



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



\*\*\*\*\*

UNIVERSITE ABOU BEKR BELKAID-TLEMCEN

**FACULTE DES SCIENCES**

**DEPARTEMENT DE CHIMIE**

*Laboratoire des Technologies de Séparation et de Purification (L.T.S.P)*

THESE

PRESENTEE POUR L'OBTENTION  
DU DIPLOME DE DOCTORAT EN CHIMIE

*Option : Chimie Analytique & Environnement*

Par

M<sup>me</sup> BENYAHIA Nacera

THEME

**Séparation de Bi(III) et Pb(II) par membrane  
liquide émulsionnée. Optimisation et  
modélisation du procédé**

Soutenu à Tlemcen, le 25 / 02 / 2015 devant le jury composé de:

Mr. DIDI Mohamed Amine	Président	Professeur à l'U.ABB -Tlemcen
Mr. HADDOU Boumediène	Examineur	Professeur à l'USTO - Oran
Mr. HAREK Yahia	Examineur	Professeur à l'U.ABB-Tlemcen
Mr. MOUFFOK Benali	Examineur	Professeur à l'U.DL- Sidi Bel Abbes
Mr. BAHMANI Abdellah	Examineur	MCA à l'USTO - Oran
Mr. BELKHOUCHE Nasr-Eddine	Directeur de Thèse	Professeur à l'U.ABB-Tlemcen

# *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 le dédie :*

*A mes parents qui ont toujours veillé sur moi*

*A mon mari*

*Une dédicace spéciale pour mes filles Imene et Feryel*

*A mes frères et sœurs*

*A ma belle famille*

*Merci désormais chacun à leur façon*

# *Remerciements*

*Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire des Technologies de Séparation et de Purification (L.T.S.P) de l'Université Abou Bekr BELKAID de Tlemcen. Il a été dirigé par Monsieur BELKHOUCHE Nasr-Eddine, Professeur à l'université de Tlemcen auquel, j'adresse ma profonde reconnaissance pour l'accueil qu'il m'a réservé et pour la confiance et le soutien qu'il m'a témoigné.*

*Mes sincères remerciements s'adressent à Monsieur DIDI Mohamed Amine, Professeur à l'Université de Tlemcen, pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail et pour nous avoir honoré de présider le jury de cette thèse.*

*Je suis très honorée de la présence de Monsieur HADDOU Boumediene Professeur à l'Université de l'USTO-Oran qui nous a honoré de participer à ce jury.*

*Mes vifs remerciements vont à Monsieur HAREK Yahia, Professeur à l'Université de Tlemcen pour l'honneur qu'il nous fait d'examiner cette thèse.*

*Ma gratitude et profonde considération s'adressent à Monsieur MOUFFOK Benali, Professeur à l'Université DL- Sidi Bel Abbes, pour l'honneur qu'il nous fait d'examiner cette thèse.*

*J'adresse mes plus vifs remerciements à Monsieur BAHMANI Abdellah, Maître de conférences A à l'Université de l'USTO Oran, qui m'a fait l'honneur de participer à ce jury et de juger ce travail.*

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

*Ce n'est pas facile d'exprimer toutes mes reconnaissances à tous les gens j'ai eu la chance de connaître au cours de ces dernières années. Je voudrais dire pour encore une fois à tous MERCI.*

# Table des Matières

## LISTE DES SYMBOLES

INTRODUCTION GENERALE .....	1
-----------------------------	---

---

## PARTIE THEORIQUE

---

### Chapitre I. METAUX : BISMUTH ET PLOMB

I. Introduction .....	3
II. Aspects théoriques sur le bismuth .....	4
II.1. Généralités .....	4
II.2. Propriétés physico-chimiques du bismuth .....	5
II.3. Utilisation .....	5
II.4. Effets du bismuth sur la santé humain et l'environnement .....	6
III. Aspects théoriques sur le plomb.....	7
III.1. Généralités .....	7
III.2. Propriétés physico-chimiques du plomb .....	7
III.3. Utilisations .....	8
III.4. Effets du plomb sur la santé humain et l'environnement .....	9
IV. Références .....	10

### Chapitre II. CHIMIE DU PHOSPHORE

I. Introduction.....	13
II. Aperçu général sur les extractants organophosphorés .....	14
II.1. Introduction .....	14
II.2. Classification .....	15
III - Aspects théoriques sur l'acide di(2-éthylhexyl)phosphorique (D2EHPA).....	16
III.1. Introduction .....	16
III.2. Propriétés physico-chimiques .....	16
III.3. Comportement du D2EHPA dans les solvants .....	17
III.4. Techniques d'analyse de D2EHPA .....	18
III.4.1. Spectrophotométrie UV-visible.....	18
III.4.2. Spectrophotométrie Infrarouge.....	19
III. 5. Mécanisme d'extraction par le D2EHPA .....	20

III.6.Applications du D2EHPA .....	21
III.7. Méthodes de synthèse du D2EHPA .....	21
IV. Aperçu théoriques sur le l'oxyde de tri-n-octylphosphine.....	21
IV.1. Introduction .....	21
IV. 2. Propriétés physico-chimiques du TOPO .....	22
IV. 3. Application du TOPO .....	23
V. Phénomène de synergie .....	23
V.1. Définition .....	23
V.2. Système synergique .....	24
VI. Liquides ioniques .....	26
VI.1.Introduction .....	26
VI.2.Définition .....	26
VI.3. Propriétés physicochimiques des liquides ioniques .....	26
VI.4. Aperçu sur les sels d'ammonium quaternaire.....	27
VI.4. 1. Introduction .....	27
VI.4.2. Ions ammonium quaternaires dans les réactions par transfert de phase ....	27
VI.4.3. Aliquat 336.....	28
VI.4.3.1.Propriétés physico chimiques.....	29
VI.4.3.2. Applications .....	29
VII. Références .....	31

### **Chapitre III. PROCEDE D'EXTRACTION PAR MEMBRANE**

I. Introduction.....	38
II. Membranes solides .....	39
II.1. Classification des membranes .....	40
II.1.1. De par leur nature chimique .....	40
II.1.2. De par leur porosité .....	41
a. Les membranes poreuses .....	41
b. Les membranes denses .....	41
II.1.3. De par le mécanisme de séparation .....	42
II.1.4. De par leur morphologie .....	42
a. Membranes isotropes (ou symétriques) .....	42
b. Membranes anisotrope (ou asymétriques).....	42
II.1.5. De par leur géométrie de préparation .....	43

II.2. Applications .....	43
II.2.1. Analyse biomédicale.....	43
II.2.2. Analyse environnementale .....	44
III. Membranes liquides .....	44
III.1. Transport à travers une membrane liquide .....	45
III.2. Types de membranes .....	45
III.2.1. Membrane liquide épaisse ou volumique (MLV) .....	45
III.2.2. Membrane liquide émulsionnée (MLE) .....	46
III.2.3. Membranes liquides supportées (MLS) .....	47
IV. Théorie et principe de l'extraction par Membrane Liquide Emulsionnée .....	48
IV.1. Introduction .....	48
IV.2. Avantages des membranes liquides émulsionnées .....	49
IV.3. Emulsion.....	50
IV.3.1. Définition d'une émulsion .....	50
IV.3.2. Différents types d'émulsions.....	50
IV.4. Fondamental de la membrane liquide émulsionnée .....	51
IV.4.1. Le procédé en continu .....	52
IV.4.2. Description du mécanisme de transport pour (MLE) .....	53
IV.4.2.1. Système de type I .....	53
IV.4.2.1.1. Mécanisme de transport dans le système de type I .....	53
IV.4.2.2. Système de type II.....	54
IV.4.2.2.1. Mécanisme de transport de type II de (MLE) .....	54
IV.5. Composition de la membrane liquide émulsionnée .....	55
IV.6. Formulation de la membrane liquide émulsionnée .....	56
IV.6.1. Transporteur .....	56
IV.6.2. Tensioactif / Surfactant .....	59
IV.6.2.1. Types de tensioactifs .....	59
IV.6.2.2. Choix des tensioactifs .....	60
IV.6.3. Diluant.....	61
IV.6.4. Phase interne .....	62
IV.7. Désémulsification (Rupture de l'émulsion) .....	62
IV.7. 1. Traitements physiques.....	62
IV.7. 2. Traitements chimiques .....	62
VI. Références .....	63

## Chapitre IV. TENSIOACTIFS

I. Introduction .....	71
II. Définition .....	71
III. Classification des tensioactifs .....	72
III.1. Tensioactifs anioniques .....	72
III.2. Tensioactifs cationiques .....	73
III.3. Tensioactifs zwitterioniques ou amphotères .....	74
III.4. Tensioactifs non ioniques .....	75
IV. Propriétés des tensioactifs .....	76
IV.1. Propriétés fondamentales .....	76
IV.1.1. Propriétés superficielles .....	76
IV.1.2. Propriétés micellaires .....	76
IV.2. Propriétés pratiques .....	76
IV.2.1. Le mouillage .....	76
IV.2.2. Le moussage .....	77
IV.2.3. La dispersion .....	77
IV.2.4. L'émulsion .....	77
IV.2.5. La solubilisation .....	77
IV.3. Mode d'action des tensioactifs .....	78
IV.4. Caractéristiques des agents tensioactifs .....	79
IV.4.1. La concentration micellaire critique (CMC) .....	79
IV.4.2. Morphologie des agrégats .....	79
IV.4.3. La tension superficielle .....	80
IV.5. Domaines d'applications des tensioactifs .....	80
IV.6. Quelques types de tensioactifs et leur utilisation .....	81
V. Le Triton X-100 .....	81
V.1. Propriétés physiques et chimiques .....	82
V.2. Caractéristiques de Triton X-100 .....	83
V.2.1. Détergence .....	83
V.2.2. Propriétés moussantes .....	83
V.2.3. Tension de surface .....	83
V.2.4. Viscosité .....	83
VI. Tween 20 .....	84
VI.1. Propriétés physico-chimiques .....	84

VI.2.Applications .....	85
VI.2.1. Alimentaire .....	85
VI.2.2. Biotechnique .....	85
VI.2.3. Pharmaceutique .....	85
VI.2.4. Industrielles et domestiques .....	85
VII. Références.....	86

## **Chapitre V. MODELISATION**

I. Introduction.....	88
II. La recherche exploratoire .....	88
III. Méthode traditionnelle des essais – erreurs.....	89
III.1.Démarche .....	89
III.2.Limites des méthodes traditionnelles d'essais-erreurs.....	89
IV .Construction du plan d'expérimentation .....	90
IV.1.Choix de la stratégie expérimentale .....	90
IV.2. Choix de la matrice d'expériences .....	91
IV.3. Les contraintes particulières à la construction d'un plan.....	91
IV.3. 1. Les essais interdits .....	91
IV.3.2. Les essais obligatoires .....	92
IV.4 Matrice de Doehlert .....	92
IV. 5. Matrice de Box- Behnken .....	92
IV. 5.1. Introduction .....	92
IV.5. 2. Construction des plans de Box-Behnken .....	93
IV.5. 3. Plan de Box Behnken pour trois facteurs .....	93
IV.5. 4. Propriétés du plan de Box Behnken pour trois facteurs .....	94
IV.5. 5. Avantage du modèle de Box Behnken .....	94
V. Méthodologie de surface de réponse .....	94
VI. Calcul et raffinement du modèle .....	95
VI.1.Analyse statistique .....	95
VI.1.1. Qualité descriptive .....	96
VI.1.2. Qualité des p coefficients du modèle .....	97
VI.1.3. Fonction de variance de la réponse calculée .....	97
VI.1.4. Analyse de la variance .....	98
VI.2. Evaluation graphique .....	101

VII. Références.....	102
----------------------	-----

## **PARTIE EXPERIMENTALE**

---

I. Réactifs et appareils utilisés.....	105
I.1. Réactifs utilisés.....	105
I.2. Appareils et instruments analytiques.....	105
II. Préparation de la membrane liquide émulsionnée.....	106
II.1. Préparation de l'émulsion.....	106
II.2. Procédure d'extraction.....	106
II.3. Réponse analytique.....	107
III. Dosage par complexometrie visible des ions métalliques.....	107
III.1. Dosage du bismuth(III).....	107
III.2. Dosage du plomb(II).....	108
IV. Détermination des conditions optimales de l'extraction.....	108
IV.1. Effet de la concentration du tensioactif.....	108
IV.2. Effet de la concentration d'extractant.....	108
IV.3. Effet de la nature du solvant.....	109
IV.4. Effet de la vitesse d'agitation de la phase membranaire.....	109
IV.5. Effet de temps d'agitation de la phase membranaire.....	109
IV.6. Effet de la nature de la phase d'épuration.....	109
IV.7. Effet de la concentration de la phase d'épuration.....	109
IV.8. Effets du temps de contact et de vitesse d'agitation de la phase d'alimentation.....	109
IV.9. Effet combiné d'extractants sur l'extraction.....	110
IV.10. Effet de la concentration de la phase d'alimentation.....	110
IV.11. Effet du pH de la solution métallique.....	110
IV. 12. Effet du rapport $V_E/V_M$ .....	110
IV.13. Etude de la sélectivité dans la séparation de Bi(III) et Pb(II).....	110
IV. 14. Effet de la nature du tensioactif sur la séparation de Bi(III) et Pb(II).....	111
IV.15. Comparaison de l'influence des différents sels de fond.....	111
IV.16. Influence du rapport D2EHPA/Tween20.....	111
IV.17. Effet de la nature d'extractant sur l'extraction de Bi(III) et Pb(II).....	111
IV.18. Effet d'ajout du NaCl.....	111

V. Etude thermodynamique de l'extraction de Bi(III) et Pb(II) .....	111
VI. Modélisation par les plans d'expériences .....	112

## **RESULTATS ET DISCUSSIONS**

---

### **A. EXTRACTION**

I. Optimisation du dosage par complexometrie-visible du bismuth (III) et du plomb(II) .	113
I.1. Courbe d'étalonnage de dosage du Bi(III) et du Pb(II) par Visible .....	113
I.2. Prédominance des espèces métalliques mises en jeu dans l'extraction .....	114
II. Etude de l'extraction des ions métalliques .....	117
II.1. Effet de la concentration du tensio-actif.....	117
II.2. Effet de la concentration d'extractant.....	118
II.3. Effet de la nature du solvant .....	120
II.4. Effet de la vitesse d'agitation de la phase membranaire .....	121
II.5. Effet de temps d'agitation de la phase membranaire .....	123
II.6. Effet de la nature de la phase d'épuration .....	123
II.7. Effet de la concentration de la phase d'épuration .....	125
II.8. Effets du temps de contact et de vitesse d'agitation de la phase d'alimentation .....	126
II.9. Effet combiné d'extractants sur l'extraction .....	128
II.10. Effet de la concentration de la phase d'alimentation .....	129
II.11. Effet du pH de la phase d'alimentation .....	130
II.12. Effet du rapport $V_E/V_M$ .....	131
II.13. Comparaison avec d'autres techniques utilisées dans la séparation de Bi (III) .....	132
III. Séparation des ions de Bi(III) et Pb(II) par MLE .....	133
III.1. Etude de la sélectivité dans la séparation de Bi(III) et Pb(II) .....	134
III.2. Effet de la nature du tensioactif sur la séparation de Bi(III) et Pb(II) .....	135
IV. Etude stœchiométrique de la réaction d'extraction des ions métalliques .....	137
IV.1. Comparaison de l'influence des différents sels de fond .....	137
IV.3. Etudes du milieu nitrate et du milieu exempt de sel de fond .....	139
IV.3.1. Introduction .....	139
IV.3.2. Influence du rapport D2EHPA/Tween 20.....	141
IV.3.3. Influence du pH d'équilibre .....	143
V. Effet de la nature d'extractant sur l'extraction de Bi(III) et Pb(II) .....	144

## **B.ETUDE THERMODYNAMIQUE**

Influence de la température sur l'extraction .....	147
--	-----

## **C.MODELISATION**

I. Introduction.....	150
II. Modélisation de l'extraction du Bi(III) par les plans d'expériences .....	150
II.1. Analyse statistique.....	151
II.2. Interactions significatives des variables .....	155
II.3. Optimisation des variables.....	156
III. Modélisation de l'extraction de Pb(II) par les plans d'expériences .....	157
III.1. Analyse statistique.....	158
III.2. Interactions significatives des variables .....	162
III.3.Optimisation des variables .....	162
IV. Références .....	166
<b>CONCLUSION</b> .....	170

## **ANNEXE**

## Liste des symboles

**a** : coefficient de regression  
**A** : Absorbance  
**A<sub>E</sub>** : surface totale des globules d'émulsion  
**a<sub>ijk</sub>X<sub>i</sub>X<sub>j</sub>X<sub>k</sub>** : interactions d'ordre trois  
**a<sub>ij</sub>X<sub>i</sub>X<sub>j</sub>** : interactions d'ordre deux  
**ANOVA**: analyse de la variance  
**Aliquat336** : chlorure de tri-n-octylmethylammonium  
**Aq** : en phase aqueuse  
**β**: Facteur de séparation.  
**BBD** : plan de Box-Behnken  
**BIPY** :2,2'-bipyridine  
**C** : Concentration de la solution à analyser : mol.l<sup>-1</sup>  
**C<sub>i0</sub>** : concentration initiale du métal dans la phase d'alimentation  
**C<sub>iép</sub>** : concentration d'ion métallique dans la phase d'épuration  
**C<sub>if</sub>** : concentration d'ion métallique dans la phase d'alimentation après extraction  
**CMC** : concentration micellaire critique  
**Cyanex 921** : oxyde de tri-noctylphosphine  
**Cyanex272**: acide di (2,4,4-trimethylpentyl) phosphique  
**ΔC** : gradient de concentration de M sur l'épaisseur de la membrane.  
**D** : coefficient de diffusion dans la membrane.  
**D2EHPA** : Acide di-2-éthylhexylphosphorique  
**DBP** : l'acide dibutylphosphorique  
**DTPA** : L'acide diéthylène triamine penta acétique  
**ELL-SFI** : extraction liquid-liquid dans un système de flux d'injection  
**ES** : Extraction par solvant  
**F**: Test de Fisher  
**HEHEHP** : 2-ethylhexylphosphonique mono- acide (2-éthylhexyl) ester  
**HEHΦP** : Acide : 2-ethyl- hexyl phenylphosphonique  
**HDNNS** : Acide sulfonique dinonylnaphtalène  
**HPA** : Les hétéropolyanion  
**I<sub>0</sub>** : Intensité du faisceau incident  
**I** : Intensité du faisceau émergeant de la solution  
**J<sub>M</sub>** : flux molaire (mol.m<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>).  
**l**: épaisseur de la membrane.  
**L** : Longueur du trajet optique (épaisseur de la cuvette) : cm  
**LIX84** : 2-hydroxy-5-nonyl acetophenone oxime  
**LIX 860** : dodecylsalicylaldoxime  
**ML** : Membrane liquide  
**MLE** : Membrane liquide émulsionnée  
**MLS** : Membrane liquide supportée  
**M2EHPA** : Acide mono-2-éthylhexyl phosphorique

