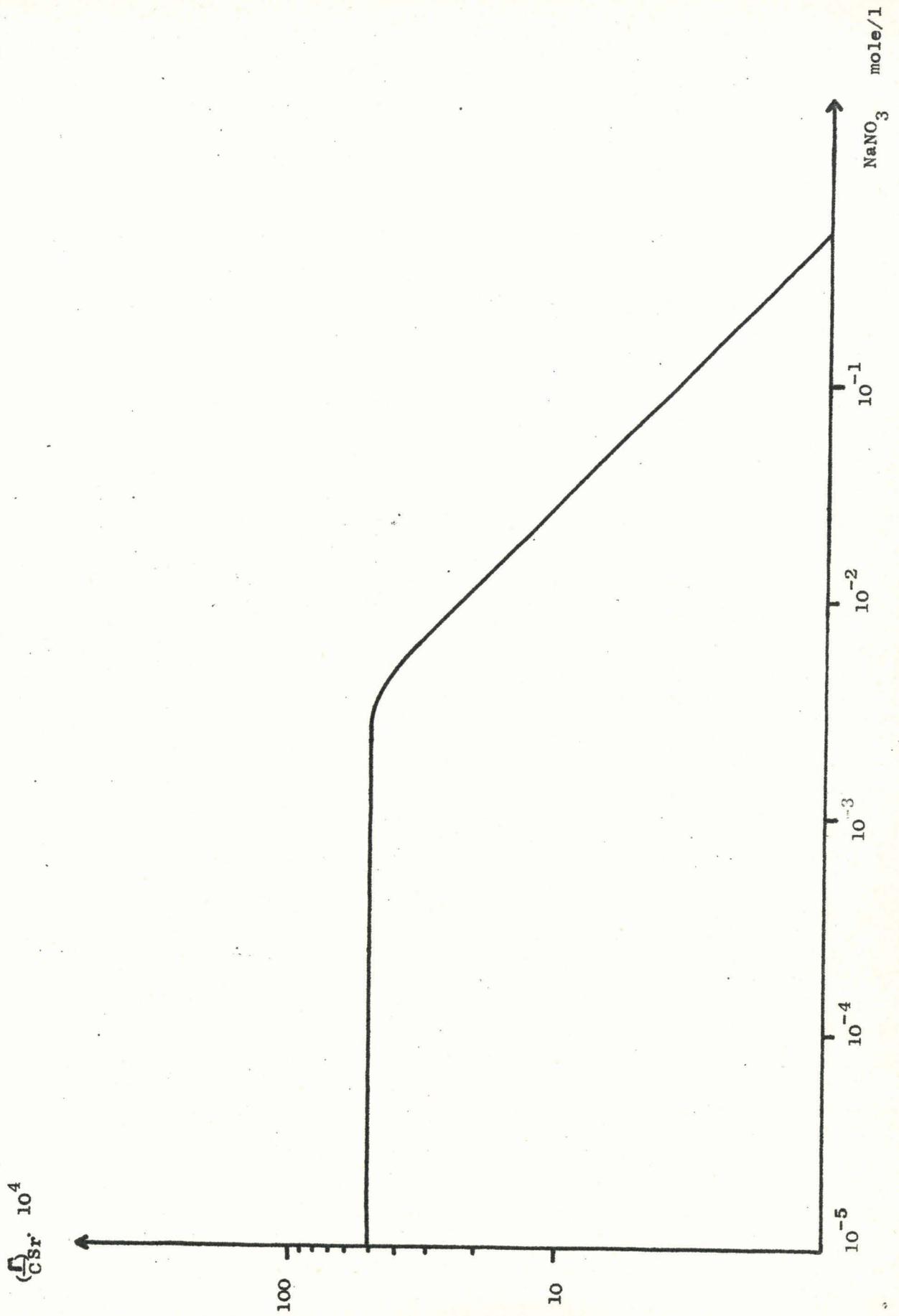
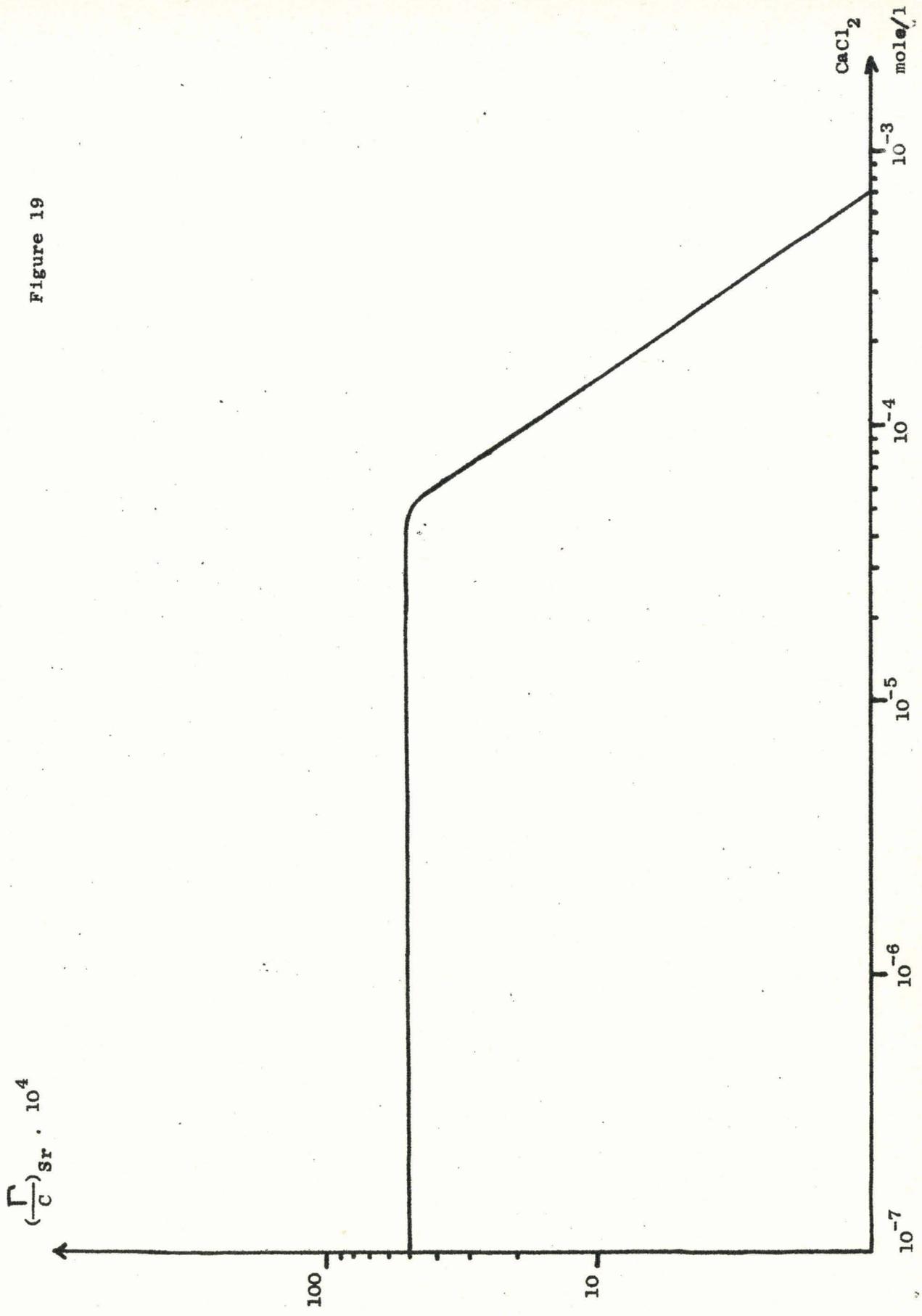


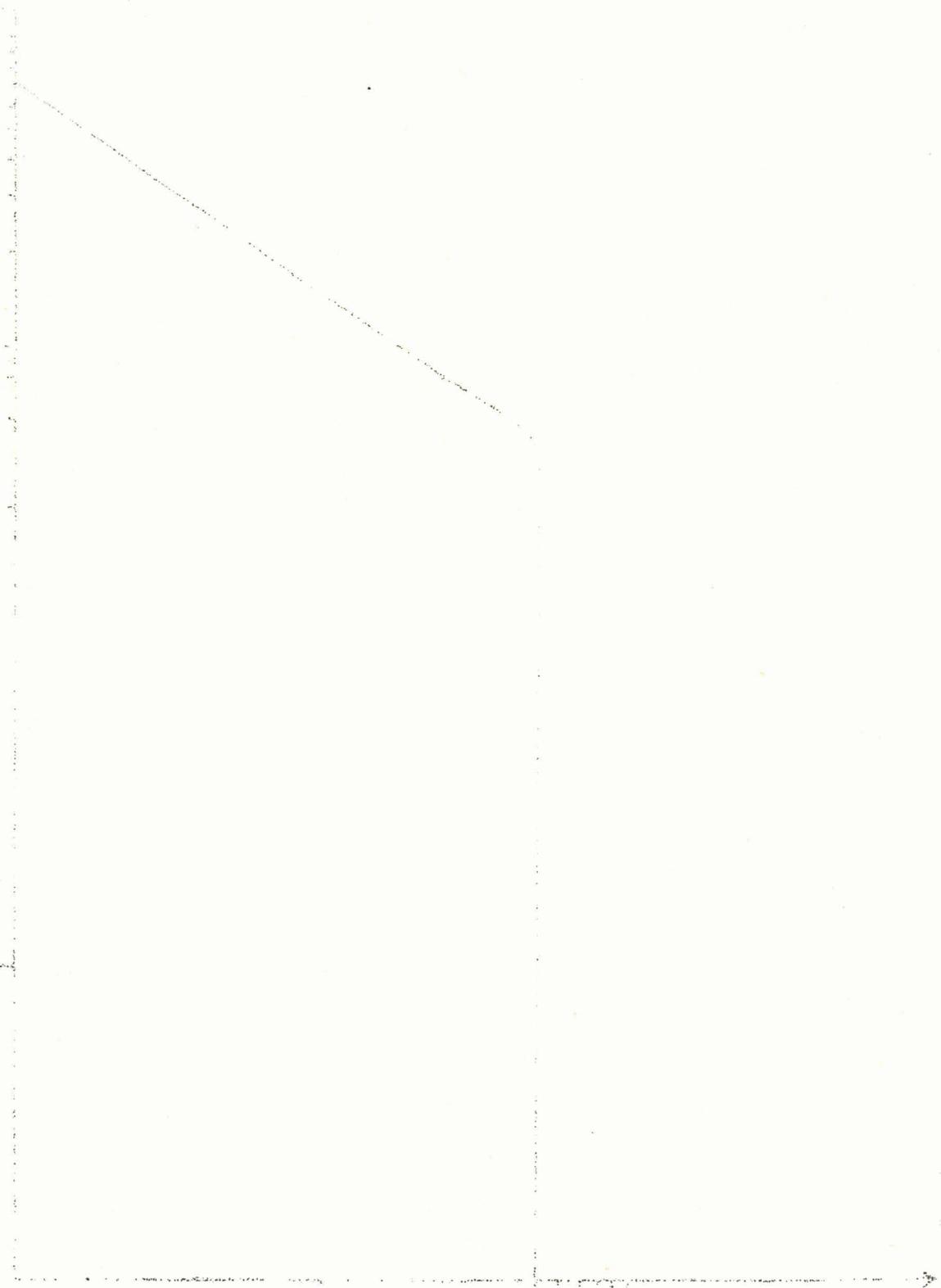
Figure 19



100

10

1



100

Tableau 10 : Influence de la concentration en calcium.

CaCl ₂ mole/l	f . 10 ²	d . 10 ² cm	E	($\frac{\Gamma}{C}$) _{Sr} . 10 ⁴ cm
10 ⁻⁷	1,73	7,8	23,3	50,2
5 . 10 ⁻⁷	1,65	8,1	22,8	48,5
10 ⁻⁶	1,91	7,7	21,0	49,0
5 . 10 ⁻⁶	1,85	7,9	22,0	51,1
10 ⁻⁵	1,76	8,7	20,7	50,3
5 . 10 ⁻⁵	1,80	8,2	20,3	47,5
10 ⁻⁴	1,60	8,0	8,9	16,9
5 . 10 ⁻⁴	1,63	7,3	1,8	1,7
10 ⁻³	1,92	7,2	0,8	0
:	:	:	:	:

2.5.1. Calcul du produit de solubilité du sel de calcium.

Un très léger louche est observé dans la solution à 5 . 10⁻⁵ mole de CaCl₂/l lors de son introduction dans la colonne d'équilibre. Il devient nettement plus important dans les solutions à 10⁻⁴ et 5 . 10⁻⁴ mole/l. La solution à 10⁻³ mole/l contient un abondant précipité. Par contre, les solutions à 10⁻⁷, 10⁻⁶ et 10⁻⁵ mole/l sont absolument claires.

Une étude identique à celle permettant d'expliquer l'influence de la concentration en strontium, est entreprise avec le calcium.

L'addition progressive de CaCl_2 à une solution de DBS à $2 \cdot 10^{-3}$ mole/l permet de suivre l'évolution du phénomène. La solution, d'abord claire, devient ensuite trouble pour une certaine concentration en calcium. Un précipité blanc ne tarde pas à se former si l'addition de CaCl_2 continue. Par la suite, un excès de calcium n'entraîne plus de précipitation.

Une étude conductimétrique, semblable à celle faite avec le strontium, a permis de tracer les courbes des figures 20 et 21.

Ces 2 courbes présentent chacune une cassure pour 2 valeurs précises de la concentration en calcium. La cassure de la première courbe (figure 20) a lieu pour une solution dont les concentrations en DBS et en chlorure de calcium sont respectivement $1,9 \cdot 10^{-3}$ mole/l et $5,1 \cdot 10^{-5}$ mole/l et indique le début de la formation du précipité. Celle de la seconde courbe (figure 21) a lieu pour une solution dont les concentrations en DBS et en chlorure de calcium sont respectivement $1,9 \cdot 10^{-3}$ mole/l et $6,9 \cdot 10^{-4}$ mole/l, et indique la fin de la précipitation.

Une série d'analyses, semblable à celle faite avec le strontium, a permis de déterminer la composition du précipité. Celui-ci est essentiellement composé de sel $(\text{C}_{12}\text{H}_{25} - \Psi - \text{SO}_3)_2\text{Ca}$.

Cela est confirmé par une étude thermogravimétrique du précipité (Perte de poids : trouvée, 80,3 % ; théorique, 80,4 %) suivie d'un examen radiocristallographique du résidu non volatil (Produit final : CaSO_4).

Les valeurs trouvées pour le produit de solubilité s' de $(\text{C}_{12}\text{H}_{25} - \Psi - \text{SO}_3)_2\text{Ca}$ sont rassemblées dans le tableau 11.

Le produit de solubilité de $(\text{C}_{12}\text{H}_{25} - \Psi - \text{SO}_3)_2\text{Ca}$ est donc :

$$s' = (\text{C}_{12}\text{H}_{25} - \Psi - \text{SO}_3^-)^2 \cdot (\text{Ca}^{++})$$

$$s' = 1,8 \cdot 10^{-10}$$

Figure 20

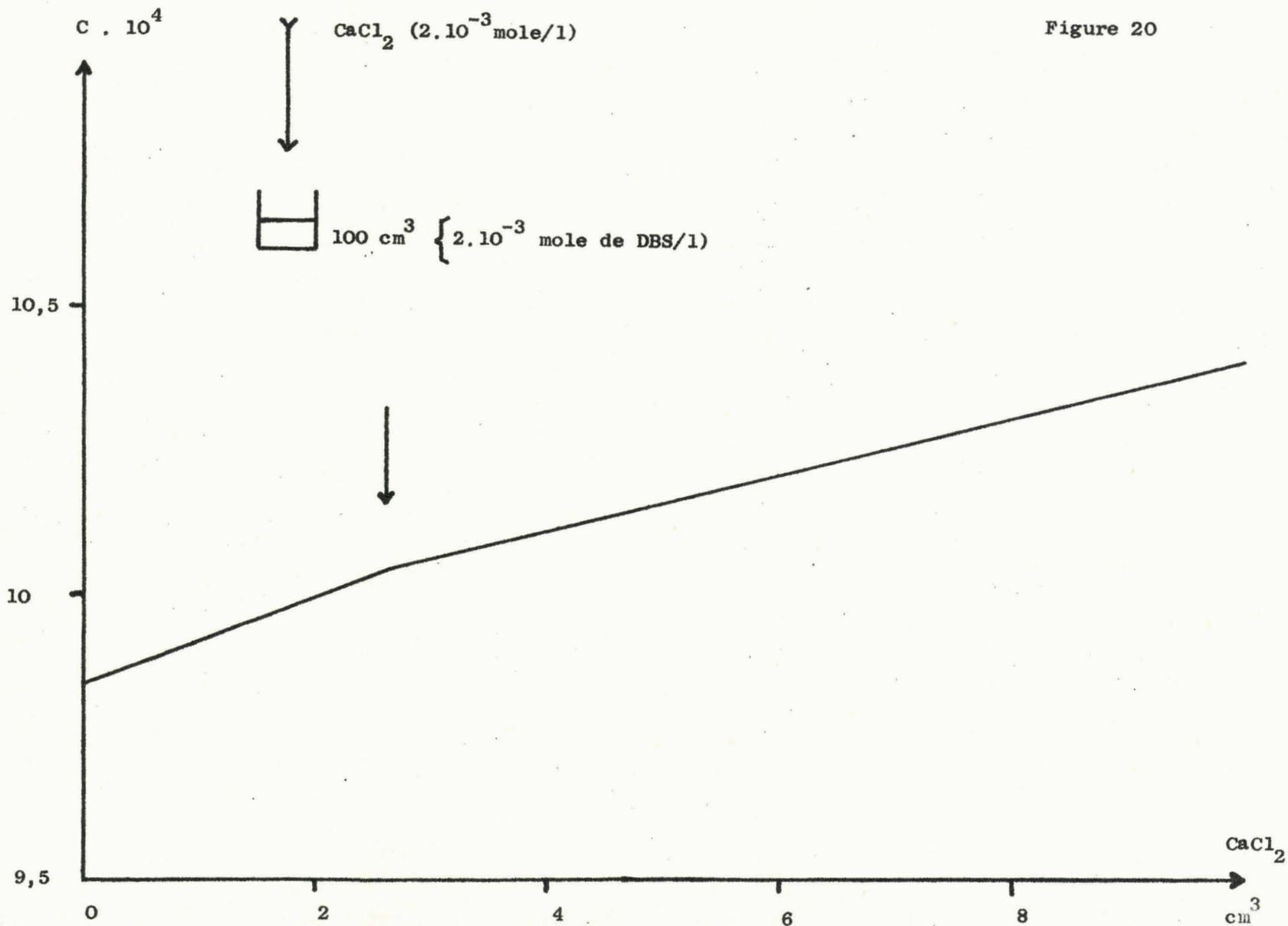
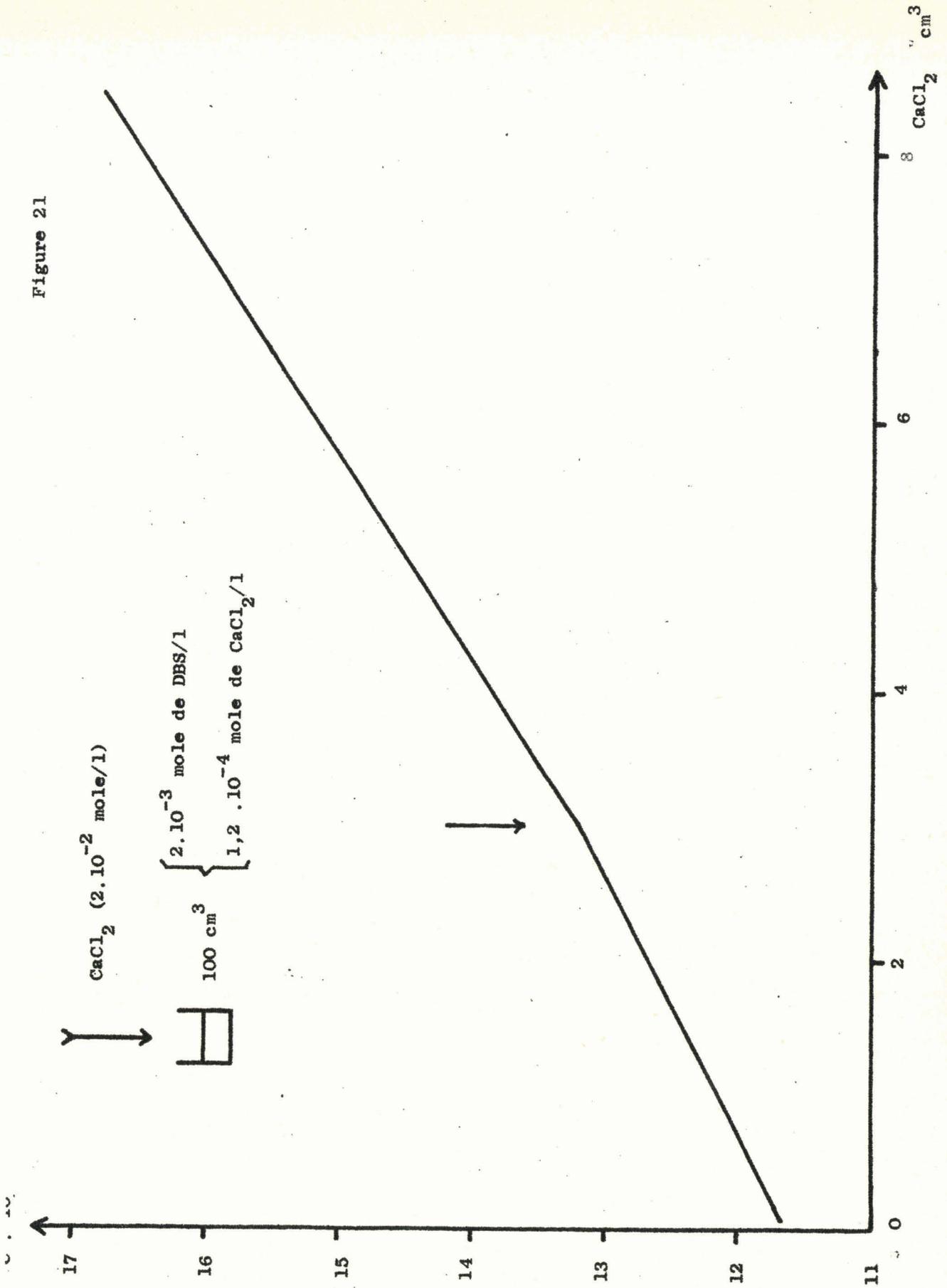


