



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



## **MEMOIRE**

Présenté à

**L'UNIVERSITE ABOUBEKR BELKAID- TLEMCCEN**

**FACULTE DES SCIENCES**

**-Département de Chimie-**

Pour l'obtention du diplôme de

**Master en chimie**

**Option : Sciences Séparatives et Environnement**

Présenté par :

M<sup>elle</sup> Sefrou Zeyneb

***Etude de la formulation d'émulsion dans l'extraction  
du plomb(II) par membrane liquide***

**Soutenu, le 27/06/2012**

**Devant le jury composé de :**

<b>Mr. Didi Mohamed Amine</b>	<b>Président</b>	<b>Professeur à l'U.ABB de Tlemccen</b>
<b>Mr. Abderrahim Omar</b>	<b>Examineur</b>	<b>MCA à l'U.ABB de Tlemccen</b>
<b>Mr. Oukebdane Khalil</b>	<b>Examineur</b>	<b>MCA à l'U.ABB de Tlemccen</b>
<b>Mr. Belkhouche Nasr-Eddine</b>	<b>Encadreur</b>	<b>MCA à l'U.ABB de Tlemccen</b>

## Remerciements

*Ce mémoire a été réalisé au laboratoire des Technologies de Séparation et de Purification (LTSP) à l'Université de Tlemcen.*

*Je tiens à exprimer ma reconnaissance à Monsieur Belkhouche Nasr-Eddine, maître de conférence, à l'Université de Tlemcen pour avoir dirigé ce mémoire, pour la confiance qu'il m'a apportée tout au long de ce travail, pour son soutien et son aide dans les difficultés de ce mémoire, et aussi surtout pour ses qualités humaines.*

*Que Monsieur Didi Mohamed El Amine, Professeur à l'Université de Tlemcen, trouve mes meilleurs remerciements d'avoir accepté de présider le jury de la soutenance.*

*Mes sincères remerciements vont à Messieurs Omar Abderrahim, et Oukebdane Khalil, maîtres de conférences, à l'université de Tlemcen, pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant d'examiner ce travail.*

*Je remercie également tous les collègues et amis du Laboratoire des Technologies de Séparation et de Purification (LTSP) pour leur sympathie en particulier « Ahmed Habnassi » pour son aide tout le long de ce travail.*

## Dédicaces

*A l'aide de dieu tout puissant, qui trace le chemin de ma vie j'ai pu  
arriver à réaliser ce modeste travail que je dédie :*

*Aux êtres les plus chers a mon cœur ,ma mère FAIZA et mon père  
MOUHAMED EL AMINE qui ont toujours veillé sur moi, et m'ont  
toujours soutenu que dieu les protège*

*A mes sœurs :Wafaa, Chaymae ghizlane et Soumia.*

*A mon frère : Ahmed Yassine*

*A mes grands parents*

*A ma tante Soumaya*

*A mes cousins et cousines*

*Particulièrement Wahiba*

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

**Introduction générale..... 1**

PARTIE THEORIQUE

**Chapitre I: Séparation membranaire**

I. Introduction ..... 3

II. Généralités sur les membranes ..... 3

    1. Définition de la membrane.....3

    2. Classification des membranes.....4

III. Applications ..... 6

VI. Avantages ..... 7

V. Les membranes liquides ..... 7

    1. Choix de la membrane liquide.....8

    2. Types de membranes liquides.....8

    3. Principe de la technique de membrane liquide émulsionnée.....11

        a) Préparation de la membrane liquide émulsionnée.....12

        b) Formulation de membrane liquide .....13

    4. Application des procédés membranaires.....16

**Chapitre II: Chimie du phosphore**

I. Introduction .....18

II. Aperçu général sur les extractants organophosphorés.....19

III. Revue sur l'acide di (2-éthylhexyl) phosphorique.....21

    1. Introduction.....21

    2. Propriétés physico-chimiques.....21

    3. Comportement du D2EHPA dans les solvants.....22

    4. Effet sur la santé des êtres vivants.....23

    5. Méthodes de synthèse du D2EHPA.....23

    6. Applications du D2EHPA.....23

**Chapitre III: Aperçu général sur les tensioactifs**

I. Définition.....	24
II. Classification des tensioactifs.....	24
III. Applications des agents de surface.....	28
VI. Tensioactif : Triton-X100.....	29
1. Définition.....	29
2. Propriétés physiques et chimiques.....	29

**Chapitre VI: Aperçu général sur Les métaux**

I. Introduction.....	31
II. Utilisations et comportements de certains Métaux.....	31
1. Plomb.....	31
a) Caractéristiques physico-chimiques du plomb.....	32
b) Mode d'utilisation.....	33
c) Sources de rejets dans l'environnement.....	34
d) Evaluation des risques toxicologiques.....	34
2. Cuivre.....	34
2.1. Caractéristiques physico-chimiques.....	35
2.2. Chimie du cuivre.....	36
2.3. Toxicité.....	36

**PARTIE EXPERIMENTALE**

---

I. Produits chimiques.....	37
II. Appareils et instruments de mesure.....	37
III. Dosage par complexométrie visible du cuivre et du plomb.....	37
VI. Préparation de l'émulsion.....	38
V. Procédure de l'extraction.....	38
IV. Détermination des conditions optimales de l'extraction.....	39
1. Effet de la concentration du tensioactif.....	39

## *Sommaire*

---

2. Effet de la concentration de l'extractant.....	39
3. Effet de l'influence de la nature de diluant.....	39
4. Effet du temps d'agitation sur la formation de l'émulsion.....	40
5. Effet de la vitesse d'agitation sur la formation de l'émulsion.....	40
6. Effet de la nature de la phase d'épuration.....	40
7. Effet de la concentration de la phase d'épuration.....	40
8. Effet du temps de contact et la vitesse d'agitation de la phase d'alimentation.....	40
9. Influence de la concentration de la phase d'alimentation.....	41
10. Etude de la séparation du Pb(II) et du Cu(II).....	41

## **RESULTATS ET DISCUSSIONS**

---

I. Optimisation de dosage du Pb(II) par complexométrie-visible.....	42
II. Courbe d'étalonnage de dosage du Pb(II) par UV-Visible.....	42
III. Etude de l'extraction du Pb(II) par MLE.....	43
1. Effet de la concentration du tensioactif.....	43
2. Effet de la concentration de l'extractant.....	45
3. Effet de la nature de diluant.....	46
4. Effet du temps d'agitation sur la formation de l'émulsion.....	47
5. Effet de la vitesse d'agitation sur la formation de l'émulsion.....	47
6. Effet de la nature de la phase d'épuration.....	48
7. Effet de la concentration de la phase d'épuration.....	50
8. Effet du temps de contact et de vitesse d'agitation de la phase d'alimentation.....	51
9. Influence de la concentration de la phase d'alimentation.....	52
10. Etude de la séparation du Pb(II) et du Cu(II).....	53
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>54</b>

## **Références bibliographiques**

## Liste des abréviations

- $A_f$  : Absorbance finale d'ion métallique dans la phase d'alimentation, après extraction
- $A_i$  : Absorbance initiale d'ion métallique dans la phase d'alimentation, avant extraction
- C : Concentration de la solution à analyser
- $C_{i0}$  : concentration d'ion métallique dans la phase d'alimentation, avant extraction
- $C_{iép}$  : concentration d'ion métallique dans la phase d'épuration
- $C_{if}$  : concentration d'ion métallique dans la phase d'alimentation, après extraction
- D2EHPA : Acide di-(2-éthylhexyl)phosphorique
- ELL : Extraction liquide-liquide
- EPS : Extraction en phase solide
- $I_0$  : Intensité du faisceau incident
- I : Intensité du faisceau émergent de la solution
- L : Longueur du trajet optique (épaisseur de la cuve), cm
- MF : Microfiltration
- MLE : Membrane liquide émulsionnée
- MLV : Membrane liquide volumique
- MLS : Membrane liquide supportée
- NF : Nanofiltration
- PAR : 4-(2-pyridylazo)-résorcinol
- P : Perte de l'ion métallique dans la membrane liquide, %
- ppm : Particule par million (mg/l)
- R : rendement d'extraction de métal, %
- T : Taux de pré-concentration de métal, %
- tpm : Tour par minute
- Triton X-100 : 4-octylphénol polyéthoxylaté
- UF : Ultrafiltration
- $\varepsilon$  : coefficient d'extinction molaire,  $l.mol^{-1}.cm^{-1}$

Les métaux lourds (plomb, cuivre, cadmium, mercure,...etc.) constituent un problème préoccupant lorsqu'ils sont impliqués dans la pollution des ressources en eau. Leur impact sur l'environnement se manifeste, non seulement, par leur toxicité fort dommageable pour le milieu aquatique, mais également par leur accumulation au fil de la chaîne alimentaire qui menace directement la santé des êtres vivants.

De multiples activités humaines en sont responsables de cette pollution et la principale source est d'origine industrielle (métallurgie, tannerie, galvanisation,...etc.)

Pour éliminer cette pollution, la précipitation est restée longtemps la technique de traitement des milieux aqueux chargés en cations métalliques, la plus utilisée à l'échelle industrielle où les métaux lourds sont précipités sous formes de boues. Cette méthode de traitement des effluents n'a pas donné les résultats escomptés et il s'est avéré préférable de récupérer sélectivement les métaux à partir de l'électrolyte usé tout en évitant la formation des boues. C'est dans ce contexte que la plupart des nouveaux procédés de récupération de métaux actuellement exploités ont été mis en place.

Parmi les technologies les plus récentes en la matière, les membranes d'affinité sont apparues comme de nouvelles et prospectives méthodes de séparation par rapport aux techniques anciennes (extraction par solvant, échange d'ions, précipitation,...etc.) et constituent un domaine de recherche très exploré.

Parmi ces membranes d'affinité les plus adéquates pour le traitement des effluents chargés en métaux, figurent les membranes liquides émulsionnées (MLE).

Dans une extraction par MLE, les processus d'extraction et d'épuration se produisent simultanément. L'extraction par membrane liquide émulsionnée (MLE) a été utilisée comme une alternative à l'extraction liquide –liquide classique et à la séparation par les membranes solides polymériques. D'où sa première apparition, à l'échelle industrielle date depuis 1982, voire l'extraction du zinc [1].

En effet, la technique de MLE permet la séparation sélective d'ions métalliques et d'opérer en continue sans besoin de régénération fréquente, associée à un bas impact chimique et à une consommation en énergie minimale.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés au transport des ions métalliques de  $Pb^{2+}$  à travers la membrane liquide par un extractant acide ; le di (2-éthylhexyl) phosphorique (D2EHPA) comme transporteur et le triton X-100 comme tensioactif.



Ce mémoire se subdivise en trois grandes parties :

✚ Partie théorique englobant quatre grands chapitres : Séparation membranaire, chimie du phosphore, les tensioactifs et les métaux.

✚ Partie expérimentale est consacré à la description de l'ensemble des expériences menées l'extraction du Pb(II)

✚ Partie résultats et discussions est consacré à la présentation des résultats

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

## **I. Introduction**

Les procédés membranaires font partie de nouvelles technologies qui peuvent jouer un rôle important dans le domaine de purification. Ces procédés peuvent être utilisés pour le traitement des eaux usées et pour la production de l'eau potable. Actuellement les procédés membranaires ouvrent de nouvelles possibilités dans l'exploitation de sources d'eau, notamment les océans. Avant étaient difficilement utilisables pour des raisons techniques ou économiques [2].

L'élément le plus important est bien sûr la membrane elle-même. Au sens large, une membrane perméable est une interface se séparant deux milieux, et contrôlant le transport des constituants d'une manière sélective. Elle peut être homogène ou composite, dense ou poreuse, isotrope ou anisotrope, ionique ou neutre. Son épaisseur peut aller d'une centaine de nanomètres à plusieurs millimètres et le transport peut y avoir lieu par diffusion induit par des gradients de concentration, de pression, de potentiel électrique, ou de température. Le terme membrane inclut de ce fait une grande variété de matériaux et de structure [3].

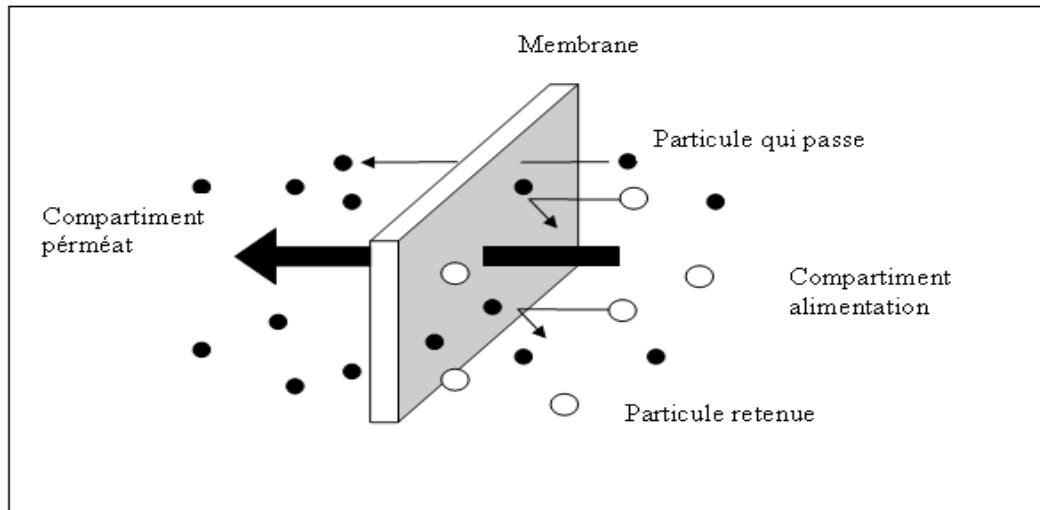
## **II. Généralités sur les membranes**

Les procédés à membranes, industrialisés à partir des années soixante, se développent encore à un rythme rapide, il existe maintenant une grande variété de membranes adaptées à divers procédés de séparation. Cette diversité est à l'origine des applications dans des domaines très différents.

### **1. Définition de la membrane**

Une membrane peut être définie comme étant une couche mince de matière, permettant l'arrêt ou le passage sélectif de substances dissoutes, sous l'action d'une force motrice de transfert (figure 1). Les critères de séparation des particules, des molécules et/ou des ions peuvent être [4] :

- La dimension et la forme ;
- La nature chimique ;
- L'état physique ;
- La charge électrique, etc.



**Figure1** : schéma d'une membrane sélective

## 2. Classification des membranes

Insistons d'abord sur le fait que la comparaison des membranes, en vue d'un type de séparation donné, repose essentiellement sur la mesure de leurs performances (perméabilité au solvant, sélectivité ou rétention, et durée de vie) dans les conditions réelles. On peut cependant estimer qu'une membrane est plus apte qu'une autre à séparation, grâce à certains critères tels que la sélectivité, la perméabilité et la durée de vie [3].

### a) Classification d'après le mécanisme de séparation

Les mécanismes de séparation dans les membranes sont complexes et encore partiellement compris. Les processus qui jouent un rôle dans la séparation membranaire sont : le tamisage, la friction sur les parois des pores des membranes, la diffusion dans le matériau membranaire ou dans les pores des membranes, les forces de surface répulsives ou attractives, notamment la répulsion électrostatique. La classification la plus répandue des membranes d'après le mécanisme de séparation est la suivante :

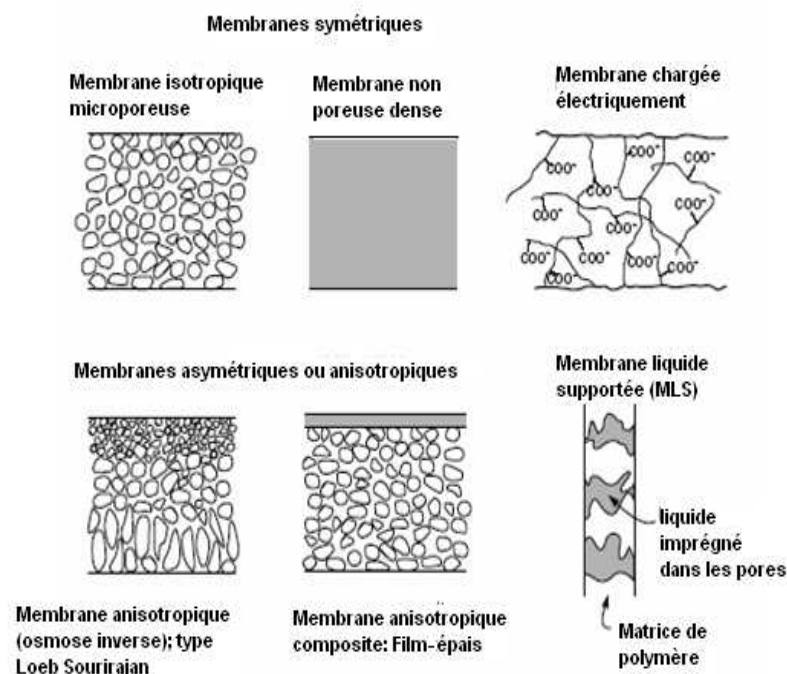
- Membranes poreuses (MF, UF, NF), où les effets de tamisage et de friction jouent des rôles importants mais aussi les forces de surface peuvent jouer un rôle important comme en NF; où les pores peuvent être subdivisés en plusieurs catégories :
  - plus grands que 50 nm (MF, UF);
  - 2 à 50 nm (UF);
  - plus petits que 2 nm (NF).
- Membranes non poreuses (perméation de gaz, pervaporation, osmose inverse (OI)); ces membranes peuvent être considérées comme des milieux denses où la diffusion des espèces a lieu dans les volumes libres situés entre les chaînes moléculaires du matériel de la membrane;

- Membranes échangeuses d'ions. Ces types de membranes considérées comme un type spécial de membranes non poreuses, consistent de gels denses ayant une charge positive (échangeuses d'anions) ou négative (échangeuses des cations).