**MSR** : méthode de surface de réponse

**n<sub>i</sub>** : nombre de mole initial de métal dans la phase aqueuse

**n<sub>f</sub>** : nombre de mole de métal restant dans la phase aqueuse après extraction

**N235** : tri- alkyl amine

**Δn<sub>M</sub> / Δt** : nombre de moles de soluté « i » qui traversent par unité de temps la surface S de la membrane.

**Ogs** : Organophosphorés

**P** : coefficient de perméabilité de l'espèce M dans la membrane (m.s<sup>-1</sup>).

**PAR** : (4-(2-pyridylazo)-résorcinol

**PC88A** : Acide phosphonique; 2- ethylhexyl; mono( 2- ethylhexyl) ester

**P50** : (5-nonyl-2-hydroxy- benzaldoxime)

**ppm** : Particule par million (mg/l)

**R** : rendement d'extraction, %

**S** : surface de la membrane (cm<sup>2</sup>).

**DS** : deviation de Student

**T** : Transmittance

**t** : temps

**T** : valeur réelle

**t** : variable codée

**T<sub>o</sub>** : valeur moyenne

**TOPO** : Oxyde de trioctylphosphine

**tpm** : Tour par minute

**TritonX-100** : 4-octylphénol polyéthoxylaté

**TPA** :Chlorure tétraphénylarsonium

**TBP** : Le tributylphosphate

**Tween 20** : Le polysorbate 20

**Vép** : Volume de la phase d'épuration

**V<sub>m</sub>** : Volume de la phase membranaire

# **INTRODUCTION GENERALE**

Le bismuth est utilisé dans plusieurs créneaux tels : Les médicaments (nitrate de bismuth ; est utilisé pour traiter les troubles intestinaux), dans les produits cosmétiques (préparation des crèmes et teintures de cheveux), dans les industries chimiques (fabrication des matières plastiques et en tant que catalyseur dans la synthèse de méthanol), dans le procédé métallurgique (production d'alliages à bas point de fusion), et dans d'autres applications.

Les réserves mondiales de bismuth sont généralement basées sur les ressources de plomb puisque le bismuth est souvent présent comme sous-produit de la production de plomb. Seules les mines « Tasna » en Bolivie et en Chine qui produisent le bismuth comme un produit majeur. Environ 90 à 95% de la production mondiale de bismuth est issue du affinage du plomb dans un procédé d'électrolyse. Au cours du procédé industriel d'hydrométallurgie, des étapes de lixiviations avec des acides forts :  $H_2SO_4$ ,  $HCl$  et  $HNO_3$  auront lieu d'où des solutions métalliques fortement acide à base de bismuth(III) sont générées. Le bismuth est un métal lourd qui peut être toxique sous certaine forme. Bien que pour certains industriels, le bismuth n'est pas considéré comme un métal dangereux pour l'environnement.

Actuellement, l'extraction et la récupération des métaux en respectant les contraintes environnementales et techniques, constituent un défi majeur tant pour la communauté scientifique qu'industrielle.

Les techniques conventionnelles d'extraction des ions métalliques à partir de leurs minerais renferment généralement les procédés suivants : Précipitation, extraction par solvant, échange ionique, adsorption et la récupération électrochimique, qui sont largement utilisés dans les techniques de traitement. Ces derniers peuvent être inefficaces pour des raisons d'ordres économique, technique ou environnemental.

La technique de membranes liquide émulsionnée (MLE) inventée par Li (1968), a été largement utilisée pour le traitement des eaux et pour l'élimination de composés organiques et inorganiques toxiques provenant des eaux usées industrielles.

En 1986, la méthode a été commercialisée avec succès pour éliminer le zinc à partir des eaux usées, issues de l'industrie de fibres, à Lenzing AG, Autriche.

La MLE peut constituer une alternative attrayante à l'extraction liquide-liquide couramment utilisée dans les procédés d'hydrométallurgies. Elle présente une amélioration de la cinétique et la sélectivité des espèces à éliminer, et diminue également le rapport des volumes organique (membrane)/aqueux (phase métallique), ceci rend le procédé plus écologique. Dans cette technique, les étapes d'extraction et de purification se font simultanément. La technique MLE est un système de dispersion à trois phases. Il permet

d'avoir un taux de transfert de masse très élevés, en raison de la grande surface de contact, obtenue par la dispersion des globules d'émulsion dans la phase aqueuse d'alimentation.

Pour la séparation de métaux à faible concentration, le transporteur est un agent d'extraction organique soluble dans la phase membranaire. Les extractants commerciaux, fréquemment utilisés sont des composés type ; acides organophosphorés tel que l'acide di-(2-éthylhexyl) phosphorique (D2EHPA). Ce dernier est utilisé dans plusieurs cycles d'extraction durant plusieurs mois sans risque de décomposition. A l'échelle industrielle, l'extractant D2EHPA a été utilisé dans l'extraction liquide-liquide de l'uranium à partir de leurs minerais.

Notre étude comporte deux volets convergents, une première partie d'expérimentation et une deuxième partie de modélisation par les plans d'expériences, en utilisant un logiciel adéquat.

L'expérimentation est dédiée à l'étude de la dynamique de la technique MLOgE (membrane liquide organophosphoré d'émulsion), dans l'extraction et la séparation des ions de bismuth et plomb, à partir de milieu nitré, par le D2EHPA. Une optimisation de procédé d'extraction pour chaque métal pris séparément, a eu lieu en traitant tous les paramètres opératoires influençant l'extraction. Des expériences de séparation des ions métalliques, à partir de leur mélange synthétique, ont été réalisées. L'étude stœchiométrique des réactions d'extraction des ions de Bi(III) et Pb(II) par D2EHPA a été faite, en présence du Tween 20 à la place du TritonX-100 comme tensioactif. Aussi, les équilibres d'extraction ont été discutés thermodynamiquement. Une étude comparative entre le D2EHPA et un liquide ionique Aliquat 336, a été réalisée.

Le deuxième volet a impliqué la comparaison entre l'optimisation expérimentale et celle théorique. Pour cela, la méthodologie des surfaces de réponse (MSR) en accord avec la matrice de **Box-Behnken** a été utilisée afin d'établir le modèle théorique qui décrira les données expérimentales et qui définira les conditions optimales d'extraction.

# **PARTIE THEORIQUE**

**I. Introduction**

Un métal est une matière, issue le plus souvent d'un minéral ou d'un autre métal, dotée d'un éclat particulier, bon conducteur de chaleur et d'électricité, ayant des caractéristiques de dureté et de malléabilité, se combinant ainsi aisément avec d'autres éléments pour former des alliages utilisables dans l'industrie. On appelle en général métaux lourds ; les éléments métalliques naturels, de densité supérieure à  $5 \text{ g/cm}^3$  et tout métal ayant un numéro atomique élevé, en général supérieur à celui du sodium ( $Z=11$ ).

La présence de métaux lourds dans l'environnement résulte de causes naturelles et des activités humaines. Elle pose un problème particulier, car les métaux lourds ne sont pas biodégradables [1]. Ces métaux lourds ne présentent pas tous les mêmes risques en raison de leurs effets sur les organismes, leurs propriétés physico-chimiques et biologiques. Leur toxicité est très variable et leur impact sur l'environnement est très différent [2].

Même si les métaux sont le plus souvent présents à l'état de traces, ils sont dangereux puisque leur toxicité se développe par bioaccumulation dans les organismes [3]. En fait, le risque sur la santé humaine est d'abord associé aux propriétés des métaux lourds à polluer les eaux, l'atmosphère, les aliments et les sols, et dépendent également de l'état chimique de leur forme chimique, de leur concentration, du contexte environnemental et de la possibilité de passage dans la chaîne du vivant.

Les métaux lourds s'accumulent dans les organismes vivants et perturbent les équilibres et mécanismes biologiques, provoquant des effets toxiques. Ils peuvent affecter le système nerveux, les fonctions rénales, hépatiques, respiratoires, ..etc. Donc la nécessité d'éliminer ou de récupérer ces métaux lourds polluants pour l'environnement est primordiale [4].

Pour ces différentes raisons, la toxicité des métaux lourds a conduit les pouvoirs publics à réglementer les émissions en fixant des teneurs limites. Cette réglementation n'est cependant d'aucun secours pour déterminer sans ambiguïté une liste de métaux à surveiller car la liste varie selon les milieux considérés : émissions atmosphériques, rejets dans l'eau, règles sur l'épandage des boues ou la mise en décharge, ...etc.

Du fait de leurs propriétés physiques intéressantes, les métaux sont très largement utilisés. Cette utilisation modifie très significativement leur répartition et les formes chimiques sous lesquels, ils sont présents dans les différents compartiments de l'environnement. Ils favorisent les risques continus sur l'environnement et la santé humaine à cause de leur toxicité.

## II. Aspects théoriques sur le bismuth

### II.1. Généralités

Le bismuth est un élément chimique lourd, de masse 209, de symbole Bi et de numéro atomique  $Z=83$ , appartenant au groupe des pnictogènes. Il appartient au groupe  $V_A$  du tableau périodique. Le bismuth a été découvert en 1480, mais était confondu avec le plomb, l'étain ou l'antimoine pendant le moyen-âge. Le bismuth fut distingué comme un métal particulier par **Agricola** en 1558 et appelé "bismutum". Son nom de bismuth vient de l'allemand "weisse Masse" (masse blanche). On lui donna aussi le nom d'étain de glace. En 1737, **Hellot** prépara, à partir d'un minerai de bismuth et de cobalt, un bouton de « véritable bismuth ». Le métal fut découvert par **Potts** et **Bergmann** en 1739, séparé du plomb par **Claude-François Geoffroy le Jeune** en 1753.

Le bismuth est rare dans l'écorce terrestre (73<sup>ème</sup> par ordre d'abondance), il est presque aussi rare que l'argent. La majeure partie du bismuth industriel est obtenue comme sous-produit avec les minerais de plomb, de cuivre, de tungstène et d'or [5 -7]. Seules les mines « Tasna » en Bolivie et en Chine qui produisent le bismuth comme un produit majeur. [8-10]. Selon la Geological Survey des États-Unis, la production mondiale de bismuth raffiné est élevée à environ 5200 tonnes en 2005, pendant cette même année, les plus grands pays producteurs de bismuth étaient les suivants : la Chine, le Mexique, et le Pérou [11]. Au cours du procédé industriel métallurgique, des étapes de lixiviations avec les acides :  $H_2SO_4$ ,  $HCl$  et  $HNO_3$  auront lieu d'où des solutions métalliques fortement acide à base de bismuth(III) sont générées [12-16].

C'est un métal peu courant, on en trouve à l'état natif sous une forme cristalline blanche, mais ses principaux minerais sont : la bismuthinite; un sulfure de formule  $(Bi_2S_3)$ , la bismite ; un oxyde de formule  $(Bi_2O_3)$ , bismutite  $((BiO)_2CO_3 \cdot H_2O)$  et sulfotellurure de bismuth  $(Bi_2Te_2S)$  [7,9]. Il est le second métal plus mauvais conducteur de la chaleur après le mercure. Sa résistance électrique augmente dans un champ magnétique. C'est pourquoi le bismuth est utilisé dans les instruments qui mesurent la force de ces champs. L'élément est opaque aux rayons X et peut être utilisé en fluoroscopie. Il a une résistance électrique élevée (pour un métal). Le bismuth possède la particularité (qu'il partage avec l'eau) d'être plus dense à l'état liquide qu'à l'état solide (Densité liquide  $> 9,8$  ; Densité solide = 9,780). Le bismuth est un métal lourd qui peut être toxique sous certaine forme [17]. Bien que pour certains industriels, le bismuth n'est pas considéré comme un métal dangereux pour l'environnement, il est réputé

être le moins toxique des métaux lourds, ou en tous cas, celui dont les effets sont les plus rapidement réversibles.

## II.2. Propriétés physico-chimiques du bismuth

Le bismuth a les caractéristiques chimiques d'un métal lourd. Les deux valences principales sont +3 et +5, la première étant, de loin, la plus importante. L'existence de composés chimiquement purs de  $\text{Bi}^{2+}$  et  $\text{Bi}^{4+}$  est incertaine. Le bismuth est stable à l'air même humide. Il peut former plusieurs complexes nitrates, notamment le nitrate de bismuth  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ , ou tri-nitrate de bismuth et le nitrate de bismuth pentahydraté  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , qui se décompose en nitrate de bismuth. D'autres propriétés physico-chimiques sont données dans le tableau 1.

**Tableau 1 : Propriétés physico-chimiques du bismuth [18,19]**

Numéro atomique	83
Masse atomique	208,9804 g.mol <sup>-1</sup>
Electronégativité de Pauling	1,9
Masse volumique	9,80 g.cm <sup>-3</sup> à 20°C
Température de fusion	271 °C
Température d'ébullition	1420 °C
Rayon atomique (Van der Waals)	0,152 nm
Rayon ionique	0,074 nm (+5) ; 0,120 nm (+3)
Isotopes	1
Configuration électronique	[Xe] 4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>3</sup>
Energie de première ionisation	703 kJ.mol <sup>-1</sup>
Energie de deuxième ionisation	1610 kJ.mol <sup>-1</sup>
Energie de troisième ionisation	2466 kJ.mol <sup>-1</sup>
Energie de quatrième ionisation	4362,3 kJ.mol <sup>-1</sup>
Energie de cinquième ionisation	5394 kJ.mol <sup>-1</sup>
Potentiel standard	0,32 V ( $\text{Bi}^{3+}/\text{Bi}$ )
Volume molaire	21,31 × 10 <sup>-6</sup> m <sup>3</sup> /mol
Pression de la vapeur	0,627 m Pa à 544 K

## II.3. Utilisation

Le bismuth trouve plusieurs applications dans l'industrie et la vie quotidienne. Dans l'industrie cosmétique ; l'oxychlorure de bismuth ( $\text{BiOCl}$ ) est utilisé pour fabriquer des

produits tel que les rouges à lèvres ou l'oxynitrate de bismuth ( $\text{BiONO}_3$ ) pour sa brillance nacrée, dans l'industrie chimique ; est utilisé dans la fabrication de matières plastiques, et en tant que catalyseur dans la synthèse de méthanol, dans le procédé métallurgique (production d'alliages à bas point de fusion) [6, 20-22], dans les verres et les céramiques ; L'oxynitrate de bismuth ( $\text{BiONO}_3$ ) est utilisé comme pigment blanc, dans les produits pharmaceutiques [23] ; le bismuth a autrefois été utilisé sous des formes variées contre l'ulcère gastro-duodéal et dans diverses indications digestives : diarrhée, constipation, colites, le nitrate de bismuth basique,  $\text{Bi}(\text{OH})_2\text{NO}_3$  était utilisé pour enduire les pansements pour brûlure, dans les peintures (comme colorants). Le bismuth est utilisé à l'état fondu comme réfrigérant et comme support de combustible dans les réacteurs nucléaires de haute puissance.

#### **II.4. Effets du bismuth sur la santé humain et l'environnement**

Le bismuth et ses sels peuvent endommager les reins, bien que le degré d'un tel dommage soit habituellement faible. Des grandes doses peuvent être mortelles. L'empoisonnement sérieux, et parfois mortel, peut se produire avec l'injection de grandes doses dans les cavités fermées et avec des applications étendues aux brûlures (sous la forme de composés solubles de bismuth). On affirme que l'administration du bismuth devrait être arrêtée quand la gingivite apparaît, parce que si non l'ulcération de stomatite, autrement sérieuse, est susceptible de résulter. D'autres résultats toxiques peuvent se développer, comme le sentiment vague du malaise corporel, la diarrhée, les réactions sur la peau, la perte de mémoire, des maux de tête, des fièvres, des dépressions, des troubles neurologiques graves (dysarthrie, ataxie, troubles de la marche, tremblements, désorientation, agitation, état confusionnel, hallucinations, convulsions), des douleurs rhumatismales et une ligne noire peut se former sur des gencives dans la bouche en raison du dépôt de sulfure de bismuth. À la différence des autres métaux lourds, ses effets toxiques semblent disparaître après quelques mois, mais ses effets sur l'embryon ou le fœtus ne semblent pas avoir été étudiés.

Le bismuth n'est pas considéré comme étant toxique et ne constitue pas une menace pour l'environnement (à condition qu'il ne dépasse pas la concentration admissible  $1\mu\text{g/l}$ ) car les composés du bismuth ont généralement une solubilité très basse mais jusqu'à présent, il y a que des informations très limitées sur son effet sur l'environnement.

### III. Aspects théoriques sur le plomb

#### III.1. Généralités

Le plomb 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 bleu grisâtre, très mou, très malléable et ductile. Il cristallise dans un système cubique à faces centrées. Le plomb est un produit naturel de la désintégration de l'uranium [24]. Le plomb est par ordre d'importance le 36<sup>ème</sup> élément constituant l'écorce terrestre. Il appartient au groupe (IV<sub>B</sub>) de la classification périodique des éléments. Le plomb est l'un des plus vieux éléments connus, il était déjà utilisé en Egypte ancienne en 7000 avant J.C.