Figure 21



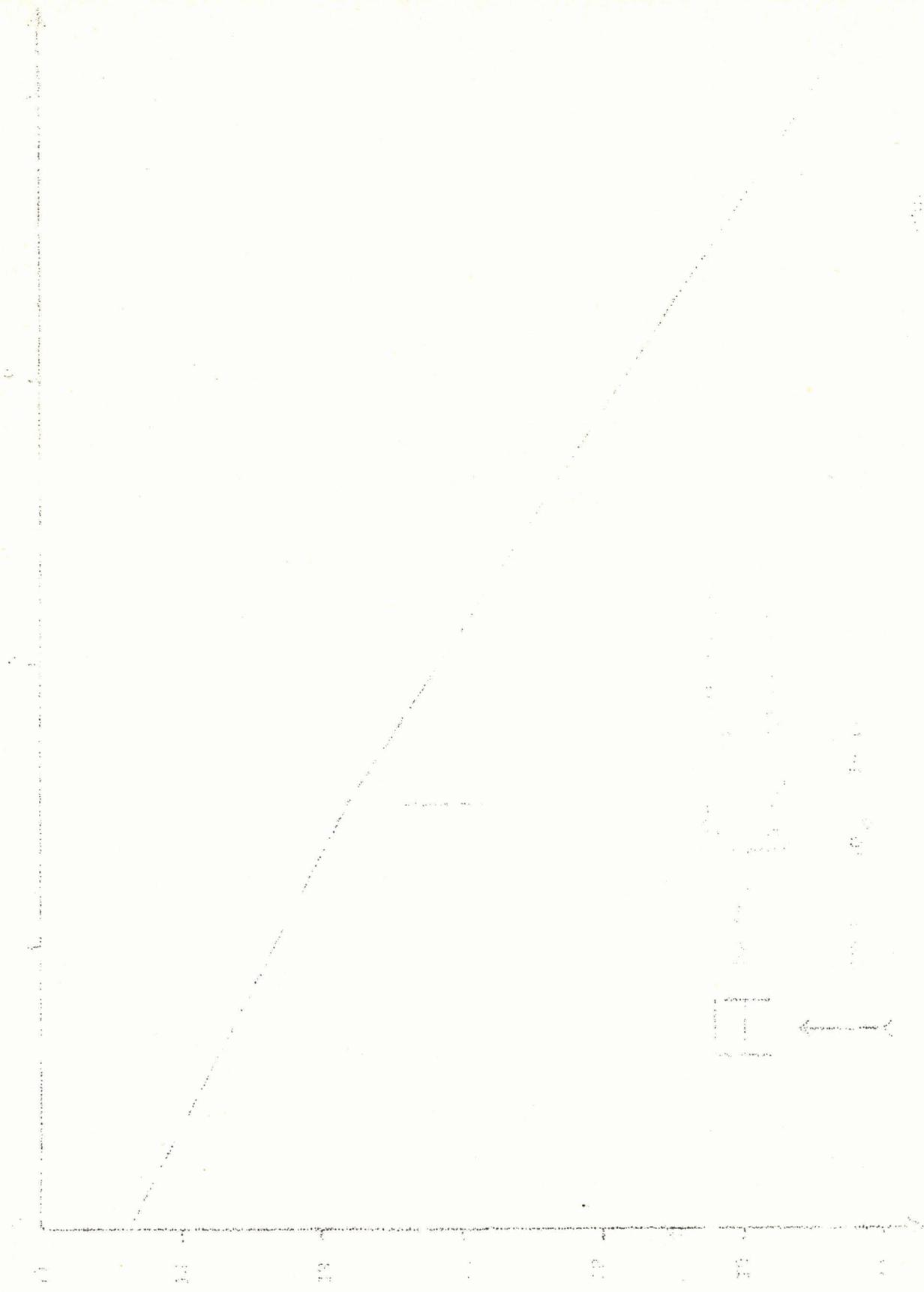


Tableau 11 : Produit de solubilité du sel de calcium du DBS.

$(C_{12}H_{25}-\Psi-SO_3^-)$ ion g./l	:	(Ca^{++}) ion g./l	:	s'
$1,9 \cdot 10^{-3}$:	$5,1 \cdot 10^{-5}$:	$1,8 \cdot 10^{-10}$
$9,4 \cdot 10^{-4}$:	$2,2 \cdot 10^{-4}$:	$1,9 \cdot 10^{-10}$
$3,2 \cdot 10^{-3}$:	$1,7 \cdot 10^{-5}$:	$1,7 \cdot 10^{-10}$
:	:	:	:	:

2.5.2. Interprétation de la courbe $(\frac{\Gamma}{C})_{Sr} = f(\text{conc. en Ca})$

La solution de DBS et de chlorure de calcium à partir de laquelle la valeur de $(\frac{\Gamma}{C})_{Sr}$ commence à décroître (figure 19), contient $2 \cdot 10^{-3}$ mole de DBS/l et $4,5 \cdot 10^{-5}$ mole de $CaCl_2$ /l. Le produit du carré de la concentration en DBS et de la concentration en calcium de cette solution est égal à $1,8 \cdot 10^{-10}$. Cette valeur est la même que celle trouvée pour le produit de solubilité s' de $(C_{12}H_{25}-\Psi-SO_3)_2Ca$.

La solution de DBS et de calcium pour laquelle la valeur de $(\frac{\Gamma}{C})_{Sr}$ devient nulle (figure 19), contient $2 \cdot 10^{-3}$ mole de DBS/l et $7 \cdot 10^{-4}$ mole de $CaCl_2$ /l. Le rapport de la concentration en DBS à la concentration en calcium de cette solution est égal à 2,8.

La solution de DBS et de calcium pour laquelle apparaît la cassure de la figure 21, contient $1,9 \cdot 10^{-3}$ mole de DBS/l et $6,9 \cdot 10^{-4}$ mole de $CaCl_2$ /l. Le rapport de la concentration en DBS à la concentration en calcium de cette solution est égal à 2,7. Cette valeur est sensiblement la même que celle du rapport précédent.

Ces constatations conduisent à l'interprétation suivante de la courbe $(\frac{\Gamma}{C})_{Sr} = f. (conc. \text{ en Ca})$.

Pour les solutions à faible concentration en calcium (10^{-7} à 10^{-5} mole de $CaCl_2/l$) le facteur de distribution $(\frac{\Gamma}{C})_{Sr}$ reste sensiblement constant. L'influence des ions Ca^{++} sur l'extraction du strontium est nulle. A partir de la concentration de $4,5 \cdot 10^{-5}$ mole/l, le sel de calcium du DBS commence à précipiter. Le sel de strontium du DBS coprécipite avec lui, ce qui entraîne une chute de la valeur de $(\frac{\Gamma}{C})_{Sr}$. La concentration en calcium continuant à croître, la précipitation devient de plus en plus importante, et la valeur de $(\frac{\Gamma}{C})_{Sr}$ décroît encore. A la concentration de $7 \cdot 10^{-3}$ mole/l, la totalité des 2 sels a précipité. La solution est entièrement appauvrie en $(C_{12}H_{25} - \Psi - SO_3)_2Sr$. La valeur de $(\frac{\Gamma}{C})_{Sr}$ est nulle.

C . C O N C L U S I O N

L'étude de ces deux agents moussants non complexants, DSNa et DBS, conduit à des résultats intéressants en ce qui concerne les valeurs du facteur de distribution du strontium.

La présence d'un noyau benzénique dans la chaîne hydrocarbonée augmente le pouvoir moussant de l'agent tensio-actif. Le DBS fournit ainsi une mousse plus stable que celle obtenue avec le DSNa. Les conditions de travail sont meilleures (La reproductibilité des résultats est accrue) et la valeur du facteur de distribution $(\frac{\Gamma}{C})_{Sr}$ est plus élevée.

Les résultats obtenus pour les 2 agents moussants, à une concentration sensiblement égale à la moitié de la C.C.M., sont rapportés ci-dessous.

- DODECYLSULFATE DE SODIUM (DSNa).

La valeur de la C.C.M. du DSNa est $7,98 \cdot 10^{-3}$ mole/l.

L'extraction du strontium diminue rapidement lorsque la concentration en agent tensio-actif augmente, et devient pratiquement nulle pour une valeur bien inférieure à la C.C.M. Aux très faibles concentrations, la mousse devient instable.

L'influence du pH de la solution sur le facteur de distribution du strontium est importante. Une légère variation du pH peut changer considérablement les conditions d'extraction du strontium. Aux très faibles pH, le DSNa est alors sous forme acide. Il est peu dissocié, et non seulement les ions Sr^{++} ne peuvent plus se fixer sur les radicaux dodécylsulfates mais de plus les ions H^+ ont tendance

à chasser les Sr^{++} des molécules du sel de strontium du DSNa. La mousse est alors principalement constituée de molécules d'acide du DSNa, et l'extraction du strontium diminue. L'augmentation de la valeur du pH entraîne la dissociation de l'agent tensio-actif, ce qui permet aux ions Sr^{++} de se fixer sur les radicaux dodécylsulfates. Le nombre de molécules de sel de strontium du DSNa dans la mousse devient plus important, et la valeur de $(\frac{\Gamma}{C})_{\text{Sr}}$ augmente. En milieu basique, l'apport d'ions sodium est très néfaste. La compétition entre les ions Na^+ et Sr^{++} vis-à-vis des radicaux dodécylsulfates entraîne une diminution de la valeur de $(\frac{\Gamma}{C})_{\text{Sr}}$.

L'extraction du strontium commence à être perturbée pour une concentration en NaNO_3 supérieure à 10^{-2} mole/l.

- ACIDE DODECYLBENZENESULFONIQUE (DBS).

Les valeurs de la C.C.M. et de la constante d'acidité du DBS sont respectivement $3,83 \cdot 10^{-3}$ mole/l et $4 \cdot 10^{-4}$. Le DBS est un acide de force moyenne.

Comme dans le cas du DSNa, l'extraction du strontium diminue rapidement lorsque la concentration en agent tensio-actif augmente.

L'influence du pH de la solution est très limitée. Cela facilite l'emploi de l'agent moussant.

La valeur du facteur de distribution $(\frac{\Gamma}{C})_{\text{Sr}}$ est supérieure à celle obtenue dans le cas du DSNa.

L'extraction du strontium n'est pas perturbée pour des charges en Sr^{++} inférieures à $3 \cdot 10^{-5}$ mole de SrCl_2 /l. Pour des valeurs supérieures, une étude conductimétrique permet d'affirmer que la chute du facteur de distribution est due à la précipitation du sel $(\text{C}_{12}\text{H}_{25} - \text{SO}_3)_2\text{Sr}$. Le produit de solubilité de ce composé est $1,2 \cdot 10^{-10}$.

L'effet néfaste du sodium n'est pas atténué. Une charge en Na^+ supérieure à $2 \cdot 10^{-3}$ mole de NaNO_3 /l entraîne une chute brutale de la valeur de $(\frac{\Gamma}{C})_{\text{Sr}}$

La présence de calcium est fort gênante. L'extraction du strontium est perturbée pour des charges en Ca^{++} supérieures à $4,5 \cdot 10^{-5}$ mole de $\text{CaCl}_2/1$. Une étude conductimétrique montre que la chute du facteur de distribution est due à la précipitation du sel $(\text{C}_{12}\text{H}_{25} - \Psi - \text{SO}_3)_2\text{Ca}$. Le produit de solubilité de ce composé est $1,8 \cdot 10^{-10}$.

Ces résultats montrent que les agents moussants non complexants retiennent peu le strontium, et sont ainsi très sensibles à l'influence du milieu et des ions étrangers. L'extraction-concentration du cation métallique est donc encore insuffisante et son domaine d'application reste limité. L'emploi d'un agent moussant complexant doit permettre d'obtenir de meilleurs résultats.

CHAPITRE IV

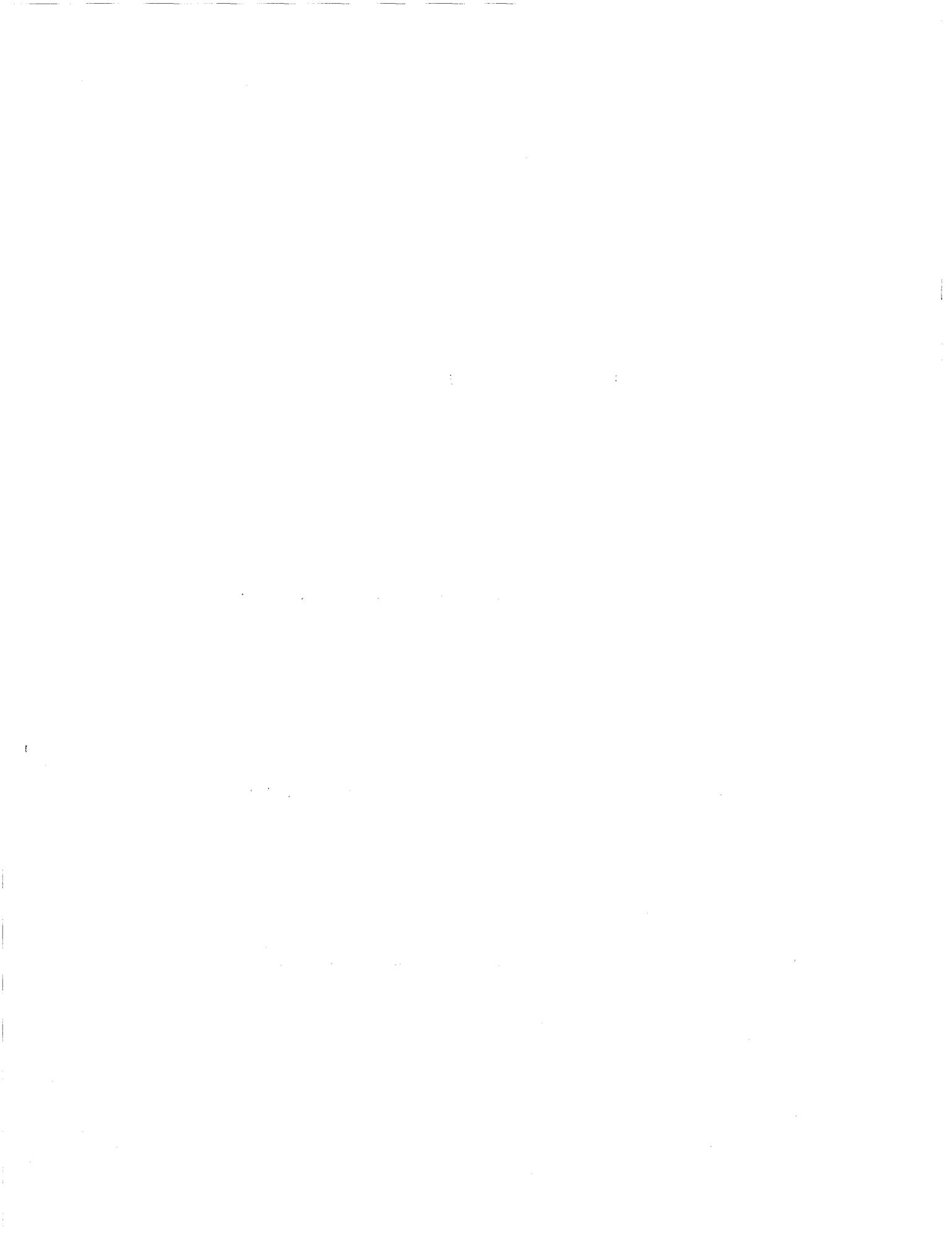
ETUDE DE L'EXTRACTION - CONCENTRATION

A L'AIDE

D'UN AGENT MOUSSANT COMPLEXANT

SEL TETRASODIQUE DE

L'ACIDE DODECYLBENZENEDIETHYLENETRIAMINETETRAACETIQUE.



1.1. DETERMINATION DE LA C.C.M.

Etant un agent tensio-actif, le DBDTTA présente le phénomène de formation de micelles.

La C.C.M. (concentration critique micellaire) du DBDTTA est déterminée par conductimétrie. La pente de la courbe indiquant la variation de la conductance d'une solution de DBDTTA en fonction de la concentration en celui-ci, décroît brutalement dès l'apparition des micelles.

Une solution de DBDTTA à 4,3 g/l est ajoutée à 100 cm³ d'eau distillée par fractions successives de 1 cm³. La valeur de la C.C.M. du DBDTTA est donnée par la courbe de la figure 22, soit : 0,25 g/l, c'est-à-dire $3,68 \cdot 10^{-4}$ mole/l.

Pour éviter la formation de micelles en cours de manipulation, la concentration en DBDTTA des solutions étudiées sur colonne d'équilibre, est choisie sensiblement égale à la moitié de la C.C.M., soit $2,2 \cdot 10^{-4}$ mole/l.

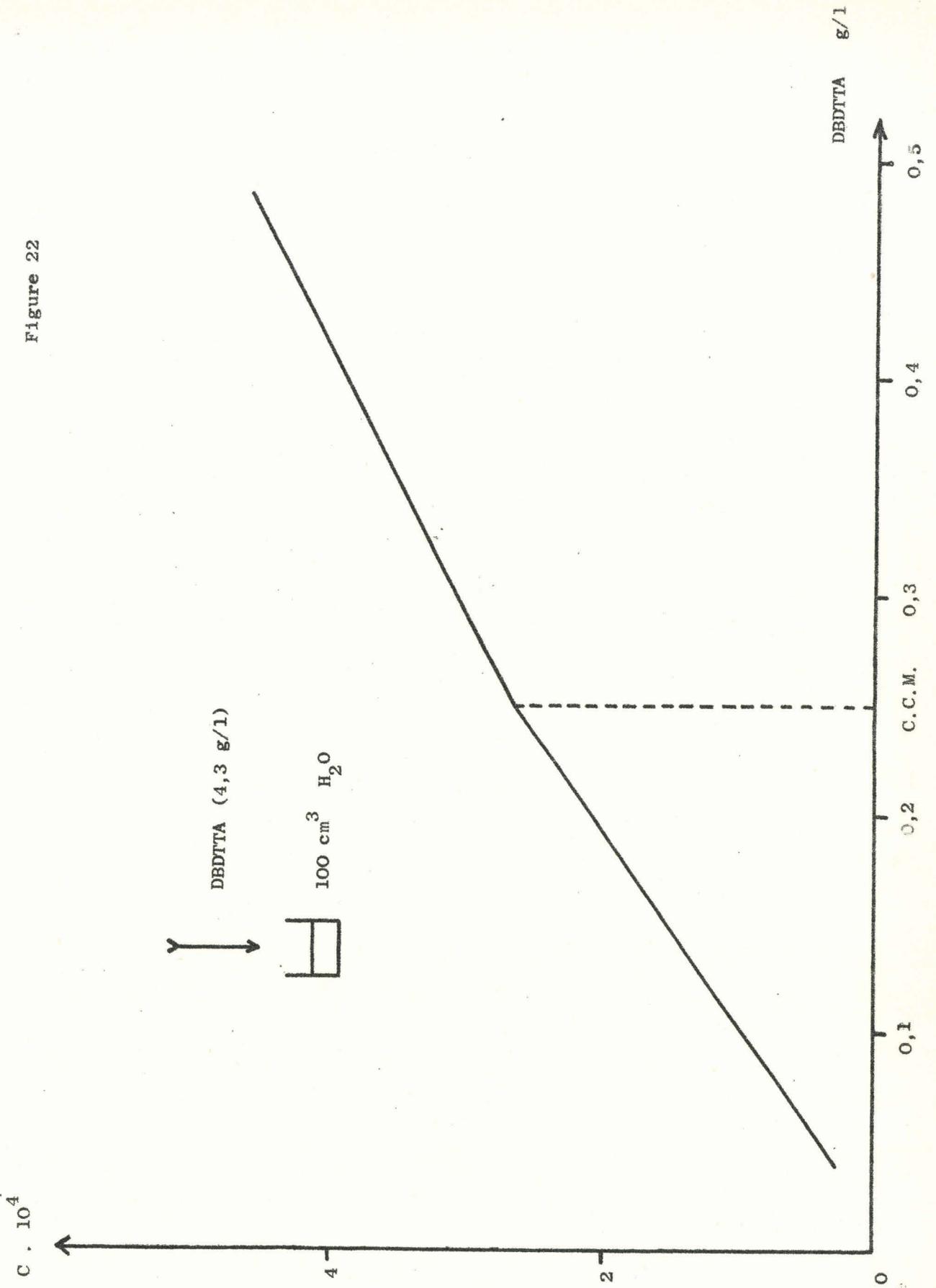
1.2. CALCUL DES CONSTANTES D'ACIDITE DU DBDTTA.

1.2.1. Etude potentiométrique.

L'acide du DBDTTA s'obtient par addition d'acide chlorhydrique à la solution du sel tétrasodique.

Lorsque la valeur du pH de la solution devient inférieure à 3,26, l'acide du DBDTTA précipite (voir le paragraphe "Influence du pH de la solution"). Il est alors possible de le recueillir. Le contrôle de la pureté du produit nécessite une analyse thermogravimétrique.

Figure 22



L'étude de la variation du pH au cours de la neutralisation du DBDTTA permet de déterminer les constantes d'acidité.

Pour éviter la présence de micelles, la concentration en DBDTTA de la solution de départ doit être nettement inférieure à la C.C.M. La nécessité d'opérer à force ionique constante impose la présence de nitrate de sodium.

Une solution de soude décarbonatée $2 \cdot 10^{-3}$ N est ajoutée, par fractions successives de 1 cm^3 , à une solution dont les concentrations en DBDTTA et en NaNO_3 sont respectivement 10^{-4} mole/l et 10^{-1} mole/l.