### b) Classification d'après la morphologie

Les membranes peuvent être classées en fonction de leur structure :

- Membranes à structure symétrique : Ces membranes denses ou poreuses ont la même structure sur toute leur épaisseur (structure isotrope);
- Membranes à structure asymétrique : La structure de la membrane varie d'une couche à une autre (membranes anisotropes); on peut distinguer deux sous-types de membranes asymétriques :
  - Membranes préparées à partir du même matériau (membrane polymérique préparée par inversion de phase par exemple);
  - Membranes composites : Ce sont des membranes constituées principalement de deux couches :
    - peau : une couche de très faible épaisseur en contact direct avec l'eau à traiter. Cette couche donne à la membrane sa sélectivité;
    - couche support : une couche plus épaisse, d'une perméabilité beaucoup plus grande, qui supporte la peau et confère à la membrane sa résistance mécanique.



**Figure 2 :** Différents types de membranes

La plupart des membranes commerciales de MF, UF et de NF sont des membranes à structure asymétrique car ce type de structure permet d'avoir des perméabilités plus élevées.

### c) Classification d'après la géométrie de préparation des membranes

Les membranes peuvent être classées en fonction de la forme sous laquelle elles sont fabriquées :

- Membranes planes;
- Membranes cylindriques :
  - tubulaires (ayant le diamètre interne plus grand que 3 mm);
  - creuses (ayant le diamètre plus petit que 3 mm).

La forme des membranes conditionne la manière dont elles sont assemblées pour fabriquer des modules.

### d) Classification d'après la nature chimique

Les membranes sont fabriquées à partir de polymères organiques et de matières inorganiques. Bien qu'il existe des membranes mixtes faites de polymères et de matériaux inorganiques (membranes polymériques avec des zéolites par exemple) [5], la plupart des membranes disponibles commercialement sont faites à partir de polymères ou de matériaux inorganiques. Les principaux polymères utilisés pour la fabrication de membranes sont :

- Dérivés de la cellulose : Ces polymères considérés généralement comme plus hydrophiles sont peu coûteux et ont une faible tendance à l'adsorption;
- Polyamides ayant des propriétés thermiques et chimiques supérieures à celles des dérivées de la cellulose (quoique ces polymères sont très sensibles à certains oxydants comme le chlore);
- Polysulfone (PS) et polyethersulfone (PES), qui ont une tendance à l'adsorption plus élevée que les membranes ci-dessus, avec une meilleure stabilité chimique, mécanique et thermique.

Les membranes inorganiques sont faites de céramique (oxydes d'aluminium, de zirconium ou de titane). Ces membranes ont une stabilité chimique, mécanique et thermique supérieure aux membranes polymériques, mais, par contre, elles sont friables et beaucoup plus coûteuses que les membranes organiques [5].

## III. Applications

### a- Analyses environnementales et industrielles

En présence des membranes, la séparation des gaz revient plus économique de point de vue énergie parce que le processus aura lieu sans transition de phase. Elles sont également

meilleures pour l'environnement puisque l'approche de la séparation membranaire nécessite l'utilisation de peu de produits chimiques, qui sont relativement simples et non nocifs.

Par rapport à des autres techniques classiques, les membranes peuvent offrir un moyen simple, facile et efficace (processus de bas entretien). Il y a divers applications qui peuvent être étudiées par les mêmes formulations de base.

- Le processus est généralement réalisé dans les conditions atmosphériques, qui en plus sont une énergie efficace pour des applications sensibles, dans les industries pharmaceutiques et alimentaires.
- Des modules peuvent être ajoutés et optimisés dans la conception du processus et cela pour réaliser la séparation désirée.
- Leurs systèmes ont un faible coût d'investissement.
- Le processus est continu et les membranes ne nécessitent pas de régénération fréquente contrairement à d'autres procédés chimiques.

#### **b- Analyse biomédicale**

Les techniques d'extraction par membrane ont été appliquées à la détermination de divers composés, principalement les médicaments mais également d'autres composés, dans les fluides biologiques (plasma sanguin, urine...etc.). Dans ces applications, la sélectivité est cruciale aussi bien que la possibilité d'automation [6].

### **VI. Avantages**

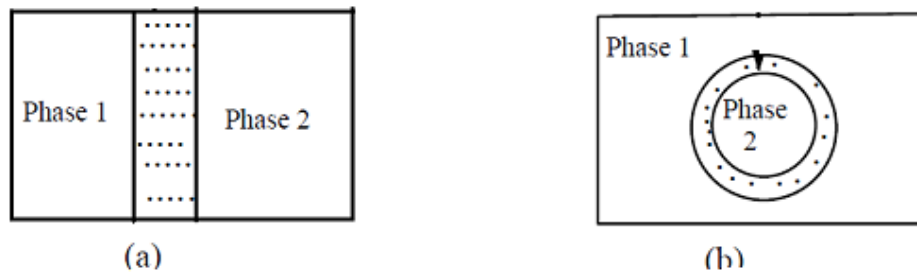
Les techniques de membranes peuvent fournir des avantages clairs et importants par rapport aux autres techniques d'extraction telle que l'extraction liquide-liquide (ELL) ou l'extraction en phase solide (EPS), en particulier ; la sélectivité, la puissance d'enrichissement et le potentiel d'automation [6].

### **V. Les membranes liquides**

Elles se définissent comme une phase organique non miscible à l'eau, séparant deux milieux aqueux [7]. Elles se comportent comme une barrière semi-perméable permettant la migration d'un ou plusieurs solutés contenus dans la phase aqueuse source (phase 1) vers la phase aqueuse réceptrice (phase 2) [8].

Deux possibilités pour obtenir une membrane liquide, voir la figure 3.

- a) Membrane liquide supportée (MLS)  
 b) Membrane liquide émulsionnée (MLE)



**Figure 3** : Schéma de membranes liquides

### 1. Choix de la membrane liquide

La membrane est utilisée pour isoler ou extraire une substance ou un groupe de substances d'un mélange. Elle est le principal facteur influençant l'efficacité de l'extraction.

Elle doit :

- être insoluble (ou peu soluble) dans l'eau, afin d'éviter la perte de membrane dans la phase aqueuse
- avoir une bonne stabilité chimique (être chimiquement inerte et thermiquement stable)
- avoir une viscosité plutôt faible, afin de ne pas limiter le transfert de matière
- avoir une faible tension interfaciale, afin d'assurer un bon contact entre les phases
- avoir une pression de vapeur saturante faible
- n'être ni toxique, ni inflammable
- avoir une densité différente par rapport à celle de l'eau, afin que la phase aqueuse et la phase organique puissent se séparer par simple décantation [9].

### 2. Types de membranes liquides

Il existe trois types de membranes liquides : volumiques, à émulsion et supportée [8].

#### a) Membrane liquide épaisse ou volumique (MLV)

Ce type de membrane liquide est utilisé à l'échelle du laboratoire dans le but de tester de nouveaux procédés séparatifs ou bien d'améliorer l'efficacité des systèmes déjà existants. La figure 4 montre une cellule présentant une membrane liquide épaisse.

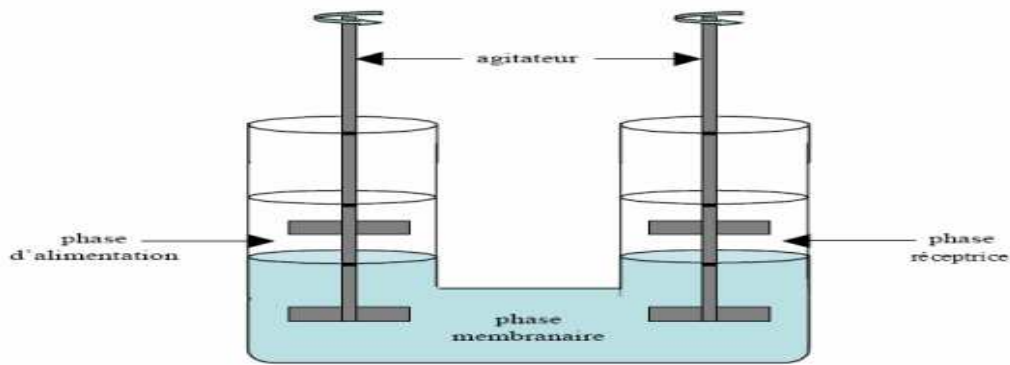


Figure 4 : Membrane liquide volumique

La phase membranaire est constituée d'un transporteur spécifique dissous dans un solvant organique.

Cette phase membranaire est mise en contact avec les deux phases aqueuses (alimentation et réceptrice), qui sont agitées séparément afin d'éviter leur mélange.

Ce type de membrane a été utilisé pour l'élimination des métaux toxiques et le transport des cations métalliques tels que le chrome et le cadmium.

#### b) Membrane liquide supportée (MLS)

Une membrane liquide supportée est un système constitué d'un support polymère microporeux inerte où les pores sont imprégnés avec un solvant organique immiscible à l'eau et contenant un ligand hydrophobe adéquat comme transporteur des espèces chimiques à séparer (figure5).

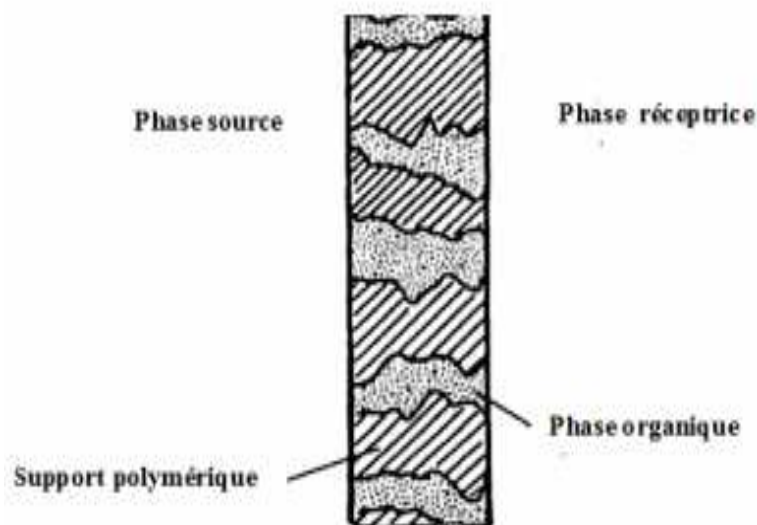


Figure 5 : Membrane liquide supportée



Elles sont applicables à la séparation et à la concentration de métaux toxiques à partir de solutions aqueuses diluées. Elles ont fait l'objet de plusieurs études. Comme exemples nous citerons la séparation et la récupération du platine et du rhodium par l'acide phosphorique Bis (2-éthylhexyl) (HDEHP) comme transporteur aussi dans le transport des cations métalliques tel que : le cadmium [8].

### c) Membrane liquide émulsionnée

La membrane liquide émulsionnée (MLE), une technique inventée par Li en 1968, était considérée comme une technologie de séparation, et a été largement étudiée pour des applications potentielles dans des domaines tels que l'hydrométallurgie, génie de l'environnement, biochimie...etc.

Grâce à cette technologie, les solutés sont non seulement retirés, mais aussi concentrés. Certains types de produits chimiques qui peuvent être retirés ou récupérés à partir des flux industriels utilisant MLE sont des acides organiques, des phénols, crésols et des amines, ainsi que des ions métalliques tels que le plomb, le cuivre, le cadmium et le mercure.

Les systèmes MLE sont créés par la formation d'une émulsion avec deux phases non miscibles (phase interne et membranaire) et puis en dispersant cette émulsion dans une troisième phase (la phase continue).

En général, les phases interne et continue sont miscibles, cependant, la phase de la membrane ne doit être miscible avec les phases interne et continue. Cette technique utilise des diluants organiques, extractants et tensioactifs. En raison de la nature organique de ces constituants, une matière organique indésirable communiquée à la phase externe se produit pendant le processus de séparation.

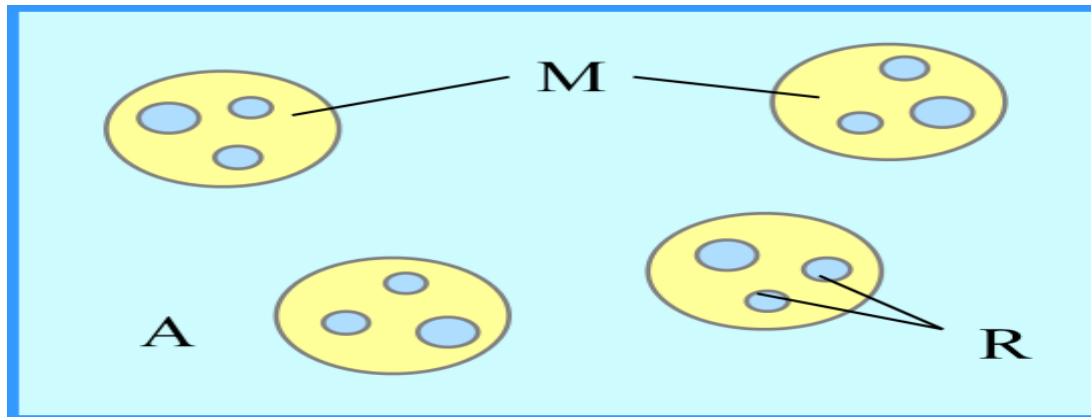
Des études démontrent cette communication de la matière organique à la phase externe dans le processus de MLE, utilisé pour l'élimination des ions de plomb à partir eaux usées industrielles des batteries [10].

Les membranes liquides émulsionnées présentent plusieurs avantages tels que :

- Vitesse de transport élevée à travers la couche organique (membrane) ;
- Grande surface de contact ;
- Flux élevés (la diffusivité est grande dans les liquides que dans les polymères) ;
- Possibilité d'une récupération totale ;
- Aptitude au traitement de différents éléments et composés dans un arrangement industriel à grandes vitesses et efficacités.
- Pas de production de boue (technologie environnementale)

### 3. Principe de la technique de membrane liquide émulsionnée

Cette technique est composée de trois étapes consécutives. Elle peut être réalisée en régimes discontinu (figure 6) et continu (figure 7) [11].



**Figure 6 :** Principe d'une membrane liquide émulsionnée

#### 1/ Formation d'une émulsion R-M

L'émulsion R-M (phase réceptrice - membrane liquide) est formée dans une cuve agitée où la phase continue est la membrane liquide et la phase dispersée est la phase réceptrice R. Cette étape exige l'utilisation de tensioactifs, dans certains cas jusqu'à 4-5% (vol). Cette opération permet la formation de microgouttelettes de phase réceptrice dans la phase organique de diamètre moyen compris entre 1 et 10  $\mu\text{m}$ .

#### 2/ Pertraction

On introduit l'émulsion obtenue dans l'étape précédente dans une cuve agitée mécaniquement et contenant l'alimentation ou la phase à raffiner A. L'agitation entraîne la formation de globules de phase organique enfermant les microgouttelettes de la phase réceptrice R. Ces globules de diamètre moyen compris entre 0,5 et 2 mm présentent une surface spécifique d'échange allant de 100 à 1000  $\text{m}^2.\text{m}^{-3}$ .

#### 3/ Destruction des globules et séparation des phases aqueuse et organique (R et M) :

L'objectif de cette dernière étape est la séparation de la phase réceptrice R enrichie en soluté, de la phase organique M. Cette séparation se déroule dans la cuve de pertraction ou dans un troisième contacteur. Cette étape est souvent l'étape limitante de la technique à cause de la grande stabilité des émulsions. La destruction des émulsions se fait par voies chimique, thermique ou électrique.

Le temps de contact nécessaire et les conditions opératoires (tensioactif, volume, type de contacteur....etc.) à respecter pour chacune des étapes sont spécifiques pour chaque système triphasique.

Malgré les difficultés de mise en œuvre que présente cette technique, elle reste néanmoins la plus utilisée pour son efficacité. Le principal inconvénient des membranes liquides à doubles émulsions est lié à la stabilité de l'émulsion.