La concentration moyenne du Pb dans la croûte terrestre est de l'ordre de 13 à 16 mg/kg, dans le milieu naturel, le plomb peut être rencontré sous la forme de 4 isotopes stables : <sup>204</sup>Pb, <sup>206</sup>Pb, <sup>207</sup>Pb et <sup>208</sup>Pb. Les abondances relatives dans la nature sont respectivement de 1,48%, 23,6%, 22,6% et 53,6%, mais les proportions dans les matériaux varient, en fonction de la source, ce qui peut être utilisé pour identifier l'origine d'une contamination par le plomb. Le plomb élémentaire a une faible conductivité électrique et sa masse élevée lui confère un important pouvoir d'absorption des rayonnements x, γ et électromagnétiques [25].

#### III.2. Propriétés physico-chimiques du plomb

Le plomb existe sous les états d'oxydation 0, +2 et +4, mais dans l'environnement, il est principalement sous l'état +2. Le degré +4 n'existe que dans des conditions oxydantes. Le degré (+2) est stable dans pratiquement toutes les conditions environnementales. Le plomb est rarement sous sa forme élémentaire. Il existe sous forme métallique inorganique et organique. Il prend une forme inorganique lorsqu'il est associé à certains composés pour former les sels du plomb. Parmi les sels de plomb les plus fréquemment rencontrés, on retrouve ceux des chlorures, du chromate, du nitrate, des phosphates et des sulfates. Quand au plomb organique, il se présente le plus souvent sous forme de plomb tétraméthyle et de plomb tétraéthyle, deux additifs utilisés pour augmenter l'indice d'octane dans les essences [26]. Il est présent dans divers minéraux dont les plus importants sont la galène (PbS), la cérusite (PbCO<sub>3</sub>) et l'anglésite (PbSO<sub>4</sub>). La galène est de loin la première source de production de plomb, qui en contient 86,6% en poids, mais aussi des minerais associés à d'autres minéraux, en particulier à ceux contenant du zinc et du cadmium. L'antimoine, l'arsenic, le bismuth et le cuivre sont d'autres éléments fréquemment présents dans les minerais de plomb. Les principales caractéristiques physico-chimiques du plomb sont données dans le tableau 2.

Tableau 2 : Propriétés physico-chimiques du plomb [27,28]

Numéro atomique	82
Masse atomique	207,2g.mol <sup>-1</sup>
Electronégativité de Pauling	1,8
Masse volumique	11,35g.cm <sup>-3</sup> (20°C)
Température de fusion	327,46°C
Température d'ébullition	1755°C
Rayon atomique (Van der Waals)	0,154 nm
Rayon ionique	0,132nm (+2) ; 0,084nm (+4)
Isotopes	4
Configuration électronique	[Xe] 4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>2</sup>
Energie de première ionisation	715,4kJ.mol <sup>-1</sup>
Energie de deuxième ionisation	1450,0kJ.mol <sup>-1</sup>
Energie de troisième ionisation	3080,7kJ.mol <sup>-1</sup>
Energie de quatrième ionisation	4082kJ.mol <sup>-1</sup>
Energie de cinquième ionisation	6608 kJ.mol <sup>-1</sup>
Chaleur massique	129 J.Kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>
Potentiel standard	- 0,13 V (Pb <sup>2+</sup> / Pb) ; -1,5V (Pb <sup>4+</sup> / Pb <sup>2+</sup> )

### III.3. Utilisations

Le plomb est utilisé en raison de sa grande diffusion, sa facilité d'extraction, sa grande malléabilité et son bas point de fusion. Il était utilisé lors de l'âge du bronze avec l'antimoine et l'arsenic [29]. La demande mondiale en plomb est passée à 4,62 million de tonnes en 2011. Le plomb dispose de propriétés intéressantes ; flexibilité, résistance à la corrosion et à certains rayonnements, densité élevée, qui le rendent utile pour des usages variés. Ainsi sa flexibilité et sa température de fusion peu élevée le rendent facile à travailler. Sa capacité de résistance à la corrosion le fait utiliser comme matériau étanche dans le bâtiment (feuilles de plomb pour les toitures, peintures au plomb) et pour des équipements en contact avec des acides (batteries plomb-acide, production d'acides). Sa densité élevée lui permet d'être une protection efficace contre les radiations ou le bruit [30]. Il a notamment été utilisé pour la plomberie dans

l'Antiquité. En alliage avec l'étain et l'antimoine, il était utilisé pour la fabrication des caractères d'imprimerie. Le plomb est aussi utilisé dans l'industrie du verre, et il est d'une grande utilité pour construire des protections pour atténuer les rayons X et  $\gamma$ . Les accumulateurs électriques sont devenus la principale utilisation du plomb. En 2004, les batteries au plomb, destinées à l'automobile ou à l'industrie, représentent 72% de la consommation de plomb. Les pigments et autres composés chimiques représentent 12% de la consommation. Divers oxydes et sels de plomb sont employés pour la production de peintures, d'encre, d'émaux, de matières plastiques et de colorants capillaires. Certains sels organiques de plomb entrent dans la composition de lubrifiants.

#### **III.4. Effets du plomb sur la santé humaine et l'environnement**

Le plomb est un métal mou qui a eu beaucoup d'application au fil des ans. Il est considéré parmi l'un des quatre métaux les plus nocifs pour la santé. Il peut pénétrer dans le corps humain par diverse façon et la plus importante ; c'est lors de l'ingestion de nourriture [31].

Une exposition de courte durée à de fortes doses de plomb peut provoquer des vomissements, de la diarrhée, des convulsions, le coma ou même la mort. Cependant, même de petites quantités de plomb peuvent être dangereuses, en particulier pour les nourrissons, les jeunes enfants et les femmes enceintes [32, 33]. Les symptômes d'une exposition prolongée à des quantités plus faibles de plomb peuvent être moins visibles, mais sont néanmoins graves. L'anémie est fréquente et les lésions du système nerveux peuvent entraîner des déficiences intellectuelles. Au nombre des autres symptômes figurent la perte d'appétit, des douleurs abdominales, la constipation, la fatigue, l'insomnie, l'irritabilité et des maux de tête [32]. Le plomb s'accumule également dans les dents, les ongles et les cheveux [34]. La demi-vie du plomb varie selon qu'il est présent dans des tissus mous (reins, moelle osseuse, foie, rate, cerveau) ou dans les os de 40 jours à plus de 9 ans [35].

Le plomb est présent naturellement dans l'environnement. Cependant, la plupart des concentrations en plomb qu'on trouve dans l'environnement sont le résultat des activités humaines. A cause de l'utilisation de ce dernier dans l'essence un cycle non naturel de plomb a été créé [36]. Le plomb est brûlé dans les moteurs des voitures, ce qui crée des sels de plomb (chlorures, bromures, oxydes). Ces sels de plomb pénètrent dans l'environnement par l'intermédiaire des fumées d'échappement des voitures. Les particules les plus grandes retombent au sol immédiatement et polluent les sols ou les eaux de surface, les particules plus petites parcourent de longues distances dans l'air et restent dans l'atmosphère [37].

## IV. Références

- [1] R. Naseem, S. S. Tahir, Removal of Pb(II) from aqueous/acidic solution by using Bentonite as an adsorbent. *Wat Res.* 35 (16) (2001) 3982–3986.
- [2] Z. Reddad, C. Gerente, Y. Andres, P. Le Cloirec, Adsorption of several metal ions onto a low-cost biosorbent: kinetic and equilibrium studies. *Environ. Sci. Technol.* 36 (2002) 2067–2073.
- [3] B. Medjahed, Etude expérimentale et théorique du procédé d'extraction et du transport de cations métalliques à travers une membrane liquide supportée, liquide-liquide et liquide-solide. Thèse De Doctorat, Université Tlemcen, Algérie (2013).
- [4] F. Monnet-Tschudi, MG. Zurich, C. Boschat, A. Corbaz, P. Honegger. Involvement of environmental mercury and lead in the etiology of neuro degenerative diseases. *Rev Environ Health* 21 (2) (2006) 105-122.
- [5] L. Domange, "Bismuth", in P. Pascal dir. *Nouveau Traité de chimie minérale*, tome XI, Masson, Paris (1959).
- [6] N. Belkhouche, M .A. Didi, Extraction of Bi(III) from nitrate medium by D2EHPA impregnated onto Amberlite XAD-1180 Hydrometallurgy 103 (2010) 60–67.
- [7] J.A. Reyes-Aguilera, M.P. Gonzalez, R.Navarro, T.I.Saucedo, M. Avila-Rodriguez. Supported liquid membranes (SLM) for recovery of bismuth from aqueous solution. *J. Membr. Sci.* 310 (2008) 13–19.
- [8] N. Yang, H. Sun, Bismuth: environmental pollution and health effects, *Encyclopedia of Environmental Health* (2011) 414–420.
- [9] F. Habashi, Arsenic, antimony, and bismuth production, *Enycl. Mater. Sci. Technol.* (2008) 332–336.
- [10] J.D. Jorgenson, *Mineral Commodity Summaries*, U.S. Geological Survey, Washington, (2003) 36–37.
- [11] J.G. Yang, J.Y. Yang, M.T. Tang, C.B. Tang, W. Liu, The solvent extraction separation of bismuth and molybdenum from a low grade bismuth glance flotation concentrate, *Hydrometallurgy* 96 (4) (2009) 342–348.
- [12] E.M. Donaldson, M. Wang. Determination of silver, antimony, bismuth, copper, cadmium and indium in ores, concentrates and related materials by atomic absorption spectrophotometry after methyl isobutyl ketone extraction as iodides. *Talanta* 33 (3) (1986) 233–242.
- [13] M.A. Didi, A. R.Sekkal, D.Villemin. Cloud-point extraction of bismuth (III) with nonionic surfactants in aqueous solutions. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 375 (2011) 169–177.

- [14] K.A.Ali, A.K .Vanjara, Solvent extraction and separation of Bi(III) and Sb(III) from HCl and HBr media using tri-n-octyl phosphine oxide (TOPO). *Ind. J. Chem. Technol.* 8 (2001) 239-243.
- [15] J.N .Iyer, P.M. Dhadke, Solvent extraction and separation studies of antimony(III) and bismuth(III) by using Cyanex-925. *Ind. J. Chem. Technol.* 10 (2003) 665-669.
- [16] Y. Yamini, M .Chaloosi, H .Ebrahimzadeh, Highly selective and efficient transport of bismuth in bulk liquid membranes containing Cyanex 301. *Sep. Purif. Technol.* 28 (2002) 43-51.
- [17] K. Campos, R.Domingo, T.Vincent, M. Ruiz, A.M.Sastre, E.Guibal. Bismuth recovery from acidic solutions using Cyphos IL-101 immobilized in a composite biopolymer matrix. *Water Res.* 42 (2008) 4019–4031.
- [18] J.W. Mellor, comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical chemistry, Wiley, NewYork, 1963
- [19] P. de Marcillac, N.Coron, G. Dambier, J. Leblanc et Jean-Pierre Moalic, « Experimental detection of  $\alpha$ -particles from the radioactive decay of natural bismuth » dans *Nature*. 422(2003) 876-878.
- [20] F. Shemirani, M. Baghdadi, M. Ramezani, M.R. Jamali. Determination of ultra trace amounts of bismuth in biological and water samples by electrothermal atomic absorption spectrometry (ET-AAS) after cloud point extraction. *Anal.Chim.Acta.* 534 (2005) 163–169.
- [21] H.Z .Chen, M.C. Kao, S.L. Young, C. C. Yu, C.H. Lin, C.M..Lee, C.R. Ou. Effects of annealing atmosphere on microstructure and ferroelectric properties of praseodymium- doped  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  thin films prepared by sol–gel method. *Thin Solid Films* 17 (17) (2009)4818– 4821.
- [22] P. Thirupathi, S.S .Kim. Three components synthesis of homoallylic amines catalyzed by bismuth(III) nitrate pentahydrate. *Tetrahedron* 65 (27) (2009) 5168–5173.
- [23] M. A .Taher, E .Rezaeipour, D.Afzali. Anodic stripping voltammetric determination of bismuth after solid-phase extraction using amberlite XAD-2 resin modified with 2-(5-bromo-2-pyridylazo)-5-diethylaminophenol.*Talanta* 63 (2004) 797–800.
- [24] M. M.S. Aranguren. Thèse De Doctorat. Université Toulouse, France (2008).
- [25] R. Garnier, Toxicité du plomb et de ses dérivés. *EMC-Toxicologie Pathologie* 2 (2005) 67–88
- [26] C.N. Hewitt,MB, Organic lead compounds in vehicles. *Rashed. Exhaust. Apple. organoment. Chem* 2 (1988) 25-100.
- [27] D. R. Lide. *Handbook of Chemistry and Physics.* (2002) 11-62, 11-98.
- [28] International chemical safety card. Luxembourg, CEC, IPCS,ICSC 0003, 1991.

[29] M. Miguel Salvarredy Aranguren, Thèse De Doctorat, l'Université Toulouse III - Paul Sabatier, France (2008).

[30] A. Tukker, H. Buijst, L. Van Oers, E. Van Der Voet. TNO, report STB-01-39 (Final). (2001).

[31] J.C. Gage, M.H. Litchfield, The migration of lead from polymers in the rat gastrointestinal tract ; Food and Cosmetics Toxicology, Vol.6 ( 3) (1968)329-338.

[32] C. Roustit, Le saturnisme chez l'enfant, de l'épidémiologie à la santé publique, Archives de Pédiatrie, Vol.2(9) (1995)886-890.

[33] C. Yazbeck, J. Ceymol, A.-M. Dandres, A.L. Barbery-Courcoux, Intoxication au plomb chez la femme enceinte et le nouveau-né : bilan d'une enquête de dépistage, Archives de Pédiatrie, Vol. 14 (1) (2007)15-19.

[34] Y. Ito, Y. Niiya, M. Otani, S. Sarai et S. Shima, Effect of lead intake on blood lead concentration in workers occupationally exposed to lead. Toxicol Lett. 37(2) (1987)105.

[35] R. A. Kehoe, Studies of lead administration and elimination in adult over extended periods of time. Food Chem. Toxicol 25(6) (1987) 421.

[36] C. Boutron, K. Rosman, C. Barbante, M. Bolshov, F. Adams, S. Hong, C. Ferrari, L'archivage des activités humaines par les neiges et glaces polaires, le cas du plomb, Comptes Rendus Geosciences, Vol.336 (10) (2004)847-867.

[37] F. Arnaud, J. Serralongue, T. Winiarski, M. Desmet, M. Paterné, Pollution au plomb dans la Savoie antique (II–III<sup>e</sup> s. apr. J.-C.) en relation avec une installation métallurgique de la cité de Vienne, Comptes Rendus Geosciences, Vol.338 (4) (2006)244-252.

## I. Introduction

Le phosphore est l'un des éléments les plus répandus sur terre : il constitue environ 0,04% du nombre total d'atomes de l'écorce terrestre et on lui connaît un seul isotope stable. Le phosphore est depuis des siècles le symbole d'un corps lié de façon étroite à la double notion de vie et de lumière. Il joue un rôle de tout premier plan dans la chimie du vivant, entrant aussi bien dans la composition de lipides, d'acides nucléiques ou des tissus osseux. L'immense majorité des composés organiques du phosphore sont en fait des dérivés de l'acide phosphorique  $H_3PO_4$ . C'est pourquoi les composés naturels porteurs d'une liaison phosphore carbone sont très peu répandus dans la nature, et leur découverte remonte seulement aux années soixante. Il joue ainsi d'un double attrait, il a même été l'objet d'une véritable vénération à travers les âges. Le nom de phosphore correspond bien à sa qualité la plus éclatante de produire la lumière dès qu'il est mis en contact de l'air. D'autre part, il est indispensable à toute forme de vie.

La première préparation de l'échantillon relativement pure du phosphore est accomplie par **Hennig Brand** en 1669. Dans le processus, **Brand** a obtenu un liquide blanc qui émet une lumière par la distillation d'un grand volume d'urine. **Brand** a conclu que ce liquide c'est le phosphore blanc, qui s'oxyde rapidement par l'air et dégradé en phosphorescence [1,2]. Le phosphore est un élément du groupe ( $V_A$ ) et de la troisième période, de numéro atomique 15, de structure électronique  $[Ne] 3s^2 3p^3$  et de masse atomique 30,974. Son électronégativité est intermédiaire (2,1). Ses oxydes sont à fort caractère acide. Le phosphore est plus rare et plus coûteux que les métalloïdes les plus largement utilisés dans l'industrie à savoir le soufre et l'azote [3].

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.

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 [4].

L'American Chemical Society et la Royal Chemical society (Londre) ont publié un système de nomenclature largement adopté où ils considèrent les composés organophosphorés comme des dérivés des hydrures des oxyacides et des oxydes du phosphore. Les composés servant à cette nomenclature sont les acides correspondants (tableau 3). 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 4).

**Tableau 3 : Principales familles des composés organophosphorés**

Nomenclature	Acides correspondants
Phosphines	$H_3P$
Oxydes de phosphines	$H_3PO_4$
Phosphoranes	$H_5P$
Acides phosphoreux	$P(OH)_3$
Acides phosphineux	$PH_2(OH)$
Acides phosphiniques	$H_2(OH)P(O)$
Phosphoranes et esters phosphoriques	$(OH)_3P(O)$
Pyrophosphates et esters pyrophosphoniques	$(H_2PO)_2(O)$
Acides phosphoniques	$H(OH)_2P(O)$

**Tableau 4 : 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

### II.1. Introduction

Les organophosphorés sont les extractants sélectifs de métaux à l'échelle industrielle qui connaissent aujourd'hui un développement accentué [5, 7]. Ils sont caractérisés par un centre actif formé d'un atome de phosphore entouré soit par un atome d'oxygène et/ou par des groupements organiques ramifiés contenant des groupes alkyles ou aryles. Ils agissent par échange cationique (cas des extractants acides ; D2EHPA) [8], possèdent de très intéressantes propriétés physiques et chimiques et une grande stabilité thermique [9].

Les extractants organophosphorés occupent une place prépondérante dans les procédés d'extraction liquide-liquide [10-15]. De nombreux composés organophosphorés sont utilisés à

l'échelle industrielle dans l'extraction des radioéléments, des métaux lourds et des terres rares. Grâce à leurs bonnes propriétés physico-chimiques, ces agents extractants se classent parmi les plus performants dans les procédés de traitement des minerais [16-19].