Les valeurs de pH sont mesurées à la température de 22°C .

La courbe de la figure 23 indique la variation du pH de la solution en fonction de a (rapport du nombre de molécules de soude ajouté au nombre de molécules d'acide mis en solution au départ).

Cette courbe est celle obtenue en général pour la neutralisation d'un polyacide. Elle présente 2 inflexions pour les valeurs $a = 2$ et $a = 3$. Les bas et les hauts pH sont des régions tampons.

La 1ère acidité du DBDTTA est neutralisée pour la valeur $a = 1$. Cette neutralisation n'est pas représentée sur la courbe. Ce phénomène est courant, et K.S. KLAUSEN, G.O. KALLAND et E. JACOBSEN l'ont obtenu avec l'acide triéthylène-tétraminehexaacétique (18).

La 2ème et 3ème acidités du DBDTTA sont neutralisées pour les valeurs $a = 2$ et $a = 3$. La première inflexion est bien plus importante que la seconde.

La 4ème acidité du DBDTTA est neutralisée pour la valeur $a = 4$. Cette neutralisation n'est pas représentée sur la courbe. Cela permet déjà de conclure à la faiblesse de cette acidité.

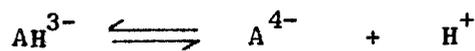
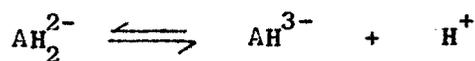
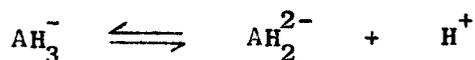
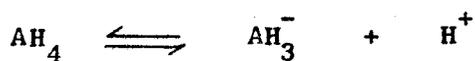
La courbe de neutralisation du DBDTTA (figure 23) permet de calculer les constantes d'acidité de ce polyacide.

1.2.2. Calcul.

La méthode de calcul des constantes d'acidité d'un polyacide utilisée par G. SCHWARZENBACH et A. WILLI (19) peut être employée avec le DBDTTA.

Suivant la nomenclature générale des acides, la formule condensée du DBDTTA est AH_4 .

Les équilibres de dissociation du DBDTTA en solution aqueuse sont :



A chacun de ces équilibres correspond une constante d'acidité k_1 .

$$k_1 = \frac{(AH_3^-) (H^+)}{(AH_4)} \quad (1)$$

$$k_2 = \frac{(AH_2^{2-}) (H^+)}{(AH_3^-)} \quad (2)$$

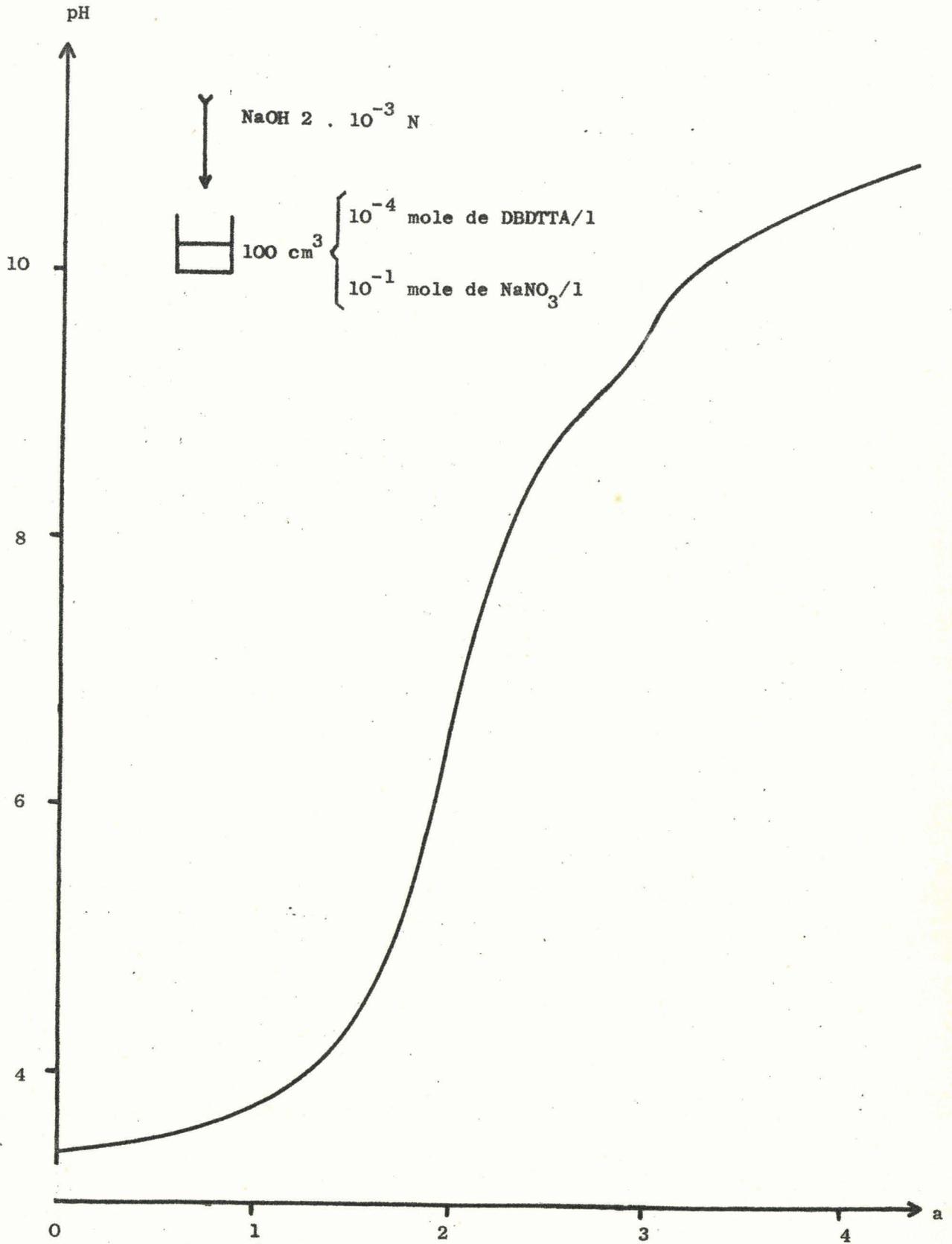
$$k_3 = \frac{(AH^-) (H^+)}{(AH_2^{2-})} \quad (3)$$

$$k_4 = \frac{(A^{4-}) (H^+)}{(AH^{3-})} \quad (4)$$

La concentration totale C_A de la solution en DBDTTA, sous forme dissociée ou non, est égale à :

$$C_A = (AH_4) + (AH_3^-) + (AH_2^{2-}) + (AH^{3-}) + (A^{4-}) \quad (5)$$

Figure 23



Au cours de la neutralisation de l'acide, l'addition de soude, c'est-à-dire d'ions OH^- , à la solution est, à chaque instant, égale à aC_A . Ces aC_A ions OH^- se combinent avec aC_A ions H^+ pour former aC_A moles d'eau. Si le nombre d'ions H^+ est supérieur à celui d'ions OH^- ajoutés, la concentration totale de la solution en ions H^+ libérés par le DBDTTA est égale à $aC_A + (\text{H}^+)$.

D'autre part, les ionisations de AH_4 en AH_3^- , AH_2^{2-} , AH^{3-} et A^{4-} libèrent respectivement 1, 2, 3 et 4 ions H^+ . Le bilan des ions H^+ s'écrit donc :

$$aC_A + (\text{H}^+) = (\text{AH}_3^-) + 2 (\text{AH}_2^{2-}) + 3 (\text{AH}^{3-}) + 4 (\text{A}^{4-}) \quad (6)$$

Pour simplifier l'écriture des calculs ci-dessous, les charges des divers ions ne sont plus indiquées.

Les expressions algébriques de (AH_4) , (AH_3) , (AH_2) et (AH) s'obtiennent à partir des équations (1), (2), (3) et (4).

$$(\text{AH}_4) = \frac{1}{k_1} \cdot (\text{AH}_3) \cdot (\text{H}) \quad (\text{AH}_4) = \frac{1}{k_1 k_2 k_3 k_4} \cdot (\text{A}) \cdot (\text{H})^4 \quad (7)$$

$$(\text{AH}_3) = \frac{1}{k_2} \cdot (\text{AH}_2) \cdot (\text{H}) \quad (\text{AH}_3) = \frac{1}{k_2 k_3 k_4} \cdot (\text{A}) \cdot (\text{H})^3 \quad (8)$$



$$(\text{AH}_2) = \frac{1}{k_3} \cdot (\text{AH}) \cdot (\text{H}) \quad (\text{AH}_2) = \frac{1}{k_3 k_4} \cdot (\text{A}) \cdot (\text{H})^2 \quad (9)$$

$$(\text{AH}) = \frac{1}{k_4} \cdot (\text{A}) \cdot (\text{H}) \quad (\text{AH}) = \frac{1}{k_4} \cdot (\text{A}) \cdot (\text{H}) \quad (10)$$

Les équations (6), (7), (8), (9) et (10) permettent d'obtenir la relation suivante :

$$(\text{A}) = [aC_A + (\text{H}^+)] \cdot \frac{1}{\frac{1}{k_2 k_3 k_4} (\text{H})^3 + \frac{2}{k_3 k_4} (\text{H})^2 + \frac{3}{k_4} (\text{H}) + 4} \quad (11)$$

En remplaçant (A) par cette expression algébrique (11) dans les équations (7), (8), (9) et (10), puis en reportant les valeurs obtenues pour (AH_4^-) , (AH_3) , (AH_2) et (AH) dans l'équation (5), le calcul conduit à la relation suivante :

$$k_2 k_3 k_4 \cdot \left[\frac{(4 - a)C_A}{(H)^3} - \frac{1}{(H)^2} \right] + k_2 k_3 \left[\frac{(3 - a)C_A}{(H)^2} - \frac{1}{(H)} \right] + k_2 \cdot \left[\frac{(2 - a)C_A}{(H)} - 1 \right] - \frac{(H)}{k_1} \cdot [aC_A + (H)] + C_A (1 - a) - (H) = 0 \quad (12)$$

Cette équation (12) est générale à tous les tétraacides. Elle permet d'obtenir les valeurs des 4 constantes d'acidité à partir de la courbe de neutralisation de l'acide.

Les valeurs de (H), C_A et a sont connues pour chaque point de la courbe de neutralisation du DBDTTA (figure 23). Le report de ces valeurs dans l'équation (12) conduit à un système de 4 équations à seulement 4 inconnues : k_1 , k_2 , k_3 , k_4 . La résolution de ce système est immédiate.

Afin d'améliorer la précision des résultats des calculs numériques, les points de la courbe sont choisis en dehors des régions tampons.

Les valeurs des 4 constantes d'acidité et celles des pk correspondants sont rassemblées dans le tableau 12.

Le DBDTTA est donc un tétraacide possédant une fonction acide fort, deux fonctions acides moyennes et une fonction acide très faible.

Tableau 12 : Constantes d'acidité du DBDTTA.

k_1	:	$3,5 \cdot 10^{-3}$	pk_1	:	2,45
k_2	:	$1,3 \cdot 10^{-5}$	pk_2	:	4,9
k_3	:	$1,15 \cdot 10^{-6}$	pk_3	:	5,95
k_4	:	$2,8 \cdot 10^{-10}$	pk_4	:	9,55
	:			:	

2 . INFLUENCE DE DIVERS PARAMETRES

SUR LE FACTEUR DE DISTRIBUTION DU STRONTIUM.

L'étude de diverses solutions dans la colonne d'équilibre a permis de déduire l'influence des paramètres suivants sur le facteur de distribution du strontium $(\frac{\Gamma}{C})_{Sr}$:

- concentration en DBDTTA.
- concentration en strontium
- p*H* de la solution.
- concentration en sodium.
- concentration en calcium.

Les résultats obtenus avec la colonne d'équilibre ne sont pas toujours très reproductibles. Il est donc nécessaire de faire plusieurs essais pour une même solution.

2.1. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN DBDTTA.

La concentration en chlorure de Sr 85 + 89 des solutions étudiées est 10^{-5} mole/l.

Les valeurs de la concentration en DBDTTA sont comprises entre 0,05 et 1 g/l.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau 13.

Tableau 13 : Influence de la concentration en DBDTTA.

DBDTTA	:	$f \cdot 10^2$:	$d \cdot 10^2$:	E	:	$(\frac{\Gamma}{C})_{Sr} \cdot 10^4$
g/l	:		:	cm	:		:	cm
0,05	:	1,03	:	7,2	:	231	:	285
0,1	:	0,98	:	6,8	:	166	:	184
0,15	:	0,85	:	6,2	:	136	:	119
0,2	:	0,78	:	6,1	:	65	:	51
0,25	:	0,80	:	6,4	:	28	:	23
0,3	:	0,60	:	6,1	:	14	:	8
0,5	:	0,58	:	6,2	:	6	:	3
1	:	0,92	:	6,5	:	3	:	2

La courbe $(\frac{\Gamma}{C})_{Sr} = f(\text{conc. en DBDTTA})$ est représentée sur la figure 24.

La concentration en agent moussant de la solution étudiée doit être suffisamment importante pour permettre la formation d'une mousse stable. Toutefois, plus elle croît, et plus le rapport du Sr au DBDTTA décroît. Il s'ensuit naturellement une décroissance de la valeur de $(\frac{\Gamma}{C})_{Sr}$, et l'extraction du strontium se fait dans des conditions beaucoup moins intéressantes.

La courbe (figure 24) indique une chute brutale de la valeur de $(\frac{\Gamma}{C})_{Sr}$ pour un accroissement de la concentration en DBDTTA. A une concentration en DBDTTA supérieure à la C.C.M. (0,25 g/l), la valeur du facteur de distribution du strontium devient très faible. La formation de micelles empêche celle du sel de strontium du DBDTTA.

Les concentrations inférieures à 0,05 g de DBDTTA/l ne permettent pas d'obtenir une mousse suffisamment stable.

Pour une faible concentration en cation métallique (10^{-5} mole de SrCl_2 /l) et pour une concentration en agent tensio-actif sensiblement égale à la moitié de la C.C.M., l'extraction du strontium avec le DBDTTA est nettement supérieure à celle obtenue avec le DBS.

2.4. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN STRONTIUM.

La concentration en DBDTTA des solutions étudiées est 0,15 g/l, c'est-à-dire $2,2 \cdot 10^{-4}$ mole/l.

L'addition de strontium se fait avec SrCl_2 . Les valeurs de la concentration en chlorure de strontium sont comprises entre $5 \cdot 10^{-7}$ et $5 \cdot 10^{-3}$ mole/l. La présence de 10^{-7} ou 10^{-6} mole de chlorure de Sr 85 + 89 /l permet de suivre la manipulation.

La valeur du pH est la même pour toutes les solutions, soit 7,2.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau 14.

La courbe $\left(\frac{\Gamma}{C}\right)_{\text{Sr}} = f(\text{conc. en Sr})$ est représentée sur la figure 25.

Pour les faibles concentrations en strontium ($5 \cdot 10^{-7}$ à 10^{-4} mole de SrCl_2 /l.), la valeur de $\left(\frac{\Gamma}{C}\right)_{\text{Sr}}$ reste constante et est nettement supérieure à celle obtenue dans le cas du DBS.

A partir de la concentration $3 \cdot 10^{-4}$ mole de SrCl_2 /l ($3 \cdot 10^{-5}$ mole/l pour le DBS), la valeur de $\left(\frac{\Gamma}{C}\right)_{\text{Sr}}$ décroît régulièrement. Elle devient nulle pour des concentrations supérieures à $2,4 \cdot 10^{-3}$ mole/l.

Il a semblé intéressant d'entreprendre d'une part l'étude de la courbe $\left(\frac{\Gamma}{C}\right)_{\text{Sr}} = f(\text{conc. en Sr})$, et d'autre part celle des complexes du DBDTTA avec le strontium.

Figure 24

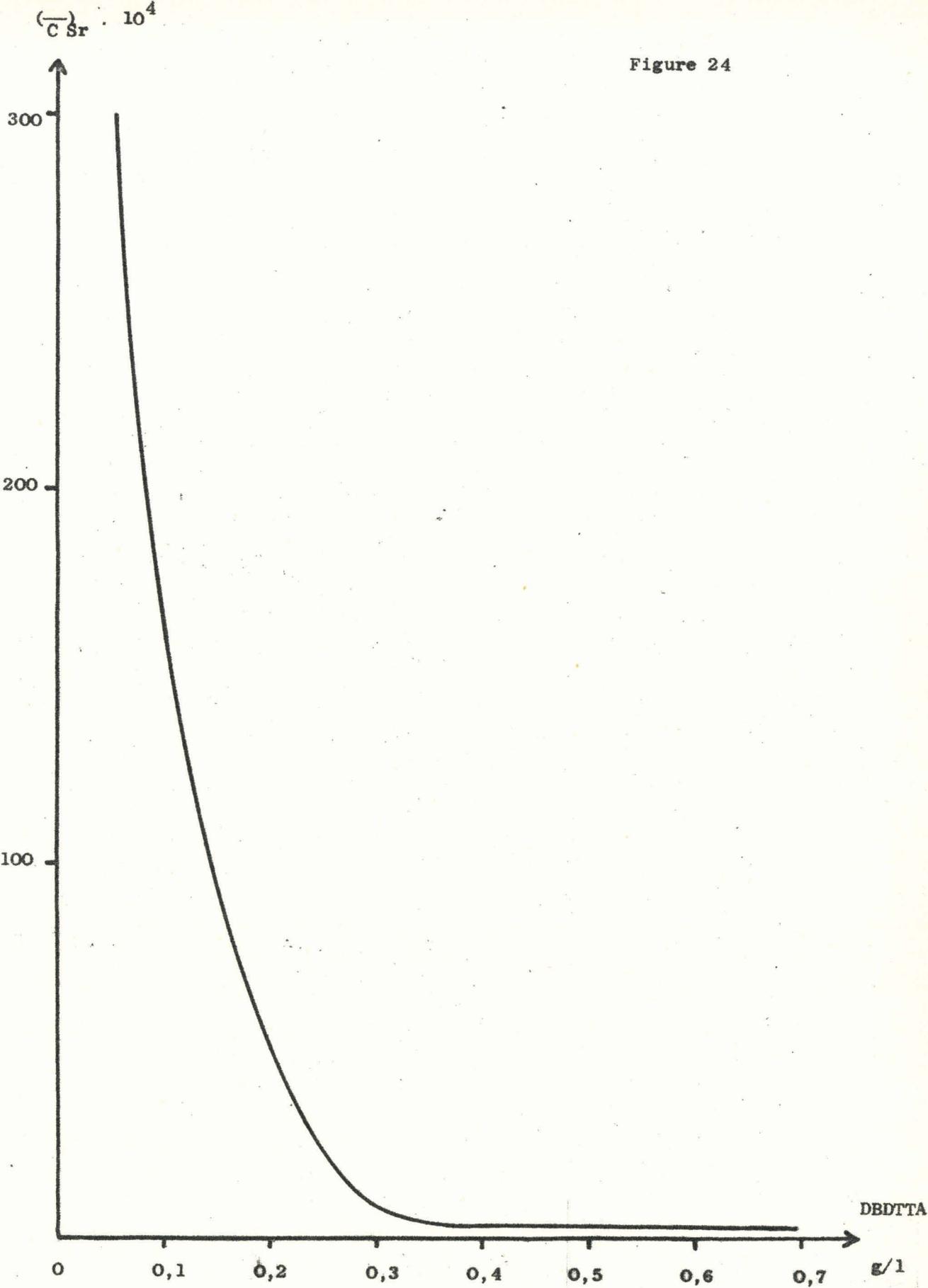


Figure 25

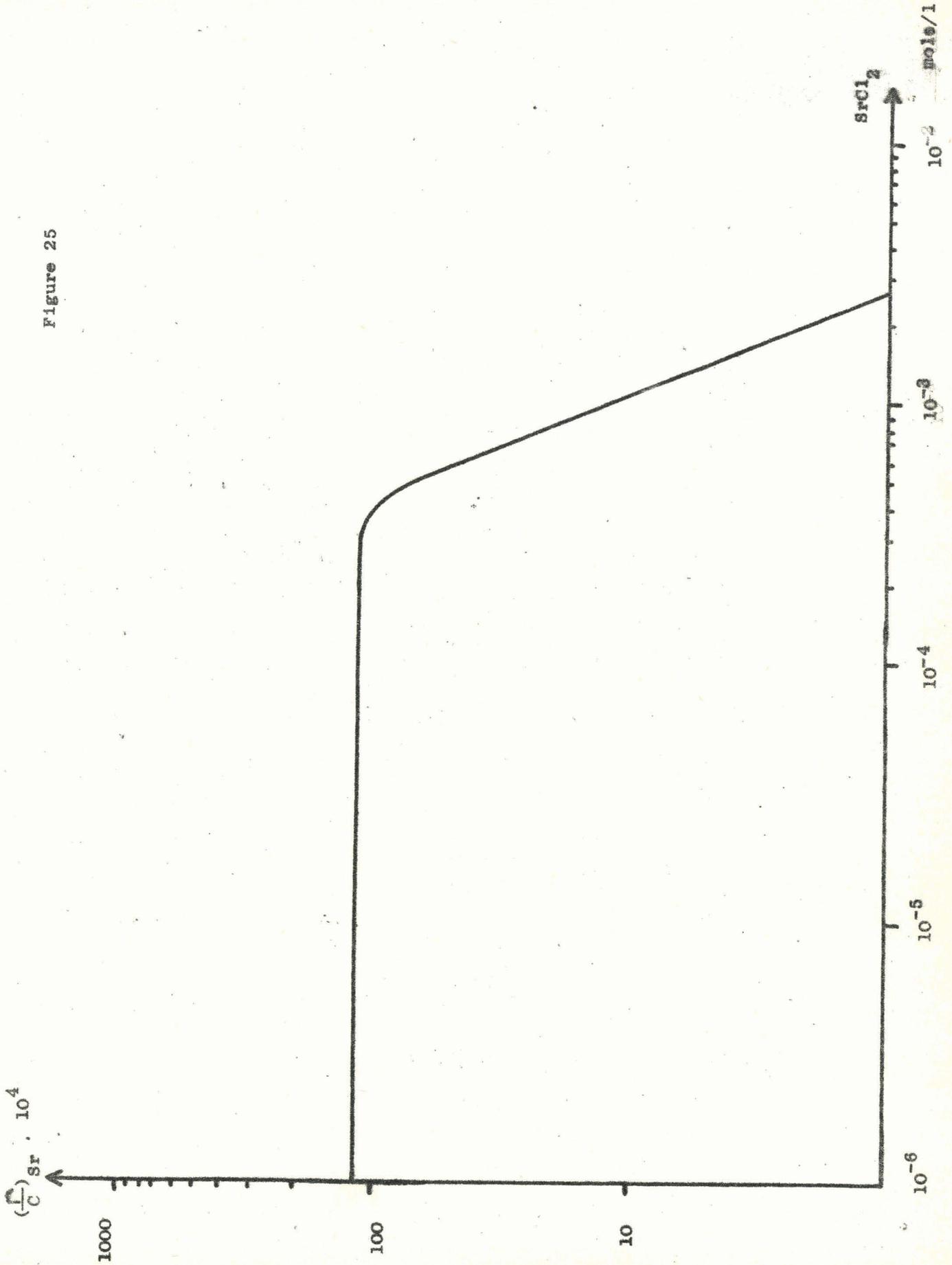


Tableau 14 : Influence de la concentration en strontium.