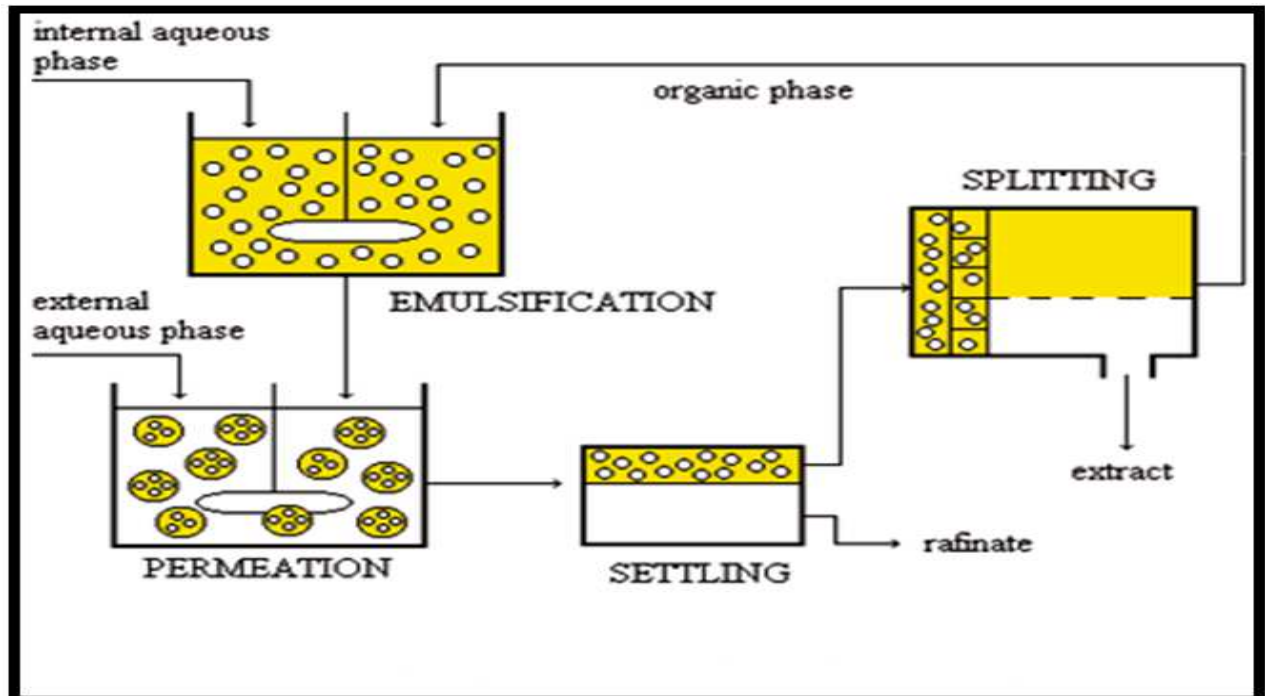
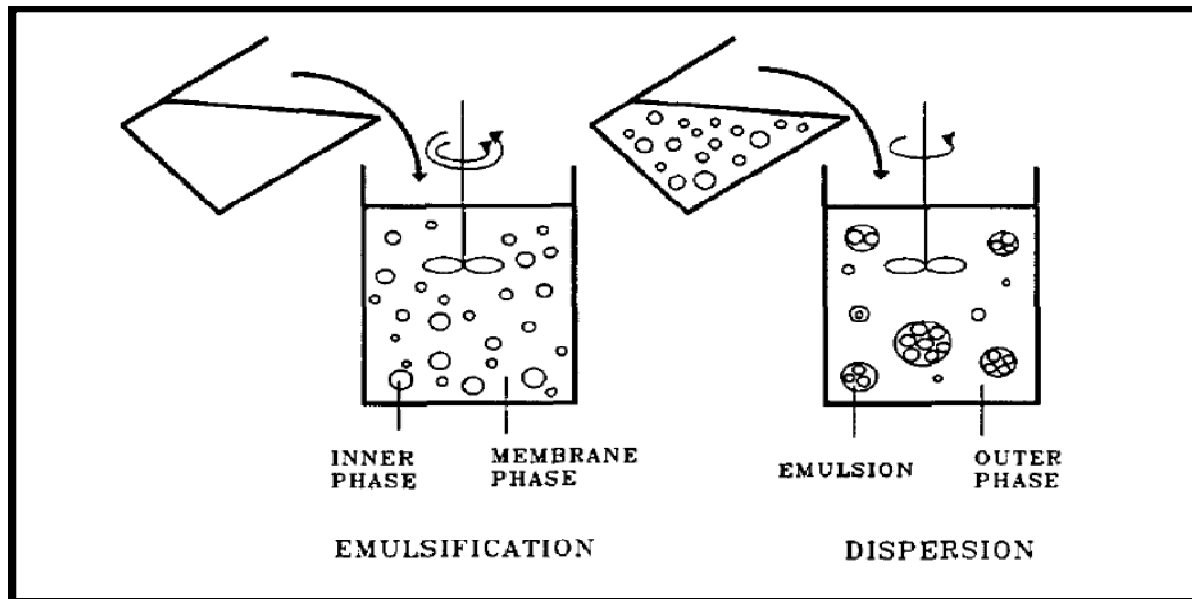


Figure 7 : processus de membrane liquide émulsionnée

#### a) Préparation de la membrane liquide émulsionnée

La partie importante dans le processus de membrane liquide est sa formulation, ce qui inclut le choix de l'extractant, agent tensioactif, et de diluant. Le choix de ces composants et sa formulation décide souvent du succès du processus. Le transporteur doit être très sélectif aux ions métalliques cible en phase aqueuse à la fois externes et internes. Le type de surface doit être bien choisi pour minimiser le co-transport de l'eau pendant le processus d'extraction. Il ya pas de prescription particulière sur le choix des diluants, sauf fournir haute solubilité d'extraction, haute température d'ébullition, et faible solubilité dans les phases d'alimentation et d'épuration, non toxique et bon marché [12].



**Figure 8 :** La préparation d'une émulsion

D'abord une émulsion en deux phases :

La phase aqueuse dans la phase organique est préparée en ajoutant lentement la solution aqueuse à un volume fixe de la phase organique contenue dans un homogénéisateur exploité à des vitesses élevées de 8000 à 10000 tours par minutes pour générer de cisaillement suffisante. Cette émulsion est ensuite redispersée (figure 8) dans la phase aqueuse externe, une faible vitesse d'agitation (300 à 500 tours par minutes) est utilisée pour obtenir plus de globules et pour éviter une rupture de la membrane liquide, un problème qui sera abordé séparément [13].

Les tailles des gouttelettes d'émulsion dépendent des propriétés des fluides, la composition de la membrane et les vitesses d'agitation. Les diamètres normaux sont de 20 à 40  $\mu\text{m}$  pour les gouttelettes aqueuses et 200  $\mu\text{m}$  à 2 mm pour les globules d'émulsion (deux phases). Un bon choix des diamètres est important. Si les gouttelettes aqueuses sont trop petites, trop d'entre eux sont emballés dans chaque globule organique et par conséquent la membrane liquide devient trop mince et se rompre facilement. D'autre part, les grandes gouttelettes aqueuses, conduisent à un mauvais rendement en raison d'une faible surface de contact. Par conséquent une attention considérable a été consacrée au choix de la composition de la membrane et des conditions de préparation de l'émulsion [13].

#### **b) Formulation de membrane liquide**

Le procédé de la membrane liquide émulsionnée se compose de trois composants importants, il s'agit de:

- i) La phase interne : Une phase aqueuse, composée de gouttelettes encapsulées, qui recevront le soluté.
- ii) La phase externe (phase de la source ou de la phase d'alimentation): Une solution aqueuse continue de phase d'alimentation qui est la source des ions métalliques.
- iii) Une phase organique qui sépare les gouttelettes internes dans l'émulsion de la phase externe.

Elle est généralement composée de trois composants.

- a) Les diluants/solvant organique
- b) Tensioactif/ stabilisateur du système
- c) Agent d'extraction/support à transfère l'ion métallique de la phase externe à l'interne.

#### **a-Diluant**

Le diluant est un liquide ou un mélange homogène de liquides dans lequel l'extractant et possible le modificateur peuvent être dissouts afin de former le solvant. Les exigences générales du diluant sont [6]:

- i) Mutuellement soluble avec un agent d'extraction ;
- ii) Avoir une solvabilité élevée pour une espèce métallique à extraite, ce qui minimise à la fois le problème de la formation de la troisième phase et la basse capacité de chargement d'un solvant ;
- iii) Avoir une faible volatilité et un point critique élevé, diminuant ainsi les pertes dues à la volatilité ainsi qu'aux risques d'incendie ;
- iv) Devra être insoluble dans la phase aqueuse ;
- v) Avoir une faible tension superficielle ;
- vi) Pas cher et facilement disponible.

#### **b-Émulsifiant/Agent tensio-actif**

Un émulsifiant (émulsionnant) ou agent tensio-actif est une substance qui, lorsqu'il est présent à faible concentration dans un système, il a la propriété de s'adsorber sur les surfaces ou les interfaces du système. Il modifié à un degré notable les énergies libres superficielles de la surface ou l'interface. L'énergie libre interfaciale est la quantité minimale de travail nécessaire pour créer cette interface. Les tensioactifs agissent habituellement pour réduire l'énergie libre de l'interface plutôt que de l'augmenter, bien qu'il existe des cas où ils sont utilisés pour l'augmenter.

### c-Transporteur

Un transporteur ou extractant est un réactif, qui forme un complexe ou des chélates dans le solvant avec la substance qui se partage à la phase limite du système d'extraction. Le transporteur (agent d'extraction) peut également se partager entre les phases impliquées [6].

#### 1. Choix d'un transporteur

Il est très important de développer un transporteur mobile efficace pour d'ion métallique cible, et le choix du transporteur régit souvent le succès du processus. En tant que support approprié de membrane liquide émulsionnée, les conditions suivantes sont nécessaires.

- i) Haute sélectivité pour le métal séparé
- ii) Réagisse de manière réversible avec le métal de telle sorte que le métal peut être récupéré par une réaction d'épuration
- iii) Taux d'extraction élevé à l'interface externe des globules d'émulsion
- iv) Taux élevé de pré-concentration l'interface interne des gouttelettes d'eau dans l'émulsion.
- v) Avoir une très faible solubilité dans les phases aqueuses pour des raisons économique et environnementale.

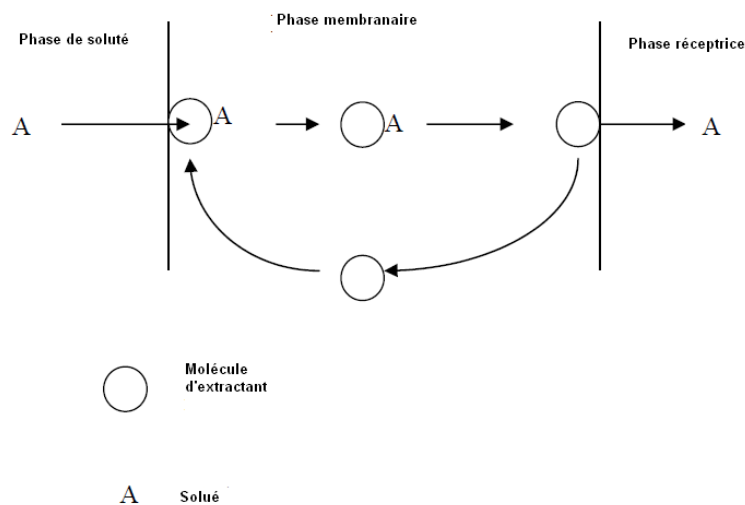
#### d- Mécanisme de transfert de masse

Le transfert de masse dans les MLE est régit par des mécanismes qui varient en fonction de mode d'extraction. On trouve le transport facilité de type I (absence d'extractant), le transport facilité de type II (présence d'extractant) et le co-transport (l'extractant complexe le soluté et en même temps un autre analyte).

Ceci a permis de mettre les conclusions suivantes :

- a) Diffusion sans aucune réaction mise en jeu, utilisé dans les applications d'hydrocarbures ;
- b) Diffusion avec réaction dans la phase réceptrice dans lequel un réactif est généralement ajouté afin de rendre la concentration effective du soluté zéro à la l'interface interne de la phase membranaire, maximisant ainsi le gradient de concentration à travers la membrane. Il est utilisé pour la récupération des composés tels que le phénol, l'acide acétique, l'ammoniaque et les amines. Ce mécanisme est appelé le mécanisme facilité type I.
- c) Mécanisme facilité type II. Dans ce dernier le transfert de masse est assisté par certains transporteurs présents dans la phase membranaire ainsi que le gradient de concentration d'ions entre les deux côtés de la phase de membranaire. Ce mécanisme est utilisé pour la récupération et l'enrichissement des ions de métaux lourds (voir figure 9).

De nombreux chercheurs ont étudié les fonctionnements pratiques de la MLE et son mécanisme. C'est un processus qui est régleménté par un phénomène transfert de masse diffusif avec une réaction chimique [6].



**Figure 9:** Mécanisme de transport couplé dans la MLE

#### 4. Application des procédés membranaires

Le nombre d'applications des membranes liquides est très important et cela dans plusieurs domaines tels que [14] :

##### 1. En industrie chimique pour la séparation et la récupération des différents composés organiques ou minéraux tels que :

- Séparation et extraction des dérivés aromatiques;
- Récupération du phénol;
- Transport des peptides;
- Séparation du fructose à partir d'un mélange de sucre;
- Transport et extraction des sucres;
- Transport des colorants textiles à partir des huiles végétales;
- Séparation d'énantiomères d'acides aminés;
- Transport des aldols ( $\beta$ -hydroxyaldéhyde) et alditols (xylitol);
- Séparation du lignosulfonate (sous-produit issu de la production de pâte de bois);
- Dessalement de l'eau de mer;

##### 2. Séparation des gaz :

- Séparation du biohydrogène à partir de mélange de gaz;
- Séparation du  $\text{CO}_2$  et du méthane;
- En industrie pétrochimique pour la séparation d'un mélange propylène/propane;

### **3. Traitement des eaux :**

Ces dernières années, les membranes liquides ont suscitées un intérêt dans le domaine de traitement des eaux polluées par les métaux lourds dans différents effluents industriels :

- L'industrie nucléaire pour la séparation et/ou la concentration d'éléments radioactifs
- La récupération des traces d'éléments précieux
- L'extraction des métaux toxiques à partir des eaux usées industrielles.



## I. Introduction

De nos jours, la chimie du phosphore offre un large champ d'applications scientifiques, elle est devenue une science à part entière. Sa technologie et ses applications scientifiques sont nombreuses, variées et en plein essor surtout durant ces dernières années. Ainsi, on peut citer quelques domaines d'applications : biologie, agroalimentaire, énergie, etc.

Le phosphore est un élément du groupe (VA) et de la troisième période, de numéro atomique 15, de structure électronique [Ne] 3s<sup>2</sup> 3p<sup>3</sup> et de masse atomique 30,974. Son électronégativité est intermédiaire [15]. Ses oxydes sont à fort caractère acide.

Une catégorie de dérivés du phosphore sont les composés organophosphorés, actuellement utilisés dans de nombreux domaines comme : Huiles additives, insecticides, agents plastifiants, agents de flottation, additifs dans les carburants, stabilisateurs, antioxydants, agents ignifuges, agents complexant ou extractant...etc.

L'American Chemical Society et la Royal Chemical Society de Londres ont publié un système de nomenclature largement adopté où ils considèrent les composés organophosphorés comme des dérivés des hydrides des oxyacides et des oxydes du phosphore. Les composés servant à cette nomenclature sont les acides correspondants (Tableau 1). Tandis que les composés, ayant des liaisons carbone-phosphore, sont considérés comme des produits de substitution résultants du remplacement de l'atome d'hydrogène d'une liaison H-P par un groupement alkyle ou aryle (Tableau 2).

**Tableau 1** : Principales familles des composés organophosphorés.

Nomenclature	Acides correspondants
Phosphines	H <sub>3</sub> P
Oxydes de phosphines	H <sub>3</sub> PO
Phosphoranes	H <sub>5</sub> P
Acides phosphoreux	P(OH) <sub>3</sub>
Acides phosphineux	PH <sub>2</sub> (OH)
Acides phosphiniques	H <sub>2</sub> (OH) P(O)
Acide phosphorique	(OH) <sub>3</sub> P(O)
Pyrophosphates et esters pyrophosphoniques	(H <sub>2</sub> PO) <sub>2</sub> (O)
Acides phosphoniques	H (OH) <sub>2</sub> P(O)

Tableau 2 : Nomenclature des composés organophosphorés trivalents les plus répandus.

Composés	Formule générale	Exemples
Phosphines	$PR_3$	Tributylphosphine
Phosphites	$P(RO)_3$	Triéthylphosphite
Phosphonites	$PR(OR)_3$	Ethyl-diméthyl-phosphonite

## II. Aperçu général sur les extractants organophosphorés

### a) Introduction

L'importance des composés organophosphorés dans la vie moderne ne cesse de croître, ils offrent un large champ d'applications scientifiques et technologiques. En effet, la chimie du phosphore est devenue une science à part entière. Les organophosphorés sont utilisés actuellement dans la composition des médicaments, comme détergents, additifs aux dentifrices insecticides huiles additives agents plastifiants additifs dans les carburants agents de flottation antioxydants agents ignifuges agents extractants ou complexant [15].

Parmi ces multiples applications, l'extraction et l'enrichissement des solutions contenant des métaux rares occupent une place prépondérante au vu de leurs grandes sélectivités [15].

Les composés organophosphorés attractants présentent une grande stabilité thermique [15]. Ils sont caractérisés par un centre actif formé d'un atome de phosphore entouré soit par des atomes d'oxygène et/ou par des groupements organiques ramifiés par des groupes alkyles. Ils agissent par échange cationique ou par complexation.

Dans ce travail, on ne s'intéressera qu'à l'application seule d'organophosphoré commercialisé, l'acide di-2-éthylhexylphosphorique (D2EHPA).

### b) Classification des extractants organophosphorés

De la famille des composés organophosphorés, une classe très importante porte le nom d'extractants organophosphorés utilisés dans de multiples applications industrielles comme le traitement des effluents aqueux contenant des métaux lourds, l'extraction de métaux rares à partir de leur minerai et l'enrichissement de l'uranium.

Ils sont classés en familles, comme indiqué dans le tableau 3 [15].

Tableau 3 : Classification des extractants organophosphorés

Classe	Nom chimique	Abréviation	Fabricant	Utilisation
A) <u>Extractants solvatants</u>				
1-Ester phosphorique				
2-Ester phosphonique	Tributylphosphate	TBP	Mobil	U,Zn/HF,Fe,Terre rare
	Di-butyl butyl phosphonate	DBBP	Daihachi-Mobil	Thallium
B) <u>Extractants acides</u>				
1-Acides phosphoriques	-acide di-(2-ethylhexyl) phosphorique	D <sub>2</sub> EHPA	Mobil-Hoechst	Uranium avec H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
	-Acide di-p-octyl phényl phosphorique	O.P.P.A	Daihachi	Uranium avec H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
	-Acide mono-2-ethyl hexyl phosphorique	M <sub>2</sub> EHPA	Mobil	Co/Ni,Zn,Be,Cu,In,Ge Terre rare,V
2-Acides phosphoniques	-Acide 2-ethyl hexyl phosphonique	PC-88A	Mobil-Hoechst	Co/Ni, Terre rare, Zn,Ag,Ge,Mo,Nb,
	mono-2-ethyl hexyl ester phosphonique	SME418 (RD577)	Daihachi-Shell-Chinese	Ti
	-Acide dodécylhydroxydiphosphonique			
	-Acide			

3-Acides phosphiniques	diaminododecyl-tetraméthyltétra-phosphonique	DHDPA		Mn, Cu, Zn
	-Acide di-2,4,4-triméthylpentylphosphinique	DADTMTPA	Cyanamid	
	-Acide di-éthylhexyl phosphinique	Cyanex P-229	Chinese	Co/Ni, Terre rare

### III. Revue sur l'acide di (2-éthylhexyl) phosphorique

#### 1. Introduction

Les acides phosphoriques sont utilisés depuis l'année 1949 pour la récupération et la séparation de plusieurs métaux tels que l'uranium, les terres rares ainsi que beaucoup d'autres métaux et substances chimiques [16].