## II.2. Classification

La recherche d'agents extractants efficaces nécessite une connaissance approfondie des complexes qui peuvent se former en solution entre ces ligands et les ions, tant d'un point de vue thermodynamique que cinétique. Ils sont classés en familles, comme indiqué dans le tableau 5.

**Tableau 5: Classification des extractants organophosphorés [20,21]**

Classe	Nom chimique	Abréviation	Utilisation
<b>Extractants solvatants</b>			
1-Ester phosphorique	Tributylphosphate	TBP	U, Zn/Hf, Fe, Terre rare, Thallium
2-Ester phosphonique	Di-butylbutylphosphonate	DBBP	
<b>Extractants acides</b>			
1-Acides phosphoriques	Acide di-(2-ethylhexyl) phosphorique	<b>D2EHPA</b>	Uranium avec H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
	Acide di-p-octylphényle phosphorique	O.P.P.A	U de H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
	Acide mono-2-ethylhexyl phosphorique	M2EHPA	Co/Ni, Zn, Be, Cu, In, Ge, V et Terre rare
2-Acides phosphoniques	Acide 2-ethylhexyl phosphonique mono-2-ethyl hexyl ester	PC-88A SME418 (RD577)	Co/Ni, Terre rare, Zn, Ag, Ge, Mo, Nb et Ti
	Acide dodécylhydroxy-diphosphonique	DHDPA	Mn, Cu et Zn
	Acidediaminododecyl-tetraméthyltétraphosphonique	DADTM TPA	
3-Acides phosphiniques	Acide di-2,4,4-triméthyl pentylphosphinique	Cyanex 272,302,301	Co/Ni et Terre rare
	Acide di-ethylhexyl phosphinique	P-229,PIA-8	

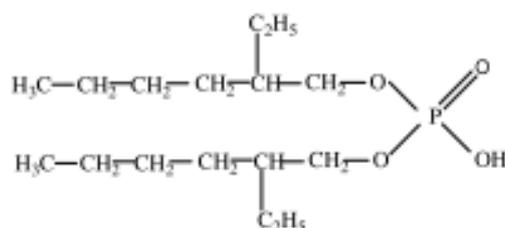
### III - Aspects théoriques sur l'acide di(2-éthylhexyl)phosphorique(D2EHPA)

#### III.1. Introduction

Les acides phosphoriques sont utilisés depuis l'année 1949 [22] 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 [23].

Le choix de l'extractant est un élément clé du procédé d'extraction : il se doit d'extraire bien (aspect thermodynamique) et vite (aspect cinétique) et d'être éventuellement sélectif vis-à-vis du soluté (cas autrement dit fréquent d'un mélange de solutés). Ces propriétés doivent être satisfaites quelle que soit la nature et la composition des solutions aqueuses traitées.

L'acide di-2-éthylhexyl phosphorique, encore appelé plus couramment D2EHPA, est un di-ester mono acide dont la formule semi-développée est présentée dans la figure 1. Le D2EHPA est employé couramment pour la récupération de cuivre (II) [24,25], de plomb(II) [26-28], de bismuth(III)[29-32] des solutions acides faible ou neutre par les membranes liquide émulsionnée [33-40] et les membranes liquide supportée [41-44].



**Figure 1 :** Structure générale du D2EHPA

#### III.2. Propriétés physico-chimiques

L'acide di(2-éthylhexyl)phosphorique [20,45] est un produit commercial pur ou mélangé avec l'acide mono(2-éthylhexyl)phosphorique. C'est un liquide visqueux transparent et incolore, d'autres propriétés physico-chimiques du D2EHPA sont résumées dans le tableau 6 [46-48]. Le D2EHPA est connu comme produit dangereux, car il provoque de très graves brûlures de la peau et des muqueuses. Il est, par contre, très peu corrosif pour la plupart des métaux. C'est un agent très stable à des températures relativement basses ( $\leq 60^\circ\text{C}$ ). Il peut être utilisé plusieurs mois dans les opérations d'extraction par solvant sans risque de décomposition [49]. Cependant, pour des températures, relativement plus élevées ( $70-80^\circ\text{C}$ ), la décomposition devient plus rapide [50].

**Tableau 6 : Propriétés physico-chimiques du D2EHPA**

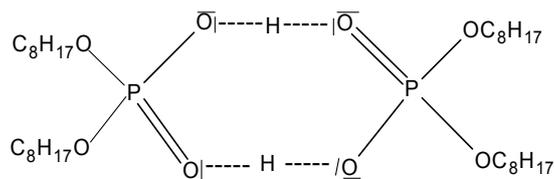
Caractéristiques	Valeurs
Masse molaire (g/mole)	322,43
Masse volumique (g/ml) à 25°C	0,976 – 0,977
Indice de réfraction à 25°C	1,4418
pk <sub>a</sub> (K <sub>a</sub> : constante d'acidité)	1,72
Constante de dimérisation (K <sub>d</sub> )	5,01. 10 <sup>4</sup>
Viscosité dynamique (poise) à 20°C	0,56
Température d'ébullition (°C) à 0.015 torr	155
Point flash (°C) (méthode à capsule ouverte)	171
Solubilité du D2EHPA dans l'eau (% mas) à 20°C	0,01
Solubilité de l'eau dans le D2EHPA (% mas) à 20°C	2,4
Indice de réfraction $\eta_D^{20}$	1,442
Tension de surface (dyne.cm <sup>-1</sup> )	34.0 ±3.0

Le D2EHPA est un produit qui contient généralement des impuretés telles que l'acide monoéthylhexyl phosphorique (M2EHPA) [51], l'alcool 2-ethylhexanol ainsi que d'autres impuretés tels le tri-alkylphosphate, le poly et le pyrophosphate.

Cependant, les impuretés les plus importantes sont le M2EHPA et l'alcool. Les autres impuretés sont en quantité très faible et peuvent être négligées.

### III.3. Comportement du D2EHPA dans les solvants

Le D2EHPA est une substance très soluble dans la majorité des solvants organiques (chloroforme, tétrachlorure de carbone, éther, alcool, toluène, sulfure de carbone et différents hydrocarbures). Ses molécules se lient entre elles par des liaisons hydrogènes en formant des polymères dont le degré dépend de la polarité du liquide environnant [50, 52-55]. Dans les solvants non polaires, le D2EHPA est généralement présent sous forme d'un dimère [50] selon la structure donnée par la figure 2.



**Figure 2 :** Structure dimérique du D2EHPA

Le degré de polymérisation peut devenir plus important dans certains milieux de nature polaire très faible, tel l'octane, mais il excède rarement celui du tétramère. Il augmente aussi avec la concentration du D2EHPA et la diminution de la température.

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 ainsi sous forme de monomère. Le D2EHPA monomérique est beaucoup moins actif que sous forme dimérique dans l'extraction des métaux.

Par ailleurs, dans les solutions aqueuses, le D2EHPA est très peu soluble et 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 [56]. Dans les solutions aqueuses acides, la solubilité du D2EHPA est inférieure à 30 ppm et varie peu avec le pH de celles-ci [57]. Les acides se lient généralement par des liaisons hydrogène, soit indirectement, aux molécules d'eau liées déjà au D2EHPA pour des concentrations d'acide approximativement de 6M ou directement aux molécules du D2EHPA pour des concentrations supérieures à 8 M.

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 [50].

### III.4. Techniques d'analyse de D2EHPA

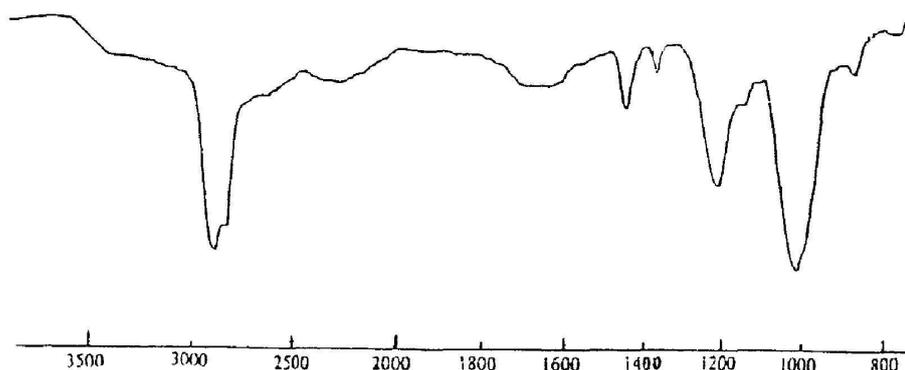
#### III.4.1. Spectrophotométrie UV-visible

Le D2EHPA absorbe dans le domaine ultraviolet, due à la transition électronique  $n \rightarrow \pi$  de groupement P=O [58]. Le D2EHPA n'absorbe pas de rayonnements dans le domaine visible mais certains de ses complexes métalliques absorbent dans le domaine du visible.

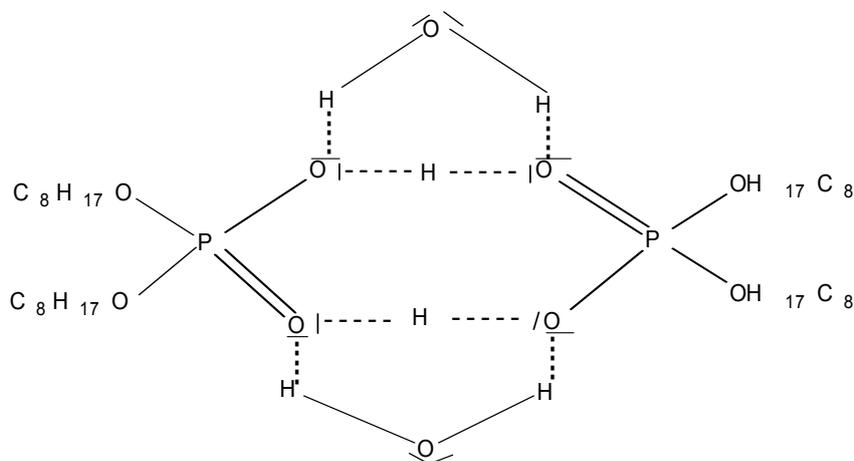
### III.4.2. Spectrophotométrie Infrarouge

En spectrophotométrie Infrarouge, les bandes de vibration les plus caractéristiques du D2EHPA (Figure 3) sont ceux qui correspondent aux allongements PO-H (2550-2750,  $\sim 2280$   $\text{cm}^{-1}$ , P=O ( $\sim 1225$   $\text{cm}^{-1}$ ) et P-OC ( $\sim 1040$   $\text{cm}^{-1}$ ) et aux déformations de la liaison PO-H ( $\sim 1680$   $\text{cm}^{-1}$ ) [59]. Les vibrations relatives aux autres liaisons (C-C, C-H) dans les chaînes hydrocarbonées de ces produits, sont localisées dans les régions caractéristiques habituelles comme pour les autres substances organiques.

Une étude de spectroscopie Infrarouge a montré que les interactions du D2EHPA avec l'eau engendrent la formation d'un dihydrate où les molécules d'eau sont coordonnées simultanément par leurs protons aux deux atomes d'oxygène de chaque groupe P(O)O et que l'atome d'oxygène de la molécule d'eau ne forme pas de liaisons hydrogènes avec les autres molécules d'acides comme c'est indiqué par la figure 4 [60].



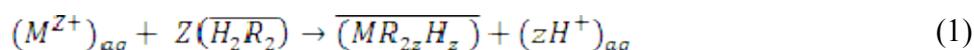
**Figure 3 :** Spectre Infrarouge de D2EHPA.



**Figure 4:** Interactions entre le D2EHPA et l'eau

### III. 5. Mécanisme d'extraction par le D2EHPA

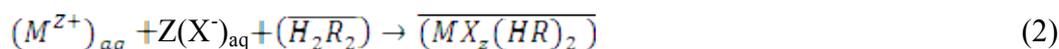
Le mode principal d'action du D2EHPA au cours de l'extraction des métaux est l'échange ionique. Le proton porté par le groupement PO-H est très mobile; il est généralement échangé par les cations à extraire. L'atome d'oxygène du groupement phosphoryle P=O assure également la coordination avec les ions extraits en formant des produits de chélation [20, 61, 62]. En effet, le mécanisme d'extraction est décrit par l'équation 1.



ou R = (C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>O)<sub>2</sub>P(O)O<sup>-</sup> et M<sup>Z+</sup> représente le cation métallique extrait de charge Z<sup>+</sup>

Dans ce cas, la moitié des protons de l'acide initial sont échangés. Le produit d'extraction formé est mononucléaire avec un nombre de coordination égal à 2Z.

- ❖ Quand la phase organique devient saturée en ions métalliques, les proportions de cations métalliques extraits ne correspondent plus à la composition MR<sub>2z</sub>H<sub>z</sub>. Des complexes polynucléaires sont souvent formés avec possibilité de fixation d'anions et de molécules d'eau.
- ❖ Dans le cas des solvants organiques polaires, le D2EHPA existe, en prédominance, sous forme monomérique. Le D2EHPA monomérique est beaucoup moins actif que sous forme dimérique, dans l'extraction des métaux.
- ❖ Dans le cas où, l'extraction est effectuée à partir des solutions aqueuses fortement acides, le D2EHPA se comporte comme un agent de solvation. Le mécanisme d'extraction implique, souvent l'extraction des anions en même temps que les cations métalliques. Des complexes du types MX<sub>z</sub>(HR)<sub>2</sub> sont souvent formés (X représente des anions tel que Cl<sup>-</sup>) conformément au schéma réactionnel de solvation (équation 2).



Le mécanisme d'extraction par le D2EHPA et la nature des complexes métalliques formés sont en fonction de la nature du solvant organique (diluante), de l'acidité de la phase aqueuse et du type de cations extraits.

### III.6. Applications du D2EHPA

Le D2EHPA est l'organophosphoré le plus utilisé dans le domaine de l'extraction. Les premières utilisations du D2EHPA dans l'extraction liquide-liquide datent depuis les années 1949 [50, 55]. En 1955, l'usine Kerr Mc Gee à Shiprock-New Mexico, utilise déjà le D2EHPA comme extractant pour récupérer l'uranium à partir de ses minerais. Son utilisation comme agent extractant présente plusieurs avantages à cause de stabilité chimique, sa faible solubilité dans la phase aqueuse, sa grande disponibilité et sa grande souplesse dans l'extraction de divers métaux [63-66].

L'emploi de cet extractant à l'échelle industrielle n'a pas cessé de croître durant ces dernières années. Aux débuts des années 1970, le laboratoire ORNL (OakRidge National Laboratory), a développé un procédé de récupération de l'uranium par le D2EHPA imprégné sur des résines type Amberlite XAD [67,68]. Ce procédé appelé extraction liquide-solide par résines imprégnées d'extractants (Solvent Impregnated Resin, SIR). Ce même procédé s'est développé rapidement et a vu son application s'accroître d'avantage durant les années 1980 [69,70].

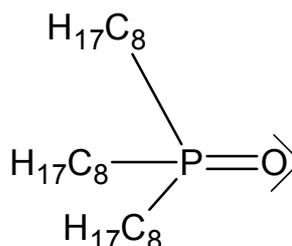
### III.7. Méthodes de synthèse du D2EHPA

Il existe diverses méthodes de synthèse des acides dialkylphosphoriques dont certaines ont été appliquées à la préparation du D2EHPA. Les procédures de synthèse les plus utilisées sont basées généralement sur les réactions d'alcools avec les substances phosphoréactives, telles le pentoxyde de phosphore ( $P_2O_5$ ), l'oxychlorure de phosphore ( $POCl_3$ ), le trichlorure de phosphore ( $PCl_3$ ) et le pentachlorure de phosphore ( $PCl_5$ ). D'autres méthodes, utilisant des composés organophosphorés comme réactifs de départ, sont également appliquées, on cite : L'alkylation d'acides monoalkylphosphoriques, l'hydrolyse des tétraalkylpyrophosphates et la désalkylation des trialkylphosphates.

## IV. Aperçu théorique sur l'oxyde de tri-n-octylphosphine

### IV.1. Introduction

L'oxyde de tri-n-octylphosphine (TOPO) se présente sous forme de cristaux blancs. C'est un produit très soluble dans plusieurs solvants organiques (cyclohexane, alcool, toluène, benzène et autres) du fait que ses substituants alkyls sont longs, mais par contre très peu soluble dans l'eau [4, 71, 72], de structure chimique donnée par la figure 5.



**Figure 5 : Structure du TOPO**

#### IV. 2. Propriétés physico-chimiques du TOPO

Le tableau 7 illustre quelques propriétés physiques du TOPO. Le tableau 8 donne, quant à lui, une idée sur les domaines de solubilité du TOPO dans le cyclohexane. De très légères élévations de la température augmentent visiblement sa solubilité dans le cyclohexane.

**Tableau 7 : Quelques propriétés physiques du TOPO [73]**

Formule chimique	$(n \text{ C}_8\text{H}_{17})_3\text{P}=\text{O}$
Masse moléculaire	386,65g
Température d'ébullition	180 – 205°C à P = 1 atm
Solubilité dans le cyclohexane	35,6 g / 100 ml à 25°C

**Tableau 8: Densités et solubilités des solutions saturées de TOPO-cyclohexane à différentes températures [74]**

Températures (°C)	Masse volumique (g/ml)	Solubilité du TOPO	
		(g/l)	(mol/l)
6,5	0,771	81,42	0,210
11,0	0,791	164,90	0,425
25,0	0,806	356,1	0,922
35,0	0,798	360,8	0,933

Le TOPO est une substance stable qui ne subit aucune dégradation dans les milieux habituels d'extraction. Aucune décomposition chimique du TOPO n'est observée à température ambiante et cela même pour des temps de contact assez prolongés et son recyclage est rarement requis. Les stabilités chimiques et thermiques intrinsèques du TOPO sont directement liées à la structure même de la molécule.

### IV. 3. Application du TOPO

L'extraction des métaux est le domaine privilégié d'application du TOPO [75]. Le tableau 9 en illustre quelques exemples de métaux extraits.