SrCl ₂ mole/l	f . 10 ²	d . 10 ² cm	E	($\frac{\Gamma}{C}$) _{Sr} . 10 ⁴ cm
5 . 10 ⁻⁷	0,78	6,3	138	113
10 ⁻⁶	0,83	6,1	137	115
5 . 10 ⁻⁶	0,79	6,2	134	109
10 ⁻⁵	0,81	6,5	136	119
5 . 10 ⁻⁵	0,84	6,2	137	118
10 ⁻⁴	0,77	6,4	132	108
5 . 10 ⁻⁴	0,77	6,1	80	62
10 ⁻³	0,63	6,3	19	12
2 . 10 ⁻³	0,94	6,4	3	2
5 . 10 ⁻³	0,85	6,1	0,8	0

2.2.1. Etude de la courbe $(\frac{\Gamma}{C})_{Sr} = f(\text{conc. en Sr})$.

2.2.1.1. Calcul du produit de solubilité d'un complexe du DBDTTA avec le strontium

Un léger louche est observé dans la solution à 5 . 10⁻⁴ mole de SrCl₂/l lors de son introduction dans la colonne d'équilibre. Il devient nettement plus important dans les solutions à 10⁻³ et 2 . 10⁻³ mole/l. La solution à 5.10⁻³ mole/l contient un abondant précipité. Par contre, les solutions à 10⁻⁶, 10⁻⁵ et 10⁻⁴ mole/l sont absolument claires.

Une étude identique à celle permettant d'expliquer l'influence de la concentration en strontium dans le cas du DBS, est entreprise avec le DBDTTA.

L'addition progressive de SrCl_2 à une solution de DBDTTA à $2,2 \cdot 10^{-4}$ mole/l permet de suivre l'évolution du phénomène. La solution, d'abord claire, devient ensuite trouble pour une certaine concentration en strontium. Un précipité blanc ne tarde pas à se former si l'addition de SrCl_2 continue. Par la suite, un excès de strontium n'entraîne plus de précipitation.

Une étude conductimétrique, semblable à celle faite avec le DBS, a permis de tracer les courbes des figures 26 et 27.

Ces deux courbes présentent chacune une cassure pour 2 valeurs précises de la concentration en strontium. La cassure de la première courbe (figure 26) a lieu pour une solution dont les concentrations en DBDTTA et en chlorure de strontium sont respectivement $2,01 \cdot 10^{-4}$ mole/l et $3,54 \cdot 10^{-4}$ mole/l, et indique le début de la formation du précipité. Celle de la seconde courbe (figure 27) a lieu pour une solution dont les concentrations en DBDTTA et en chlorure de strontium sont respectivement $2,07 \cdot 10^{-4}$ mole/l et $2,16 \cdot 10^{-3}$ mole/l, et indique la fin de la précipitation.

Une étude thermogravimétrique, sous atmosphère d'oxygène pur et sec, de la partie insoluble (Perte de poids : trouvée, 79,2 %, théorique 79,4 %) et un examen radiocristallographique du résidu non volatil (Produit final $\text{SrO} + \text{Na}_2\text{O}$) permettent de déterminer la composition du précipité. Celui-ci est essentiellement composé de complexe $(\text{DBDTTA})_2\text{Sr}$.

Le calcul du produit de solubilité s de $(\text{DBDTTA})_2\text{Sr}$ nécessite une étude conductimétrique semblable à celle entreprise avec le DBS. Les valeurs trouvées sont rassemblées dans le tableau 15.

Figure 26

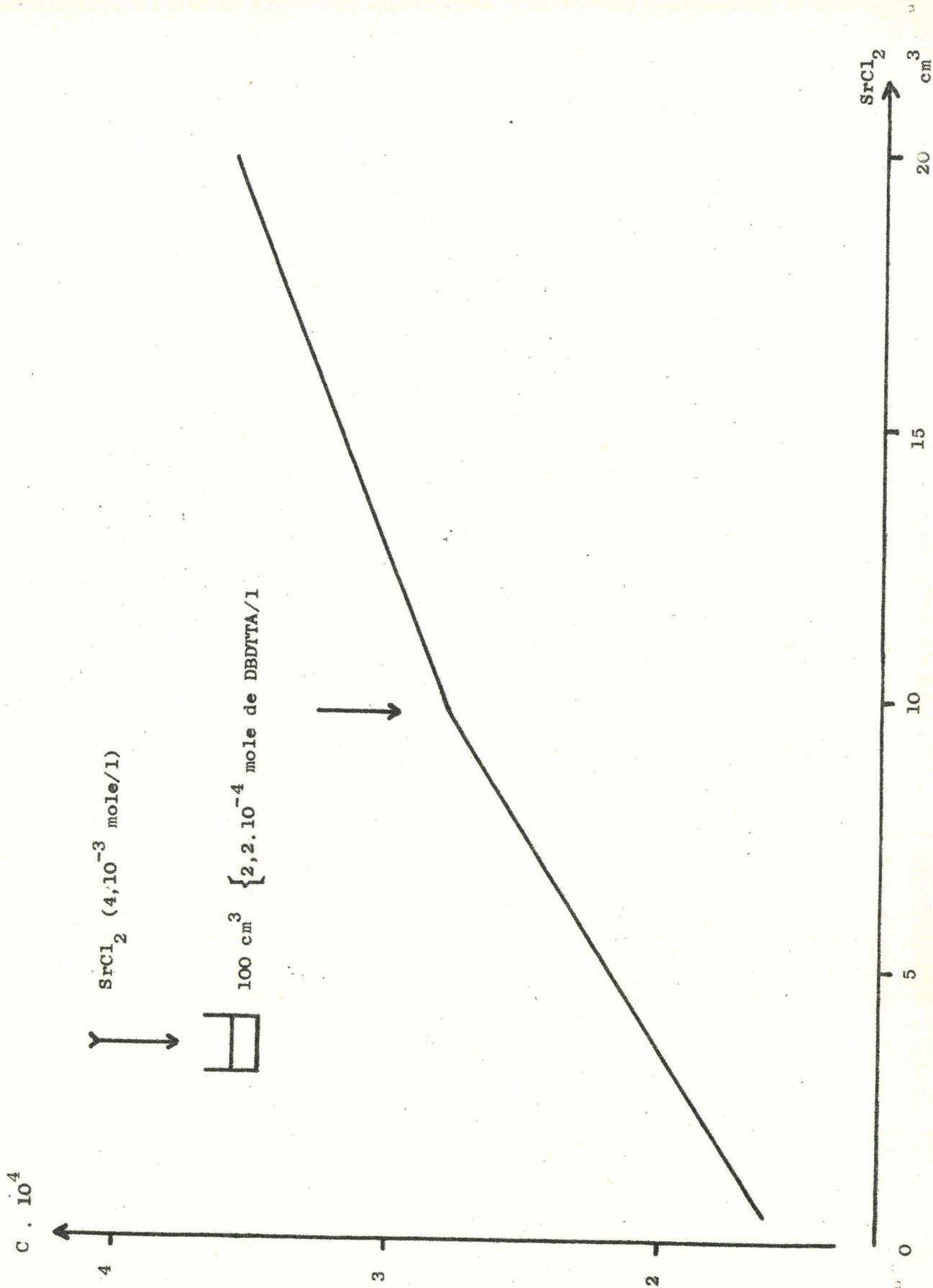


Figure 27

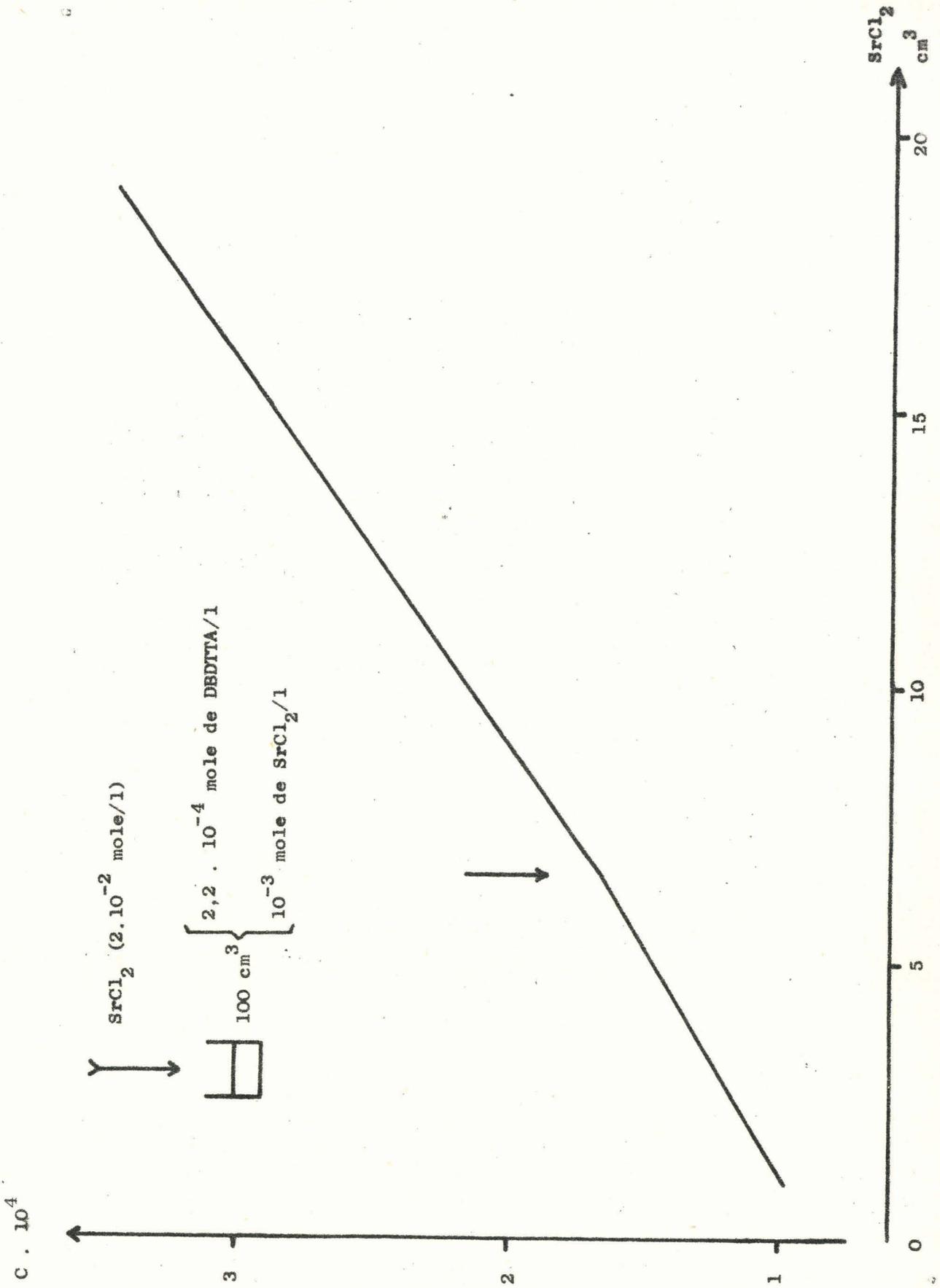


Tableau 15 : Produit de solubilité d'un complexe du DBDTTA avec le strontium.

(DBDTTA ⁻) ion g./l	:	(Sr ⁺⁺) ion g./l	:	s
3,54 . 10 ⁻⁴	:	2,01 . 10 ⁻⁴	:	1,43 . 10 ⁻¹¹
2,16 . 10 ⁻⁴	:	2,75 . 10 ⁻⁴	:	1,63 . 10 ⁻¹¹
2,78 . 10 ⁻⁴	:	2,22 . 10 ⁻⁴	:	1,37 . 10 ⁻¹¹
:	:	:	:	:

Le produit de solubilité de (DBDTTA)₂Sr est donc :

$$s = (\text{DBDTTA}^-)^2 \cdot (\text{Sr}^{++})$$

$$s = 1,48 \cdot 10^{-11}$$

2.2.1.2. Interprétation de la courbe $(\frac{\Gamma}{C})_{\text{Sr}} = f(\text{conc. en Sr})$.

La solution de DBDTTA et de strontium à partir de laquelle la valeur de $(\frac{\Gamma}{C})_{\text{Sr}}$ commence à décroître (figure 25) contient 2,2 . 10⁻⁴ mole de DBDTTA/l et 3 . 10⁻⁴ mole de SrCl₂/l. Le produit du carré de la concentration en DBDTTA et de la concentration en strontium de cette solution est égal à 1,45 . 10⁻¹¹. Cette valeur est sensiblement la même que celle trouvée pour le produit de solubilité s de (DBDTTA)₂Sr.

La solution de DBDTTA et de strontium pour laquelle la valeur de $(\frac{\Gamma}{C})_{\text{Sr}}$ devient nulle (figure 25), contient 2,2 . 10⁻⁴ mole de DBDTTA/l et 2,4 . 10⁻³ mole de SrCl₂/l. Le rapport de la concentration en DBDTTA à la concentration en strontium de cette solution est égal à 10,9.

La solution de DBDTTA et de strontium pour laquelle apparaît la cassure de la figure 27, contient $2,07 \cdot 10^{-4}$ mole de DBDTTA/l et $2,16 \cdot 10^{-3}$ mole de SrCl_2 /l. Le rapport de la concentration en DBDTTA à la concentration en strontium de cette solution est égal à 10,4. Cette valeur est sensiblement la même que celle du rapport précédent.

Ces constatations conduisent à l'interprétation suivante de la courbe $(\frac{\Gamma}{C})_{\text{Sr}} = f(\text{conc. en Sr})$.

Pour les solutions à faible concentration en strontium ($5 \cdot 10^{-7}$ à 10^{-4} mole de SrCl_2 /l), le facteur de distribution $(\frac{\Gamma}{C})_{\text{Sr}}$ reste sensiblement constant. La répartition du strontium dans la solution et dans la mousse se fait suivant un certain équilibre. A partir de la concentration de $3 \cdot 10^{-4}$ mole/l, le complexe du DBDTTA avec le strontium commence à précipiter, ce qui entraîne une chute de la valeur de $(\frac{\Gamma}{C})_{\text{Sr}}$. La concentration en strontium continuant à croître la précipitation devient de plus en plus importante, et la valeur de $(\frac{\Gamma}{C})_{\text{Sr}}$ décroît encore. A la concentration de $2,4 \cdot 10^{-3}$ mole /l, la totalité du complexe est précipitée. La solution est entièrement appauvrie en $(\text{DBDTTA})_2\text{Sr}$. La valeur de $(\frac{\Gamma}{C})_{\text{Sr}}$ est nulle.

2.2.2. Etude des complexes du DBDTTA avec le strontium.

Une étude voisine de celle de K.S. KIAUSEN, G.O. KALLAND et E. JACOBSEN sur l'acide triéthylènetétraminehexaacétique (18) est entreprise avec le DBDTTA afin de déterminer les formules des complexes de celui-ci avec le strontium, et de calculer les constantes de stabilité de ces derniers. Ce travail se divise de la façon suivante :

- Etude spectrophotométrique.
- Etude potentiométrique.
- Calcul des constantes de stabilité.

2.2.2.1. Etude spectrophotométrique.

Une étude spectrophotométrique permet de déterminer les formules des complexes du DBDTTA avec le strontium.

Les mesures de spectrophotométrie nécessitent des concentrations en DBDTTA et en strontium assez élevées. Toutefois, celles-ci sont limitées par les résultats de l'étude conductimétrique précédente (Les solutions doivent être parfaitement claires). Ainsi, les concentrations en DBDTTA et en strontium sont toujours choisies voisines de 10^{-4} mole/l.

Une exploration en continu du spectre d'absorption d'une solution à 10^{-4} mole de DBDTTA/l et 10^{-4} mole de SrCl_2 /l entre 180 m μ et 1.080 m μ , fait apparaître un seul pic d'absorption. Celui-ci a lieu entre 190 et 240 m μ , et la valeur maximum de la densité optique est sensiblement égale à 0,55.

Une étude préliminaire est entreprise pour 4 rapports DBDTTA/ SrCl_2 différents ($1,15 \cdot 10^{-4}$ mole de DBDTTA/l ; $0,23 \cdot 10^{-4}$; $0,575 \cdot 10^{-4}$; $1,15 \cdot 10^{-4}$ et $2,3 \cdot 10^{-4}$ mole de SrCl_2 /l). Les valeurs du pH des solutions sont comprises entre 4 et 10,7. Cela nécessite l'emploi des milieux tampons suivants :

- acide acétique (à diverses concentrations).
- acide acétique + acétate de sodium (à diverses concentrations).
- acide borique + borax.
- borax.
- bicarbonate de sodium + carbonate de sodium.

L'exploration du domaine compris entre 190 et 240 m μ conduit à plusieurs courbes : densité optique = f (λ). Un certain nombre d'entre elles est représenté sur la figure 28.

Pour le rapport DBDTTA/ SrCl_2 égal à 2/2, la position des courbes d'absorption est indépendante de la valeur du pH de la solution. Le maximum a toujours lieu à la longueur d'onde 215 m μ .