En 1955, l'acide di (2-éthylhexyl) phosphorique a été utilisé comme premier extractant de l'uranium à partir de ses minerais [16].

#### 2. Propriétés physico-chimiques

L'acide di (2-éthylhexyl) phosphorique est un liquide visqueux, transparent et incolore. Le tableau 4 [16] résume quelques propriétés physiques de cet acide.

Le D2EHPA est connu comme produit dangereux car il provoque de graves brûlures de la peau et des muqueuses. C'est un agent très stable à des températures relativement basses ( $\leq 60^{\circ}\text{C}$ ). Il peut être utilisé ainsi pendant plusieurs mois dans les opérations d'extraction par solvant sans risque de décomposition [16].

Tableau 4: Propriétés physiques du D2EHPA [16]

Caractéristiques	Valeurs
Masse molaire (g/mole)	322.43
Masse volumique à 25°C (g/ml)	0.976-0.977
Indice de réfraction à 25°C	1.4418
pKa (Ka : constante d'acidité)	1.72
Constante de dimérisation (Kd)	$5.01 \cdot 10^4$
Viscosité dynamique à 20°C (poise)	0.56
Température d'ébullition a 1 atm (°C)	155
Point flash (méthode à capsule ouverte) (°C)	171
Solubilité du D2EHPA dans l'eau a 20°C (% mas)	0.01
Solubilité de l'eau dans le D2EHPA a 20°C (% mas)	2.4

### 3. Comportement du D2EHPA dans les solvants

Le D2EHPA est une substance très soluble dans les solvants organiques. Ses molécules se lient entre elles par des liaisons hydrogènes et forment des polymères dont le degré dépend de la polarité du liquide environnant [16]. Dans les solvants non polaires, le D2EHPA est généralement présent sous forme d'un dimère selon la structure suivante (figure 9) :

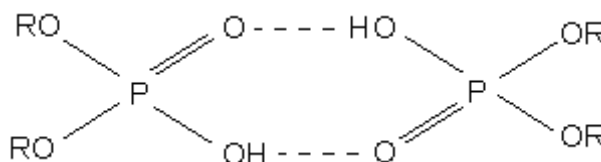


Figure 10 : Structure dimère du D2EHPA [16]

Dans les solvants polaires, tels les alcools ou les acides organiques, les interactions des molécules du solvant et celles du D2EHPA s'opposent à l'association des molécules de ce dernier, se trouvant alors sous forme de monomère.

Par ailleurs, le D2EHPA est insoluble dans les solutions aqueuses. Il se comporte comme un surfactant. Son groupement polaire (OH), très hydrophile baigne dans les milieux aqueux ; quant à sa chaîne hydrocarbonée (hydrophobe), elle se maintient à l'extérieur de cette phase aqueuse.

Dans les solutions aqueuses alcalines, la solubilité du D2EHPA varie largement avec la concentration et la nature des sels ou des ions contenus dans ces solutions. En général, la solubilité du D2EHPA diminue avec l'augmentation importante de la concentration des sels et croît avec l'augmentation de la température [16].

Dans les solutions aqueuses acides, la solubilité du D2EHPA est inférieure à 30 ppm et varie peu avec le pH de celles-ci [16].

#### 4. Effet sur la santé des êtres vivants

Le D2EHPA est un produit dangereux, il peut causer par contact de très graves brûlures de la peau et de la muqueuse. Il est, par contre, très peu actif vis-à-vis de la plupart des métaux.

#### 5. Méthodes de synthèse du D2EHPA

Il existe diverses méthodes de synthèse des acides dialkylphosphoriques dont certaines ont été appliquées à la préparation du D2EHPA [15]. Les procédures de synthèse les plus utilisées sont basées généralement sur les actions des alcools sur des substances phosphoréactives telles :

- Le pentoxyde de phosphore ( $P_2O_5$ )
- L'oxychlorure de phosphore ( $P(O)Cl_3$ )
- Le trichlorure de phosphore ( $PCl_3$ )

D'autres méthodes, utilisant des composés organophosphorés comme réactifs de départ, sont également appliquées, on cite : L'hydrolyse des tétraalkylpyrophosphates, l'estérification directe de l'acide O-Phosphorique et l'oxydation des dialkylphosphites.

La majorité de ces procédés donnent un mélange d'acides phosphoriques, dont la séparation et la purification nécessite une ou plusieurs étapes.

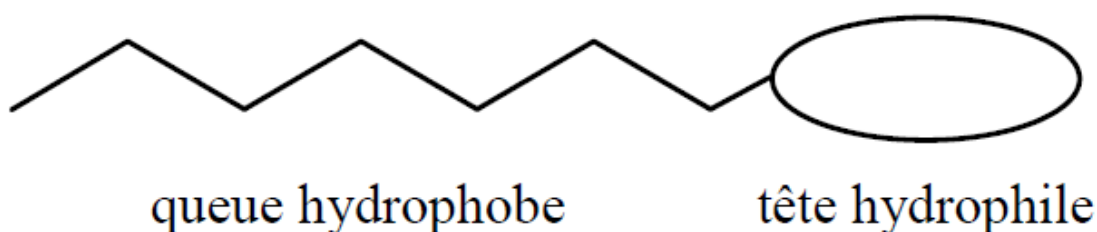
Il existe d'autres méthodes de synthèses des acides dialkylphosphoriques par voie irradiations micro-ondes.

#### 6. Applications du D2EHPA

Le D2EHPA est l'organophosphoré le plus utilisé dans le domaine de l'extraction. Sa première utilisation date de l'année 1955 .Il a été employé dans l'extraction de l'uranium à partir de ses minerais. L'emploi de cet extractant a l'échelle industrielle n'a pas cessé de croître durant ces dernières années. Ainsi, au début des années 1970, un nouveau procédé a été mis au point pour la récupération de l'uranium par le D2EHPA imprégné sur des résines type Amberlite XAD. Ce procédé appelé extraction liquide-solide par résines imprégnées d'extractant (RIE) a fait l'objet de plusieurs recherches dans l'extraction des ions métalliques [15].

## I. Définition

Un tensioactif ou agent de surface est un composé qui a tendance à s'agréger à l'interface, plutôt que dans le volume de la solution, lorsqu'il est mélangé à un solvant polaire ou apolaire. Cette propriété tient au fait que les composés tensioactifs sont des molécules amphiphiles, c'est-à-dire qu'elles présentent deux parties de polarité différente, l'une lipophile et apolaire, l'autre hydrophile et polaire (voir la figure 11).



**Figure11** : représentation schématique d'un tensioactif

Un tensioactif est composé de deux parties :

Une partie qui s'accroche à l'eau : Partie hydrophile (ou encore lipophile).

Une partie qui s'accroche à l'organique : Partie lipophile (ou encore hydrophobe).

Cette dualité de structure est à l'origine de leur activité de surface, de leur micellisation et de leurs capacités de solubilisation qui rendent possibles leurs multiples applications (détergence, étalement, émulsification, dispersion, agent de moussage,...etc.) [17].

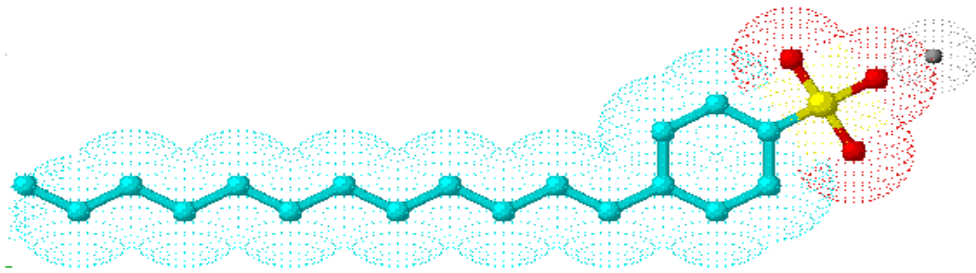
## II. Classification des tensioactifs

On peut classer les amphiphiles en fonction de la nature de leur tête hydrophile ou bien de leur chaîne hydrophobe.

### a) Classification basée sur la nature de la tête hydrophile

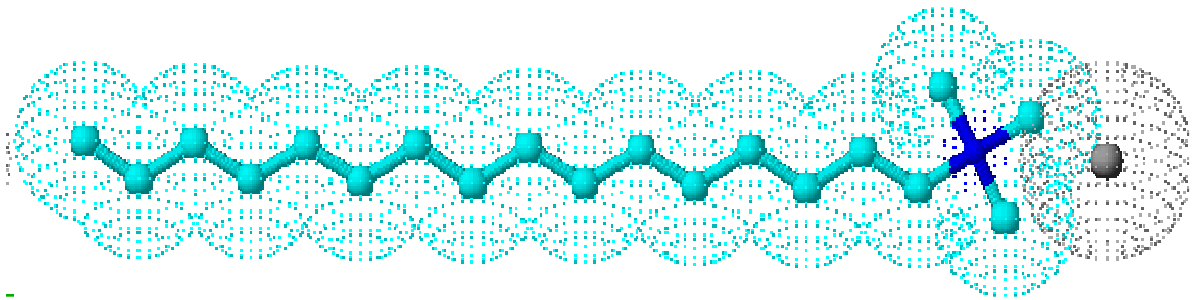
C'est le classement le plus couramment utilisé et l'on y distingue quatre grandes classes selon la nature de leur groupe hydrophile : les dérivés anioniques, cationiques, amphotères et non ioniques.

➤ **Les agents de surface anioniques** sont les premiers à avoir été synthétisés et les plus utilisés dans le monde. Ce sont des molécules qui donnent des anions organiques dans l'eau (un groupement acide déprotoné qui peut être carboxylate, sulfate, sulfonate...etc.) associés à des cations (généralement un métal alcalin). Ils constituent de très bons agents moussants et détergents. [17]



**Figure 12:** Exemple de tensioactif anionique (dodécylsulfonate de sodium ( $C_{12}H_{25}C_6H_4SO_3^-$ ,  $Na^+$ ))

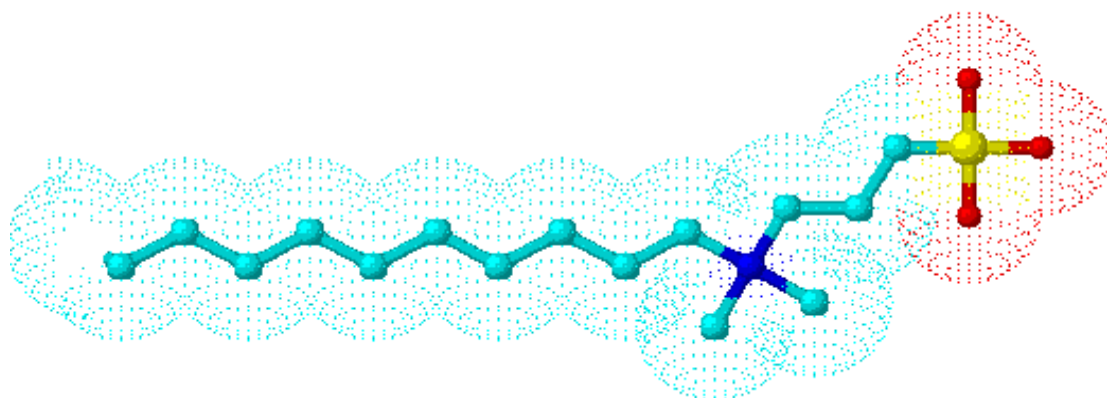
➤ **Les agents de surface cationiques** portent une charge positive sur la partie polaire, le plus souvent un ammonium. [17]



**Figure 13 :** Exemple de tensioactif cationique amine secondaire  $RNH_2$  en milieu acide (HCl)

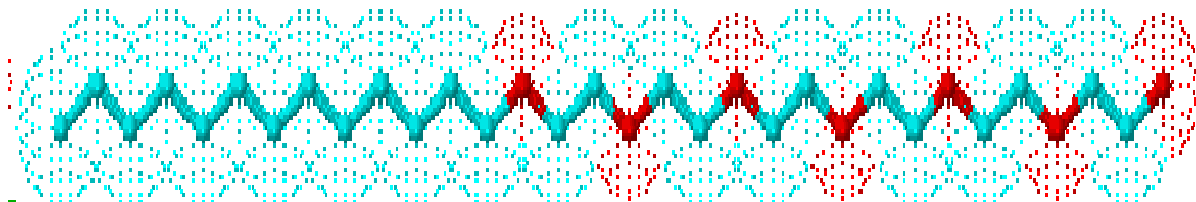
➤ **Les agents de surface amphotères** portent à la fois une charge positive et une charge négative, ce sont donc des molécules zwitterioniques. Ils sont analogues aux phospholipides naturels et constituent une famille de produits peu irritants et peu agressifs sur le plan biologique.





**Figure 14:** Exemple de tensioactif amphotère  
(N-dodécyl N,N-diméthylammoniopropanesulfonate ( $C_{12}H_{31}N^+, C_3H_6O_2SO^-$ ))

➤ **Les agents de surface non ioniques** ne donnent pas d'ions dans l'eau, leur solubilité est due à la présence de groupements polaires. Ces tensioactifs sont compatibles avec les trois autres groupes et de ce fait sont souvent utilisés avec d'autres amphiphiles dans des formulations à usages spécifiques. La partie hydrophobe est greffée à la tête hydrophile par des liaisons de type éther, ester, amide, ...etc. La tête polaire est constituée soit par des ponts oxygène, soit par des groupements hydroxyles.



**Figure 15:** Exemple de tensioactif non ionique  
(dodécanol hexaéththoxylé n -  $C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_6H$ )

Ces tensioactifs dits « non ioniques » présentent plusieurs avantages tels que:

- Une faible sensibilité à la présence d'électrolytes,
- Une faible sensibilité au pH,
- Biodégradabilité,
- Une plus grande souplesse dans la structure moléculaire,
- De bonnes propriétés toxicologiques,
- Une position avantageuse par rapport aux réglementations en vigueur,
- Une facilité d'approvisionnement,

- Un bon rapport coût/efficacité,
- Une large variété des produits disponibles,
- Une compatibilité avec toutes les autres classes de tensioactifs,
- Des propriétés physico-chimiques importantes.

### **b) Classification basée sur la nature de la chaîne hydrophobe**

La partie hydrophobe d'un tensioactif est souvent constituée d'une chaîne hydrocarbonée, mais cette chaîne peut également être siliconée ou fluorocarbonée, ce qui permet de classer les tensioactifs également selon ces critères.

#### ➤ **Les tensioactifs hydrocarbonés**

La partie hydrophobe peut se composer d'une ou plusieurs chaînes hydrocarbonées, saturées ou non, linéaires ou ramifiées, ou encore condensées sur un cycle aromatique. Pour qu'une molécule possède des propriétés tensioactives marquées, il est nécessaire que sa partie hydrophobe soit assez importante, c'est à dire que la chaîne carbonée soit suffisamment longue mais cette longueur est aussi limitée par le pouvoir solubilisant des groupements hydrophiles. De ce fait, la chaîne carbonée d'un tensioactif à, en général, un nombre de carbones compris entre 6 et 18 (dans le cas de chaînes saturées). Toutes ces chaînes hydrophobes peuvent être d'origine naturelle ou synthétique.

#### ➤ **Les tensioactifs siliconés**

Les agents de surface "silicones" sont en général des copolymères de polysiloxane et une ou plusieurs chaînes polymères d'oxyalkylène. Les atomes de silicium apportent une hydrophobie supplémentaire par rapport aux composés hydrocarbonés. Ces tensioactifs "silicone" sont très intéressantes pour l'obtention de mousse, ce qui donne des isolants de bonne densité.

#### ➤ **Les tensioactifs fluorocarbonés**

Les tensioactifs fluorocarbonés sont constitués d'une tête hydrophile et d'une queue hydrophobe formée d'une chaîne perfluorocarbonée terminée par un groupement  $\text{CF}_3$  [17].

#### ➤ **Les tensioactifs hybrides**

Le terme de "tensioactif hybride" désigne des molécules amphiphiles qui comportent deux groupes hydrophobes de nature différente. L'un peut être, par exemple, une chaîne hydrocarbonée et l'autre, une chaîne perfluorocarbonée. La synthèse et la caractérisation de ce type de structure est très récente et date du début des années 90 [17].

### III.Applications des agents de surface

Les applications pour lesquelles sont utilisés les tensioactifs dépendent évidemment de leurs propriétés. Nous allons donc voir les différentes propriétés des tensioactifs [17].

#### a) Propriétés des agents de surface

✚ **Pouvoir solubilisant** : Les solutions d'agents de surface, au-delà de leur CMC, ont la propriété d'augmenter la solubilité apparente des composés pas ou peu solubles dans l'eau, soit en incluant dans la micelle des molécules de produits, soit en formant des micelles mixtes avec le produit à solubiliser. Ce phénomène est mis à profit, par exemple, dans la teinture des fibres polyester ou pour la polymérisation en émulsion.

✚ **Pouvoir moussant** : Il est lié aux caractéristiques mécaniques des films superficiels qui constituent les parois des bulles de la mousse. Certains tensioactifs ont la capacité de former rapidement des couches interfaciales et superficielles, assez résistantes pour ne pas céder à la pression interne de l'air emprisonné et à la pression externe des molécules d'eau mais également assez élastiques pour encaisser tous les petits chocs mécaniques au cours de leur déplacement sans éclater. Cette propriété est mise à profit principalement dans les shampoings, les produits de douche et les boues de forage.

✚ **Pouvoir anti-mousse** : A l'opposé, les anti-mousses sont des produits susceptibles de se rassembler aux interfaces et de désorganiser les films superficiels en faisant chuter leurs propriétés mécaniques.