*Tableau 9 : Quelques exemples d'extraction par le TOPO*

Eléments extraits	Conditions	Solvants	Observations
Actinides	0,1 - 0,5M HNO <sub>3</sub> ,	Benzène ou Cyclohexane	extraction de : Am, Bk, Cf et Cm
Terres rares	pH > 3, β-dicétone	Benzène ou Cyclohexane	extrait sous forme de: Métal:(β-dicétone):(TOPO)
Co(II)	pH=5 à 9 β-dicétone	Hexane ou Cyclohexane	extrait sous forme de: Co(β-dicétone):TOPO: citrates de Cu, Fe, Ni
Ra(II)		Hexane ou Cyclohexane	Complexes : Ra: TOPO
Cr, Fe, U, Mo, Bi, Zr, Th, Nb, Ta et Ti	milieux HCl, HNO <sub>3</sub> ou H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Cyclohexane, CCl <sub>4</sub> ou Nitrobenzène	

Dans l'extraction et la purification des sels d'uranium, Le TOPO est souvent employé comme agent additif à effet de synergie pour améliorer le pouvoir extractant de l'acide di(2-éthylhexyl)phosphorique. Parmi les agents extractants solvatants, le TOPO, par la multitude de ses utilisations, occupe une place importante. Autre que le domaine d'extraction liquide – liquide, le TOPO est également utilisé dans la chromatographie liquide, comme phase mobile, pour l'analyse des composés aromatiques, aliphatiques et acides carboxyliques. Dans l'électrochimie, l'électrode en film d'or peut être remplacée par une électrode en film de TOPO, dans la fluorométrie et dans l'extraction par la technique de membrane liquide émulsionnée [76,77]. L'extraction par solvant, qui est le principal domaine d'utilisation du TOPO, est basée sur la distribution d'un soluté entre deux phases liquides non miscibles ; l'une est en général une solution aqueuse de soluté à extraire, l'autre une solution organique du TOPO.

## V. Phénomène de synergie

### V.1. Définition

En considérant deux extractants  $\overline{Ex}_1$  et  $\overline{Ex}_2$  pour lesquels les coefficients de distribution d'un métal dans des conditions bien déterminées sont respectivement  $E_1$  et  $E_2$ .

Si dans les mêmes conditions le mélange des deux extractants  $\overline{Ex_1}$  et  $\overline{Ex_2}$  produit une extraction où  $E_{(1+2)}$  est supérieur à la valeur de  $(E_1 + E_2)$  : C'est ce qu'on appelle phénomène de synergie.

**TAUBE [78]** définit la synergie positive en extraction liquide-liquide comme étant l'augmentation du coefficient de distribution d'un métal par utilisation d'un mélange d'extractants et synergie négative ou antagonisme par la diminution du coefficient de distribution.

On quantifie ce phénomène en déterminant le coefficient de synergie  $C_S$ .

$$C_S = \frac{E_{1+2}}{E_1 + E_2}$$

$E_1$  et  $E_2$  sont les coefficients de distribution du métal avec les extractants  $\overline{Ex_1}$  et  $\overline{Ex_2}$  pris séparément.

$E_{1+2}$  est le coefficient de distribution obtenu du mélange  $\overline{Ex_1 + Ex_2}$

$C_S$  : est un coefficient qui représente donc un écart à l'additivité du phénomène d'extraction.

On aura:

- $C_S > 1$  synergie positive.
- $C_S < 1$  synergie négative (effet antagoniste).
- $C_S = 1$  invariant.

Il est généralement admis que le phénomène de synergisme est lié à l'apparition d'un complexe mixte en phase organique, complexe comprenant l'espèce métallique et des molécules des deux extractants [79,80].

L'utilisation d'une combinaison judicieuse de deux extractants dans l'extraction liquide-liquide d'un métal est intéressante pour au moins deux raisons [81,82]:

- L'emploi de deux extractants permet d'élargir la gamme des paramètres que l'on peut étudier.
- La combinaison judicieuse de deux extractants permet parfois d'augmenter considérablement les rendements d'extractions.

Remarque : on peut utiliser  $\log C_S$  ( $\log C_S > 0$ ,  $\log C_S = 0$ ,  $\log C_S < 0$ )

## V.2. Système synergique

**Healy [83]** propose, selon la nature des deux extractants, six types de systèmes synergiques :

1. Extractant échangeur de cations / Extractant neutre.
2. Extractant échangeur de cations / Extractant échangeur d'anions.

3. Extractant échangeur d'anions / Extractant solvant.
4. Deux extractants échangeurs de cations.
5. Deux extractants échangeurs d'anions.
6. Deux extractants solvants.

Le mélange d'un extractant acide chélatant ou non «HE» et d'un extractant solvant «S» est le système synergique le plus étudié.

Ce système répond à plusieurs critères proposés par **Irving et al [84]** pour prévoir la synergie:

- Un extractant acide est capable de neutraliser la charge du cation métallique.
- Le second se substitue à la sphère de coordination du complexe métallique, le rendant ainsi plus lipophile. Il n'est donc moins fortement lié que le premier extractant.
- La coordination du métal est favorable.
- La géométrie des extractants n'entraîne pas d'encombrement stérique qui puisse empêcher l'extraction.

Les équilibres qui décrivent l'extraction d'un métal M dans un tel système sont les suivants:

\* L'équilibre où l'extractant acide travaille seul s'écrit:



\* L'équilibre dans le cas du mélange est de la forme:



De ces deux équilibres découle l'équilibre synergique.



## VI. Liquides ioniques

### VI.1. Introduction

De nos jours, remplacer les solvants organiques utilisés traditionnellement dans l'industrie chimique par une nouvelle génération de solvants moins toxiques, moins inflammables, et moins polluants est un défi considérable. Les liquides ioniques, sels liquides qui répondent à la satisfaction de ces critères, ils sont envisagés comme alternatives [85].

### VI.2. Définition

Les liquides ioniques sont des composés totalement ioniques qui possèdent un point de fusion inférieur à 100°C (arbitrairement fixée en référence à la température d'ébullition de l'eau) [86]. Un grand nombre d'entre eux sont liquides à température ambiante. Dans le cas idéal, les liquides ioniques possèdent une tension de vapeur très faible voire non mesurable, cette nature non volatile offre un avantage certain pour la séparation des produits par distillation et évite l'exposition aux vapeurs non contrôlées. Ils ont une stabilité thermique élevée et sont relativement peu coûteux et faciles à synthétiser. Ils offrent une forte solvation car c'est un milieu non coordinat dans lequel un certain nombre de solutés organiques et inorganiques peuvent être dissous. L'ensemble de ces propriétés en font des milieux de choix pour le développement de la chimie verte [87].

### VI.3. Propriétés physicochimiques des liquides ioniques

Au cours de ces dernières années, il y a eu un afflux du nombre des publications de travaux de recherches axées sur les applications des liquides ioniques mais aussi sur la synthèse de nouveaux liquides ioniques. Cependant, seuls les liquides ioniques de types imidazolium sont ceux dont les propriétés physicochimiques sont les plus abordées dans la littérature. Pourtant les données physicochimiques des liquides ioniques sont importantes dans la mesure où elles reflètent en quelque sorte leurs caractéristiques.

Les liquides ioniques sont des composés plutôt polaires. Il est assez difficile de tirer une règle générale de l'influence du cation et de l'anion sur la polarité du solvant. Certains liquides ioniques sont aussi polaire que l'eau, en particulier les liquides ioniques protiques qui peuvent établir des liaisons hydrogènes très fortes ([EtNH<sub>3</sub>] NO<sub>3</sub>).

D'autres possèdent une polarité intrinsèque plus faible, malgré la présence de la paire d'ions; c'est le cas des sels portant de longues chaînes aliphatiques dont la polarité est similaire à celle de l'acétonitrile. Entre ces deux valeurs, la modularité de la structure des liquides ioniques permet d'accéder à toute la gamme de polarité. En moyenne, les sels

d'onium classiquement utilisés possèdent une polarité proche de celle d'alcool à courte chaîne (éthanol, méthanol).

Les liquides ioniques présentent les avantages suivant :

- ✓ Un point de fusion variable en fonction des ions choisis.
- ✓ Une viscosité modulable (similaire à l'huile d'olive).
- ✓ Une grande stabilité thermique.
- ✓ Une grande stabilité chimique.
- ✓ Une faible pression de vapeur saturante.
- ✓ Une solubilité adaptable.

Ces propriétés ont éveillé un grand intérêt dû à leurs applications potentielles dans des nombreux domaines industriels. Parmi ces applications, les procédés des séparations sont au cœur de l'industrie chimique telles que la distillation extractive et l'extraction liquide-liquide.

#### **VI.4. Aperçu sur les sels d'ammonium quaternaires**

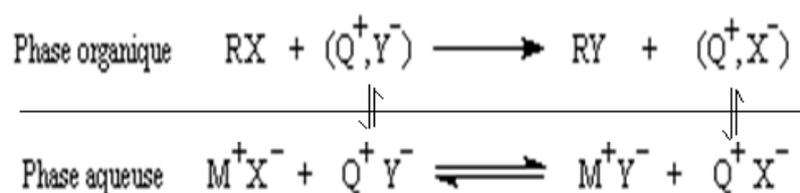
##### **VI.4.1. Introduction**

Les composés d'ammonium quaternaires sont des sels des cations d'ammonium quaternaires avec un anion. Les cations d'ammonium quaternaires, également connus sous le nom de quats, sont les ions polyatomiques franchement chargés de la structure  $\text{NR}_4^+$  avec R étant les groupes alcoyles. A la différence de l'ion  $\text{NH}_4^+$  lui-même d'ammonium et des cations primaires, secondaires, ou tertiaires d'ammonium, les cations d'ammonium quaternaires sont de manière permanente chargés, indépendamment du pH de leur solution. Des cations d'ammonium quaternaires sont synthétisés par alkylation complète de l'ammoniaque ou d'autres amines. Les sels d'ammonium quaternaires sont employés comme désinfectants, agents tensioactifs, ramollissants de tissu, agents antistatiques (par exemple dans le shampoing), et catalyseurs de transfert de phase. En ramollissants liquides de tissu, les sels de chlorure sont souvent employés.

##### **VI.4.2. Ions ammonium quaternaires dans les réactions par transfert de phase**

Les ions ammonium quaternaires sont des amphiphiles. Ils comportent une partie apolaire et une partie ionique. Cette structure originale leur permet d'être soluble en milieu aqueux sous forme ionique ( $\text{Q}^+$ ) et d'exister en milieu organique engagés dans des paires d'ions faiblement liées ( $\text{Q}^+$ ,  $\text{Y}^-$ ). Lorsqu'une réaction implique des espèces anioniques ( $\text{X}^-$ ), l'une des difficultés est de disposer d'anions suffisamment réactifs dans la phase organique. Une

solution à ce problème consiste à véhiculer les anions dans cette phase grâce à un contre-ion positif ( $M^+$ ) qui partage son affinité entre la phase aqueuse et la phase organique. Ces ions transporteurs sont recyclés au fur et à mesure de la réaction, c'est pourquoi on parle de catalyse par transfert de phase. La figure 6 résume les principaux équilibres dans le cas d'une réaction de substitution.



*Figure 6: Représentation d'une réaction par transfert de phase*

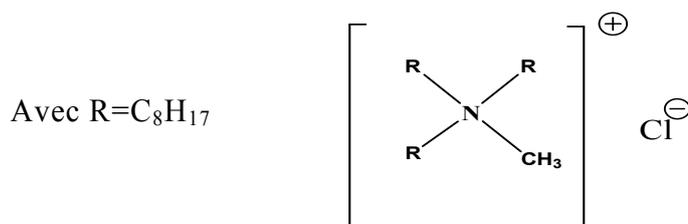
Un catalyseur de transfert de phase est un type de composé chimique, souvent un sel d'ammonium quaternaire, qui facilite la migration d'un composant chimique particulier dans une phase vers une autre phase.

### VI.4.3. Aliquat 336

L'Aliquat 336 est un produit commercial (catalyseur de Starks). Il est un mélange de  $C_8$  (octyle) et  $C_{10}$  (décyle), des chaînes en  $C_8$  prédominante. Le chlorure de méthyltrioctyl ammonium ou Aliquat 336, est composé d'un large cation organique associé à un ion chlorure. L'Aliquat 336 est une amine quaternaire, insoluble dans l'eau, formé par la méthylation du composé tri octyl/décyl amine, qui est capable de former des sels solubles dans le solvant organique à pH neutre ou légèrement alcalin. Il est utilisé comme un catalyseur de transfert de phase et de réactif d'extraction de métaux [88,89].

### VI.4.3.1. Propriétés physico chimiques

L'Aliquat 336 est composé d'un gros cation organique associé à un ion chlorure comme montré par la figure 7. Le tableau 10 résume quelques propriétés physico-chimiques de l'Aliquat 336.



*Figure 7 : Structure de l'Aliquat 336*

*Tableau 10 : Propriétés physico-chimiques de l'Aliquat 336*

Formule chimique	$C_{25}H_{54}NCl$
Masse moléculaire	404,16g/mol
Température d'ébullition	225°C
Température de fusion	-20°C
Densité	0,884 g/cm <sup>3</sup>
Viscosité	1500 mPa.s
Point d'éclair	132°C
Tension de surface	28

### VI.4.3.2. Applications

L'Aliquat 336 trouve plusieurs applications à l'échelle industrielle telles que [90,91]:

- Extraction par solvant : L'Aliquat 336 est utilisé dans la récupération et la purification des solutés suivants: cadmium, cobalt, fer, molybdène, les terres rares, le tungstène, l'uranium, le vanadium et le zinc. Il a été aussi utilisé dans la purification de divers acides.
- Traitement de déchets : Il a été aussi utilisé avec succès pour la récupération des sels acides ou bien pour la suppression de certains métaux lourds des eaux usées. L'Aliquat

336 est utilisé aussi pour contrôler la mousse lors du traitement des eaux usées contenant des tensioactifs anioniques.

- Activateur d'adhésion et assistant de cuisson de surface.
- Utilisé comme un agent antistatique pour la fabrication des textiles et la menuiserie.
- Décoloration et désodorisation des bouillons de fermentation.

## VII. Références

- [1] L. J. Thenard, *Traité de Chimie Théorique et Pratique*, tome I, Ed. Crochard-Paris (1834) 88.
- [2] L. M. Miall, (Ed) *New Dictionary of Chemistry*, Longmans. (1961) 56.
- [3] R. DUMON, *Le phosphore et les composés phosphorés*. Edition Masson (1980).
- [4] N. Belkhouche, *Extraction liquide –liquide et par membrane liquide supportés de métaux lourds par des extractants organophosphorés synthétisé sous irradiation micro-ondes. Etude de l'effet synergiques*. Thèse de doctorat, Université de Tlemcen - Algérie (2006).
- [5] Q. Chen, L .Li, L .Bai, H .Hu, J .Li, Q. Liang, J. Ling, Synergistic extraction of zinc from ammoniacal ammonia sulfate solution by a mixture of a sterically hindered beta-diketone and tri-n-octylphosphine oxide (TOPO). *Hydrometallurgy* 105(2011) 201.
- [6] S.Vellaichamy, K. Palanivelu, Preconcentration and separation of copper, nickel and zinc in aqueous samples by flame atomic absorption spectrometry after column solid-phase extraction onto MWCNTs impregnated with D2EHPA-TOPO mixture. *J. Hazard Mater* 185 (2011) 1131-1139.
- [7] Z.Kolarik, Review: Dissociation, self association, and partition of monoacidic organophosphorus extractant. *Solvent Extr. Ion Exch.* 28 (2010) 707 - 763.
- [8] N .Belkhouche, M.A .Didi, D .Villemin, Separation of nickel and copper by solvent extraction using di-2-ethylhexylphosphoric acid-based synergistic mixture. *Solvent Extr. Ion Exch.* 23 (5) (2005) 677-693.
- [9] H. Shaoping, W. U. Keming, L. Zhangji, He. Huaxue, Yu. F. Huaxue. *Hydrometallurgy*, 10 (2) (1988) 847.
- [10] D. D. Pereira, S. D. F. Rocha, M. B. Mansur, Recovery of zinc sulphate from industrial effluents by liquid–liquid extraction using D2EHPA (di-2-ethylhexyl phosphoric acid), *Sep.Purif. Technol* 53(2007)89-96.
- [11] H.-S. Tsai, T.-H. Tsai, Extraction Equilibrium of Indium (III) from Nitric Acid Solutions by Di(2-ethylhexyl)phosphoric Acid Dissolved in Kerosene. *Molecules* 17(2012)408-419.
- [12] M. A. Olazabal, M. J. Zapatero, M.P. Elizalde, J. M. Castresana, Synergic extraction of copper with LIX 54 and bis-(2 ethylhexyl) phosphoric acid, *Solvent Extraction and Ion Exchange* 10 (1992) 19-34.
- [13] S. Nishihama, T. Hirai and I. Komasaawa, Mechanism of Photoreductive Stripping of Iron(III) in a Liquid-Liquid Extraction System and Its Application for a Hydrometallurgical Process, *Ind. Eng. Chem. Res* 38 (1999) 4850-4856.
- [14] T. Hirai, S. Nishihama and I. Komasaawa, Separation and Recovery of Gallium and Indium from Simulated Zinc Refinery Residue by Liquid-Liquid Extraction, *Ind. Eng. Chem. Res* 38(1999)1032-1039.