Figure 28

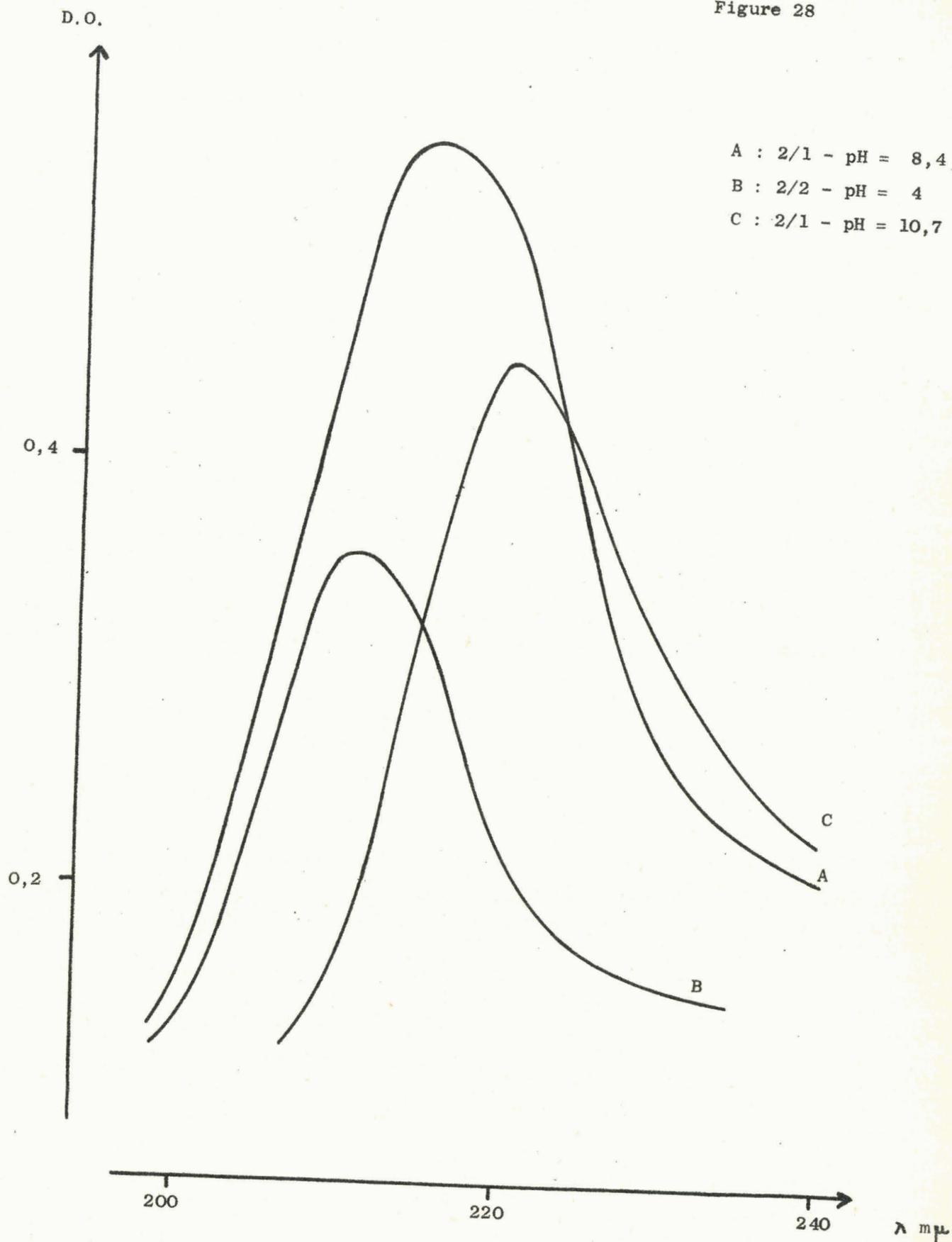
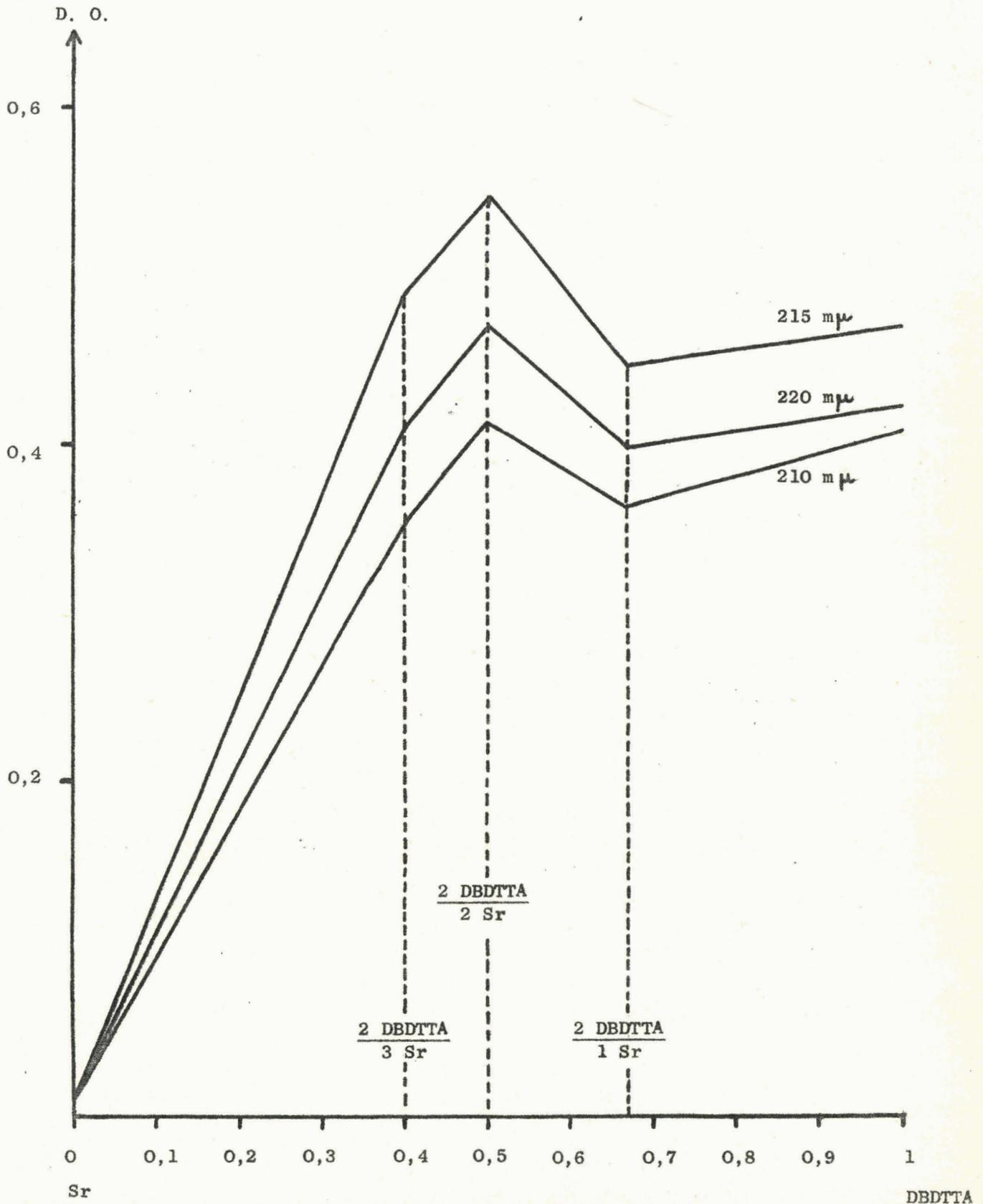


Figure 29



Seulement 3 acidités sont libres, et ainsi peuvent réagir avec le cation métallique.

La configuration de cette formule conduit également à choisir 2/2 pour expliquer la formation des 3 complexes. La plus forte acidité du DBDTTA est celle occupant la position I. Les acidités II et III sont celles de force moyenne. L'acidité IV est très faible. Le complexe $(\text{DBDTTA})_2\text{Sr}$ s'obtient par réaction d'un atome de Sr avec les acidités I de 2 molécules de DBDTTA. Le complexe $(\text{DBDTTA})_2\text{Sr}_2$ se déduit du précédent en fixant un atome de Sr sur les 2 acidités II des 2 molécules de DBDTTA. Le 3ème complexe, $(\text{DBDTTA})_2\text{Sr}_3$, se déduit du précédent en fixant un atome de Sr sur les 2 acidités III des 2 molécules de DBDTTA. La chélation du strontium avec les atomes d'azote augmente la stabilité des complexes. L'impossibilité d'obtenir un quatrième complexe est peut-être due non seulement à la faiblesse de l'acidité IV et à un encombrement stérique, mais aussi à la présence de seulement 3 atomes d'azote dans la molécule de DBDTTA.

La valeur du coefficient d'extinction moléculaire ϵ s'obtient à partir de la relation suivante :

$$\log \frac{I_0}{I} = \epsilon \cdot l \cdot c$$

Les positions des maxima des courbes d'absorption et les valeurs des coefficients d'extinction moléculaire des 3 complexes dans le domaine de pH compris entre 4 et 10,7 et pour une force ionique constante de 0,1 mole de NaNO_3/l , sont rapportées ci-dessous :

- La position du maximum de la courbe d'absorption du complexe $(\text{DBDTTA})_2\text{Sr}$ se trouve entre les longueurs d'onde 210 et 221 $m\mu$. La valeur du coefficient d'extinction moléculaire est comprise entre 6.320 et 7.600.

- La position du maximum de la courbe d'absorption du complexe $(\text{DBDTTA})_2\text{Sr}_2$ est fixe et se trouve à la longueur d'onde 215 $m\mu$. La valeur du coefficient d'extinction moléculaire est 9.570.

- La position du maximum de la courbe d'absorption du complexe $(\text{DBDTTA})_2\text{Sr}_3$ se trouve entre les longueurs d'onde 213 et 227 $\text{m}\mu$. La valeur du coefficient d'extinction moléculaire est comprise entre 7.030 et 9.160.

2.2.2.2. Etude potentiométrique.

L'étude de la variation du pH au cours de la neutralisation des complexes du DBDTTA avec le strontium permet de déterminer les constantes de stabilité.

Ce travail s'effectue à partir de l'acide du DBDTTA, obtenu par addition d'acide chlorhydrique à la solution du sel tétrasodique. Lorsque la valeur du pH de la solution devient inférieure à 3,26, l'acide du DBDTTA précipite (voir le paragraphe "Influence du pH de la solution"). Il est alors possible de le recueillir. Le contrôle de la pureté du produit nécessite une analyse thermogravimétrique.

Pour éviter la formation d'un précipité, les concentrations en DBDTTA et en strontium sont toujours voisines de 10^{-4} mole/l. La nécessité d'opérer à force ionique constante impose la présence de nitrate de sodium (10^{-1} mole/l).

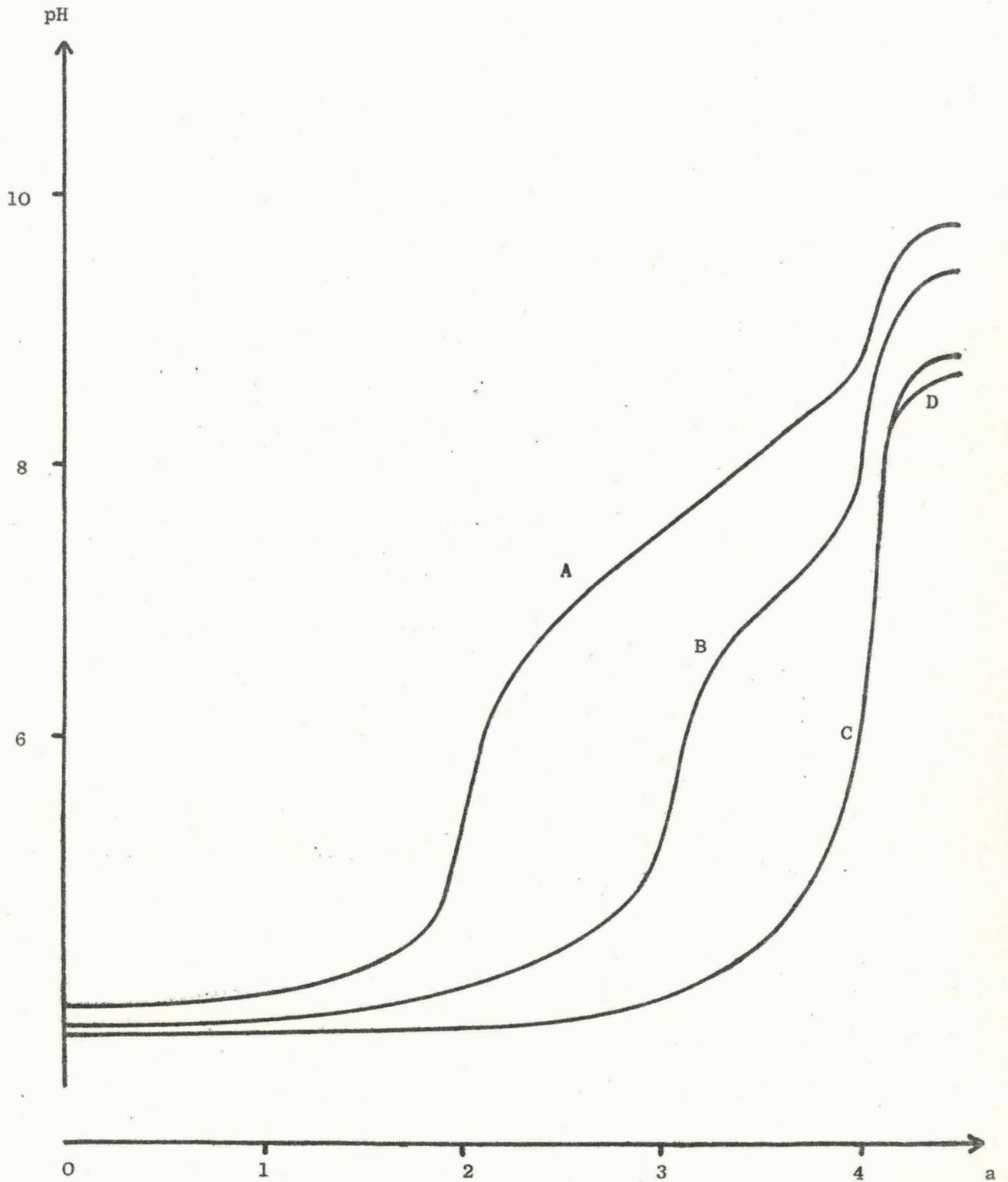
Une solution de soude décarbonatée $2 \cdot 10^{-3}$ N est ajoutée, par fractions successives de 1 cm^3 , à des solutions dont les concentrations en DBDTTA et en SrCl_2 sont celles correspondant à la formation des 3 complexes ($0,575 \cdot 10^{-4}$ mole de DBDTTA/l ; et $0,288 \cdot 10^{-4}$; $0,575 \cdot 10^{-4}$; $0,864 \cdot 10^{-4}$ mole de SrCl_2 /l) et à une autre solution contenant un important excès de chlorure de strontium ($0,575 \cdot 10^{-4}$ mole de DBDTTA/l et $2,3 \cdot 10^{-4}$ mole de SrCl_2 /l).

Les valeurs de pH sont mesurées à la température de 22°C.

Les courbes de la figure 30 indiquent les variations du pH des diverses solutions en fonction de α (rapport du nombre de molécules de soude ajouté au nombre de molécules d'acide mis en solution au départ).

Une région tampon apparaît sur chaque courbe aux bas pH (3,5 à 4).

Figure 30



La courbe A (complexe $(\text{DBDTTA})_2\text{Sr}$) présente 2 inflexions pour les valeurs $a = 2$ et $a = 4$. La neutralisation se fait en 2 temps. L'absence d'inflexion au point $a = 3$ est un phénomène courant (18).

La courbe B (complexe $(\text{DBDTTA})_2\text{Sr}_2$) présente 2 inflexions pour les valeurs $a = 3$ et $a = 4$. La neutralisation se fait en 2 temps.

La courbe C (complexe $(\text{DBDTTA})_2\text{Sr}_3$) présente seulement une inflexion pour la valeur $a = 4$. Elle correspond à la neutralisation d'un monoacide.

La courbe D (excès de chlorure de strontium) est identique à la courbe précédente. Cela confirme l'impossibilité d'obtenir un quatrième complexe du DBDTTA avec le strontium.

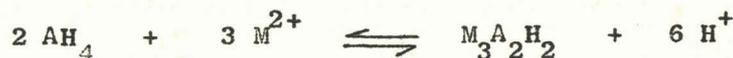
Les courbes de la figure 30 permettent de calculer les constantes de stabilité des complexes du DBDTTA avec le strontium.

2.2.2.3. Calcul.

La méthode de calcul de la constante de stabilité d'un complexe utilisée par G. SCHWARZENBACH (21) et E. UHLIG (22) peut être employée avec le DBDTTA.

Suivant la nomenclature générale des acides, la formule condensée du DBDTTA est AH_4 . La notation M^{2+} est celle utilisée le plus fréquemment pour désigner un cation métallique bivalent.

Les équilibres de formation des complexes du DBDTTA avec le strontium sont :



Les équilibres de dissociation de ces complexes en solution aqueuse sont:





A chacun de ces équilibres, il correspond une constante de stabilité K_i :

$$K_1 = \frac{(M_2 A_2 H_6)}{(M^{2+}) (A H_3^-)^2} \quad (13)$$

$$K_2 = \frac{(M_2 A_2 H_4)}{(M^{2+}) (M_2 A_2 H_4^{2-})} \quad (14)$$

$$K_3 = \frac{(M_3 A_2 H_2)}{(M^{2+}) (M_2 A_2 H_2^{2-})} \quad (15)$$

Les calculs intermédiaires nécessitent l'emploi des constantes d'équilibre suivantes :

$$K_4 = \frac{(M_2 A_2 H_4)}{(M^{2+})^2 (A H_2^{2-})^2} \quad (16)$$

$$K_5 = \frac{(M_3 A_2 H_2)}{(M^{2+})^3 (A H^{3-})^2} \quad (17)$$

$$K_6 = \frac{(M_2 A_2 H_4^{2-})}{(M^{2+}) (A H_2^{2-})^2} \quad (18)$$

$$K_7 = \frac{(M_2 A_2 H_2^{2-})}{(M^{2+})^2 (A H^{3-})^2} \quad (19)$$

L'expression générale des constantes d'acidité du DBDTTA est :

$$k_i = \frac{(AH_{4-i}^{1-}) (H^+)}{(AH_{5-i}^{(i-1)-})} \quad (20)$$

La concentration totale C_M de la solution en cation métallique, sous forme complexée ou non, est égale à :

$$C_M = (M^{2+}) + (MA_2H_6) + 2(M_2A_2H_4) + 3(M_3A_2H_2) + (MA_2H_4^{2-}) + 2(M_2A_2H_2^{2-}) \quad (21)$$

La concentration totale C_A de la solution en DBDTTA, sous forme ionisée ou non, est égale à :

$$C_A = (AH_4) + (AH_3^-) + (AH_2^{2-}) + (AH^{3-}) + (A^{4-}) + 2(MA_2H_6) + 2(M_2A_2H_4) + 2(M_3A_2H_2) + 2(MA_2H_4^{2-}) + 2(M_2A_2H_2^{2-}) \quad (22)$$

L'addition des protons libérés par la formation des complexes métalliques à l'équation (6) permet d'écrire le bilan des ions H^+ :

$$aC_A + (H^+) = (AH_3^-) + 2(AH_2^{2-}) + 3(AH^{3-}) + 4(A^{4-}) + 2(MA_2H_6) + 4(M_2A_2H_4) + 6(M_3A_2H_2) + 4(MA_2H_4^{2-}) + 6(M_2A_2H_2^{2-}) \quad (23)$$

Pour simplifier l'écriture des calculs ci-dessous, les charges des divers ions ne sont plus indiquées.

Une première étape du calcul consiste à envisager la seule formation du complexe MA_2H_6 .

La forme ionisée $MA_2H_4^{2-}$ est présente dans la solution.

Les équations (21), (22) et (23) deviennent :

$$C_M = (M) + (MA_2H_6) + (MA_2H_4) \quad (24)$$

$$C_A = (AH_4) + (AH_3) + (AH_2) + (AH) + (A) + 2(MA_2H_6) + 2(MA_2H_4) \quad (25)$$

$$aC_A + (H) = (AH_3) + 2(AH_2) + 3(AH) + 4(A) + 2(MA_2H_6) + 4(MA_2H_4) \quad (26)$$

Les expressions algébriques de (MA_2H_6) et (MA_2H_4) s'obtiennent à partir des équations (13) et (18) :

$$(MA_2H_6) = K_1 \cdot (M) \cdot (AH_3)^2 \quad (27)$$

$$(MA_2H_4) = K_6 \cdot (M) \cdot (AH_2)^2 \quad (28)$$

Les équations (24), (25) et (26) peuvent alors s'écrire :

$$C_M = (M) + K_1 \cdot (M) \cdot (AH_3)^2 + K_6 \cdot (M) \cdot (AH_2)^2 \quad (29)$$

$$C_A = (AH_4) + (AH_3) + (AH_2) + (AH) + (A) + 2 K_1 \cdot (M) \cdot (AH_3)^2 + 2 K_6 \cdot (M) \cdot (AH_2)^2 \quad (30)$$

$$aC_A + (H) = (AH_3) + 2(AH_2) + 3(AH) + 4(A) + 2 K_1 \cdot (M) \cdot (AH_3)^2 + 4 K_6 \cdot (M) \cdot (AH_2)^2 \quad (31)$$

En remplaçant, dans ces 3 dernières équations, (AH_4) , (AH_3) , (AH_2) et (AH) par les expressions des équations (7), (8), (9) et (10), le calcul conduit aux relations suivantes :

$$C_M = (M) + K_1 \cdot (M) \cdot \frac{1}{k_2^2 k_3^2 k_4^2} (A)^2 \cdot (H)^3 + K_6 (M) \frac{1}{k_3^2 k_4^2} (A)^2 \cdot (H)^4 \quad (32)$$

$$C_A = \frac{1}{k_1 k_2 k_3 k_4} (A) (H)^4 + \frac{1}{k_2 k_3 k_4} (A) (H)^3 + \frac{1}{k_3 k_4} (A) (H)^2 + \frac{1}{k_4} (A) (H) + (A) + 2 K_1 \cdot (M) \cdot \frac{1}{k_2^2 k_3^2 k_4^2} (A)^2 (H)^6 + 2 K_6 (M) \frac{1}{k_3^2 k_4^2} (A)^2 (H)^2 \quad (33)$$

$$aC_A + (H) = \frac{1}{k_2 k_3 k_4} (A) (H)^3 + \frac{2}{k_3 k_4} (A) (H)^2 + \frac{3}{k_4} (A) (H) + 4 (A) + 2 K_1 (M) \frac{1}{k_2^2 k_3^2 k_4^2} (A)^2 (H)^6 + 4 K_6 (M) \frac{1}{k_3^2 k_4^2} (A)^2 (H)^4 \quad (34)$$

L'équation (32) permet d'obtenir l'expression algébrique de (M) suivante :

$$(M) = \frac{C_M}{1 + K_1 \frac{1}{k_2^2 k_3^2 k_4^2} (A)^2 (H)^3 + K_6 \cdot \frac{1}{k_3^2 k_4^2} (A)^2 (H)^4} \quad (35)$$

Cette expression de (M) est reportée dans les équations (33) et (34).

Les valeurs des constantes d'acidité k_1, k_2, k_3 sont connues.

Les valeurs de (H), C_A, C_M et a sont connues pour chaque point de la courbe A de la figure 30. Le report de ces valeurs dans les dernières équations obtenues conduit à un système de plusieurs équations à seulement 3 inconnues : K_1, K_6 et (A). La résolution de ce système est immédiate.

Afin d'améliorer la précision des résultats des calculs numériques, les points de la courbe sont choisis en dehors des régions tampons, c'est-à-dire dans le domaine de pH compris entre 4,5 et 8.

Les valeurs de K_1 et K_6 sont donc obtenues avec ce système d'équations.

Une deuxième étape du calcul consiste à envisager seulement la formation des complexes MA_2H_6 et $M_2A_2H_4$.

Le raisonnement est semblable à celui exposé précédemment. Les constantes K_4 et K_7 interviennent dans les calculs.

L'équation (35) est alors du 2ème degré en (M). La racine négative est rejetée.

Les valeurs de (H) , C_A , C_M et a sont connues pour chaque point de la courbe B de la figure 30. Le report de ces valeurs dans les dernières équations obtenues conduit à un système de plusieurs équations à seulement 3 inconnues : K_4 , K_7 et (A) . La résolution de ce système est immédiate.

Afin d'améliorer la précision des résultats des calculs numériques, les points de la courbe sont choisis en dehors des régions tampons, c'est-à-dire dans le domaine de pH compris entre 5 et 8.

Les valeurs de K_4 et K_7 sont ainsi obtenues.

Une troisième étape du calcul consiste à envisager la formation des 3 complexes MA_2H_6 , $M_2A_2H_4$ et $M_3A_2H_2$.

Le raisonnement est semblable à ceux exposés précédemment. La constante K_5 intervient dans les calculs.

L'équation (35) est alors du 3ème degré en (M) . Elle se résoud graphiquement. La racine négative et celle supérieure à la valeur de C_M sont rejetées.

Les valeurs de (H) , C_A , C_M et a sont connues pour chaque point de la courbe C de la figure 30. Le report de ces valeurs dans les dernières équations obtenues conduit à un système de plusieurs équations à seulement 2 inconnues: K_5 et (A) . La résolution de ce système est immédiate.