✚ **Pouvoir émulsionnant** : Il permet de disperser et de maintenir en suspension un liquide dans un autre liquide non miscible. Les applications des émulsions sont très nombreuses, notamment en cosmétique, car elles permettent de présenter des principes actifs le plus souvent présents dans les corps gras sous des formes directement utilisables car dispersées dans suffisamment d'eau.

✚ **Pouvoir mouillant** : Il favorise l'étalement d'un liquide sur une surface lisse et augmente la vitesse de pénétration dans les substances poreuses. Cette propriété est mise à profit quand une solution traitante doit agir sur une surface lisse (lavage des sols, traitement phytosanitaire des feuilles...etc.) ou lorsque des corps poreux doivent être traités par une solution aqueuse (teinture et blanchiment des textiles...etc.).

✚ **Pouvoir dispersant** : Il augmente la stabilité des suspensions de petites particules solides dans un liquide en évitant leur agrégation. Cette caractéristique est utilisée pour des dispersions de boues de forage, de pigments dans les peintures...etc.

🔧 **Pouvoir détergent** : Il permet, aux agents de surface, de détacher d'un support les produits qui le souillent et de les maintenir en dispersion. Il résulte principalement de la conjugaison des pouvoirs mouillant, émulsionnant et dispersant.

## VI. Tensioactif : Triton X-100

### 1-Définition

Le triton X-100 est un agent tensioactif non-ionique biodégradable (figure 16) se présentant sous forme de liquide anhydre à 100 % de matières actives. Il s'agit d'un octylphénoxy polyéthoxyéthanol soluble en milieu aqueux et contenant en moyenne 10 moles d'oxyde d'éthylène. Le triton X-100 s'utilise comme émulsifiant, agent de mouillage et détergent [17].

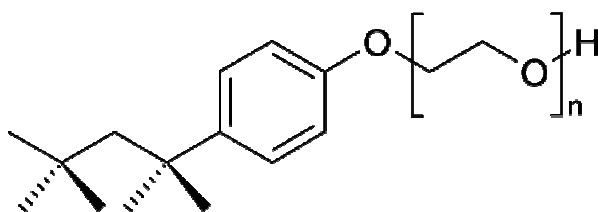


Figure 16 : Structure du Triton X-100

### 2-Propriétés physiques et chimiques

Le tableau 5 présente quelques propriétés physico-chimiques du Triton X-100

Tableau 5 : Propriétés physiques et chimiques du Triton X-100

Forme	liquide
Couleur	Incolore à jaunâtre
Odeur	faible
pH à 10g/l H <sub>2</sub> O (20°C)	6-8
Point de fusion	Non disponible
Point de solidification	6°C
Point d'ébullition	>200°C
Température d'inflammation	Non disponible
Point d'éclair	251°C
Pression de vapeur (20°C)	<0.01 hPa
Densité de vapeur relative	>1
Densité (20°C)	1.07 g/cm <sup>3</sup>
Solubilité dans l'eau (20°C)	soluble

Le Triton X-100 est, à 25° C, soluble en toutes proportions dans l'eau, le benzène, le toluène, le xylène le trichloréthylène, l'éthylène glycol, l'éther éthylique, l'éthanol,

l'Isopropanol, le dichloroéthylène ainsi que dans la plupart des autres solvants. Le produit est insoluble dans le kérosène, les solvants minéraux.

Le Triton X-100 est stable en présence de séquestrant moyennement alcalins, généralement utilisés lors de la préparation de produits destinés au nettoyage de métaux [6].

## I. Introduction

La pollution de l'environnement par les métaux est certainement l'un des problèmes majeurs de notre époque. L'activité humaine n'apporte pas de changement dans les quantités de métaux existantes (ni création, ni suppression) mais elle change la répartition entre les compartiments abiotiques et biotiques de l'environnement, leurs combinaisons et leurs concentrations. Les métaux sont désormais présents dans tous les compartiments de l'environnement [20].

On appelle métaux lourds en général les éléments métalliques naturels caractérisés par une masse volumique importante (supérieure à 5 grammes par centimètre cube).

Chaque année, les industries rejettent entre 300 et 500 millions de tonnes de métaux lourds, solvants, boues toxiques et autres effluents. 70% des déchets industriels générés par les pays en développement sont rejetés dans l'eau sans traitement préalable et polluent l'eau utilisée pour des besoins domestiques [20].

Les métaux lourds sont présents dans le sol et dans l'eau et chaque emplacement présente ses propres problèmes pour toutes les tentatives de récupérations [21]. Dans le sol, les métaux à cause de leurs charges positives, sont étroitement liés aux structures anioniques des zéolites du sol. Dans l'eau, les métaux sont présents, à l'état libre, lorsque le milieu est acide ou basique. Dans la majorité des cas, les métaux sont présents sous forme de mélanges ce qui complique leurs récupérations dans un état pur et nécessitent le développement de procédés d'extraction sélectifs et non polluants.

## II. Utilisations et comportements de certains métaux

### 1. Plomb

Le plomb est connu depuis la haute antiquité. C'est un élément chimique de la famille des cristallogènes, de symbole Pb et de numéro atomique 82. Il vient du latin plumbum signifiant liquide argenté. C'est un métal bleuté brillant, très mou, très malléable et ductile [21]. Le plomb est un métal lourd largement utilisé dans les activités métallurgiques dès l'antiquité et redécouvert au moment de la révolution industrielle. On le trouve principalement dans des minerais comme la galène et le sulfure de plomb (PbS) [22].

La galène est de loin la première source de production de plomb, elle est souvent associée à d'autres minéraux, en particulier à ceux contenant du zinc et du cadmium.

Le minerai broyé est enrichi par flottation. Le plomb métallique est obtenu après fusion et purification.

Le plomb peut aussi être obtenu par raffinage de résidus contenant du plomb. En particulier les batteries mises au rebut sont converties en plomb ou en alliages de plomb par des procédés pyrométallurgiques adaptés.

**a) Source de production****i) Les sources naturelles**

Le plomb est présent dans la croûte terrestre et dans tous les compartiments de la biosphère. Dans l'air, les émissions de plomb provenant de poussières volcaniques véhiculées par le vent sont reconnues d'une importance mineure. D'autres processus naturels, comme la dégradation et l'érosion du sol et les feux de forêt, contribuent de façon significative à la libération de plomb. Mais généralement, ces processus naturels ne conduisent que rarement à des concentrations élevées de plomb dans l'environnement.

**ii) Les sources anthropiques**

Les émissions du Pb sont généralement anthropiques. Ils proviennent d'abord des industries de première et deuxième fusion du plomb, des rejets des véhicules à moteur. Les rejets aquatiques les plus importants proviennent de la sidérurgie. Dans les sols, la présence de plomb est naturelle où résulte des retombées atmosphériques et localement des déchets industriels solides provenant de l'extraction de minerai de plomb, du recyclage des batteries électriques ou de l'affinage de plomb. Dans les sols, la détérioration de la peinture à base de plomb recouvrant des surfaces peintes constitue également une source de pollution par le plomb.

**b) Caractéristiques physico-chimiques du plomb**

Les caractéristiques physico-chimiques du plomb sont regroupées dans le tableau 6.

Tableau 6 : Quelques propriétés physico-chimiques du plomb

Métal	Pb
Etat ordinaire	Solide
Numéro atomique	82
Masse atomique	207,2g.mol <sup>-1</sup>
Electronégativité de Pauling	2,33
Etats d'oxydation	4 ; 2
Masse volumique	11,35 g.cm <sup>-3</sup> (20°C)
Température de Fusion	327,46°C
Température d'ébullition	1749°C
Rayon atomique	1,8 A°
Rayon atomique (Van der Waals)	202
Rayon covalent	1,46 A°
Isotopes stables	4
Configuration électronique	[Xe] 4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>2</sup>

### c)Mode d'utilisation

Pour ses caractéristiques particulières : masse spécifique élevée, bas point de fusion, pouvoir d'arrêter les rayonnements, résistance à la corrosion, capacité de former des alliages et des composés chimiques, facilité de recyclage, le plomb est utilisé dans une vaste gamme d'application, notamment dans la fabrication des batteries électriques, des radiateurs d'automobiles, des alliages, enrobage de câbles, dans la soudure, dans la céramique, tuyaux, réservoirs...etc.

De même, il est utilisé dans le développement des technologies modernes telles que la protection contre l'exposition aux rayonnements dans le domaine de l'imagerie médicale, les techniques de radiothérapie, la technologie nucléaire utilisée à des fins médicales et militaires, ...etc.



#### d) Sources de rejets dans l'environnement

Le plomb pénètre dans l'environnement à partir des sources naturelles des rejets ou des sources anthropiques.

\* Les sources naturelles peuvent être :

- le processus de désagrégation des roches sédimentaires à base de Pb ;  
- les poussières de Silicates, les aérosols chlorés volcaniques, les aérosols de sels marins, les fumées météoriques et le plomb provenant de la désintégration du radon sont à l'origine de la formation de la particule de Pb aéroportée.

\* Les sources anthropiques sont liées aux émissions du Pb inorganique dans l'atmosphère suite à la combustion du plomb tétraéthyle utilisé comme additif dans les carburants et aux émissions provenant des industries chimiques, des activités minières, des huiles de vidange, d'imprimeries,...etc.

#### e) Evaluation de risques toxicologiques

- **Toxicité aiguë due au Pb** : elle se produit par inhalation ou par absorption du Pb dans des situations accidentelles et provoque ce qui suit : troubles digestifs, lésions tubulaires, atteintes hépatiques, atteintes cardio-vasculaires et lésions au niveau du système nerveux central se manifestant cliniquement par une encéphalopathie convulsive et un coma pouvant conduire à la mort.

-**Toxicité chronique au Pb** engendre une diminution de la fertilité, la mortalité chez les fœtus et avortements spontanés, des atteintes neurologiques, des atteintes cardiovasculaires et peut présente des pouvoirs mutagènes et cancérigènes.

## 2. Cuivre

Le cuivre est un oligo-élément nécessaire à la vie [6], mais qui peut présenter des effets toxiques à partir d'un certain seuil de concentration [6].C'est un élément chimique de symbole Cu et de numéro atomique 29. Le cuivre est une substance très commune qui est naturellement présente dans l'environnement et qui s'y diffuse par des phénomènes naturels.

On l'utilise largement dans l'industrie (la production des métaux, le câblage, les circuits électriques, les matériaux de plomberie et les échangeurs de chaleur, peintures antisalissure marines.) et dans l'agriculture (la production de fertilisants aux phosphates).

La production de cuivre a augmenté lors des dernières décennies et de ce fait les quantités de cuivre déversées dans l'environnement ont augmenté.

On peut trouver du cuivre dans beaucoup de type d'aliments, dans l'eau et dans l'air.

Le cuivre sous ses formes métalliques, cuivreux et cuivrique trouve plusieurs applications dans différents domaines tels que : Le transport de l'électricité sous toutes ses formes, les canalisations d'eau et de gaz ainsi que pour un grand nombre de pièces industrielles devant résister à la corrosion. Le chlorure cuivreux (CuCl) est utilisé dans la fabrication des lasers par une décharge de 20000 V dans un tube sous vide où il est introduit préalablement à la température de 200°C.

### 2.1. Caractéristiques physico-chimiques

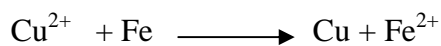
Les caractéristiques physico-chimiques de l'atome de cuivre sont résumées dans le tableau 7. Le cuivre est un métal de couleur rougeâtre ou rouge lorsqu'une plaque de ce métal est bien décapée. Le cuivre possède une excellente conductivité thermique et électrique. A titre de comparaison, seul l'argent comme métal pur qui présente une meilleure conductivité électrique à température ambiante.

**Tableau 7** : Quelques propriétés physico-chimiques du cuivre atomique

Métal	Cu
Etat ordinaire	Solide
Nombre atomique	29
Configuration électronique	[Ar] 3d <sup>10</sup> 4s <sup>1</sup>
Masse atomique (g/mole)	63,546
Point de fusion (°C)	1083
Point d'ébullition à 1 atm (°C)	2595
Electronégativité (v)	1,9
Potentiel normal M <sup>n+</sup> /M (v)	0,522/0,345
Rayon atomique (Å)	1,57
Rayon ionique (Å)	0,96/0,72
Masse volumique à 20°C (g. cm <sup>-3</sup> )	8,96
Energie de 1 <sup>ère</sup> ionisation (KJ .mol <sup>-1</sup> )	178
Energie de 2 <sup>ème</sup> ionisation (KJ .mol <sup>-1</sup> )	646
Energie de fusion	13,05 KJ /mol
Energie de vaporisation	300,3 KJ/mol
Volume molaire	7,11.10 <sup>-6</sup> m <sup>3</sup> /mol
Pression de vapeur	0,0505 Pa (1084,4 °C)
Vitesse du son	3570 m/s (20°C)

## 2.2. Chimie du cuivre

Le cuivre est situé au-dessus de l'hydrogène dans la série électromotrice. Il cède ses électrons plus difficilement que le fer, le zinc, l'étain et l'hydrogène, mais il est plus actif que l'argent, le mercure, ou l'or. C'est pourquoi une lame de fer plongée dans une solution de sulfate de cuivre se couvre aussitôt de cuivre (réaction 6), tandis qu'une lame d'argent ne subit aucun changement.



### a) Alliages de cuivre

Les alliages les plus connus du cuivre sont le bronze et le laiton. Ces mélanges sont plus durables que le cuivre pur. Le cuivre se lie facilement avec de nombreux métaux, et il existe une centaine d'alliages contenant le cuivre. Ces derniers présentent une résistance à la corrosion meilleure que le cuivre pur et sont très faciles à mettre en forme. Ils sont en outre plus durs, mais en raison de leur résistance électrique supérieure, on ne les utilise pas pour des applications électriques. Les alliages de cuivre les plus importants sont les laitons, alliages de cuivre et de zinc surtout employés pour fabriquer des ustensiles durables et esthétiques, les bronzes, alliages de cuivre et de l'étain utilisés en fonderie, et les cupronickels, contenant du cuivre et de nickel. Ces derniers sont résistants à la corrosion par l'eau de mer et sont surtout employés en génie maritime. On incorpore généralement d'autres métaux en très faible quantité dans les alliages de cuivre, afin d'obtenir certaines propriétés spécifiques [6]

Les dérivés cuivreux sont facilement oxydés en dérivés cuivriques, souvent par simple exposition à l'air. L'oxyde cuivreux, de formule  $\text{Cu}_2\text{O}$  est utilisé pour colorer les verres en rouge rubis. L'oxyde cuivrique, de formule  $\text{CuO}$ , sert à colorer les verres en vert.

## 2.3. Toxicité

Le sulfate de cuivre étant un produit toxique, il doit être manipulé avec précaution. Il faut utiliser des gants, un masque et des lunettes de protection à chaque utilisation. C'est un produit nocif en cas d'ingestion. Irritant pour les yeux et la peau. Très toxique pour les organismes aquatiques.

Le présent chapitre est consacré à la description de l'ensemble des expériences effectuées. Celles-ci concernent:

## **I. Produits chimiques**

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

- ✓ Nitrate de plomb (II) (Fluka) ;
- ✓ Triton-X100 (Prolabo) ;
- ✓ L'acide di (2-éthylhexyl) phosphorique D2EHPA (Fluka) ;
- ✓ Dichlorométhane (Fluka)
- ✓ n-pentanol (Fluka)
- ✓ chloroforme (Sigma-Aldrich)
- ✓ Acide sulfurique  $H_2SO_4$  (95 %) (Fluka)
- ✓ Acide chlorhydrique HCl (36 %) (Stinnes Chemicals-Deutschland)
- ✓ Acide nitrique  $HNO_3$  (69 %) (Sigma-Aldrich)
- ✓ PAR 4-(2-pyridylazo)-résorcinol (Fluka)
- ✓ Ammoniaque (Prolabo)
- ✓ Ethanol absolu (Fluka)

## **II. Appareils et instruments de mesure**

- L'agitation a été assurée par un agitateur mécanique à plateforme agitatrice type HAIER ainsi qu'avec un agitateur de type Vortex.
- Les mesures de pH ont été effectuées avec un pH-mètre utilisant une électrode combinée type Adwa.
- Les pesées sont faites avec une balance analytique électronique type KERN ABS.
- Un spectrophotomètre d'absorption UV-Visible type Lambda 80 SPECORD<sup>®</sup>210<sub>plus</sub>, a été fourni par Analytik Jena, utilisé pour le dosage du métal.

## **III. Dosage par complexométrie visible du cuivre et du plomb**

### **a) Plomb**

Le protocole est comme suit :

1/ Une quantité de 0,01g du PAR est mise dans une fiole de 50ml qui est ajusté jusqu'au trait de jauge avec l'éthanol absolu ( $9,3 \cdot 10^{-4}$  M).

-on procède à une dilution pour obtenir une concentration en PAR ( $5,5 \cdot 10^{-5}$  M).

2/Une solution de 0,1 M en chlorure d'ammonium est préparée en parallèle avec une solution d'ammoniaque 0,1 M.

3/100ml de solution tampon pH=10 sont obtenus en mélangeant 86,3ml de la solution d'ammoniaque avec 13,7ml de chlorure d'ammonium 0,1M.

4/On prélève 20 $\mu$ l de la solution métallique qui est conduit à l'analyse tout en lui ajoutant 2ml de PAR ( $5,5 \cdot 10^{-5}$  M) et 2ml de la solution tampon.

5/Le complexe PAR-métal absorbe à 520 nm.

#### **b) Cuivre**

On préparé une solution d'acide nitrique 25% m/m par l'acide nitrique 69%. On mélange 22,3ml d'acide nitrique à 25% avec 12,3ml d'ammoniaque pur, pour obtenir un tampon de pH= 8,5.

Un prélèvement de 120 $\mu$ l de solution aqueuse du Cu(II) est dosé au moyen du visible en présence de 2,5ml du tampon (pH=8) et de 0,75 ml de la solution de diéthylthiocarbamate de sodium à 2%, dans l'éthanol absolu.