- [15] D. V. Koladkar and P. M. Dhadke, Liquid-liquid Extraction of Vanadium(IV) from Sulfate Media with HDEHP and PIA.8 in Toluene, Chem. Anal. (Warsaw) 47 (2002) 275.
- [16] W.Zhang; J. Liu ; Z. Ren; S. Wang; C. Du; J. Ma, Kinetic study of chromium(VI) facilitated transport through a bulk liquid membrane using tri-*n*-butyl phosphate as carrier. J. Chem. Engin150 (2009) 83–89.
- [17] A Gherrou, H Kerdjoudj, R Molinari, E Drioli, Removal of silver and copper ions from acidic thiourea solutions with a supported liquid membrane containing D2EHPA as carrier. Sep. Purif. Technol 28(3) (2002) 235-244.
- [18] D. Liu, K. Cao, Q. Jia, Extraction of lead, copper, and bismuth with mixtures of *N,N*-di(1-methylheptyl) acetamide and neutral organophosphorus extractants. Sep. Purif. Technol 118(2013) 492-496.
- [19] L. Lue, J.-H. Wei, G.-Y. Wu, F. Toyohisa, S. Atsushi, Extraction studies of cobalt(II) and nickel (II) from chloride solution using PC88A, Trans. Nonferrous Met. Soc. China 16 (2006) 687–692.
- [20] N. Belkhouche, Extraction liquide-liquide et par membrane liquide supportés. Thèse de Magister Chimie, Université de Tlemcen - Algérie (2001).
- [21] D. S. Flett, Solvent extraction in hydrometallurgy; the role orgnophosphorus extractants. J.Organometallic chemistry 690(10) (2005)2426-2438.
- [22] K.L. Cheng, K. Ueno, T. Imamura, “Handbook of Organic Analytical Reagents”, Crc Press, Florida, U. S. A. (1982) 435.
- [23] L. Rodehuser, P.R. Rubini, K. Bokolo, N. Laakel, J. Delpuech, Solvent Extr Ion Exc, 10 (1992)559-577.
- [24] S.H. Chang, T. T.Teng, N. Ismail, Extraction of Cu (II) from aqueous solutions by vegetable oil-based organic solvents. J. Hazard. Mate.181 (2010) 868–872.
- [25] G. León, M.A. Guzmán, Facilitated transport of copper through bulk liquid membranes containing different carriers: compared kinetic study. Desalination 223 (2008) 330–336
- [26] C.V. I. Gherasim, G. Bourceanu, R. Olariu, C. Arsene, Removal of lead(II) from aqueous solutions by a polyvinyl-chloride inclusion membrane without added plasticizer .J.Membr. Sci 377 (2011) 167-174.
- [27] S. Suren, U. Pancharoen, S. Kheawhom, Simultaneous extraction and stripping of lead ions via a hollow fiber supported liquid membrane: Experiment and modeling 20(4) (2014) 2584–2593
- [28] C.V. Gherasim, G. Bourceanu, D. Timpu, Experimental and Modeling Studies of Lead (II) Sorption Onto a Polyvinyl-Chloride Inclusion.Chem. Engin. J 172 (2011) 817– 827.
- [29] N. Belkhouche, M .A. Didi, Extraction of Bi(III) from nitrate medium by D2EHPA impregnated onto Amberlite XAD-1180 Hydrometallurgy 103 (2010) 60–67.

- [30] N.Song, W. Li, Q.Jia, Solvent extraction of bismuth with 2-ethylhexylphosphonic acid mono-(2-ethylhexyl) ester and 2,2-bipyridyl. *Sep. Purif. Technol* 104 (2013) 64–67.
- [31] B. Mokhtari, K. Pourabdollah, Emulsion liquid membrane for selective extraction of bismuth from nitrate medium. *J. Chem. Eng.* 30 (7) (2013) 1458-1465.
- [32] N. Benyahia, N. Belkhouche .J. Å .Jönsson, A comparative study of experimental optimization and response surface methodology of Bi(III) extraction by emulsion organophosphorus liquid membrane. *J. Env. Chem. Engin.* 2 (2014) 1756 – 1766.
- [33] T. Kaghazchi, A. Kargari, R. Yegani, A. Zare, Emulsion liquid membrane pertraction of L-lysine from dilute aqueous solutions by D2EHPA mobile carrier. *Desalination* 190 (2006) 161–171.
- [34] B.J. Raghuraman, N.P. Tirmizi, B.-S. Kim, J.M. Wiencek, Emulsion Liquid Membranes for Wastewater Treatment: Equilibrium Models for Lead and Cadmium Di-2-ethylhexyl Phosphoric Acid Systems. *Environ. Sci.Technol* 29 (1995) 979–984.
- [35] E.A. Fouad, Zinc and Copper Separation through an Emulsion Liquid Membrane Containing Di-(2-Ethylhexyl) Phosphoric Acid as a Carrier. *Chemic.Engin.Technol* 31 (2008) 370–376.
- [36] İ. Eroğlu, R.Kalpakçı, G. Gündüz, Extraction of strontium ions with emulsion liquid membrane technique .*J.Membr.Sci* 80 (1993) 319-325.
- [37] M.Chiha , O. Hamdaoui, F.A.chekkat , C. Pétrier, Study on ultrasonically assisted emulsification and recovery of copper(II) from wastewater using an emulsion liquid membrane process. *Ultrasonics Sonochemistry* 17 (2010) 318–325.
- [38] M.Teramoto, T. Yamashiro, A. Inoue, A. Yamamoto, H. Matsuyama Y. Miyake, Extraction of amino acids by emulsion liquid membranes containing di (2ethylhexyl)phosphoric acid as a carrier biotechnology; coupled, facilitated transport; diffusion. *J. Membr. Sci* 58 (1991) 11-32 .
- [39] E.A. Fouad, H.-J. Bart, Emulsion liquid membrane extraction of zinc by a hollow-fiber contactor. *J.Membr. Sci.* 307 (2008) 156–168.
- [41] S. Azzoug, O. Arousa , H. Kerdjoudj, Metallic ions extraction and transport in supported liquid membrane using organo-phosphoric compounds as mobile carriers *J. Environ. Chem. Engin* 2 (2014) 154–162.
- [42] N. Hajarabeevi, I. Mohammed Bilal, D. Easwaramoorthy, K. Palanivelu, Facilitated transport of cationic dyes through a supported liquid membrane with D2EHPA as carrier *Desalination* 245 (2009) 19–27.
- [43] K.Ochromowicz, W.Apostoluk, Modeling of carrier mediated transport of chromium(III) in the supported liquid membrane system with D2EHPA. *Sep. Purif. Technol* 72 (2010) 112–117.

- [44] A. Gherrou, H. Kerdjoudj, R. Molinari, E. Drioli, Removal of silver and copper ions from acidic thiourea solutions with a supported liquid membrane containing D2EHPA as carrier Sep. Purif. Technol 28 (2002) 235–244.
- [45] J. L. Cortina, N. Miralles et col, Solvent Extr. Ion Exch. 12 (1994) 371.
- [46] S. Ryszard, M. Grazyna, R. Danuta, Chem. Anal.(Warsaw) 27(2) (1982) 89-95.
- [47] S. Acharya, A. Nayak, Separation of D2EHPA and M2EHPA. Hydrometallurgy, 19 (1988) 309-320.
- [48] A. Azzouz, M. A. Didi. Physico-chimie des Agents Complexants Organophosphorés. Ed.Gama- IASI- Roumanie (1998).
- [49] J. H. Forserberg, "Handbook of Inorganic Chemistry", Vol. D6, Ed. Springer- Verlag, Berlin (1983) 88.
- [50] G. M. Ritcey, A. W. Ashbrook, «Solvent Extraction principles and Applications to process Metallurgy» Elsevier, Amsterdam., Part I (1984).
- [51] Y.R. Rao, S. Acharya, A rapid titrimetric determination of D2EHPA and M2EHPA Hydromtallurgy 32(1993) 129-135.
- [52] S. N. Bahatta Charyya et B. Ganguly. Journal of Colloïde and Interface Science.118 (1) (1987) 1519.
- [53] S. K. Akita, T. Maeda et H. Takeuchi ; J. Chem. Eng . Jpn. 27 (1994) 126.
- [54] S. G. Luque, M. Streat, Uranium sorption from phosphoric acid solutions using selective ion exchange resins: Part II. Kinetic studies. Hydrometallurgy 11 (1983) 227-245.
- [55]A. EliAS, Thèse de doctorat d'état es-sciences, université de Tlemcen - Algérie (2003).
- [56] A. FAURE, Structure et Dynamique des phases Organisées de di(2-éthylhexyl) phosphate de Sodium, Thèse Doctorat des Sciences, Université de Nancy I, France (1987).
- [57] F. Ghebghoub, Effet du diluant sur l'extraction du cuivre(II), cobalt(II) et nickel(II) par l'acide di-(2-ethylhexyl) phosphorique .Thèse de doctorat, Chimie, Université Biskra, Algérie (2012).
- [58]T.Wang, Y.Nagaosa, Solvent Extraction of Copper (II) with Di 2 Methylnonylphosphoric Acid in Some Organic Diluents. Solvent Extraction and Ion Exchange, 2 (2003) 273-290.
- [59] T.B. Strzalko, J. Corset, F. Froment, M.J. Poulet, J.S. Penne, M.P. Simonnin, Phosphorus and Sulfur (1985) 217-223.
- [60] K. L. Cheng, K. Ueno et T. Imamura, "Hand book of Organic analytical reagents", Ed. CRC Press INC Florida, USA, (1982)439.

- [61] C.F. Baes Jr, J. Inorg. Nucl.Chem, 24 (1962) 707-720.
- [62] L.E. Smythe, T.L. Whateley, R.L. Werner, J. Inorg. Nucl.Chem, 30 (1968) 1553-1561.
- [63] E.Bidari, M.Irannajad, M.Gharabaghi, Investigation of the influence of acetate ions on cadmium extraction with D2EHPA. Hydrometallurgy 144–145 (2014) 129–132.
- [64] N. Kavitha, K.Palanivelu. Recovery of copper(II) through polymer inclusion membrane with di (2-ethylhexyl) phosphoric acid as carrier from e-waste .J. Membr Sci 415–416 (2012) 663–669.
- [65] S.D. Koleva, Y. Babab, R.W. Cattrall, T. Tasakib, N. Pereiraa, J. M. Perera, G.W. Stevens, Solid phase extraction of zinc(II) using a PVC-based polymer inclusion membrane with di(2-ethylhexyl)phosphoric acid (D2EHPA) as the carrier. Talanta 78 (2009) 795–799.
- [66] J. Konczyk , C. Kozlowski, W. Walkowiak, Removal of chromium(III) from acidic aqueous solution by polymer inclusion membranes with D2EHPA and Aliquat 336. Desalination 263 (2010) 211–216.
- [67] R. S. Juang, et J. Y. Su, Sorption of copper and zinc from aqueous sulfate solutions with bis(2-ethylhexyl)phosphoric acid impregnated macroporous resin.. Ind. Eng. Chem. Res. 31 (1992) 2774-2783
- [68] J. L. Cortina, N. Miralles, A. M. Sastre, M. Aguilar, Solid-liquid extraction studies of Zn(II), Cu(II) and Cd(II) from chloride media with impregnated resins containing mixtures of organophosphorus compounds immobilized on to Amberlite XAD2. Hydrometallurgy 37(3) (1995) 301-322.
- [69] F.A.van Winssen, J.Merz, G.Schembecker, Tunable aqueous polymer-phase impregnated resins-technology—A novel approach to aqueous two-phase extraction. J.Chromatography A, 1329 (2014) 38– 44.
- [70] W. W. Yang, G.S. Luo, X.C. Gong, Extraction and separation of metal ions by a column packed with polystyrene microcapsules containing Aliquat 336. Separation and Purification Technology 43 (2005)175-182.
- [71] Y. S. Kim, G. In, J. M. Choi, C. W. Lee, Studies on Equilibria and Analytical Applications of Synergistic Solvent Extraction (II). Determination of Trace Lithium in Sea Water using TTA and TOPO . Bull.Korean Chem. Soc 21 (9) (2000)855-859.
- [72] D. Muraviev, J. Noguerol et M. Valiente, Concentration and Recovery of Copper from Acidic Mine Waters by Dual-Temperature Ion-Exchange Technique. Hydrometallurgy 44 (1997) 331-345.
- [73] R.B. Heslop et Robinson. Chim Inorg Ed. (1996) 789.
- [74] L. Dommage et J. Flahaud. Chimie générale et minérale. Ed. (1996) 156.

- [75] D. Muraviev, J.Noguerol, M.Valiente, Tandem Ion-Exchange Fractionation:□ New Preparative Mode for Separation of Multicomponent Ionic Mixtures. Anal. Chem 69 (20) (1997) 4234–4244.
- [76] A.Kumbasar, Extraction of chromium (VI) from multicomponent acidic solutions by emulsion liquid membranes using TOPO as extractant. J.Hazard. Mater 167 (2009) 1141–1147.
- [77] A. Kumbasar, Cobalt–nickel separation from acidic thiocyanate leach solutions by emulsion liquid membranes (ELMs) using TOPO as carrier. Sep. Purif. Technol 68 (2009) 208–215
- [78] M .TAUBE, Siekierskis, Nucléonica 6 (1961) 489
- [79] C. A. Blake, J. R. Baes, KB .BROWN, C.F.COLEMAN, Proc. second. Intern. Conf. Peaceful Uses Atomic energy 28 (1958) 289-298.
- [80] P. Pascal, G. Dupont, F. R Jacques, E. BOGNAR, " *Techniques de l'Ingénieur* ", J 2550 - 2 (1965).
- [81] J.G. Cunningham, Scargillid, H. Willish. Brit. Rept. AERE/C/M, 215 (1954).
- [82] B.A .Diantouba, thèse doctorat de l'U.L.P, Strasbourg (1988).
- [83] T.V .HEALY, Gmelin handbuch, Band 21 Teil D2 . N° 21, Springer Verlag Berlin, (1975) 360.
- [84] N .Irving, D. N .Dincton, J. Inorg. Nuc. Chem, 47 (14) (1975) 2385–2389.
- [85] M.Toubakh, Etude de l'utilisation des liquides ioniques comme éco-solvants pour la récupération des composés organiques à l'échelle industrielle. Thèse de doctorat, Université Ouargla, Alger (2012).
- [86] P. Wasserscheid, T. Welton. Ionic Liquids in Synthesis. Wiley, 2007.
- [87] Y. François. Thèse doctorat, Université de Pierre et Marie curie(France) (2006).
- [88] S. Chaouchi, O. Hamdaoui, Acetaminophen extraction by emulsion liquid membrane using Aliquat 336 as extractant. Sep.Purif Technol 129 (2014) 32–40.
- [89] S. Venkatesan, K.M. Meera Sheriffa Begum, Emulsion liquid membrane pertraction of imidazole from dilute aqueous solutions by Aliquat 336 mobile carrier. Desalination 236 (2009) 65–77.

[90] J.Buffle, N.Parthasarathy, N.-K. Djane and L.Mathiasson, Permeation liquid membranes for field analysis and speciation of trace compounds in water, in In Situ Monitoring of Aquatic Systems: Chemical Analysis and Speciation, Buffle J. and Horvai G., Editors. John Wiley & Sons Ltd, Chichester (2000) 407-493.

[91] N.K, Djane, K. Ndung'u, C. Johnson, H. Sartz, T. Tornstrom. L.Mathiasson., Chromium speciation in natural waters using serially connected supported liquid membranes.Talanta (48) (1999) 1121.

## I. Introduction

La technologie des membranes continue à offrir de plusieurs solutions à des contraintes techniques, rencontrées dans les procédés d'hydrométallurgie, appliqués à la récupération et à la séparation des métaux [1]. Actuellement, les procédés membranaires sont utilisés pour séparer et surtout concentrer des molécules ou des espèces ioniques en solution, et/ou séparer des particules ou des micro-organismes en suspension dans un fluide. Ces procédés sont la mise en œuvre des membranes permselective [2]. Parmi les plus importantes figures ; l'hyperfiltration, l'ultrafiltration, la dialyse, l'électrodialyse et la piezodialyse. Ils peuvent être utilisés dans de nombreux secteurs comme l'industrie pharmaceutique, industrie agro-alimentaire, la production de l'eau potable, l'environnement et la production d'énergie [3-5].

Les critères de sélection d'un procédé à membrane dépendent des caractéristiques des substances à séparer, de celles de la membrane (dimensions, forme, nature chimique, état physique, charge électrique,...etc.) et des conditions hydrodynamiques de travail (pression transmembranaire et vitesse tangentielle de circulation du fluide).

Les avantages de ces procédés, comparés aux techniques conventionnelles, sont nombreux [6] :

- Les procédés sont réalisés à température ambiante (utilisables pour récupérer des molécules fragiles), particulièrement important dans l'industrie agro-alimentaire et la biotechnologie.
- Ils ne nécessitent pas forcément l'utilisation d'extractants chimiques (séparation des gaz) ;
- Le fractionnement se fait sans changement de phase, ce qui est très avantageux au niveau énergétique comparé à la distillation ou à l'évaporation ;
- L'intégration industrielle est facile: les équipements membranaires sont modulaires c'est-à-dire avec toujours un dimensionnement ajusté et les opérations peuvent être facilement conduites en continu et automatisés avec fiabilité.
- L'environnement est respecté: les opérations intégrant les membranes sont à considérer comme des opérations propres.

Ils présentent, par contre, quelques inconvénients dont les principaux est :

- La durée de vie liée à la perte de résistance mécanique, qui peut être due à des nettoyages fréquents ou à l'utilisation des réactifs concentrés (acides, bases, détergents,...etc.).

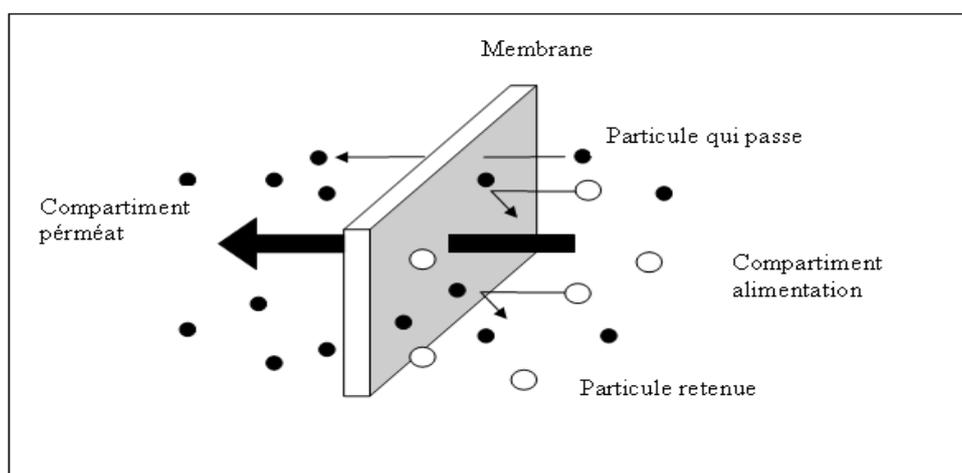
Le terme technologie membranaire est un terme générique pour différents procédés de séparation très caractéristiques. Ces procédés sont du même type, car dans chacun d'eux une membrane est utilisée. Les membranes sont de plus en plus utilisées pour des procédés de traitements d'eaux souterraines, de surface, ou usées. Les membranes sont maintenant compétitives par rapport aux techniques conventionnelles. La technologie des membranes utilise différents types et natures de membranes, donnant lieu à différentes techniques.