Afin d'améliorer la précision des résultats des calculs numériques, les points de la courbe sont choisis en dehors des régions tampons, c'est-à-dire dans le domaine de pH compris entre 6 et 9.

La valeur de K_5 est ainsi obtenue.

Les rapports K_4/K_6 et K_5/K_7 permettent de connaître les valeurs des constantes K_2 et K_3 .

Tous ces calculs se font par approximations successives. Ainsi, les valeurs des log k sont obtenues à 0,1 unité près.

Les valeurs des constantes de stabilité des complexes du DBDTTA avec le strontium, et celles des log K correspondants sont rassemblées dans le tableau 16.

Tableau 16 : Constantes de stabilité des complexes du DBDTTA avec le strontium.

:	:	:	:
K_1	:	$4,6 \cdot 10^{15}$	$\log K_1$:
			15,6
K_2	:	$2,5 \cdot 10^{14}$	$\log K_2$:
			14,4
K_3	:	$2,6 \cdot 10^{14}$	$\log K_3$:
			14,4
:			:

Les 3 complexes du DBDTTA avec le strontium sont donc très stables. Le plus stable est le composé $(\text{DBDTTA})_2\text{Sr}$. Les deux autres, $(\text{DBDTTA})_2\text{Sr}_2$ et $(\text{DBDTTA})_2\text{Sr}_3$, ont des stabilités identiques.

2.3. INFLUENCE DU pH DE LA SOLUTION.

Les concentrations en DBDTTA et en chlorure de Sr 85 + 89 des solutions étudiées sont respectivement $2,2 \cdot 10^{-4}$ mole/l et 10^{-5} mole/l.

L'addition de soude ou d'acide chlorhydrique à la solution de départ permet de choisir la valeur du pH. Celle-ci est comprise entre 3 et 13.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau 17.

La courbe $(\frac{\Gamma}{C})_{\text{Sr}} = f(\text{pH})$ est représentée sur la figure 31.

L'influence du pH de la solution de départ sur le facteur de distribution $(\frac{\Gamma}{C})_{\text{Sr}}$ est importante seulement en milieu acide.

Aux bas pH, il existe une compétition entre les ions H^+ et les ions Sr^{++} vis-à-vis des molécules de DBDTTA :



Tableau 17 : Influence du pH de la solution.

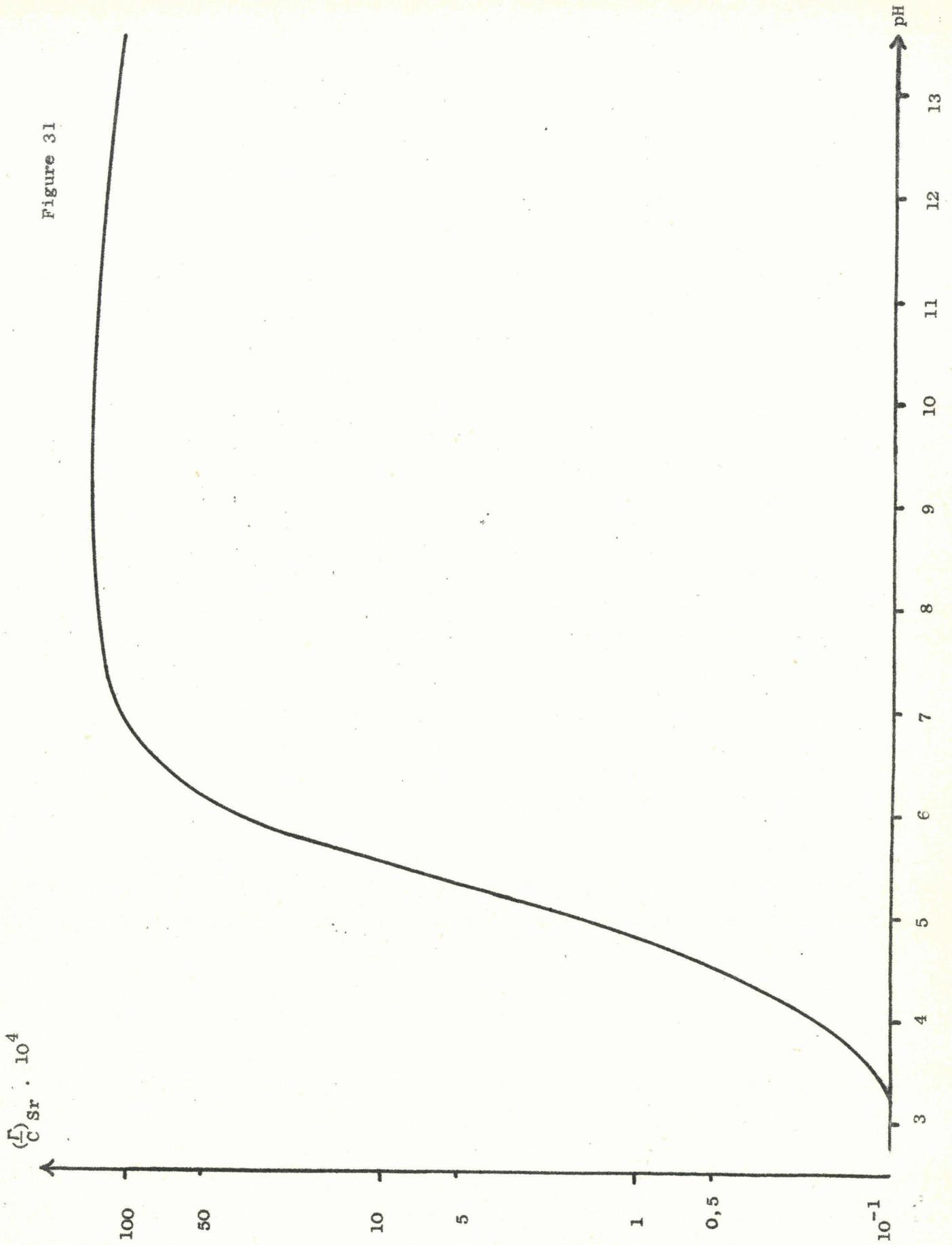
pH	$f \cdot 10^2$	$d \cdot 10^2$ cm	E	$\left(\frac{\Gamma}{C}\right)_{\text{Sr}} \cdot 10^4$
3	0,82	6,5	0,7	0
3,3	0,85	6,3	1,0	0
4	0,66	6,1	1,3	0,2
5	0,68	6,1	3,3	1,6
6	0,95	6,3	43	42
7	0,85	6,2	136	119
8	0,94	6,3	128	126
9	0,93	6,1	138	130
10	0,92	6,5	130	128
11	0,88	6,2	125	113
12	0,90	6,3	128	120
13	0,95	6,5	106	108

En milieu fortement acide, le premier équilibre est prépondérant. Les sodiums du DBDTTA sont plutôt remplacés par des ions H^+ que par des ions Sr^{++} . La valeur de $\left(\frac{\Gamma}{C}\right)_{\text{Sr}}$ diminue. La présence de l'équilibre ci-dessous accentue encore cette diminution :



Pour les valeurs de pH inférieures à environ 3,3, l'acide du DBDTTA précipite. Une étude conductimétrique et potentiométrique permet de déterminer exactement le pH de début de précipitation. Une solution d'acide chlorhydrique est ajoutée à plusieurs solutions contenant à la fois du DBDTTA et du chlorure de

Figure 31



strontium. Un précipité blanc apparaît lorsque le pH de la solution atteint la valeur de 3,26. Celle-ci est vérifiée par redissolution du précipité avec de la soude.

Aux hauts pH, la valeur de $(\frac{\Gamma}{C})_{Sr}$ reste constante. Les ions Na^+ n'ont aucune influence néfaste sur l'extraction du strontium, comme le prouvent les résultats obtenus dans le paragraphe suivant.

2.4. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN SODIUM.

Les concentrations en DBDTTA et en chlorure de Sr 85 + 89 des solutions étudiées sont respectivement $2,2 \cdot 10^{-4}$ mole/l et 10^{-5} mole/l.

L'addition de sodium se fait avec $NaNO_3$. Les valeurs de la concentration en nitrate de sodium sont comprises entre 10^{-6} et 5 moles/l.

La valeur du pH est la même pour toutes les solutions, soit 7,2.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau 18.

La courbe $(\frac{\Gamma}{C})_{Sr} = f(\text{conc. en Na})$ est représentée sur la figure 32.

L'influence des ions Na^+ est absolument nulle. La valeur de $(\frac{\Gamma}{C})_{Sr}$ reste constante et est nettement supérieure à celle obtenue dans le cas du DBS.

Le ESNa et le DBS réagissent avec le strontium par échange ionique. Le DBDTTA, au contraire, réagit avec le strontium par formation de complexe (chélate). Ainsi, cet agent tensio-actif retient plus fortement le cation métallique, et les ions Na^+ n'arrivent pas à déplacer les ions Sr^{++} .

Tableau 18 : Influence de la concentration en sodium.

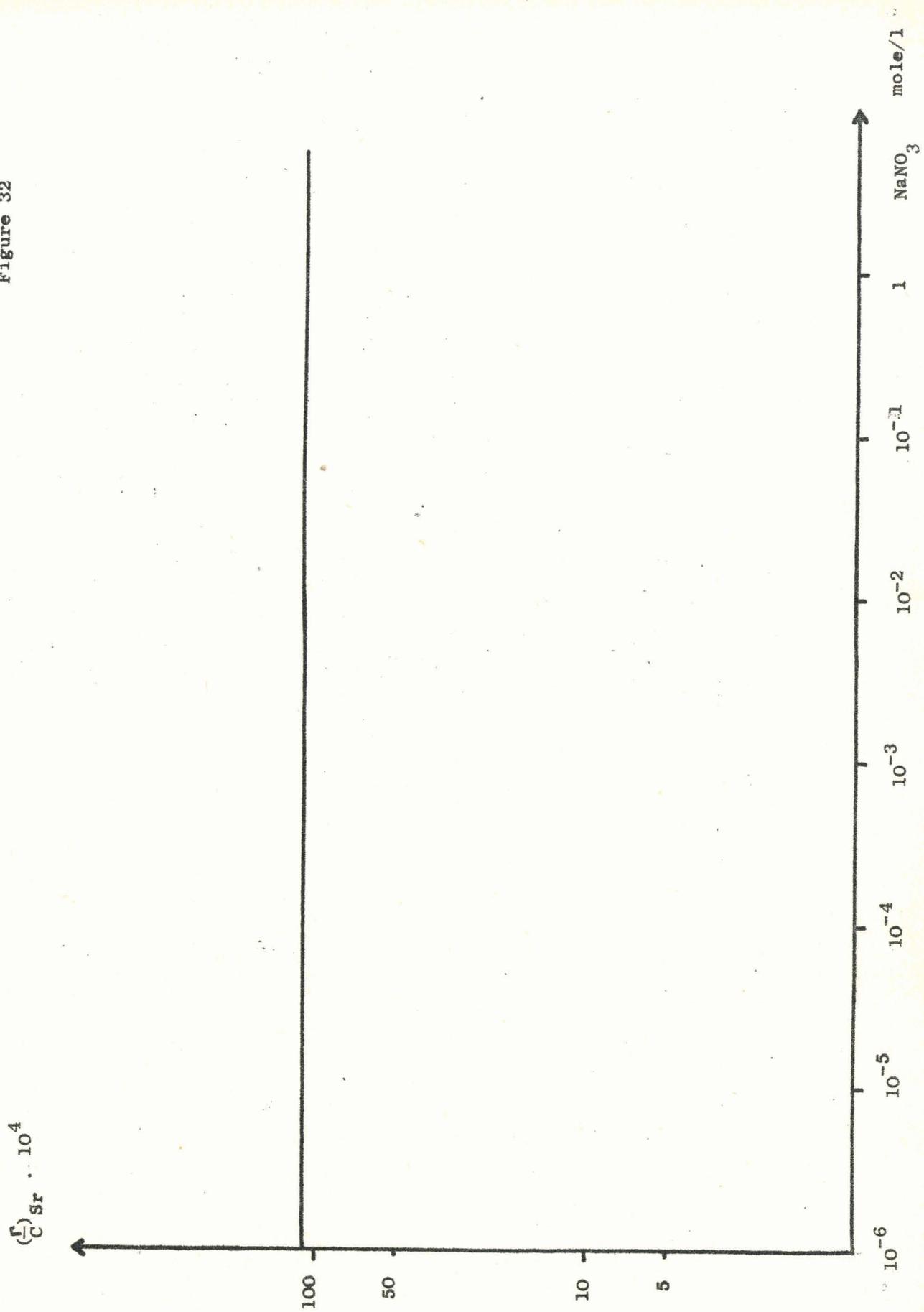
NaNO ₃ mole/l	f . 10 ²	d . 10 ² cm	E	($\frac{\Gamma}{c}$) _{Sr} . 10 ⁴ cm
10 ⁻⁶	0,90	6,3	123	115
10 ⁻⁵	0,84	6,2	128	110
10 ⁻⁴	0,88	6,4	122	113
5 . 10 ⁻⁴	0,85	6,5	123	112
10 ⁻³	0,87	6,1	126	111
5 . 10 ⁻³	0,88	6,3	125	114
10 ⁻²	0,89	6,1	122	109
5 . 10 ⁻²	0,87	6,2	124	111
10 ⁻¹	0,88	6,5	118	112
5 . 10 ⁻¹	0,85	6,3	123	109
1	0,94	6,4	117	116
5	0,88	6,3	123	113
:	:	:	:	:

2.5. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN CALCIUM.

Les concentrations en DBDTTA et en chlorure de Sr 85 + 89 des solutions étudiées sont respectivement $2,2 \cdot 10^{-4}$ mole/l et 10^{-5} mole/l.

L'addition de calcium se fait avec CaCl₂. Les valeurs de la concentration en chlorure de calcium sont comprises entre $5 \cdot 10^{-7}$ et $5 \cdot 10^{-3}$ mole/l.

Figure 32



La valeur du pH est la même pour toutes les solutions, soit 7,2.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau 19.

Tableau 19 : Influence de la concentration en calcium.

CaCl ₂ mole/l	f . 10 ²	d . 10 ² cm	E	($\frac{\Gamma}{C}$) _{Sr} . 10 ⁴ cm
5 . 10 ⁻⁷	0,83	6,4	132	116
10 ⁻⁶	0,81	6,5	135	118
5 . 10 ⁻⁶	0,86	6,1	136	118
10 ⁻⁵	0,84	6,3	133	117
5 . 10 ⁻⁵	0,90	6,1	130	118
10 ⁻⁴	0,84	6,4	131	116
2 . 10 ⁻⁴	0,86	6,2	134	118
5 . 10 ⁻⁴	1,05	6,4	25	27
10 ⁻³	0,95	6,3	5	4
2 . 10 ⁻³	0,92	6,5	1	0
:	:	:	:	:

La courbe ($\frac{\Gamma}{C}$)_{Sr} = f (conc. en Ca) est représentée sur la figure 33.

Pour les faibles concentrations en calcium (5 . 10⁻⁷ à 10⁻⁴ mole de CaCl₂/l), la valeur de ($\frac{\Gamma}{C}$)_{Sr} reste constante et est nettement supérieure à celle obtenue dans le cas du DES.

A partir de la concentration $2,7 \cdot 10^{-4}$ mole de $\text{CaCl}_2/1$ ($4,5 \cdot 10^{-5}$ mole/l pour le DBS), la valeur de $(\frac{\Gamma}{C})_{\text{Sr}}$ décroît régulièrement. Elle devient nulle pour des concentrations supérieures à $1,4 \cdot 10^{-3}$ mole/l.

Il a semblé intéressant d'entreprendre d'une part l'étude de la courbe $(\frac{\Gamma}{C})_{\text{Sr}} = f(\text{conc. en Ca})$, et d'autre part celle des complexes du DBDTTA avec le calcium.

2.5.1. Etude de la courbe $(\frac{\Gamma}{C})_{\text{Sr}} = f(\text{conc. en Ca})$.

2.5.1.1. Calcul du produit de solubilité d'un complexe du DBDTTA avec le calcium.

Un très léger louche est observé dans la solution à $5 \cdot 10^{-4}$ mole de $\text{CaCl}_2/1$ lors de son introduction dans la colonne d'équilibre. Il devient nettement plus important dans la solution à 10^{-3} mole/l. La solution à $2 \cdot 10^{-3}$ mole/l contient un abondant précipité. Par contre, les solutions à 10^{-6} , 10^{-5} et 10^{-4} mole/l sont absolument claires.

Une étude identique à celle permettant d'expliquer l'influence de la concentration en strontium, est entreprise avec le calcium.

L'addition progressive de CaCl_2 à une solution de DBDTTA à $2,2 \cdot 10^{-4}$ mole/l permet de suivre l'évolution du phénomène. La solution, d'abord claire, devient ensuite trouble pour une certaine concentration en calcium. Un précipité blanc ne tarde pas à se former si l'addition de CaCl_2 continue. Par la suite, un excès de calcium n'entraîne plus de précipitation.

Une étude conductimétrique, semblable à celle faite avec le strontium, a permis de tracer les courbes des figures 34 et 35.

Ces 2 courbes présentent chacune une cassure pour 2 valeurs précises de la concentration en calcium. La cassure de la première courbe (figure 34) a lieu pour une solution dont les concentrations en DBDTTA et en chlorure de calcium sont respectivement $2,03 \cdot 10^{-4}$ mole/l et $3,03 \cdot 10^{-4}$ mole/l, et indique le début de la formation du précipité. Celle de la seconde courbe (figure 35) a lieu pour une