**Remarque :** le dosage de ces deux métaux par complexométrie au Visible, a été optimisé antérieurement.

### **VI. Préparation de l'émulsion**

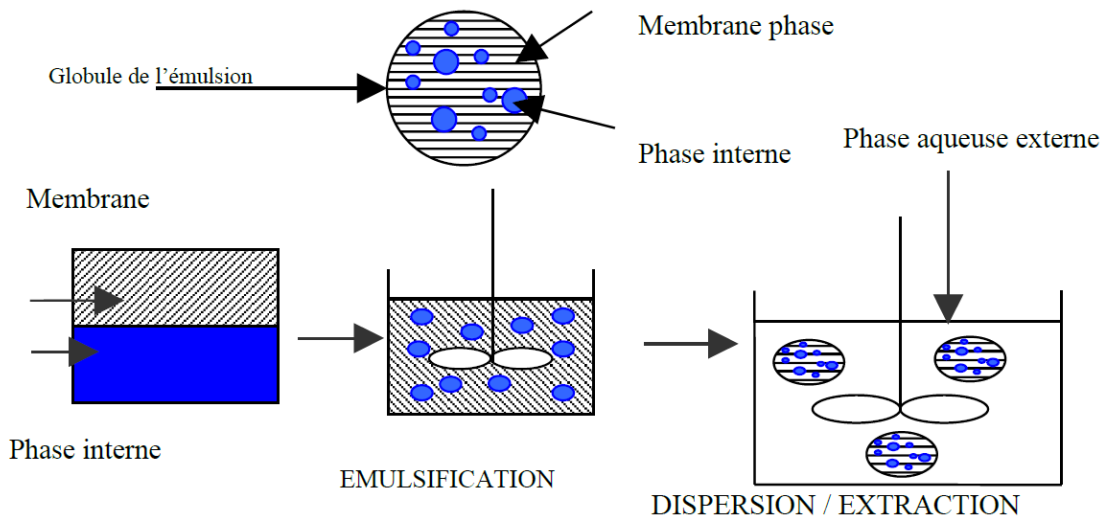
La membrane destinée à extraire le métal est constitué d'un extractant, le di(2-éthylhexyl)phosphorique D2EHPA, dans un volume de 3,75 ml du diluant, avec tensioactif le Triton X-100. Ce dernier, grâce à son caractère lipophile marqué, favorise la formation de l'émulsion nécessaire à la technologie des membranes liquides.

La solution d'épuration choisie est l'acide sulfurique H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M (2,25 ml) est ajoutée goutte à goutte à la phase membranaire. Les émulsions sont fabriquées au moyen d'un VORTEX.L'agitation est maintenue à une vitesse de 2500 tr/min pendant 30minutes.

### **V. Procédure d'extraction**

La membrane est dispersée dans un erlen-meyer contenant un volume de 31,25 ml de la solution à traiter, par un agitateur mécanique sous une vitesse de 210 tr/min pendant 40 minutes.

Après la fin d'extraction, on sépare par une ampoule à décanter et on prend un volume de 20  $\mu$ l de la phase d'alimentation après extraction pour le dosage par visible.



**Figure 17 :** Procédure de l'extraction de la membrane liquide émulsionnée

#### **IV. Détermination des conditions optimales de l'extraction**

##### **1. Effet de la concentration du tensioactif**

Au préalable on a fixé la concentration de l'extractant (D2EHPA) à 1% (m/m) et on fait varier la concentration de tensio-actif (Triton X-100) de: 0,1 à 2% (m/m). La membrane est préparée sous agitation de 2500 tpm durant 30 min, et après on fait l'extraction sous agitation de 210 tpm durant 40 min.

##### **2. Effet de la concentration d'extractant**

Dans ce cas là, on fixe la concentration de tensio-actif optimisé précédemment (0,5% m/m) et on fait varier la teneur de l'extractant de : 0,1 à 2%. L'expérience est faite dans les mêmes conditions de l'expérience précédente.

##### **3. Effet de la nature de diluant**

On suit le même protocole pour la formation de l'émulsion et pour la procédure d'extraction.

On prend 1 % (m/m) de Triton X-100 et 0,5% (m/m) de D2EHPA dans différents diluants tel que le dichlorométhane, chloroforme, et le n-pentanol.

#### **4. Effet du temps d'agitation sur la formation de l'émulsion**

Dans cette étude, on prend 1% (m/m) de Triton-X100 et 0,5% (m/m) de D2EHPA dans un volume de 3,75 ml de dichlorométhane tout en ajoutant la phase d'épuration ( $H_2SO_4$ ), et on fait varier le temps d'agitation (10; 15; 20 ; 30; 40 min). Les autres conditions ont été maintenues.

#### **5. Effet de la vitesse d'agitation sur la formation de l'émulsion**

Après l'optimisation du temps d'agitation, on a procédé à la variation de la vitesse d'agitation sur la formation de l'émulsion, allant de 600 à 2500tpm. L'agitation est portée pour un temps de 20 minutes pour la formation d'émulsion. Les autres conditions ont été maintenues.

#### **6. Effet de la nature de la phase d'épuration**

Dans cette expérience d'extraction, la membrane liquide émulsionnée a été préparé à partir de 0,1% de Triton X-100 et 0,5% (m/m) de D2EHPA dans 3,75 ml de dichlorométhane. Avec différentes solutions d'épuration telles que: L'acide sulfurique, l'acide nitrique et l'acide chlorhydrique à 0,5 M. Les autres conditions ont été maintenues.

#### **7. Effet de la concentration de la phase d'épuration**

On a procédé à la variation de la concentration de la phase d'épuration après l'optimisation de sa nature. Différentes concentrations en acide sulfurique allant de 0,1 à 1M ont été testées dans l'extraction du Pb(II). Le taux de pré-concentration du Pb(II) est calculé en dosant la phase d'épuration après centrifugation.

Les autres paramètres optimisés précédemment tels que : [Triton X-100]= 0,1% (m/m) et [D2EHPA]= 0,5% (m/m) ont été utilisés. Alors que les autres conditions sont maintenues.

#### **8. Effet du temps de contact et de vitesse d'agitation de la phase d'alimentation**

L'influence de la vitesse d'agitation sur le rendement d'extraction d'ion métallique par Triton X-100/D2EHPA a été étudié pour différentes vitesse d'agitation allant de : 0 à 270tpm. L'agitation est portée pour un temps de 60 minutes. Les autres conditions ont été maintenues.

### **9. Influence de la concentration de la phase d'alimentation**

L'étude consiste à faire varier la concentration de la solution de plomb(II) de 250 à 750ppm et cela à différents temps allant de 0 à 60 minutes. L'agitation est fixée à 230tpmet les autres conditions ont été maintenues.

### **10. Etude de la séparation sélective du Pb(II) et du Cu(II)**

L'étude de la séparation des ions de Pb(II) et de Cu(II) est réalisée à partir d'un mélange synthétique de leurs sels correspondants. Dans cette étape on a préparé des mélanges à des proportions différentes en cuivre et plomb.



## I. Optimisation de dosage du Pb(II) et du Cu(II) par complexométrie-visible

Le dosage des ions de plomb(II) avec le PAR par spectrophotométrie d'absorption UV-Visible est une méthode rapide et sensible [23]. Le 4-(2-pyridylazo)-résorcinol (PAR) forme un complexe stable avec l'ion Pb(II) (stœchiométrie 1/1) en absorbant à une longueur d'onde de 520 nm (voir figure 18 a) [24,25].

Le diéthylthiocarbamate de sodium ( $Y^-/Na^+$ ) forme avec les ions cuivriques un complexe marron jaunâtre ( $2YCu$ ,  $YCu^+$ ) qui absorbe dans le visible à 430 nm. Les bandes d'absorption maximale des deux métaux sont données par la figure 18.

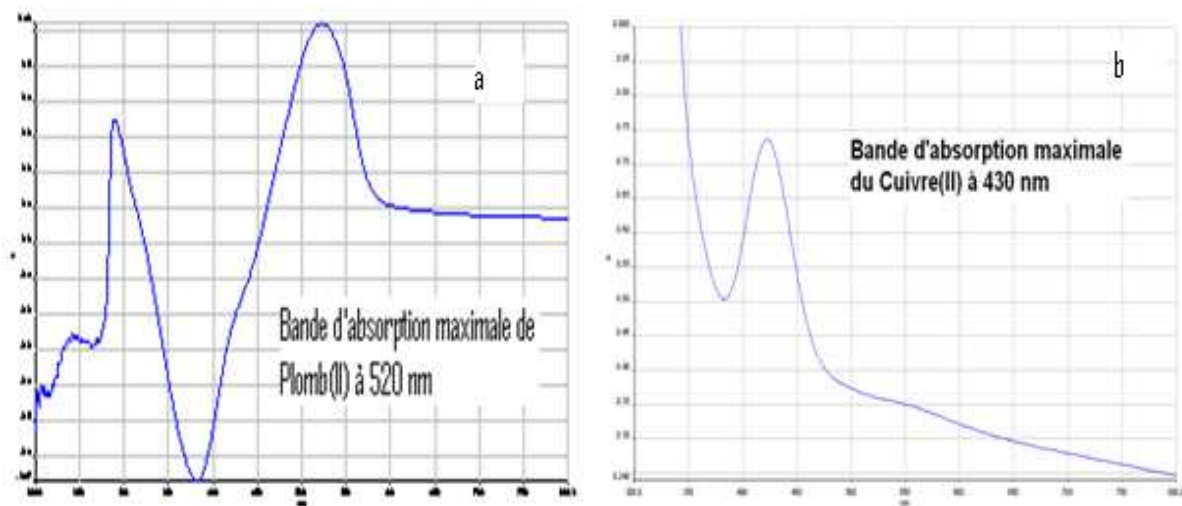


Figure 18 : Bande d'absorption visible des ions de  $Pb^{2+}$  et de  $Cu^{2+}$

**Remarque :** le dosage de ces deux métaux par complexométrie au Visible, a été optimisé antérieurement [6].

## II. Courbes d'étalonnages de dosage du Pb(II) et du Cu(II) par UV-Visible

Différentes concentrations en plomb(II) et en cuivre(II) ont été utilisées pour tracer les courbes d'étalonnage correspondantes (figure 19a et 19b). La quantification du métal est faite par la technique de spectrophotométrie d'absorption Visible, et ce au moyen d'un dosage par complexométrie en utilisant des réactifs spécifiques pour chaque métal.

D'après la figure 19, on remarque qu'on obtiendra des absorbances du Pb(II) fortes par rapport à celle du Cu(II). Ceci est dû au coefficient de l'absorption molaire du PAR qui est fort  $43000 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$  comparé à celui du diéthylthiocarbamate, utilisé dans le cas des ions

cuvriques, qui est de  $13000 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$  [26,27]. Le domaine de linéarité de Beer-Lambert est entrepris entre ces concentrations.

$$\text{Absorbance} = \text{Log} \frac{I_0}{I} = \varepsilon L C \quad (1)$$

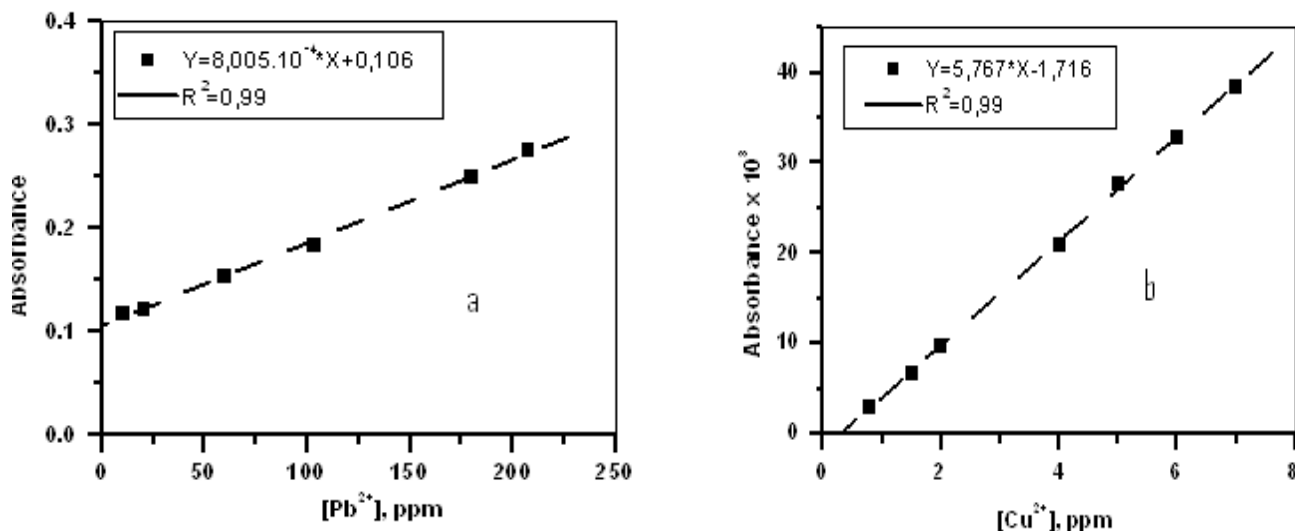


Figure 19 : Courbe d'étalonnage de Pb<sup>2+</sup> et de Cu<sup>2+</sup>

Où :  $I_0$  : Intensité du faisceau incident ;

$I$  : Intensité du faisceau émergent de la solution ;

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

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

$C$  : Concentration de la solution à analyser.

La courbe ci-dessus (figure 19) est linéaire sur l'intervalle de concentration choisis, donc la loi de Beer – Lambert est vérifiée.

### III. Etude de l'extraction du Pb(II) par MLE

#### 1. Effet de la concentration du tensioactif

Le tensioactif joue un rôle très important dans la conception et dans le processus d'extraction par MLE [28]. Le choix du tensioactif est un paramètre important. Il devait avoir le comportement d'émulsionnant [29,30]. Sa concentration est un facteur clé dans l'étude de l'extraction des ions métalliques par MLE [31, 32, 33]. Elle peut affecter directement la stabilité, le gonflement et la cassure de la MLE [34].

Dans cette expérience, les ions de plomb (II) sont extraits avec 1 % m/m de D2EHPA tout en faisant varier la concentration du tensioactif Triton X-100.

La réponse analytique est donnée par le rendement d'extraction (R) selon la relation 2.

$$R \% = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100$$

Où :  $C_i$  : concentration initiale du  $\text{Cu}^{2+}$  dans la phase d'alimentation

$C_f$  : concentration finale du  $\text{Cu}^{2+}$  dans la phase d'alimentation

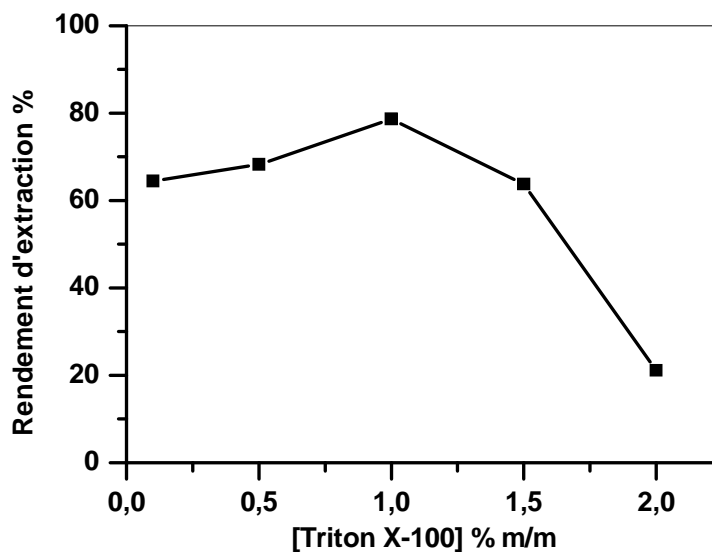
D'après la loi de Beer-Lambert :

Nous avons :

$$R \% = \frac{A_i - A_f}{A_i} \times 100 \quad (2)$$

Les résultats sont portés dans la figure 20.

En présence du Triton X-100 (figure 17), le rendement d'extraction des ions du Pb(II) augmente avec la concentration du tensioactif. On note un rendement maximal de 78,66% à 1% m/m de Triton X-100. A de fortes concentrations en ce dernier, le rendement d'extraction du Pb(II) diminue à cause de la résistance de transfert de masse qui devient importante et de l'instabilité de l'émulsion, due à l'augmentation de la viscosité. Ces résultats sont en accords avec les travaux antérieurs [30, 32, 35].



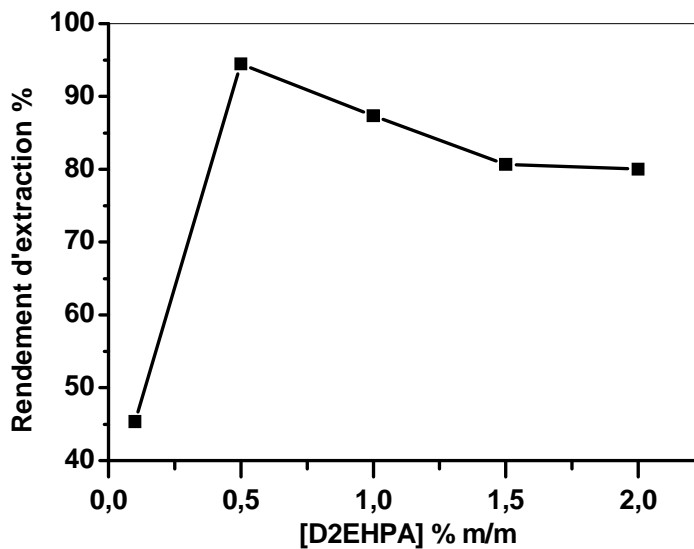
**Figure 20 :** Evolution du rendement d'extraction du Pb(II) en fonction de la concentration du Triton X-100

## 2. Effet de la concentration de l'extractant

Le choix du transporteur est un critère déterminant dans l'extraction par membrane liquide émulsionnée (MLE). Le transporteur ou l'extractant doit former un complexe avec le métal soluble dans la phase membranaire organique et insoluble dans les phases aqueuses interne (épuration) et externe (alimentation) [26].