## II. Membranes solides

Une membrane est une couche mince de matière de quelques centaines de nanomètres à quelques millimètres d'épaisseur. Elle permet l'arrêt ou le passage sélectif de certaines substances dissoutes ou non dans un mélange entre les deux milieux qu'elle sépare [7]. La partie du mélange retenue est appelée rétentat alors que celle qui traverse de cette dernière est appelée perméat.

La séparation se fait sous l'action d'une force motrice de transfert selon un mécanisme de séparation défini. La force motrice peut être le gradient de pression, de concentration, d'activité, de potentiel électrique ou encore de température. De ce fait, les membranes incluent une grande variété de matériaux et de structures qui forment autant de possibilités de configuration et de classification. Les critères de séparation des particules, des molécules et/ou des ions peuvent être [8] :

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



*Figure 8 : Schéma d'une membrane solide sélective*

## II.1. Classification des membranes

Insistons d'abord sur le fait que la comparaison des membranes en vue d'un type de séparation donnée repose essentiellement sur la mesure de leurs performances (perméabilité au solvant, sélectivité ou rétention, durée de vie) dans les conditions réelles.

### II.1.1. De par leur nature chimique

Les membranes sont fabriquées à partir de différents matériaux de type organique ou minéral

- ✓ **Membranes minérales ou inorganiques** : sont de type composite ( $ZrO_2$  sur support carbone macroporeux ou sur  $Al_2O_3$ , ou oxyde de titane  $TiO_2$  sur alumine). Elles sont largement répandues, car elles sont très sélectives, très perméables, et peuvent être soumises très facilement à des procédés de nettoyage. Elles ont une excellente résistance chimique, mécanique et surtout thermique [9].
- ✓ **Membranes organiques** : sont actuellement fabriquées à partir de polymères organiques (acétate de cellulose, polysulfones, polyamides,...etc) et possèdent principalement une structure asymétrique. Le plus souvent un premier polymère présentant une structure macroporeuse est utilisé comme support (polyester) et un second polymère forme la couche active de la membrane. La gamme de polymère disponible permet d'avoir un éventail varié d'applications (on choisit un polymère selon ses propriétés pour répondre à un problème donné). Les membranes organiques sont les plus utilisées malgré leurs résistances thermiques et chimiques relativement limitées car elles sont nettement moins chères que les membranes minérales.
- ✓ **Les membranes composites** : Apparues au début des années 1990, elles sont caractérisées par une structure asymétrique dont la peau est beaucoup plus fine que celle des membranes classiques non composites et par une superposition de plusieurs couches différenciées soit par leur nature chimique, soit par leur état physique. Elles sont créées à partir des deux types précédents. Il s'agit de membranes minérales sur lesquelles on dépose des polymères où sur lesquelles on greffe d'autres composés tels que des silanes. Elles possèdent donc des propriétés qui sont un compromis entre les membranes organiques et inorganiques.
- ✓ **Les membranes à charge électrique** : Ces membranes peuvent être denses ou poreuses. Les parois des pores sont chargées positivement ou négativement. Les membranes chargées positivement favorisent le passage des cations, celles chargées négativement favorisent le passage d'anions. Donc la séparation avec des membranes chargées est

basée principalement sur la répulsion d'ions de même charge, mais aussi par la taille des pores. La séparation est contrôlée par la charge et la concentration des ions. Par exemple, les ions monovalents sont plus difficilement retenus que les ions bivalents et dans les solutions à forces ioniques élevées, la sélectivité diminue.

### II.1.2. De par leur porosité

#### a. Les membranes poreuses

Ce type de membrane est similaire par sa structure aux filtres conventionnels (diamètre de pore supérieur au micron), mais elle diffère par la taille de ces pores 0,01 à 1 micron. Les particules plus grosses que les pores sont toutes retenues, celles de taille comprise entre les plus gros pores et les plus petits sont partiellement retenues, et les particules de plus petites tailles passent en totalité. La séparation de soluté par des membranes poreuses est donc principalement fonction de taille moléculaire et de distribution de taille de pore. En générale seulement les molécules qui diffèrent largement de taille peuvent être séparé par des membranes poreuses, par exemple microfiltration et ultrafiltration.

Généralement, en vue d'une meilleure sélectivité, une membrane poreuse est confectionnée de façon à comporter une distribution des diamètres des pores centrés autour d'une seule valeur :

- soit un diamètre inférieur à 2 nm environ dans le cas de micropore ;
- soit un diamètre compris entre 2 et 50 nm dans le cas des mésopores ;
- soit une taille supérieure à 50 nm dans le cas des macropores.

Le mécanisme de transfert de matière sous l'effet de la pression est exclusivement convectif pour le solvant, celui n'entraîne avec lui que les espèces dont la taille est plus petite que celle des pores (effet tamis).

#### b. Les membranes denses

Cette membrane consiste en un film dense à travers lequel le perméat est transporté par diffusion sous l'effet d'une force de pression, de concentration ou de gradient de potentiel électrique. La séparation des composés d'un mélange est directement liée à leur diffusivité et leur solubilité à travers la membrane. Ainsi, une membrane dense peut séparer des composés de taille voisine si leur solubilité (concentration dans la membrane) diffère.

Dans une membrane dense lorsque les pores se réduisent aux espaces libres situés entre les chaînes de polymères, leur taille est voisine de celles des molécules organiques simple ou des ions hydratés. L'effet tamis est donc négligeable.

### II.1.3. De par 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 : Les pores peuvent être subdivisés en plusieurs catégories :
  - Microfiltration (MF) : Un diamètre de pores supérieur à 50 nm ;
  - Ultrafiltration (UF) : Un diamètre de pores compris entre 2 à 50 nm ;
  - Nanofiltration (NF) : Un diamètre de pores inférieur à 2 nm.
- ❖ Membrane non poreuse : Utilisée dans la perméation de gaz, pervaporation, l'osmose inverse, 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, consistant dans des gels denses ayant une charge positive (échangeuses des anions) ou négative (échangeuses des cations).

### II.1.4. De par leur morphologie

Les membranes peuvent être classées en fonction de leur structure :

- a. **Membranes isotropes (ou symétriques)** : Elles sont constituées d'un seul matériau, ces membranes denses ou poreuses ont la même structure sur toute leur épaisseur : la taille des pores étant homogène.
- b. **Membranes anisotropes (ou asymétriques)** : Se sont des membranes préparées en une seule étape à partir du même matériau. Généralement par séparation de phase à partir d'une solution homogène de polymère. Elles sont constituées d'une couche très fine (de l'ordre 0,1  $\mu\text{m}$  d'épaisseur appelé "peau" posée sur une sous couche poreuse plus épaisse. La séparation sera assurée par la couche plus fine, plus sélective. Plus les membranes sont fines, plus le flux est élevé, ce qui est recherché en industrie pour des raisons économiques. Elles doivent aussi rester assez résistantes, ce qui conduit généralement à des membranes épaisses d'au moins 20  $\mu\text{m}$ . La peau peut être dense ou poreuse selon l'application voulue.

### II.1.5. De par leur géométrie de préparation

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

- Membranes planes;
  - 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. Les différents types de membranes décrites ci-dessus sont présentés dans la figure 9.

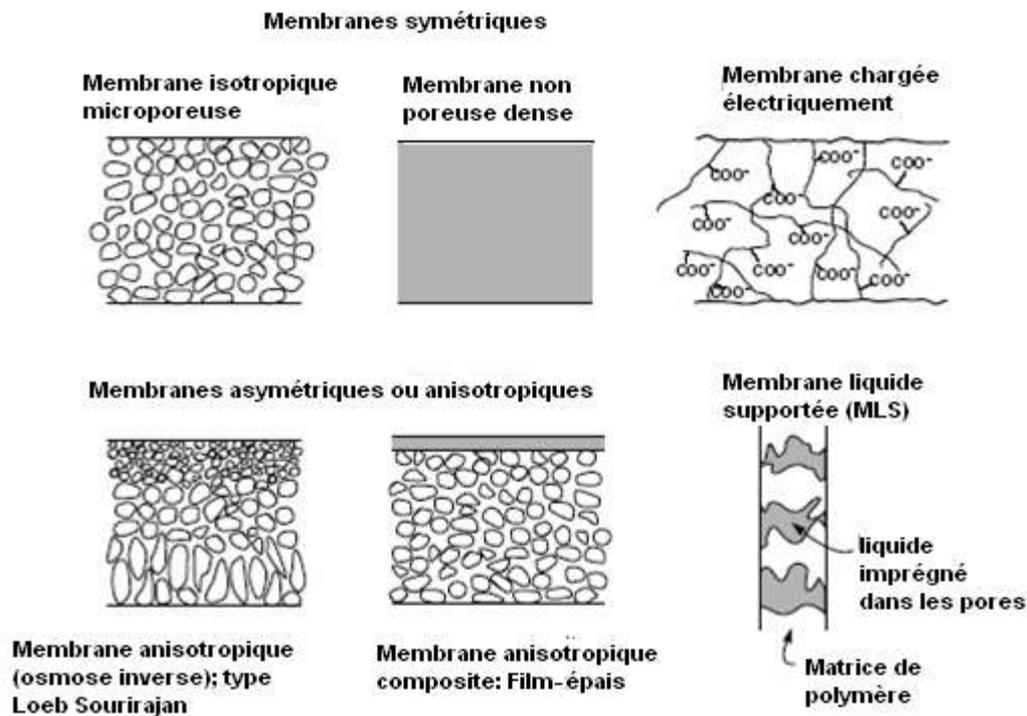


Figure 9 : Les principaux types de membranes [10]

## II.2. Applications

### II.2.1. 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'automatisation [11].

### II.2.2. Analyse environnementale

La détermination des polluants et des composés naturels dans les eaux naturelles et d'autres matrices environnementales, exige deux conditions, des facteurs d'enrichissements élevés pour des composés de basses concentrations, et la sélectivité pour distinguer la différence. Les différentes techniques d'extraction par membrane peuvent fournir ces caractéristiques et il y a de nombreuses applications d'extraction par membrane dans ce domaine important de l'analyse pratique [12].

### III. Membranes liquides

Les techniques hydrométallurgiques appliquées à la récupération des métaux dans les effluents sont nombreuses et variées. Les méthodes utilisant des membranes, connues depuis longtemps, offrent un champ de possibilités dans le domaine de la séparation et de la concentration d'éléments. Les dernières décennies ont connu un regain d'intérêt dans l'étude du transfert de masse à travers les membranes et les membranes liquides n'y ont pas échappé et notamment les membranes liquides qui ont contribué à développer le concept d'extractant – transporteur.

La technologie des membranes liquides est largement utilisée dans différents domaines ; la pharmacie, la biotechnologie, les textiles, la papeterie, les semi-conducteurs, le tannage et le cuir, l'exploitation minière, la galvanoplastie, les produits laitiers, les aliments et boissons et le traitement des eaux usées [13,14]. L'extraction par membrane liquide a été introduite comme une alternative à l'extraction liquide –liquide et la séparation au moyen de membranes polymères solides.

Les membranes liquides ont de nombreux avantages :

- La vitesse de diffusion moléculaire est beaucoup plus grande dans les membranes liquides que dans les solides,
- L'efficacité du transfert est donc accrue par rapport aux membranes classiques : des membranes organiques ayant un faible coefficient de partage et une faible capacité peuvent être utilisées. Par ailleurs, cette technique permet d'utiliser de faibles quantités de solvants organiques, car le solvant est régénéré en continu ce qui rend le procédé écologique.
- Les techniques de membranes liquides sont économiques, car elles permettent d'effectuer deux opérations simultanément, à savoir la récupération et la concentration du soluté.

### III.1. Transport à travers une membrane liquide

La séparation de deux liquides homogènes complètement miscibles (phase d'alimentation « 1 » et la phase réceptrice « 2 ») par une troisième phase (membrane) non miscible et pratiquement insoluble dans les deux premières phases, constitue le schéma général des membranes liquides. Dans ce cas, l'extractant est considéré comme extractant-transporteur qui a toutes les propriétés d'un catalyseur pour le transfert d'un soluté à travers la phase membranaire (contrôle de la cinétique de transfert, de la sélectivité de transfert, régénération du catalyseur et utilisation de faibles quantités).

En général, une différence apparaît entre l'extraction liquide-liquide et le transfert à travers une membrane liquide. Cette différence résulte du fait que dans l'extraction liquide-liquide, la phase organique joue le rôle de stockage du soluté, alors que dans une membrane liquide, la concentration en soluté peut rester faible par rapport à celle des phases adjacentes.

Cependant, il est difficile de maintenir et de contrôler ces films liquides et leurs propriétés pendant le processus de séparation d'où la nécessité d'un support solide pour la membrane.

Dans une extraction avec la membrane liquide, les processus d'extraction et de désorption se produisent simultanément en fonction du temps. Dans l'un des côtés de la membrane, il y a la solution d'alimentation dont le soluté est présent et dans l'autre côté, on trouve la solution d'épuration dont le réactif d'épuration est aussi présent. Le passage sélectif des composés se fait sous l'action de la force de gradient de concentration entre les deux interfaces de la membrane. Le transport par une membrane liquide se mesure en terme de flux ou de transfert de matière à travers une unité de surface par unité de temps suivant la première loi de Fick :

$$J_M = \Delta n_i / S \cdot \Delta t = - D \cdot \Delta C / l = -P \Delta C \quad (6)$$

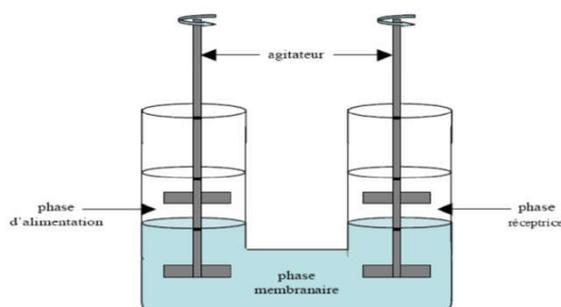
### III.2. Types de membranes

Selon la méthode utilisée pour stabiliser une phase liquide organique entre deux phases aqueuses on distingue trois types de membranes liquides [15] :

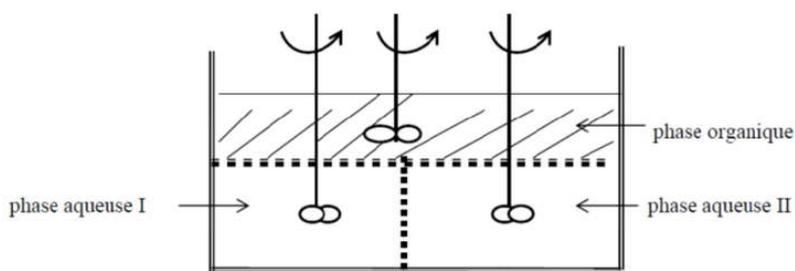
#### III.2.1. Membrane liquide épaisse ou volumique (MLV)

Ce type de membrane liquide est le plus utilisé à l'échelle du laboratoire dont le but de tester de nouveaux précédés séparatifs ou bien améliorer l'efficacité des systèmes déjà existant. Elles consistent en un volume d'une phase liquide organique homogène mise en contact avec deux solutions aqueuses. Selon que la phase organique est

plus ou moins dense que la phase aqueuse, on distingue deux montages représentés respectivement par les figures 10 et 11.



**Figure 10** : Schéma de la cellule de transport à travers une membrane liquide épaisse (phase organique plus dense que la phase aqueuse).



**Figure 11** : Schéma de la cellule de transport à travers une membrane liquide épaisse (phase organique moins dense que la phase aqueuse).

Les phases aqueuses et organiques sont agitées séparément pour éviter leur mélange. Un nombre important de travaux mettant en œuvre ce type de membranes à été réalisé. Ils sont consacrés à l'étude de la séparation et de la récupération des ions métalliques contenus dans des solutions aqueuses de natures différentes en utilisant différents extractants. Parmi ces travaux on peut citer : la récupération du chrome(VI) et de l'uranium avec des calixarènes comme transporteur [16.17], extraction et transport du chrome(VI) par le triphénylphosphine (TPP) [18.19], la récupération du bismuth [20].

Dans ce type de système, le volume de la phase membranaire est important par rapport aux phases aqueuses, ce qui nécessite l'utilisation d'une quantité importante d'agents transporteurs.

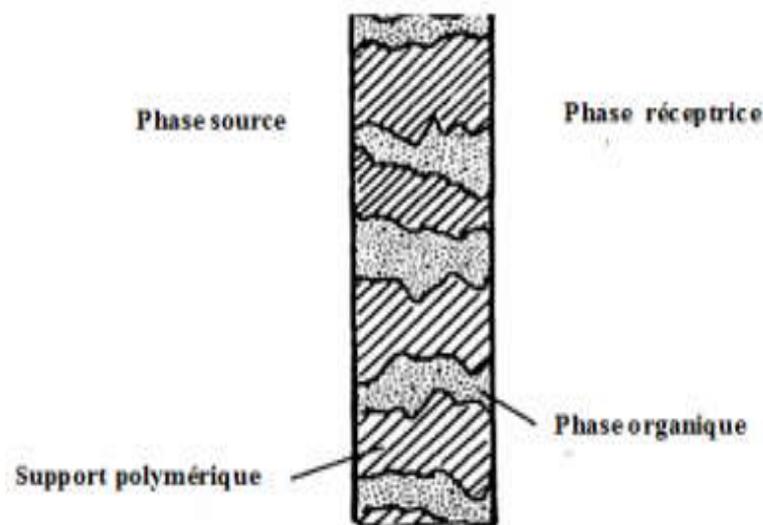
### III.2.2. Membrane liquide émulsionnée (MLE)

Elles sont élaborées en mettant en contact une première phase aqueuse (phase réceptrice) avec une solution organique constituée d'un solvant dans lequel sont dissous un tensioactif et un extractant. Le tensioactif est utilisé pour obtenir une émulsion qui assure l'encapsulation

de la phase aqueuse dans la phase organique. L'émulsion ainsi obtenue est mise en contact avec une deuxième phase aqueuse (phase d'alimentation). Le transfert des constituants se fait de l'extérieur de l'émulsion vers l'intérieur. Cette technique fait l'objet de notre étude.