Figure 33

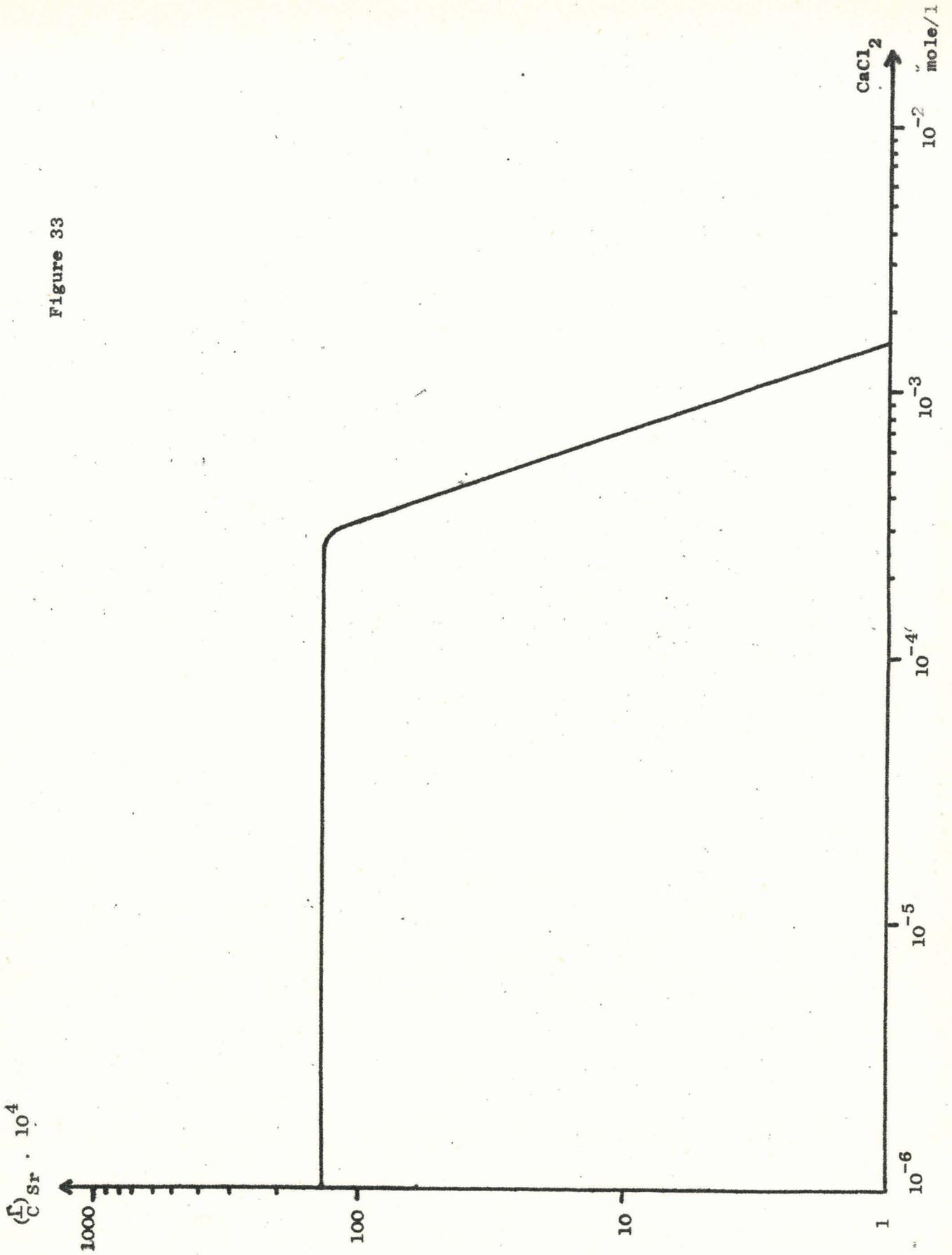


Figure 34

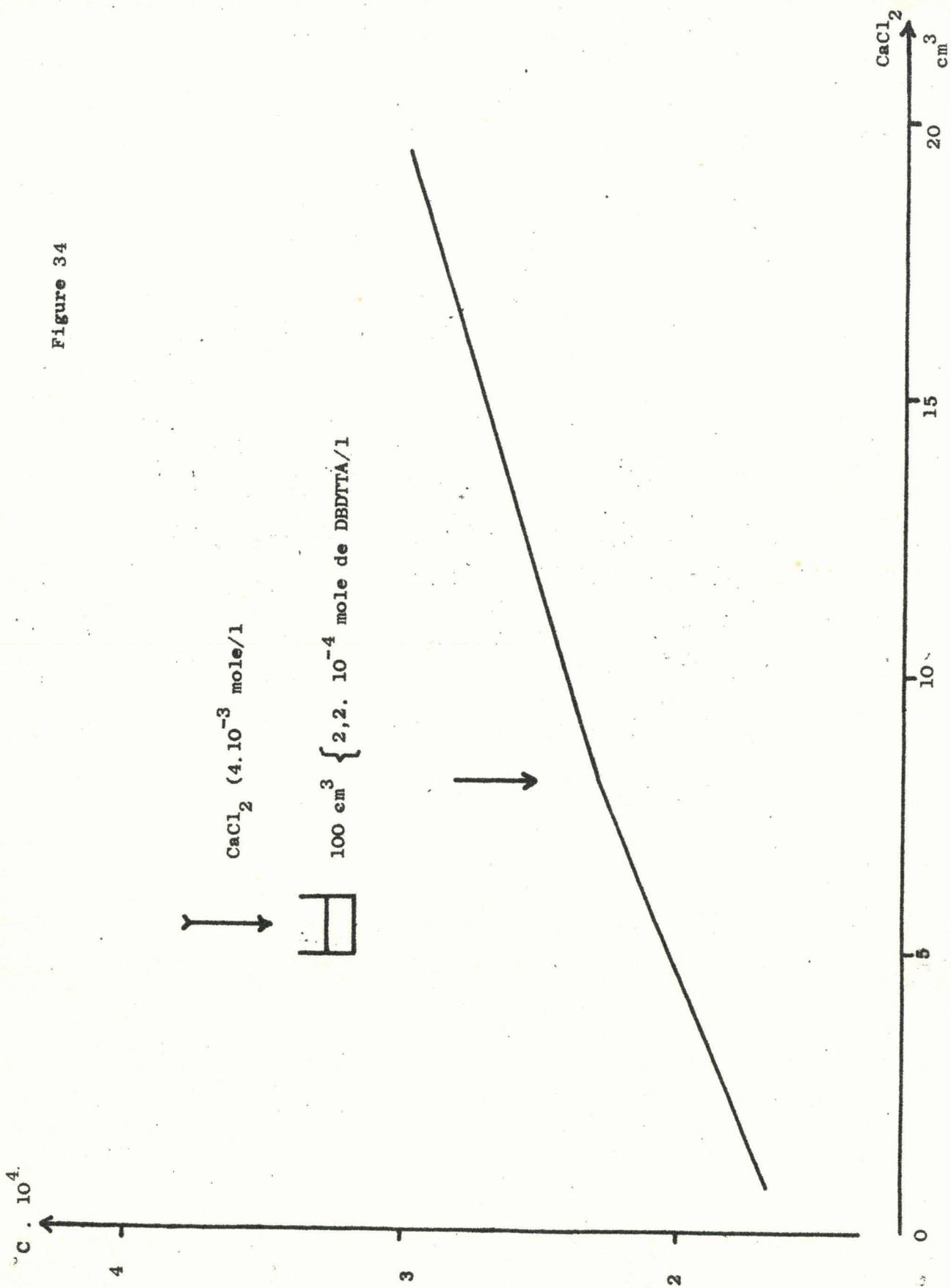
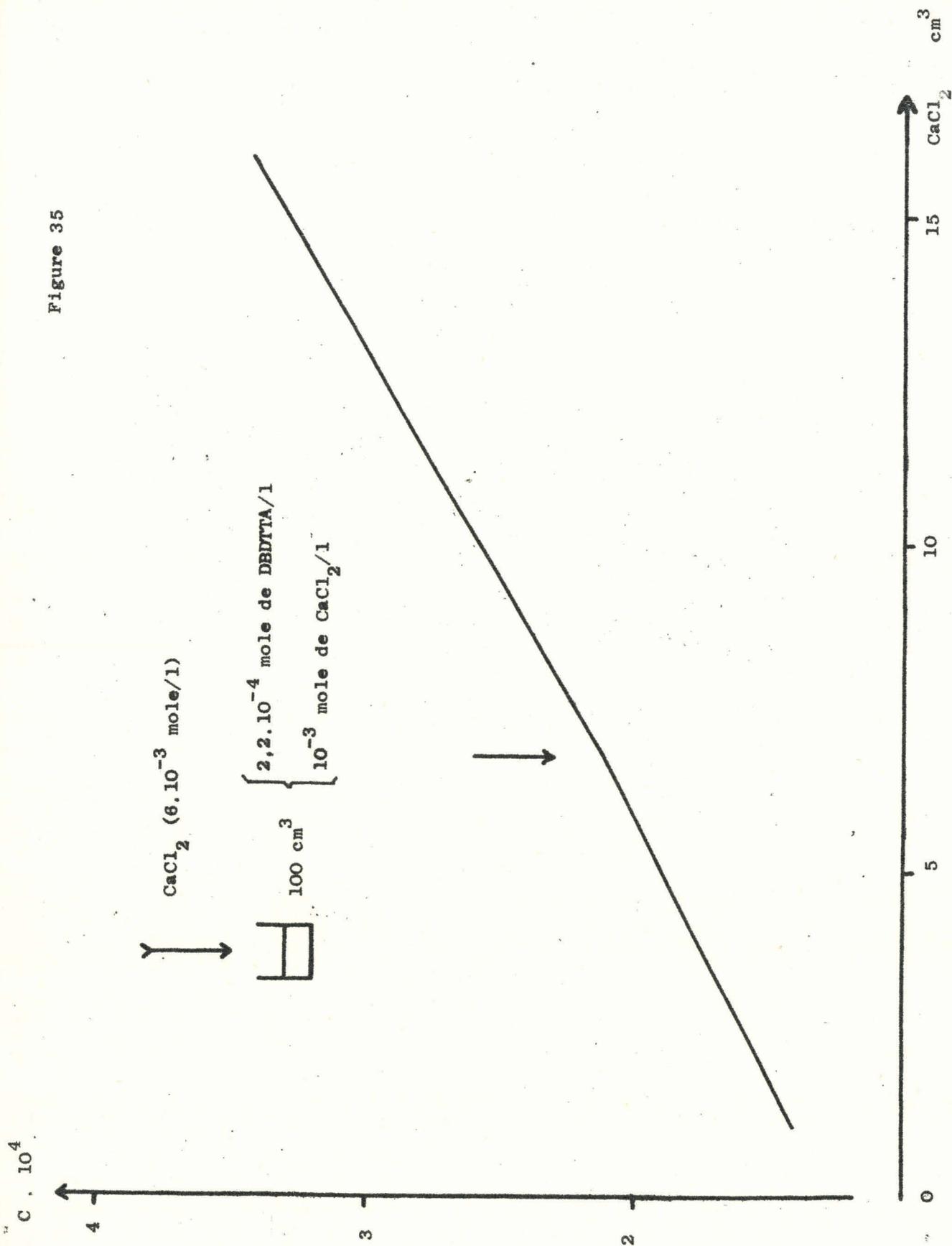


Figure 35



solution dont les concentrations en DBDTTA et en chlorure de calcium sont respectivement $2,07 \cdot 10^{-4}$ mole/l et $1,31 \cdot 10^{-3}$ mole/l, et indique la fin de la précipitation.

Une étude thermogravimétrique, sous atmosphère d'oxygène pur et sec, de la partie insoluble (Perte de poids : trouvée, 82,4 % : théorique, 82,3 %) et un examen radiocristallographique du résidu non volatil (Produit final : $\text{CaO} + \text{Na}_2\text{O}$) permettent de déterminer la composition du précipité. Celui-ci est essentiellement composé de complexe $(\text{DBDTTA})_2\text{Ca}$. Les valeurs trouvées pour le produit de solubilité s' de $(\text{DBDTTA})_2\text{Ca}$ sont rassemblées dans le tableau 20.

Tableau 20 : Produit de solubilité d'un complexe du DBDTTA avec le calcium.

(DBDTTA^-)	:	(Ca^{++})	:	s'
ion g./l	:	ion g./l	:	
$3,03 \cdot 10^{-4}$:	$2,03 \cdot 10^{-4}$:	$1,25 \cdot 10^{-11}$
$1,83 \cdot 10^{-4}$:	$2,77 \cdot 10^{-4}$:	$1,40 \cdot 10^{-11}$
$2,78 \cdot 10^{-4}$:	$2,25 \cdot 10^{-4}$:	$1,40 \cdot 10^{-11}$
:	:	:	:	:

Le produit de solubilité de $(\text{DBDTTA})_2\text{Ca}$ est donc :

$$s' = (\text{DBDTTA}^-)^2 \cdot (\text{Sr}^{++})$$

$$s' = 1,35 \cdot 10^{-11}$$

2.5.1.2. Interprétation de la courbe $(\frac{\Gamma}{C})_{\text{Sr}} = f(\text{conc. en Ca})$.

La solution de DBDTTA et de calcium à partir de laquelle la valeur de $(\frac{\Gamma}{C})_{\text{Sr}}$ commence à décroître (figure 33), contient $2,2 \cdot 10^{-4}$ mole de DBDTTA/l et $2,7 \cdot 10^{-4}$ mole de CaCl_2 /l. Le produit du carré de la concentration en DBDTTA

et de la concentration en calcium de cette solution est égal à $1,3 \cdot 10^{-11}$. Cette valeur est sensiblement la même que celle trouvée pour le produit de solubilité s' de $(\text{DBDTTA})_2\text{Ca}$.

La solution de DBDTTA et de calcium pour laquelle la valeur de $(\frac{\Gamma}{C})_{\text{Sr}}$ devient nulle (figure 33), contient $2,2 \cdot 10^{-4}$ mole de DBDTTA/1 et $1,4 \cdot 10^{-3}$ mole de $\text{CaCl}_2/1$. Le rapport de la concentration en DBDTTA à la concentration en calcium de cette solution est égal à 6,3.

La solution de DBDTTA et de calcium pour laquelle apparaît la cassure de la figure 35, contient $2,07 \cdot 10^{-4}$ mole de DBDTTA/1 et $1,31 \cdot 10^{-3}$ mole de $\text{CaCl}_2/1$. Le rapport de la concentration en DBDTTA à la concentration en calcium de cette solution est égal à 6,3. Cette valeur est la même que celle du rapport précédent.

Ces constatations conduisent à l'interprétation suivante de la courbe $(\frac{\Gamma}{C})_{\text{Sr}} = f(\text{conc. en Ca})$.

Pour les solutions à faible concentration en calcium ($5 \cdot 10^{-7}$ à 10^{-4} mole de $\text{CaCl}_2/1$), le facteur de distribution $(\frac{\Gamma}{C})_{\text{Sr}}$ reste sensiblement constant. L'influence des ions Ca^{++} sur l'extraction du strontium est nulle. A partir de la concentration de $2,7 \cdot 10^{-4}$ mole de $\text{CaCl}_2/1$, le complexe du DBDTTA avec le calcium commence à précipiter. Le complexe du DBDTTA avec le strontium coprécipite avec lui, ce qui entraîne une chute de la valeur de $(\frac{\Gamma}{C})_{\text{Sr}}$. La concentration en calcium continuant à croître, la précipitation devient de plus en plus importante et la valeur de $(\frac{\Gamma}{C})_{\text{Sr}}$ décroît encore. A la concentration de $1,4 \cdot 10^{-3}$ mole de $\text{CaCl}_2/1$, la totalité des 2 complexes a précipité. La solution ne contient plus de $(\text{DBDTTA})_2\text{Sr}$, et la valeur de $(\frac{\Gamma}{C})_{\text{Sr}}$ est nulle.

2.5.2. Etude des complexes du DBDTTA avec le calcium.

La détermination des formules des complexes du DBDTTA avec le calcium et le calcul des constantes de stabilité de ces derniers sont entrepris de la façon suivante :

- Etude spectrophotométrique.
- Etude potentiométrique.
- Calcul des constantes de stabilité.

2.5.2.1. Etude spectrophotométrique.

Une étude spectrophotométrique, semblable à celle réalisée avec le strontium, permet de déterminer les formules des complexes du DBDTTA avec le calcium.

Afin d'éviter toute précipitation dans les solutions, les concentrations en DBDTTA et en chlorure de calcium sont toujours choisies voisines de 10^{-4} mole/l.

Une exploration en continu du spectre d'absorption d'une solution à 10^{-4} mole de DBDTTA/l et 10^{-4} mole de CaCl_2 /l, entre 180 m μ et 1.080 m μ , fait apparaître un seul pic d'absorption. Celui-ci a lieu entre 180 et 250 m μ , et la valeur maximum de la densité optique est sensiblement égale à 0,60.

Une étude préliminaire est entreprise pour 4 rapports DBDTTA/ CaCl_2 différents ($1,05 \cdot 10^{-4}$ mole de DBDTTA/l ; $0,2 \cdot 10^{-4}$; $0,525 \cdot 10^{-4}$; $1,05 \cdot 10^{-4}$ et $2,1 \cdot 10^{-4}$ mole de CaCl_2 /l). Les valeurs du pH des solutions sont comprises entre 4 et 10,7. L'exploration du domaine compris entre 180 et 240 m μ conduit à plusieurs courbes : densité optique = f (λ). Celles-ci sont semblables à celles obtenues avec le strontium.

Pour le rapport DBDTTA/ CaCl_2 égal à 2/2, la position des courbes d'absorption est indépendante de la valeur du pH de la solution. Le maximum a toujours lieu à la longueur d'onde de 221 m μ .

Pour les autres rapports DBDTTA/ CaCl_2 , l'augmentation de la valeur du pH de la solution déplace le maximum d'absorption vers une plus grande longueur d'onde.

Lorsque le pH des solutions est fixé à 8,4, la position du maximum de la courbe d'absorption ne dépend plus de la valeur du rapport DBDTTA/ CaCl_2 . Elle

se trouve toujours à la même longueur d'onde. Dans ces conditions, il est alors possible d'utiliser la méthode des variations continues pour déterminer la formule des complexes.

Cette méthode nécessite la préparation de 16 solutions telles que le rapport $\text{DBDTTA}/\text{CaCl}_2$ varie de zéro à l'infini et telles que la concentration totale, $\text{DBDTTA} + \text{CaCl}_2$, soit toujours égale à $2,1 \cdot 10^{-4}$ mole/l. La valeur du pH est fixée à 8,4 avec un milieu tampon au borax. L'addition de NaNO_3 (0,1 mole/l) permet d'avoir une force ionique constante.

Les mesures de densité optique des solutions se font aux longueurs d'onde de 215 $\text{m}\mu$, 220 $\text{m}\mu$ et 225 $\text{m}\mu$. Les courbes d'absorption sont reportées sur la figure 36.

Les courbes présentent 3 cassures pour des valeurs du rapport $\text{DBDTTA}/\text{CaCl}_2$ égales à 2/1, 2/2 et 2/3. Cela prouve l'existence des 3 complexes suivants du DBDTTA avec le calcium : $(\text{DBDTTA})_2\text{Ca}$, $(\text{DBDTTA})_2\text{Ca}_2$ et $(\text{DBDTTA})_2\text{Ca}_3$.

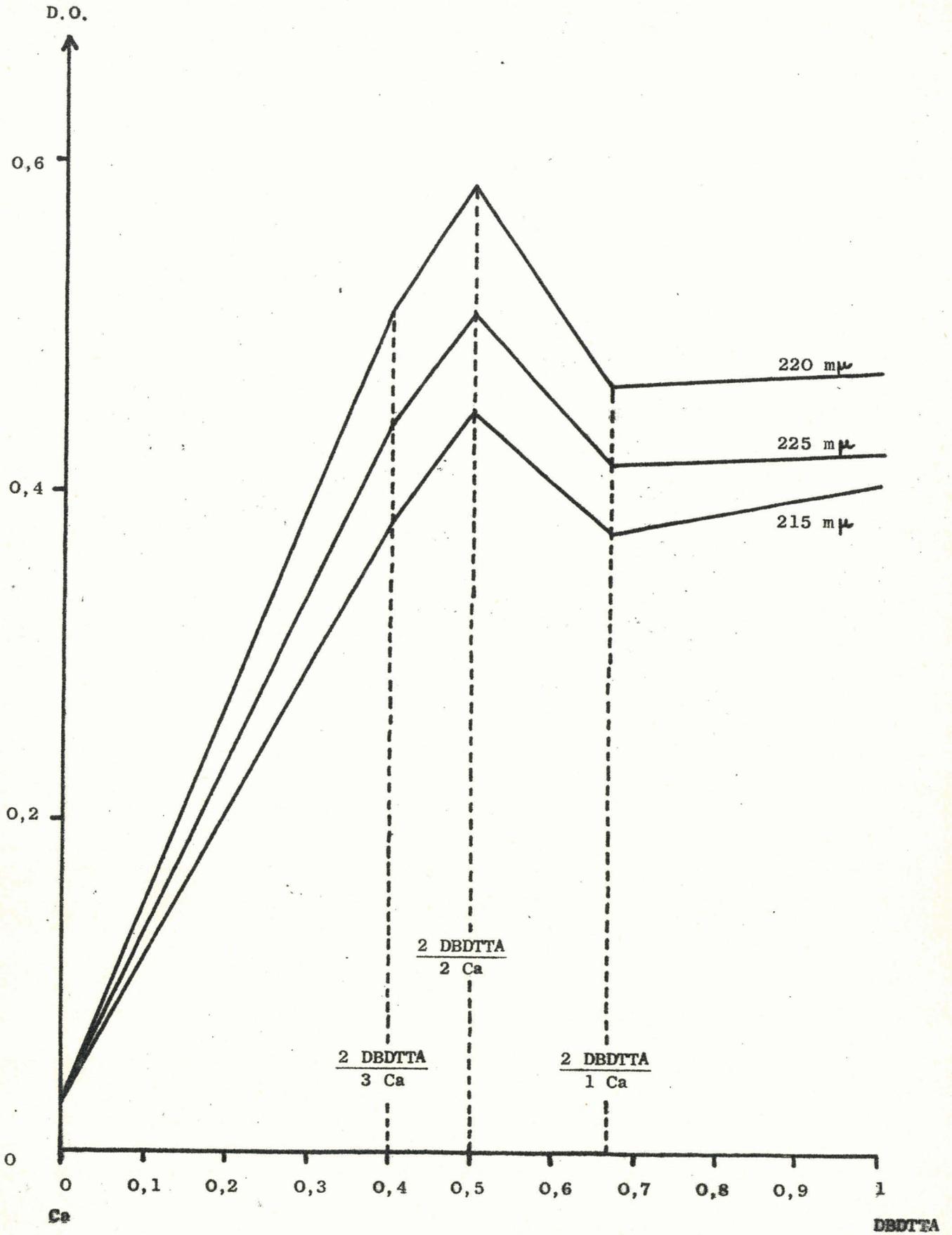
Les positions des maxima des courbes d'absorption et les valeurs des coefficients d'extinction moléculaire des 3 complexes dans le domaine de pH compris entre 4 et 10,7 et pour une force ionique constante de 0,1 mole de NaNO_3 /l, sont rapportées ci-dessous :

- La position du maximum de la courbe d'absorption du complexe $(\text{DBDTTA})_2\text{Ca}$ se trouve entre les longueurs d'onde 218 et 227 $\text{m}\mu$. La valeur du coefficient d'extinction moléculaire est comprise entre 7.580 et 9.270.

- La position du maximum de la courbe d'absorption du complexe $(\text{DBDTTA})_2\text{Ca}_2$ est fixe et se trouve à la longueur d'onde 221 $\text{m}\mu$. La valeur du coefficient d'extinction moléculaire est 11.250.

- La position du maximum de la courbe d'absorption du complexe $(\text{DBDTTA})_2\text{Ca}_3$ se trouve entre les longueurs d'onde 216 $\text{m}\mu$ et 231 $\text{m}\mu$. La valeur du coefficient d'extinction moléculaire est comprise entre 9.100 et 10.610.

Figure 36



1. $\frac{1}{x^2} = x^{-2}$

2. $\frac{1}{x^3} = x^{-3}$

3. $\frac{1}{x^4} = x^{-4}$

1. $\frac{1}{x^2} = x^{-2}$ 2. $\frac{1}{x^3} = x^{-3}$ 3. $\frac{1}{x^4} = x^{-4}$

2.5.2.2. Etude potentiométrique.

L'étude de la variation du pH au cours de la neutralisation des complexes du DBDTTA avec le calcium permet de déterminer les constantes de stabilité.

Pour éviter la formation d'un précipité, les concentrations en DBDTTA et en chlorure de calcium sont toujours choisies voisines de 10^{-4} mole/l. La nécessité d'opérer à force ionique constante impose la présence de nitrate de sodium (10^{-1} mole/l).

Une solution de soude décarbonatée $2 \cdot 10^{-3}$ N est ajoutée, par fractions successives de 1 cm^3 , à des solutions dont les concentrations en DBDTTA et en CaCl_2 sont celles correspondant à la formation des 3 complexes ($0,525 \cdot 10^{-4}$ mole de DBDTTA/l ; et $0,262 \cdot 10^{-4}$; $0,525 \cdot 10^{-4}$; $0,788 \cdot 10^{-4}$ mole de CaCl_2 /l), et à une autre solution contenant un important excès de chlorure de calcium ($0,525 \cdot 10^{-4}$ mole de DBDTTA/l et $2,1 \cdot 10^{-4}$ mole de CaCl_2 /l).

Les valeurs de pH sont mesurées à la température de 22°C .

Les courbes des variations du pH des diverses solutions en fonction de a (rapport du nombre de molécules de soude ajouté au nombre de molécules d'acide mis en solution au départ) sont semblables à celles obtenues avec le strontium (figure 37).

La courbe D (excès de chlorure de calcium) est identique à la courbe C (Complexe $(\text{DBDTTA})_2\text{Sr}_3$). Cela confirme l'impossibilité d'obtenir un quatrième complexe du DBDTTA avec le calcium.

Les courbes de la figure 37 permettent de calculer les constantes de stabilité des complexes du DBDTTA avec le calcium.

2.5.2.3. Calcul.

La méthode de calcul est celle utilisée pour le strontium.

Les valeurs des constantes de stabilité des complexes du DBDTTA avec le calcium, et celles des log K correspondants sont rassemblées dans le tableau 21.