Le D2EHPA est utilisé comme transporteur dans ce travail, et la concentration du Triton X-100 est fixée à 1% m/m. Les résultats sont illustrés dans la figure 21.

Les résultats donnés dans la figure 20 montrent que le rendement d'extraction augmente en augmentant la concentration de D2EHPA. Il atteint une valeur maximale de 94,44% à une concentration égale à 0,5% m/m en extractant. Au-delà de cette dernière le rendement d'extraction diminue.



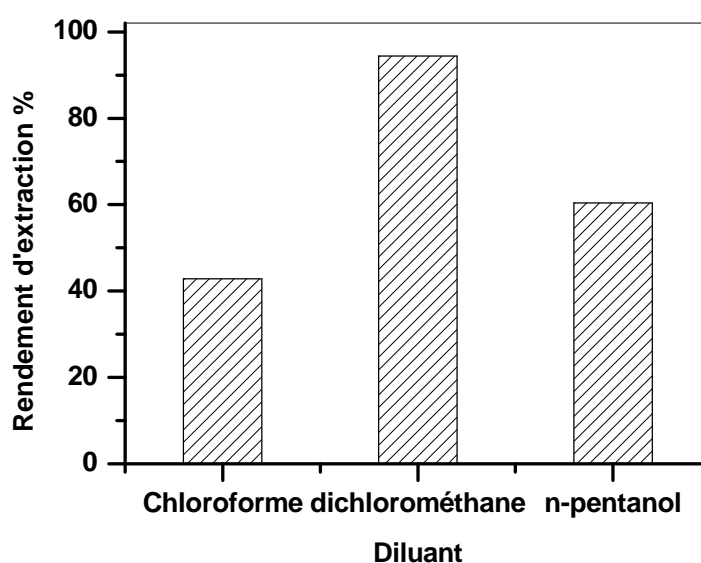
**Figure 21** : Evolution du rendement d'extraction du Pb(II) en fonction de la concentration d'extractant [D2EHPA] %

L'augmentation de la concentration du D2EHPA dans la phase membranaire au-delà de seuil diminue la stabilité de l'émulsion et par conséquent diminue le rendement d'extraction [36]. Des auteurs ont montré quand on dépasse la concentration admissible, des gouttelettes d'émulsion se gonflent, ce qui dilue la phase d'épuration et par conséquent diminue le rendement d'extraction du Pb(II). Aussi l'augmentation de la concentration de l'extractant

augmente la viscosité ce qui affecte la membrane liquide. Ces conclusions en accord avec celles des travaux antérieurs [37, 38, 39, 40].

### 3. Effet de la nature de diluant

Le diluant joue un rôle très important dans l'extraction par membrane liquide émulsionnée. La viscosité et la densité des diluants sont des paramètres principaux qui assurent l'épaisseur et la perméabilité de membrane [41]. Les résultats de cette étude sont illustrés dans la figure 22.



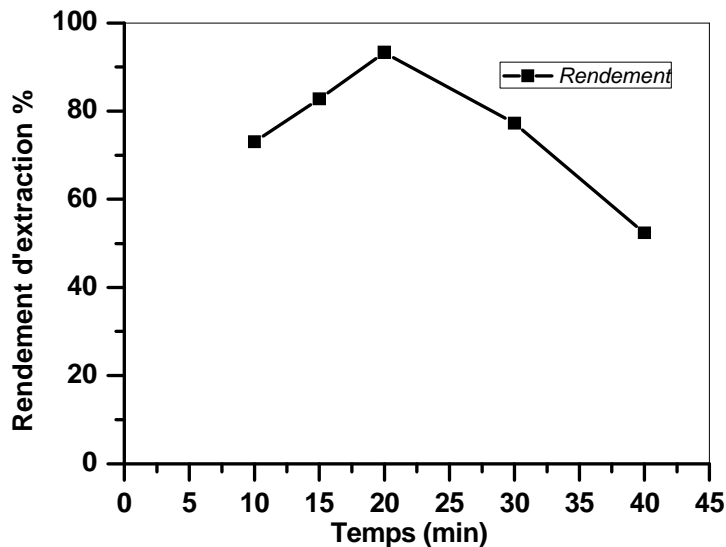
**Figure 22 :** Evolution du rendement d'extraction du Pb(II) en fonction de la nature des diluants

Le meilleur rendement d'extraction du Pb(II) est obtenu (94,44%) en utilisant le dichlorométhane comme diluant. Ce résultat peut être expliqué par la viscosité du dichlorométhane qui est plus faible que celles de chloroforme et de n-pentanol. Ceci augmente la stabilité de l'émulsion.

La théorie a montré que l'extractant se trouve sous la forme monomère dans les solvants polaires ce qui augmente la diffusivité, et par conséquent augmente le rendement d'extraction. Le dichlorométhane est considéré dans la suite de cette étude.

#### 4. Effet du temps d'agitation sur la formation de l'émulsion

Le temps d'agitation de la membrane liquide est un des paramètres les plus importants dans le processus MLE. Le temps d'agitation de la phase membranaire régit la maturation des globules d'émulsion [27,29]. L'effet de ce paramètre est montré par la figure 23.



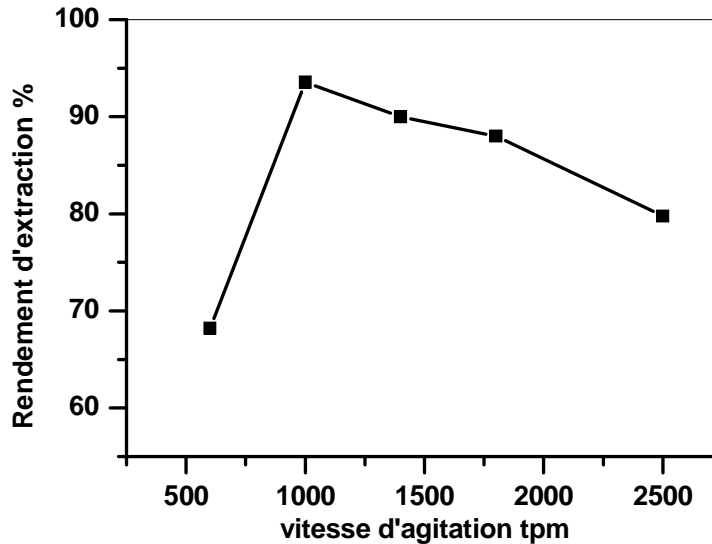
**Figure 23** : Evolution du rendement d'extraction du Pb(II) en fonction du temps d'agitation

On remarque (figure 23) que la maturation des gouttelettes se fait à 20min d'où le rendement d'extraction du Pb(II) est de 93,33 %.Après ce temps là, le rendement diminue à cause de l'instabilité de l'émulsion (cassure ou coalescence des globules).

#### 5. Effet de la vitesse d'agitation sur la formation de l'émulsion

La vitesse d'agitation influe sur le comportement de l'émulsion car elle régit sa formation. L'effet de ce paramètre sur la formation de l'émulsion est montré dans la figure 24. D'après cette dernière, on remarque que le rendement optimal est égal à 93,55 % sous 1000tpm d'agitation. Au-delà de cette dernière le rendement d'extraction de Pb(II) diminue. Une vitesse élevée produit la coalescence et la rupture des globules d'émulsion. Dans nos conditions opératoires, la vitesse 1000 tpm donne une bonne dispersion, de fine gouttelettes

de la phase d'épuration, dans la phase membranaire organique ce qui augmente la surface de contact et par conséquent va augmenter le transport des ions de Pb(II).



**Figure 24** : Evolution du rendement d'extraction du Pb(II) en fonction de la vitesse d'agitation

### 6. Effet de la nature de la phase d'épuration

Dans le procédé d'extraction par membrane liquide émulsionnée (ELM), les étapes d'extraction et d'épuration se produisent simultanément. Donc, il est important d'étudier l'influence de la nature de phase d'épuration dont les ions métalliques seront incarcérés [42]. Plusieurs solutions d'épuration peuvent être utilisées dans les systèmes de MLE [43]. La sélection de la phase d'épuration (interne) constitue un facteur clé dans l'efficacité de pré-concentration. Pour cela, différentes solutions acides d'épuration ont été utilisées dans l'extraction du Pb(II) par D2EHPA/Triton X-100 en utilisant la technique de MLE. Les résultats sont portés dans la figure 25. Dans ces conditions, les réponses analytiques sont données par le rendement d'extraction et le taux de pré-concentration.

Le taux de pré-concentration du Pb(II), (T) est donné par la relation 3.

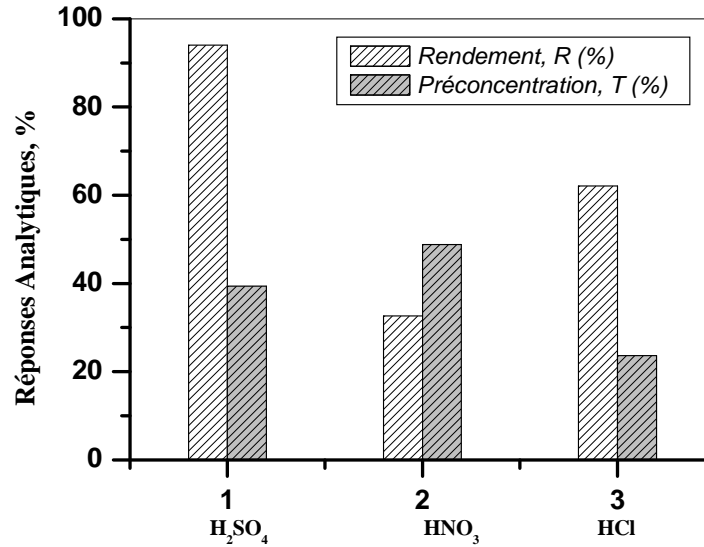
$$T = \frac{C_{iép}}{C_{i0}} \times 100$$

Où :  $C_{iép}$  : concentration du Pb(II) dans la phase d'épuration

$C_{i0}$  : concentration initiale du Pb(II) dans la phase d'alimentation

D'après la loi de Beer-Lambert, nous aurons l'équation suivante :

$$T \% = \frac{A_f}{A_i} \times 100 \quad (3)$$



**Figure 25** : Evolution réponses analytiques de l'extraction du Pb(II) en fonction de la nature de l'épuration

Aussi, l'efficacité de transport du Pb(II) est évaluée par la perte des ions de plomb(II) dans la phase membranaire par la relation 4.

$$\text{Perte}(\%) = R - T \quad (4)$$

Les résultats sont donnés dans le tableau 8.

**Tableau 8** : Réponses analytiques de l'extraction du Pb(II) par MLE

	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	HNO <sub>3</sub>	HCl
Rendement %	94,02	32,65	62,07
Pré-concentration %	39,40	48,85	23,61
Perte %	54,62	16,2	38,46

On constate que le meilleur rendement d'extraction du Pb(II) est toujours obtenu avec l'acide sulfurique comme phase d'épuration, où R=94,02%.



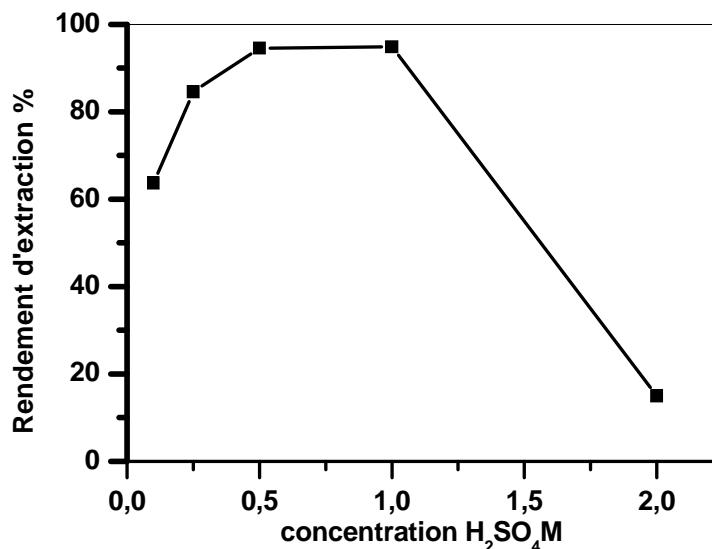
Alors que la meilleure pré-concentration ( $T=48,85\%$ ) des ions de  $Pb(II)$  est obtenu avec l'acide nitrique comme phase d'épuration. Ceci est justifié par la perte minimale ( $P=16,2\%$ ).

Ceci est peut être expliqué par la disponibilité de l'ion  $H^+$ , obtenu par dissociation totale d'acide nitrique qui augmente la dissociation du Complexe D2EHPA- $Pb(II)$  à l'interface d'épuration. Des auteurs ont montré que l'efficacité de déplacement de soluté est plutôt associée à la disponibilité de  $H^+$  dans la phase épuration qu'à l'acidité de l'acide appliqué [44, 34, 45].

Vu qu'on s'est intéressé qu'au rendement d'extraction du  $Pb(II)$  dont la dépollution de la phase d'alimentation, on a continué de travailler avec l'acide sulfurique en tant que phase d'épuration.

## 7. Effet de la concentration de la phase d'épuration

L'influence de la concentration de la phase d'épuration sur la pré-concentration du  $Pb(II)$  par D2EHPA est donnée par la figure 26. D'après cette dernière, on constate que le meilleur rendement d'extraction du  $Pb(II)$  est de 94,87 % obtenu en utilisant 1M d'acide sulfurique comme phase interne.



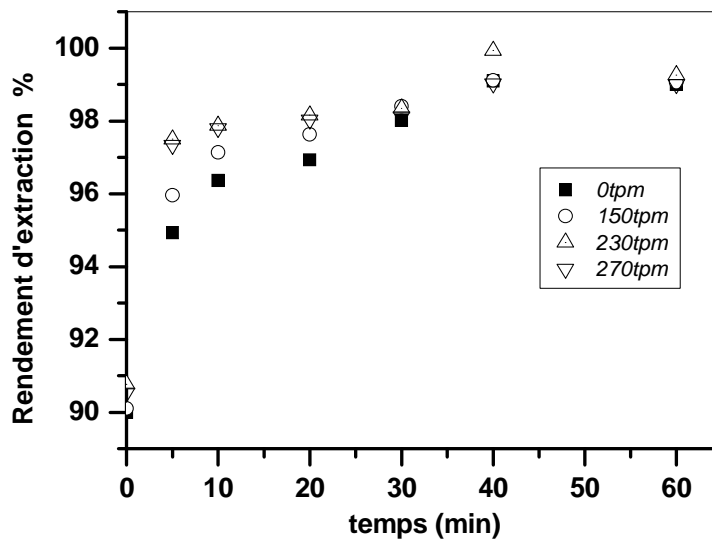
**Figure 26 :** Evolution du rendement d'extraction du  $Pb(II)$  en fonction de la concentration de la phase d'épuration

Après cette concentration, le rendement d'extraction des ions de  $Pb(II)$  chute. Ceci est dû à l'augmentation de la force motrice (gradient de  $H^+$ ), qui va inverser l'équilibre d'extraction

(cassure du complexe métallique D2EHPA-Pb(II)), et par conséquent libération des ions de Pb(II) [46]. Aussi d'autres travaux ont montré que cette chute est due à l'instabilité de l'émulsion à cause de gonflement des gouttelettes d'émulsion qui seront susceptibles d'être casser. Ce gonflement est causé par l'augmentation de la force ionique entre les phases externe et interne.

### 8. Effet du temps de contact et de vitesse d'agitation de la phase d'alimentation

La vitesse d'agitation de la phase d'alimentation métallique influence le transfert de masse durant l'extraction [47]. Les vitesses d'agitation optimisées conduisent à la formation des globules plus petits, augmentant ainsi la surface de contact entre les phases d'alimentation et membrane [48]. Les résultats des expériences effectuées sont donnés par la figure 27.



**Figure 27 :** Evolution du rendement d'extraction du Pb(II) en fonction du temps et la vitesse de contact sur la phase d'alimentation

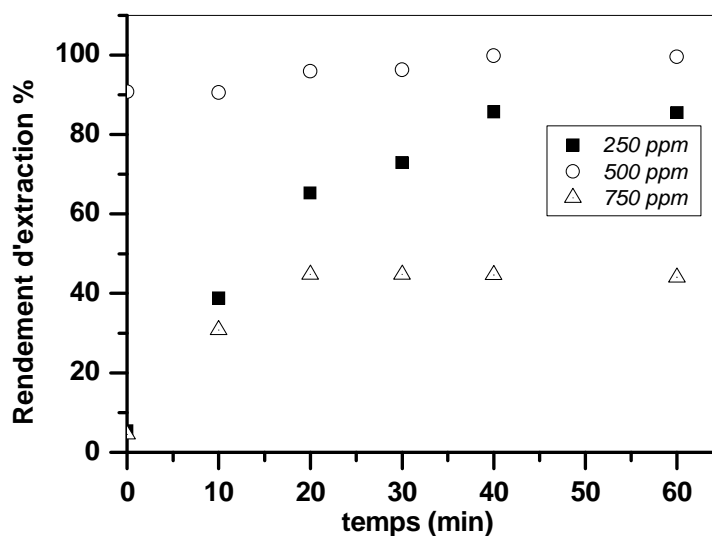
On remarque que pour une vitesse donnée, le rendement d'extraction du Pb(II) augmente en atteignant sa valeur maximale à un temps d'agitation de 40 min, puis il devient constant.

Le rendement optimal est de 99% à une vitesse d'agitation égale à 230 tpm. On remarque que les profils des rendements pour les vitesses allant de 0 à 270 tpm se convergent durant la première étape d'extraction entre 0 et 20 min. ceci est bien vue dans les cas de 230 et 270 tpm où les deux courbes se superposent. Ce phénomène est dû à la résistance de transfert de masse

du Pb(II) qui devient négligeable. On admettra la vitesse de 230 tpm à 40 min d'agitation pour économiser l'énergie.