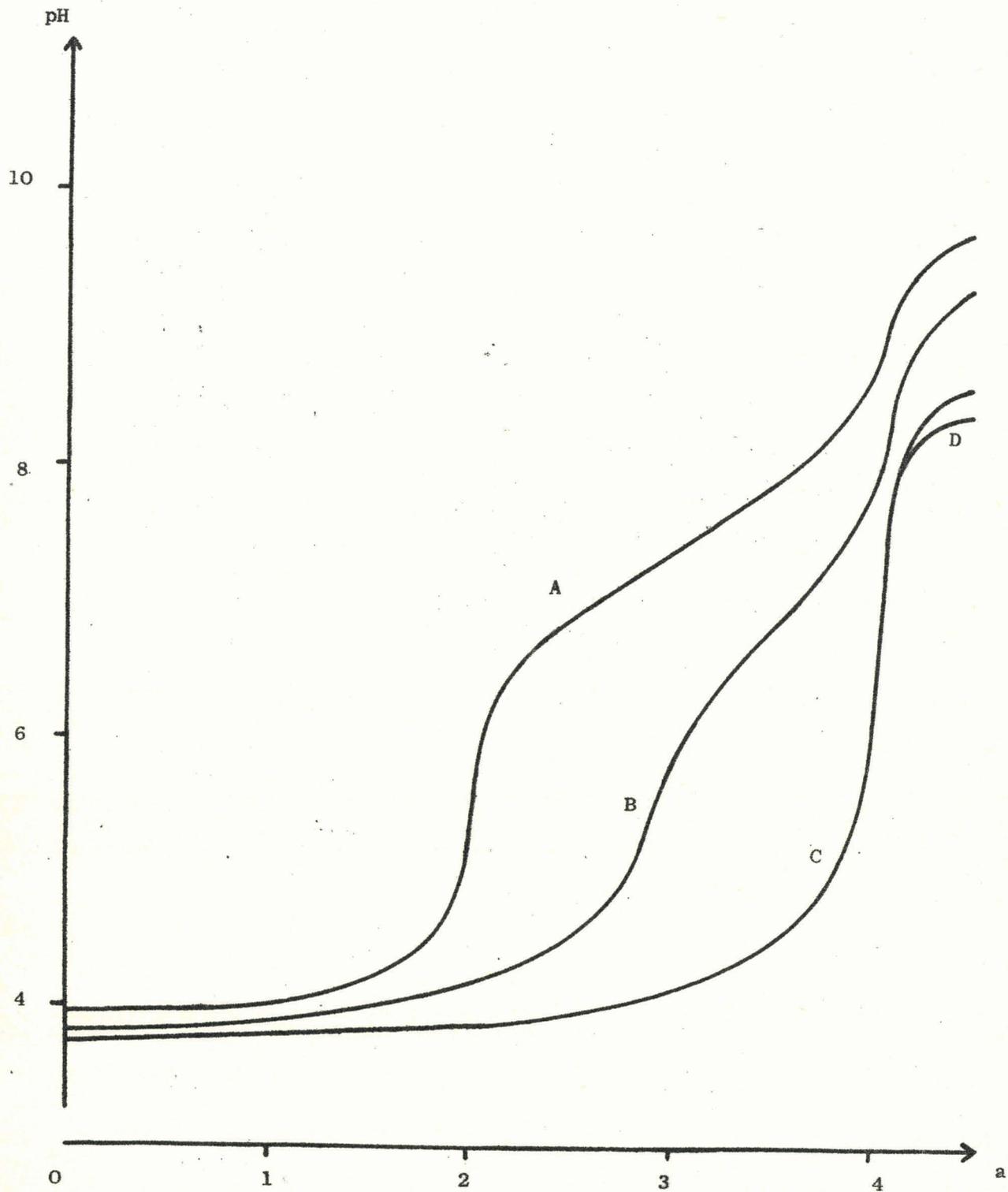
Tableau 21 : Constantes de stabilité des complexes du DBDTTA avec le calcium.

K_1	:	$8,3 \cdot 10^{16}$	$\log K_1$:	16,9
	:			:	
K_2	:	$1,9 \cdot 10^{15}$	$\log K_2$:	15,3
	:			:	
K_3	:	$4,2 \cdot 10^{14}$	$\log K_3$:	14,6
	:			:	

Les 3 complexes du DBDTTA avec le calcium sont donc très stables. Le plus stable est le composé $(\text{DBDTTA})_2\text{Ca}$. Les deux autres, $(\text{DBDTTA})_2\text{Ca}_2$ et $(\text{DBDTTA})_2\text{Ca}_3$, ont des stabilités à peu près identiques.

Les résultats rassemblés dans les tableaux 16 et 21 montrent que les complexes du DBDTTA avec le calcium sont plus stables que ceux avec le strontium. Cela n'entraîne aucune perturbation dans l'extraction du strontium, car l'influence néfaste des ions Ca^{++} est essentiellement due à la précipitation du complexe $(\text{DBDTTA})_2\text{Ca}$.

Figure 37



3 CONCLUSION

L'étude de cet agent moussant complexant, DBDTTA, conduit à des résultats nettement supérieurs à ceux obtenus avec le DSNa et le DBS. L'extraction-concentration du strontium est meilleure.

Les valeurs de la C.C.M. et des constantes d'acidité du DBDTTA sont respectivement $3,68 \cdot 10^{-4}$ mole/l et $3,5 \cdot 10^{-3}$; $1,3 \cdot 10^{-5}$; $1,15 \cdot 10^{-6}$; $2,8 \cdot 10^{-10}$. Le DBDTTA est un tétraacide possédant une fonction acide forte, deux fonctions acides moyennes et une fonction acide très faible.

La mousse est très stable et le facteur de distribution $(\frac{\Gamma}{C})_{Sr}$ est nettement plus élevé.

L'influence du pH de la solution de départ est absolument nulle en milieu basique. Par contre, la présence d'ions H^+ entraîne une chute brutale de la valeur de $(\frac{\Gamma}{C})_{Sr}$. Lorsque la valeur du pH de la solution devient inférieure à 3,26, l'acide du DBDTTA précipite.

L'extraction du strontium n'est pas perturbée pour des charges en Sr^{++} inférieures à $3 \cdot 10^{-4}$ mole de $SrCl_2/1$ (seulement $3 \cdot 10^{-5}$ mole /1 avec le DBS). Cette amélioration est due à l'important pouvoir chélatant du DBDTTA. Pour des valeurs supérieures à $3 \cdot 10^{-4}$ mole/l, une étude conductimétrique permet d'affirmer que la chute du facteur de distribution est due à la précipitation du complexe $(DBDTTA)_2Sr$. Le produit de solubilité de ce composé est $1,48 \cdot 10^{-11}$. Une étude spectrophotométrique met en évidence la formation des 3 complexes $(DBDTTA)_2Sr$, $(DBDTTA)_2Sr_2$ et $(DBDTTA)_2Sr_3$. Les valeurs des constantes de stabilité de ces composés sont respectivement $4,6 \cdot 10^{15}$; $2,5 \cdot 10^{14}$ et $2,6 \cdot 10^{14}$.

Cet important pouvoir chélatant du DBDTTA a aussi pour effet de supprimer totalement l'influence néfaste des ions Na^+ . Une charge en sodium comprise entre 10^{-6} et 5 moles de $\text{NaNO}_3/1$ ne diminue pas la valeur de $(\frac{\Gamma}{C})_{\text{Sr}}$.

L'extraction du strontium est perturbée pour des charges en Ca^{++} supérieures à $2,7 \cdot 10^{-4}$ mole de $\text{CaCl}_2/1$ (seulement $4,5 \cdot 10^{-5}$ mole/1 avec le DBS). Une étude conductimétrique permet d'affirmer que la chute du facteur de distribution est due à la précipitation du complexe $(\text{DBDTTA})_2\text{Ca}$. Le produit de solubilité de ce composé est $1,35 \cdot 10^{-11}$. Une étude spectrophotométrique met en évidence la formation des 3 complexes $(\text{DBDTTA})_2\text{Ca}$, $(\text{DBDTTA})_2\text{Ca}_2$ et $(\text{DBDTTA})_2\text{Ca}_3$. Les valeurs des constantes de stabilité de ces composés sont respectivement $8,3 \cdot 10^{16}$; $1,9 \cdot 10^{15}$ et $4,2 \cdot 10^{14}$.

Ces résultats montrent que l'agent moussant complexant retient davantage le strontium, et est moins sensible à l'influence du milieu et des ions étrangers. L'extraction-concentration du cation métallique est plus importante, et son domaine d'application est élargi. Ainsi, la formation de complexe (chélate) obtenue avec le DBDTTA est préférable à l'échange ionique du DSNa et du DBS.

RESUME ET CONCLUSION

Ce mémoire se rapporte à l'étude de l'extraction du strontium en solutions fortement diluées (10^{-6} à 10^{-5} mole de SrCl_2 /l) à l'aide d'un agent tensio-actif moussant. L'application directe est la décontamination des effluents radioactifs.

Les ions Sr^{++} sont fixés sur un agent moussant anionique. L'injection d'un gaz développe une mousse dont la charge en cation métallique est supérieure à celle de la solution. La destruction puis le recyclage de cette mousse conduisent à un état d'équilibre. Celui-ci permet d'estimer les possibilités de l'agent moussant.

Ce présent travail se borne uniquement à l'étude et à l'interprétation de l'influence de différents paramètres chimiques intervenant dans la fixation du strontium sur le composé anionique :

- concentration en agent moussant.
- concentration en strontium.
- pH de la solution.
- concentration en sodium.
- concentration en calcium.

Les résultats obtenus pour 3 agents tensio-actifs (2 non complexants et 1 complexant) à une concentration sensiblement égale à la moitié de la C.C.M. sont rapportés ci-dessous.

AGENT MOUSSANT NON COMPLEXANT.

L'étude de deux agents moussants non complexants, DSNa et DBS, conduit à des résultats intéressants en ce qui concerne les valeurs du facteur de distribution du strontium.

- Dodécylsulfate de sodium (DSNa)

La valeur de la C.C.M. du DSNa est $7,98 \cdot 10^{-3}$ mole/l.

L'extraction du strontium diminue rapidement lorsque la concentration en agent tensio-actif augmente, et devient pratiquement nulle pour une valeur bien inférieure à la C.C.M. Aux très faibles concentrations, la mousse devient instable.

L'influence du pH de la solution sur le facteur de distribution du strontium est importante. Une légère variation du pH peut changer considérablement les conditions d'extraction du strontium. Aux très faibles pH, le DSNa est alors sous forme acide. Il est peu dissocié, et non seulement les ions Sr^{++} ne peuvent plus se fixer sur les radicaux dodécylsulfates, mais de plus les ions H^+ ont tendance à chasser les Sr^{++} des molécules du sel de strontium du DSNa. La mousse est alors principalement constituée de molécules d'acide du DSNa, et l'extraction du strontium diminue. L'augmentation de la valeur du pH entraîne la dissociation de l'agent tensio-actif, ce qui permet aux ions Sr^{++} de se fixer sur les radicaux dodécylsulfates. Le nombre de molécules de sel de strontium du DSNa dans la mousse devient plus important, et la valeur de $(\frac{\Gamma}{C})_{\text{Sr}}$ augmente. En milieu basique, l'apport d'ions sodium est très néfaste. La compétition entre les ions Na^+ et Sr^{++} vis-à-vis des radicaux dodécylsulfates entraîne une diminution de la valeur de $(\frac{\Gamma}{C})_{\text{Sr}}$.

L'extraction du strontium commence à être perturbée pour une concentration en NaNO_3 supérieure à 10^{-2} mole/l.

- Acide dodécylbenzènesulfonique (DBS).

La présence d'un noyau benzénique dans la chaîne hydrocarbonée augmente le pouvoir moussant de l'agent tensio-actif. Le DBS fournit ainsi une mousse plus abondante et plus stable que celle obtenue avec le DSNa. Les conditions de travail sont meilleures (La reproductibilité des résultats est accrue) et la valeur du facteur de distribution $(\frac{\Gamma}{C})_{\text{Sr}}$ est plus élevée.

Les valeurs de la C.C.M. et de la constante d'acidité du DBS sont respectivement $3,83 \cdot 10^{-3}$ mole/l et $4 \cdot 10^{-4}$. Le DBS est un acide de force moyenne.

Comme dans le cas du DBS, l'extraction du strontium diminue rapidement lorsque la concentration en agent tensio-actif augmente.

L'influence du pH de la solution est très limitée. Cela facilite l'emploi de l'agent moussant.

La valeur du facteur de distribution $(\frac{\Gamma}{C})_{Sr}$ est supérieure à celle obtenue dans le cas du DSNa.

L'extraction du strontium n'est pas perturbée pour des charges en Sr^{++} inférieures à $3 \cdot 10^{-5}$ mole de $SrCl_2/1$. Pour des valeurs supérieures, une étude conductimétrique permet d'affirmer que la chute du facteur de distribution est due à la précipitation du sel $(C_{12}H_{25} - \Psi - SO_3)_2Sr$. Le produit de solubilité de ce composé est $1,2 \cdot 10^{-10}$.

L'effet néfaste du sodium n'est pas atténué. Une charge en Na^+ supérieure à $2 \cdot 10^{-3}$ mole de $NaNO_3/1$ entraîne une chute brutale de la valeur de $(\frac{\Gamma}{C})_{Sr}$.

La présence de calcium est fort gênante. L'extraction du strontium est perturbée pour des charges en Ca^{++} supérieures à $4,5 \cdot 10^{-5}$ mole de $CaCl_2/1$. Une étude conductimétrique montre que la chute du facteur de distribution est due à la précipitation du sel $(C_{12}H_{25} - \Psi - SO_3)_2Ca$. Le produit de solubilité de ce composé est $1,8 \cdot 10^{-10}$.

Ces résultats montrent que les agents moussants non complexants retiennent peu le strontium, et sont très sensibles à l'influence du milieu et des ions étrangers. L'extraction-concentration du cation métallique est donc encore insuffisante et son domaine d'application reste limité.

AGENT MOUSSANT COMPLEXANT.

L'étude d'un agent moussant complexant, DBDTTA, conduit à des résultats nettement supérieurs à ceux obtenus avec le DSNa et le DBS. L'extraction-concentration du strontium est meilleure.

Les valeurs de la C.C.M. et des constantes d'acidité du DBDTTA sont respectivement $3,68 \cdot 10^{-4}$ mole/l et $3,5 \cdot 10^{-3}$; $1,3 \cdot 10^{-5}$; $1,15 \cdot 10^{-6}$; $2,8 \cdot 10^{-10}$. Le DBDTTA est un tétraacide possédant une fonction acide fort, deux fonctions acides moyennes et une fonction acide très faible.

La mousse est très stable et le facteur de distribution $(\frac{\Gamma}{C})_{Sr}$ est nettement plus élevé.

L'influence du pH de la solution de départ est absolument nulle en milieu basique. Par contre, la présence d'ions H^+ entraîne une chute brutale de la valeur de $(\frac{\Gamma}{C})_{Sr}$. Lorsque la valeur du pH de la solution devient inférieure à 3,26, l'acide du DBDTTA précipite.

L'extraction du strontium n'est pas perturbée pour des charges en Sr^{++} inférieures à $3 \cdot 10^{-4}$ mole de $SrCl_2$ (seulement $3 \cdot 10^{-5}$ mole/l avec le DBS). Cette amélioration est due à l'important pouvoir chélatant du DBDTTA. Pour des valeurs supérieures à $3 \cdot 10^{-4}$ mole/l, une étude conductimétrique permet d'affirmer que la chute du facteur de distribution est due à la précipitation du complexe $(DBDTTA)_2Sr$. Le produit de solubilité de ce composé est $1,48 \cdot 10^{-11}$. Une étude spectrophotométrique met en évidence la formation des 3 complexes $(DBDTTA)_2Sr$, $(DBDTTA)_2Sr_2$ et $(DBDTTA)_2Sr_3$. Les valeurs des constantes de stabilité de ces composés sont respectivement $4,6 \cdot 10^{15}$; $2,5 \cdot 10^{14}$ et $2,6 \cdot 10^{14}$.

Cet important pouvoir chélatant du DBDTTA a aussi pour effet de supprimer totalement l'influence néfaste des ions Na^+ . Une charge en sodium comprise entre 10^{-6} et 5 moles de $NaNO_3$ /l ne diminue pas la valeur de $(\frac{\Gamma}{C})_{Sr}$.

L'extraction du strontium est perturbée pour des charges en Ca^{++} supérieures à $2,7 \cdot 10^{-4}$ mole de $CaCl_2$ /l (seulement $4,5 \cdot 10^{-5}$ mole/l avec le DBS). Une étude conductimétrique permet d'affirmer que la chute du facteur de distribution est due à la précipitation du complexe $(DBDTTA)_2Ca$. Le produit de solubilité de ce composé est $1,35 \cdot 10^{-11}$. Une étude spectrophotométrique met en évidence la formation des 3 complexes $(DBDTTA)_2Ca$, $(DBDTTA)_2Ca_2$ et $(DBDTTA)_2Ca_3$. Les valeurs des constantes de stabilité de ces composés sont respectivement $8,3 \cdot 10^{16}$; $1,9 \cdot 10^{15}$ et $4,2 \cdot 10^{14}$.

Ces résultats montrent que l'agent moussant complexant retient davantage le strontium, et est moins sensible à l'influence du milieu et des ions étrangers. L'extraction-concentration du cation métallique est plus importante, et son domaine d'application est élargi. Ainsi, la formation de complexe (chélate) obtenue avec le DBDTTA est préférable à l'échange ionique du DSNa et du DBS.

Il est permis de conclure que cette technique de l'extraction-concentration d'un cation métallique sera utilisée avec le maximum de succès si la molécule de l'agent moussant utilisé se compose d'un bon radical moussant et d'un ou plusieurs radicaux complexants spécifiques du cation à extraire. Il est sous-entendu que cette molécule doit naturellement se soumettre aux diverses conditions imposées par le procédé (C.C.M., solubilité...). Une étude en laboratoire dont le but serait de réaliser ces molécules d'agents moussants, devient maintenant nécessaire. C'est dans ce domaine que se trouve, aujourd'hui, l'espoir d'accroître considérablement les possibilités de la technique de l'extraction-concentration à l'aide d'agents moussants.

B I B L I O G R A P H I E

- 1 - "Foam separation in nuclear processing" - NYO.2521 - Annual report :
april 1, 1959 - june 15, 1960.
- 2 - "Foam separation in isotope recovery" - NYO. 2522 - Quaterly report :
july 1, 1960 - october 1, 1960.
- 3 - "Foam separation in isotope recovery" - NYO. 2523 - Quaterly progress
report N° 2 : october 1, 1960 - décembre 31, 1960.
- 4 - "Foam separation in isotope recovery" - NYO. 2524 - Quaterly report N° 3 :
january 1, 1961 - march 31, 1961.
- 5 - E. SCHONFELD, D. GHOSH, R. SANFORD, S. MOOK, G. MAZZELLA - " The removal
of strontium and cesium from nuclear waste solutions by foam separation"
- NYO. 9577 - july 29, 1960.
- 6 - J.J. WEINSTOCK, E. RUBIN, E. SCHONFELD, S. MOOK - "Foam separation"
- RAI.100 - Annual report : july 1, 1960 - june 30, 1961.
- 7 - J.J. WEINSTOCK, E. RUBIN, E. SCHONFELD, S. MOOK - "Foam separation"
- RAI.101.
- 8 - E. RUBIN, E. SCHONFELD, R. EVERETT - "The removal of metallic ions by foa-
ming agents and suspensions : laboratory and engineering studies "
- RAI.104 - Annual report : july 1, 1961 - june 30, 1962.
- 9 - H.M. SCHOEN, E. RUBIN, E. SCHONFELD, R. EVERETT - "Foam separation "
- TID.15919 - Quaterly progress report N° 5 : october 1, 1961 -
december 31, 1961.
- 10 - E. RUBIN, C. LAMANTIA, E.L. GADEN - "Foam separation of metallic ions
from solution - TID.20461 - march 31, 1964.
- 11 - E. SCHONFELD, W. DAVIS - "Head - end treatment of low level wastes prior
to foam separation" - ORNL. TM.260 - 1962.
- 12 - J. AROD, H. FOULD, G. WORMSER - "Extraction-concentration de cations mé-
talliques en solutions diluées à l'aide d'agents tensio-actifs"
- SC.64.049 - janvier 1964.

- 13 - J. AROD, P. CHAUVET, G. WORMSER - "Etude d'améliorations du traitement des effluents par voie chimique" - SECA.062 - novembre 1964.
- 14 - J. AROD, H. FOULD, G. WORMSER - "Extraction-concentration de cations métalliques à l'aide d'agents tensio-actifs" - SECA.063 - novembre 1964.
- 15 - I.H. NEWSON, D.L. BANFIELD - "Foam separation. The removal of cations from dilute solution" - AERE.R.4772- november, 1964.
- 16 - G. SCHWARZENBACH - "Complexometrie titrations" - Methuen and Co - p.71.
- 17 - G. SCHWARZENBACH - "Complexometrie titrations" - Methuen and Co - p.72
- 18 - K.S. KLAUSEN, G.D. KALLIAND, E. JACOBSEN - Analytical Chimica Acta - 33 - 1965 - p. 67.
- 19 - G. SCHWARZENBACH, A. WILLI - Helvetica Chimica Acta - 30 - 1947 - p.1303.
- 20 - A.E. FROST - Nature - 178 - 1956 - p.322.
- 21 - G. SCHWARZENBACH - Helvetica Chimica Acta - 33 - 1950 - p. 947.
- 22 - E. UHLIG - Zeitung Anorganische und Allgemeine Chemie - 320 - 1963 - p.296.

S E C O N D E T H E S E

Propositions données par la Faculté.

CHIMILUMINESCENCE DES REACTIONS AVEC L'OXYGENE

EN MILIEU LIQUIDE.

Vu et approuvé

Lille, le 30 janvier 1967

Le Doyen de la Faculté des Sciences
de Lille.

Pour le Doyen empêché, l'Assesseur,

J. HEUBEL

Vu et permis d'imprimer

Lille, le 1 février 1967.

Le Recteur de l'Académie de Lille,

G. DEBEYRE