### 9. Influence de la concentration de la phase d'alimentation

La variation de la concentration du métal influe sur la force motrice de transport et sur le taux de transfert de masse via la membrane liquide émulsionnée [49]. L'influence de la concentration initiale de la phase d'alimentation (phase externe) sur extraction du Pb(II) est donnée par la figure 28.



**Figure 28** : Evolution du rendement d'extraction du Pb(II) en fonction de la concentration de la phase d'alimentation

La figure 28 montre que pour une concentration initiale, donnée en ions de Pb(II), le rendement d'extraction de Pb(II) augmente avec le temps de réaction. Ceci est nettement observé pour une concentration de 500 ppm où on atteint un rendement d'extraction de Pb(II) maximal de 99,85% à temps de réaction de 40 minutes. Ce dernier reste le même dans le cas d'extraction des autres concentrations métalliques initiales. Donc, le temps d'équilibre est de 40 min.

Dans le cas de la concentration de 750 ppm, les rendements d'extraction de Pb(II) sont inférieurs à celle de 500 ppm. Ceci est dû à l'augmentation de gradient en concentration métallique. Aussi, ce phénomène est attribué à la possibilité du gonflement des globules d'émulsion à cause de la différence dans la force ionique et par conséquent la différence de

pression osmotique. Ces conclusions sont similaires à celles trouvées par d'autres auteurs [33, 34, 50, 51].

### 10. Etude de la séparation du Pb(II) et du Cu(II)

Des expériences de séparation du Pb(II) et du Cu(II), à partir de leur mélange synthétique, sont faites sur la base des conditions optimales, décrites précédemment. L'efficacité de séparation est donnée par le facteur de séparation suivant la relation 5.

$$\beta_{Pb/Cu} = \frac{R_{Pb}}{R_{Cu}} \quad (5)$$

**Tableau 9** : Evolution de la séparation des ions métalliques

Ions métalliques Composition du mélange	Rendement d'extraction, %		$\beta$
	Pb(II)	Cu(II)	
$n=2,4 \text{ mol (Pb}^{2+}) > n=2,2 \text{ mol (Cu}^{2+})$	27	62	0,43
$n=1,2 \text{ mol (Pb}^{2+}) = 1,2 \text{ mol (Cu}^{2+})$	12	63	0,19
$n= 1,2 \text{ mol (Pb}^{2+}) < n=2,2 \text{ mol (Cu}^{2+})$	4	64,5	0,06

D'après le tableau 9, l'extraction de Cu(II), à partir du mélange synthétique (Pb<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>) est toujours avantagée par rapport au plomb(II). Ceci est nettement observé dans le cas où la quantité du cuivre prédomine. Dans ces conditions, le facteur de séparation  $\beta$  en faveur de Pb(II) est faible (0,06). Alors l'extraction de Cu(II) est sélective. Elle est de 64,5% par rapport au Pb(II) ; R=4%.

Notre travail sur l'extraction du plomb(II), à partir de nitrate de plomb, par MLE, nous a ramené à l'extraire séparément à 100%. Tandis que, lorsqu'il est mélangé avec le Cu(II), en quantité inférieure, on a arrivé à l'extraire qu'à 4%. Ces résultats sont promoteurs dans le cas où on réalise son extraction à partir de minerais de cuivre.

## Conclusion générale

---

Des investigations sur l'extraction des ions de plomb(II) par l'acide di(2-éthylhexyl)phosphorique (D2EHPA), en utilisant la technique de membrane liquide émulsionnée, ont été réalisées. Les résultats ont permis d'avoir les conclusions suivantes :

➤ Le dosage a été optimisé par complexométrie au moyen de la spectrophotométrie d'absorption Visible. D'où le réactif 4-(2-pyridylazo)-résorcinol (PAR) a formé avec l'ion Pb(II) un complexe stable qui a absorbé à une longueur d'onde de 520 nm. Les absorptions étaient intenses, vu le coefficient d'extinction molaire du PAR ( $43000 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ). La courbe d'étalonnage a été optimisée et le domaine de linéarité de Beer-Lambert a été déterminé.

➤ L'étude de l'extraction de Pb(II) par D2EHPA, en utilisant le tensioactif Triton X-100, a donné un rendement d'extraction maximal de 78,66%. Ceci a été obtenu avec des quantités équitables en tensioactif et extractant (1% m/m). Alors sous ces conditions, la variation de la quantité de D2EHPA à 0,5% m/m, mis en jeu dans l'extraction, a fait augmenter le rendement d'extraction de Pb(II), à 94,44%.

➤ Le choix de diluant, à savoir le dichlorométhane a conservé le même rendement d'extraction de Pb(II).

➤ La maturation des globules d'émulsion est achevée à 20 min d'agitation où le rendement d'extraction du Pb(II) est de 93,33 %. Alors que la formation complète des globules est obtenue sous 1000 tpm d'agitation.

➤ La solution aqueuse d'acide sulfurique, prise comme phase d'épuration, a conservé toujours le meilleur rendement d'extraction du Pb(II), par le D2EHPA/Triton X-100. Il est de 94,02%. Celui-ci s'est amélioré à 94,87 % en utilisant 1M d'acide sulfurique. Le rendement passe à 99% lorsque la réaction d'extraction des ions de Pb(II) est opérée sous à 230 tpm d'agitation durant 40 min de temps d'équilibre.

➤ En variant la concentration initiale de la phase d'alimentation, l'extraction de Pb(II) atteint les 99,85%, à partir de 500 ppm en plomb(II). On constate que pratiquement l'extraction est totale.

➤ L'étude de séparation du Pb(II) de Cu(II) à partir de leur mélange synthétique, a montré que quelque soit la composition initiale du mélange, le Pb(II) est moins extrait que le Cu(II). Alors, le facteur de séparation  $\beta$  est faible (0,06), dans le cas où les ions cuivrique sont majoritaires. Dans ces conditions, l'extraction de Pb(II) est moins prononcée (4%) et Cu(II) est extrait sélectivement à 64,5%.

## Références bibliographiques

---

- [1] Sayed, Z., Tayeb, S., Daryoush, A., Taher, M., Yar, M., "Applicability of cloud point extraction for the separation trace amount of lead ion in environmental and biological samples prior to determination by flame atomic absorption spectrometry", International Center for Science, High Technology & Environmental Sciences, Kerman, Iran, (2011).
- [2] Mallevialle J., Odendaal P.E., Wiesner M.R., The emergence of membranes in water and waste water treatment, In: Water treatment Membranes Process, Chapitre 1, McGraw-Hill, 1996, p10.
- [3] Brun, J-P Procédés de séparation par membrane, 1989, p 88-136.
- [4] Audinos R., Isoard P., Glossaire des termes techniques des procédés à membrane, Société française de filtration, 1986, p 142.
- [5] Aptel Ph., Buckley C.A., Categories of membrane operations, In: Water treatment Membrane Process, Chapitre 2, McGraw-Hill, 1996, p24.
- [6] Mesli M., Séparation et pré-concentration du Pb(II) et du Cu(II) par la technique de membrane liquide émulsionnée (MLE). Thèse de Magister (2012), Université Abou Bekr Belkaid Tlemcen.
- [7] Membrane et santé : Membrane et eau : Membrane et industrie 18-20-Novembre 2006, Alger, Algérie
- [8] YKENE, Z. Transport facilité des cations  $Zn^{2+}$  et  $Cd^{2+}$  à travers une membrane liquide supportée (MLS) et une membrane polymère plastifiée (MPP).Thèse de magister (2011), Université Mouloud Mammeri De Tizi-Ouzou.
- [9] E.Moamer, Purification des eaux polluées par du phénol dans un pertracteur a disques tournants. Thèse doctorat (2011), Institut national des sciences appliquées de Rouen.
- [10] GÜREL, L., BUYUKGUNGOR, H., Investigation of Organic Matter Release in Emulsion Liquid Membrane Treatments. Turkish Journal of Engineering Environmental Science. 31 (2007) 265-272.
- [11] Terry, R. E., Li, N. N, et Ho, W. S. "Extraction of phenolic compounds and organic acids by liquid membranes." Journal of Membrane Science 10(2-3): 305-323, (1982).
- [12] Vladimir S.Kislik. Liquid Membranes Principles & Applications in Chemical Separation & Wasterwater Treatment. ISBN : 978-0-444-53218-3
- [13] Patnaik P. R., Liquid Emulsion Membranes : Principles, Problems and Applications in fermentation Processes. Biotechnology Advances, Vol. 13. No. 2, pp. 175-208, 1995.
- [14] Begriche D., Elaboration de membranes d'affinité pour la récupération du chrome hexavalent. Thèse de Magister (2011). Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou.

## Références bibliographiques

---

- [15] Belbachir kh., Extraction du Bi(III) et du Cu(II) par résine XAD-1180 imprégné par le D2EHPA. Optimisation du procédé. Thèse de Magister (2011), Université Abou Bekr Belkaid Tlemcen.
- [16] Kadous A., Extraction de l'ion Uranyle par procédés d'extractions solide-liquide & membrane liquide supportée. Thèse de Doctorat (2011), Université Abou Bekr Belkaid Tlemcen.
- [17] Mayot E., Monobactames Et Triazoles Fluorocarbonés Amphiphiles : Vers Des Systèmes Catanioniques A Propriétés Multiples. Thèse De Doctorat (2007), Université Henri Poincaré.
- [18] Fiche technique du Triton X-100, GROSSERON, Date : 03.2010
- [19] Fiche de sécurité MERCK, Date : 09.2007
- [20] Abderrahim O., Etude de l'extraction Liquide-Solide de Différents Métaux par des Résines Imprégnées de D2EHPA/TOPO et par L'acide Polyéthylèneimine méthylène Phosphonique. Etude Comparative. Thèse de Doctorat (2006), Université Abou Bekr Belkaid Tlemcen.
- [21] Rapport relatif au Plomb et Cadmium. Octobre 2005.
- [22] Plomb dans l'environnement Quels risques pour la santé ? Synthèse et recommandations Janvier 1999.
- [23] Ritcey, G.M. and Ashbrook, A.W. Solvent Extraction: Principles and Applications to Process Metallurgy. Part I. Amsterdam: Elsevier Science Publisher B.V. (1984).
- [24] Teresa, M., Reis, A., Carvalho, M.R., "Recovery of zinc from an industrial effluent by emulsion liquid membranes", Journal of Membranes Science, 84(3), (1993) 201-211.
- [25] Belkhouche, N., Thèse de Magister, Chimie, Univ. ABB-Tlemcen-Algérie, (2001)
- [26] Valenzuela, F., Araneda, C., Vargas, F., Basualto, C., Sapag, J., "Liquid membrane emulsion process for recovering the copper content of a mine drainage". Chemical Engineering Research and Design, 87(1), (2009) 102-108.
- [27] Kumbasar, A., "Cobalt-nickel separation from acidic thiocyanate leach solutions by emulsion liquid membranes (ELMs) using TOPO as carrier", Separation and Purification Technology, 68(2), (2009) 208-215.
- [28] Kumbasar, R.A., Kasap, S., "Selective separation of nickel from cobalt in ammoniacal solutions by emulsion type liquid membranes using 8-hydroxyquinoline (8-HQ) as mobile carrier », Hydrometallurgy 95 (2009) 121-126

## Références bibliographiques

---

- [29] Ahmada, A.L., Kusumastutia, A., Dereka, B.S. Ooia, "Emulsion liquid membrane for heavy metal removal: An overview on emulsion stabilization and destabilization", *Chemical Engineering Journal* 171 (2011) 870– 882.
- [30] Beatriz Cordero, Verónica, G., Ana E. Platero-Prats, Revés, M., Echeverría, Cremades, E., Barragán, F., Alvarez, « Covalent radii revisited », dans *Dalton Transactions*, 2008, 2832 – 2838.
- [31] Sengupta, B., Bhakhar, S.M., Sengupta, R., "Extraction of zinc and copper–zinc mixtures from ammoniacal solutions into emulsion liquid membrane using LIX 84I", *Hydrometallurgy*, Volume 99, Issues 1-2, (2009) 25-32.
- [32] Cordero, B., Gómez, V., Platero-Prats, A.E., Revés, M., Echeverría, J., Cremades, E., Barragán, F et Alvarez, S., « Covalent radii revisited », dans *Dalton Transactions*, (2008) 2832 – 2838.
- [33] Entrée de « Lead, Powder » dans la base de données de produits chimiques GESTIS de la IFA (organisme allemand responsable de la sécurité et de la santé au travail) (allemand, anglais), (2010).
- [34] Attef, D., Hamdaou, O. available « Extraction of bisphenol A from aqueous solutions by emulsion liquid membrane », *Journal of Membrane Science*, 348 (2010) 360–368. Contents lists
- [35] Falbe, J, *Surfactants in Consumer Products: Theory, Technology and Applications*, Springer-Verlag, Berlin; (1986)
- [36] Teramoto, M., Takihana, H., Shibutani, M., Yussa, T., and Hara, N. Extraction of Phenol and Cresol by Liquid Surfactant Membranes. *Sep. Sci. Technol.* 18: 397-420. (1983).
- [37] Larpent, C, *Tensioactifs. Techniques de l'Ingénieur*, Paris, K342 ; (1995)
- [38] Bognolo, G, *Tensioactifs Non-ioniques : Mise En Œuvre Industrielle. Techniques de l'ingénieur*, Paris, J2265 ; (2004).
- [39] Said, B., Alessandra Criscuoli, Alberto, F., Agnieszka Leopold , Silvia Simone, Mohammed Benamor, Enrico Drioli, "Removal of As(V) by PVDF hollow fibers membrane contactors using Aliquat-336 as extractant", *Desalination* 264 (2010) 193–200
- [40] Chakraborty, M., Bhattacharya, C., Datta, S., "Emulsion liquid membranes: definitions and classification, theories, module design, applications new directions and perspectives", in: V.S. Kislik (Ed.), *Liquid Membranes: Principles and Applications in Chemical Separations and Wastewater Treatment*, Elsevier, (2010) 141–199.



## Références bibliographiques

---

- [41] Kim, S.J., Kim, S.C., and Kawasaki, J. (1997). Separation of Hydrocarbons by Liquid Surfactant Membrane with a Batch Stirred Vessel. *Sep. Sci. Technol.* 32: 1209-1221.
- [42] Lurdes, F., Gameiro, Pedro Bento, M., Rosinda C. Ismael, M. Teresa A. Reis, Jorge M.R. Carvalho, "Extraction of copper from ammoniacal medium by emulsion liquid membranes using LIX 54", *Journal of Membrane Science* 293 (2007) 151–160
- [43] Attef, D., Oualid Hamdaou, "Extraction of anionic dye from aqueous solutions by emulsion liquid membrane", *Journal of Hazardous Materials* 178 (2010) 973–981
- [44] Ayorinde, FO., Gelain, SV., Johnso, Jr JH., Wan, LW., "L'analyse de certaines formulations du polysorbate commerciaux utilisant laser assistée par matrice de désorption / ionisation par spectrométrie de masse à temps de vol», *communications rapides dans la spectrométrie de masse* 14 (22):. 2116-2124 DOI : 10.1002/1097-0231 (20001130) 14: 22 <2116: AIDE-RCM142> 3.0.CO; 2-1
- [45] Venkatesan, S., Meera, K.M., Begum, S., Anantharaman and Sundaram, S., *Ind.J Chem. Soc.*, (2004) 81 264–266.
- [46] Ahmada A.L., Kusumastutia A., Dereka C.J.C., Ooia B.S., "Emulsion liquid membrane for heavy metal removal: An overview on emulsion stabilization and destabilization", *Chemical Engineering Journal* 171 (2011) 870– 882
- [47] Ho, W.S. and Li, N.N. Theory. In: Ho, W.S. and Sirkar, K.K. eds. *Membrane Handbook*. New York: Van Nostrand Reinhold. 611-655.(1992).
- [48] Rautenbach, R. and Machhammer, O. Modeling of Liquid membrane Separation Processes. *J. Membr. Sci.* 36: 425-444. (1988).
- [50] Chakrabarty, K., Prabirkumar, S., Kumar, G., "Simultaneous separation of mercury and lignosulfonate from aqueous solution using supported liquid membrane ", *Journal of Membrane Science* 346 (2010) 37–44
- [51] Mahdi, C., Hamdaoui ., Ahmedchekkat, F., Pétrier, C., "Study on ultrasonically assisted emulsification and recovery of copper(II) from wastewater using an emulsion liquid membrane process", *Ultrasonics Sonochemistry* 17 (2010) 318–325

## **Résumé**

Des investigations sur l'extraction des ions de plomb(II) par l'acide di(2-éthylhexyl)phosphorique (D2EHPA) ont été faites. Le procédé d'hydrométallurgie utilisé est la technique de membrane liquide émulsionnée, en utilisant le TritonX-100 comme tensioactif, dans le dichlorométhane. Les résultats ont montré que le Pb(II) est extrait à 100% sous les conditions suivantes : DE2HPA/Triton=0,5% m/m ; temps d'émulsion=20min ; vitesse d'émulsion 1000 tpm, phase d'épuration : [H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]=1M ; temps d'équilibre=40 min ; vitesse d'extraction 230 tpm et concentration initiale en Pb(II) = 500 ppm. L'étude de séparation du Pb(II) de Cu(II) à partir de leur mélange synthétique, a montré que quelque soit la composition initiale du mélange, le Pb(II) est moins extrait que le Cu(II). Alors, le facteur de séparation  $\beta$  est faible (0,06), dans le cas où les ions cuivrique sont majoritaires. Dans ces conditions, l'extraction de Pb(II) est moins prononcée (4%) et Cu(II) est extrait sélectivement à 64,5%.

**Mots clés :** Membrane liquide émulsionnée ; Plomb ; D2EHPA ; TritonX-100