### III.2.3. Membranes liquides supportées (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 (voir figure 12).



*Figure 12 : Schéma d'une membrane liquide supportée*

Elles sont applicables à la séparation et à la concentration de métaux toxiques à partir de solutions aqueuses diluées. Dans la littérature beaucoup de travaux de séparation et de récupération de métaux contenus dans des solutions aqueuses de compositions différentes, ont été réalisés avec ce type de membrane. Comme exemples, nous citerons l'extraction des ions métalliques [21-23] et de métaux précieux [24-26].

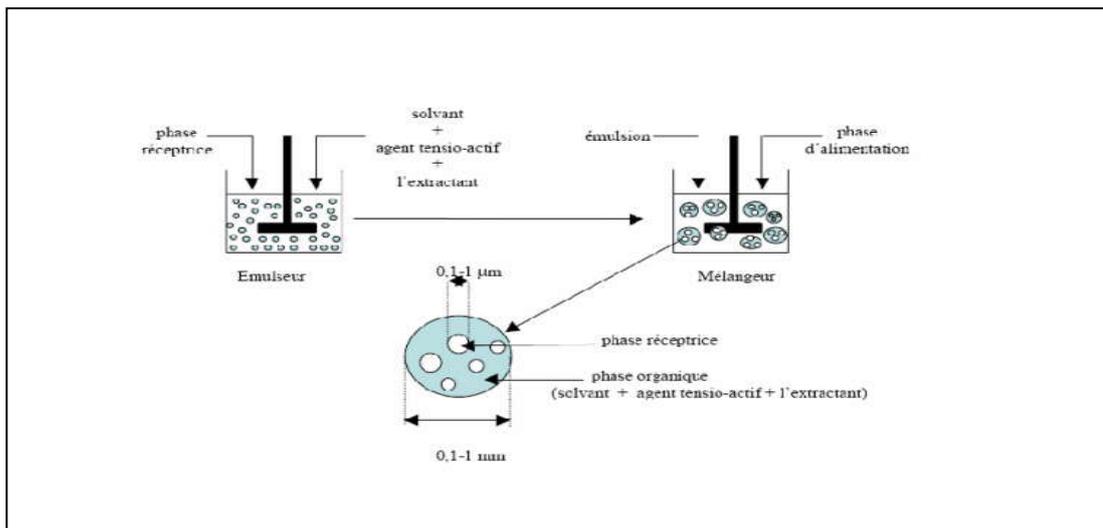
## IV. Théorie et principe de l'extraction par Membrane Liquide Emulsionnée

### IV.1. Introduction

Durant ces dernières décennies, un certain nombre de techniques des membranes ont été suggérées comme alternatives aux techniques d'extractions précédentes (exemple : Extraction liquide –liquide). La technique d'extraction par la membrane liquide émulsionnée (MLE) est plus en moins récente [27-29]. La technologie de (MLE) a gagné une grande importance parmi les autres méthodes de séparation conventionnelles depuis sa découverte par **Norman Li** en 1968 [30-36]. Cette technique est utilisée pour l'élimination des polluants vue que la séparation reste efficace même dans le cas de solutions diluées [37]. Elle était considérée comme une technologie de séparation et a été largement étudiée pour des applications potentielles [38,39]. La figure 13 illustre le principe de la technique de membrane liquide émulsionnée.

Plusieurs applications dans le domaine de dépollution des eaux ont vu le jour [40-42]. L'extraction par MLE a aussi connu une large application dans d'autres domaines tels que :

- ❖ L'hydrométallurgie [43,44], extraction des produits médicaux telle que la pénicilline [45].
- ❖ Traitement des effluents gazeux ou liquide [46, 47].
- ❖ Récupération des métaux comme le zinc, le nickel, le palladium et l'or [48-50].
- ❖ Extraction sélective et concentration de biomolécules comme les acides aminés [51] et les antibiotiques [52].
- ❖ Régénération des catalyseurs après réaction chimique [53,54], à titre d'exemple, des catalyseurs de type HPA ont été récupéré par la même procédure [44,55].



**Figure 13** : Schéma de la technique de la membrane liquide émulsionnée

La première application de l'extraction par membrane liquide émulsionnée à l'échelle industrielle a été utilisée pour éliminer des traces de zinc dans les eaux usées de l'usine de textile à l'Autriche [56,57].

#### IV.2. Avantages des membranes liquides émulsionnées

L'extraction par membrane liquide émulsionnée présente les avantages suivants :

- Une très grande vitesse de transfert à cause de grande surface spécifique ( $3000 \text{ m}^2/\text{m}^3$  pour les MLE contre  $100\text{-}200 \text{ m}^2/\text{m}^3$  pour les MLS et  $10 \text{ m}^2/\text{m}^3$  pour les membranes solides) [58].
- L'extraction et l'épuration (la déséxtraction) se font, en même temps [59,60].
- Le système de MLE donne une grande sélectivité et un flux élevé de transfert métallique (la diffusivité est grande dans les membranes liquides que dans les polymères) en raison des possibilités d'intégrer de composants chimiques, qui améliorent le transport du métal [61].
- Possibilité d'une récupération totale ;
- Aptitude au traitement de différents éléments et composés dans un arrangement industriel à grandes vitesses et efficacités.
- Faible consommation d'énergie par comparaison avec d'autres procédés de séparation tels que l'évaporation thermique, l'électrodialyse et les procédés membranaire sous pression.
- Pas de production de boue (technologie environnementale).
- Le transfert de masse global ne dépend pas seulement du l'équilibre, mais aussi de la combinaison ; vitesse de diffusion et vitesse de réaction de l'extractant et le complexe métallique.
- Absence de saturation de l'extractant d'où la possibilité d'utiliser des concentrations beaucoup plus faibles qu'en extraction liquide-liquide classique. De ce fait, il est possible d'avoir recours à des extractants de synthèse, plus onéreux, mais également beaucoup plus sélectifs.

A côté de ces avantages, il existe un certain nombre d'inconvénients ou de contraintes qui peuvent avoir lieu :

- L'instabilité des globules d'émulsion, qui est principalement influencée par le gonflement osmotique. Le gonflement osmotique se produit lorsque l'eau dans la phase externe diffuse à travers la phase membranaire et gonfle les gouttelettes internes, causant la dilution de la phase concentrée des gouttelettes.

- La rupture des globules se produit principalement en raison de cisaillement interfacial entre la phase extérieure et la phase membranaire. Le processus souvent pose un problème en terme de de-émulsification, qui implique la récupération de la phase membranaire, et le métal. La méthode la plus couramment utilisée est le champ électrostatique à haute tension, ce qui exige de l'énergie.

### IV.3. Emulsion

#### IV.3.1. Définition d'une émulsion

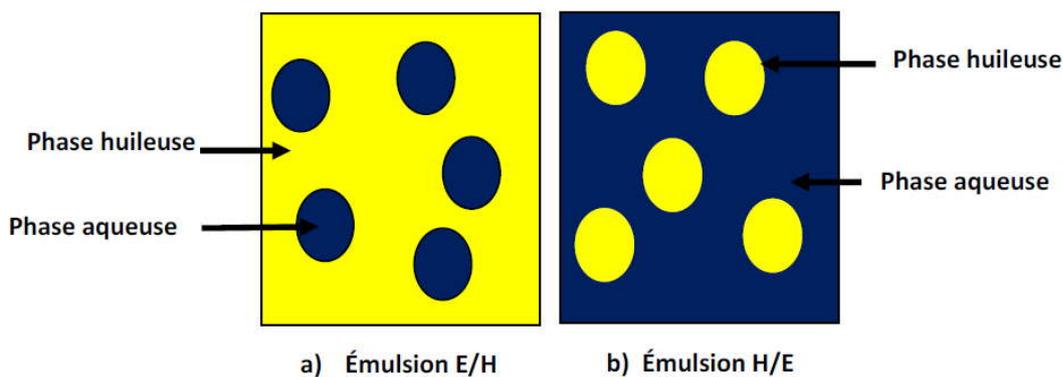
Une émulsion [62] est un système hétérogène constitué par la dispersion d'un liquide dans un autre liquide non miscible au premier. Au niveau du vocabulaire utilisé, deux types de liquides sont généralement considérés : l'eau et l'huile (tout liquide non miscible à l'eau).

#### IV.3.2. Différents types d'émulsions [63]

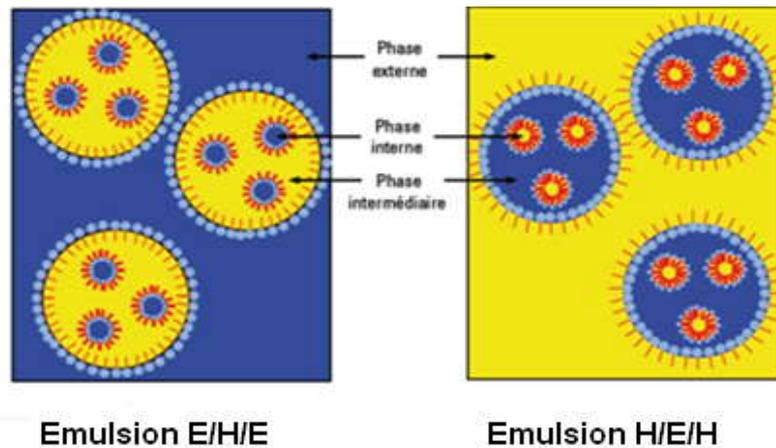
En fonction des phases externes et internes, on peut avoir deux formats différents (Figure 14)

- ✓ Emulsion directe « huile dans l'eau » notée H/E. Dans ce cas le milieu dispersant est l'eau et l'huile est la phase dispersée.
- ✓ Emulsion inverse « eau dans l'huile » noté E/H. Pour la quelle la phase dispersée est l'eau.

Les émulsions dites multiples où au moins deux des trois types d'émulsions coexistent peuvent être produites. Par exemple, une double émulsion E/H/E (Figure 15) est une émulsion E/H dispersée dans une phase aqueuse externe.



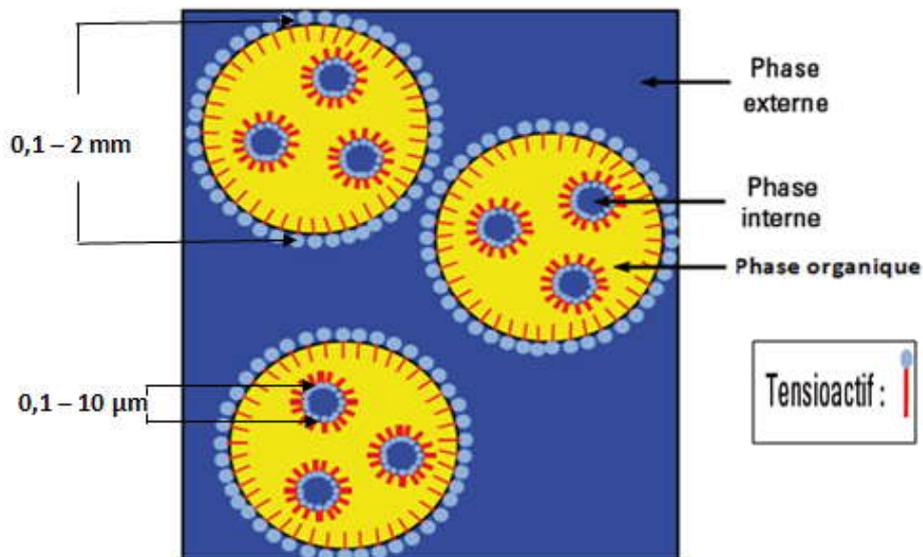
**Figure 14** : Types des émulsions : a) : Eau dans huile E/H; b) : Huile dans eau H/E



*Figure 15 : Différents types d'émulsion double*

#### IV.4. Fondamental de la membrane liquide émulsionnée

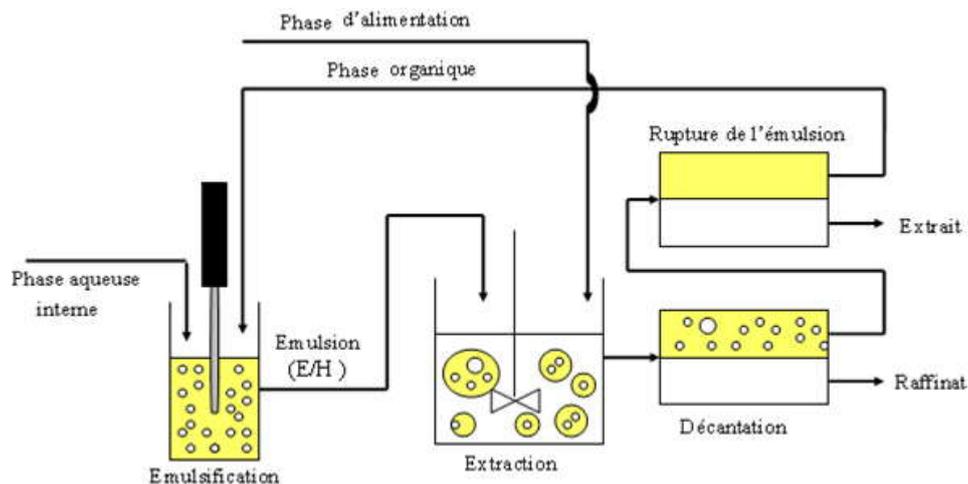
La membrane liquide émulsionnée est typiquement formée en dispersant (sous une vitesse d'agitation) en premier lieu, une phase aqueuse (phase interne ou phase réceptrice ou phase de dés-extraction) et une phase huileuse (phase de membrane liquide organique) contenant un complexant ou un extractant dissous dans un diluant avec un tensioactif pour stabiliser l'émulsion. L'émulsification se fait sous agitation, dans le but d'obtenir des gouttelettes très fines (0,1-10  $\mu\text{m}$  de diamètre) de la phase interne dispersées dans la phase de membrane. L'émulsion résultante E/H(Eau/Huile) est dispersée sous forme de globules (0,1 à 2 mm de diamètre) dans une phase aqueuse externe (phase d'alimentation) contenant le ou les solutés à extraire (Figure 16) [62,63]. Les solutés à extraire vont diffuser ou transporter de la phase externe d'alimentation vers la phase de ré-extraction interne en passant à travers une phase organique. Cette dernière joue un rôle de frontière ou barrière sélective appelée membrane. Le transfert ou le transport des solutés ciblés est régi par le gradient de concentration entre les deux phases aqueuses (phase externe d'alimentation et phase interne de dés-extraction).



**Figure 16 :** Système de membrane liquide émulsionnée

#### IV.4.1. Le procédé en continu

Le processus de la MLE est largement composé de trois étapes, qui sont : la préparation de l'émulsion, l'extraction du soluté et la désémulsification. L'organigramme du processus en continu est schématisé dans la figure 17. La configuration de la membrane liquide émulsionnée et les composants clés de sa préparation peuvent varier selon leurs applications, les types des solutés ciblés et de la phase externe d'alimentation [66,67].



**Figure 17 :** Schéma d'un procédé d'extraction en continu par membrane liquide émulsionnée

La première étape est consacrée à la formation d'une émulsion stable par l'action d'un agent tensioactif. Dans la deuxième étape l'émulsion formée est mise en contact avec la phase externe d'alimentation pour transférer le soluté ciblé vers la phase réceptrice. La troisième étape est une décantation qui permet de séparer d'une part l'émulsion dont la phase aqueuse

interne est chargée en soluté et d'autre part la solution aqueuse qui constitue la phase externe, appauvrie en soluté. Cette solution peut alors soit être recyclée pour subir une nouvelle extraction, soit rejetée si la concentration atteinte en soluté est jugée acceptable. La quatrième étape consiste à "casser l'émulsion" afin de récupérer d'une part la phase aqueuse interne contenant le soluté concentré et purifié et d'autre part la phase organique qui est recyclée à l'étape d'émulsification.

#### **IV.4.2. Description du mécanisme de transport pour MLE**

Le flux de transfert du soluté de la phase d'alimentation vers la phase réceptrice est dû à la différence de concentration du soluté entre la phase d'alimentation et la phase réceptrice. Le transfert ou le transport du soluté peut être changé ou amélioré par l'incorporation dans la phase de membrane des additifs, des extractants spécifiques ou des réactifs chimiques ioniques ou neutres, capables de complexer l'espèce diffusante, et de la transporter à travers la membrane [68]. Dans l'extraction par MLE, il existe deux systèmes: le système de type I et le système de type II [69].

##### **IV.4.2.1. Système de type I**

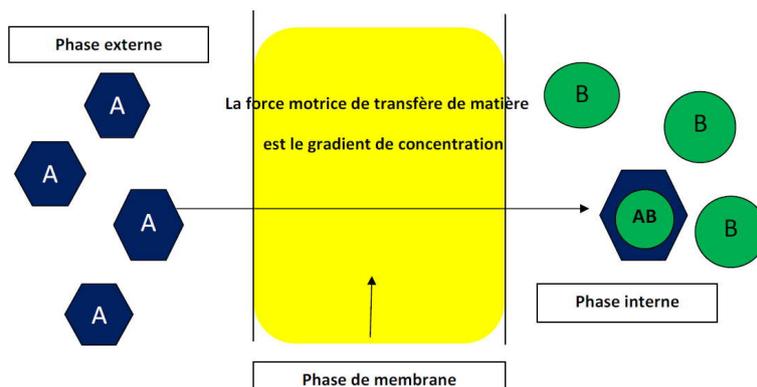
Dans ce système, la membrane liquide organique ne contient pas un agent de transport (extractant), ce type est connu par le transport non facilité ou transport simple.

En raison de la solubilité du soluté (A) dans les trois phases (phase d'alimentation, phase de membrane, phase réceptrice), le soluté (A) est transféré à partir de la phase externe d'alimentation vers la membrane puis à partir de la membrane vers la phase de réception [62].

##### **IV.4.2.1.1. Mécanisme de transport dans le système de type I**

La phase interne contient un composé (B) qui doit être insoluble dans la phase organique et réagit irréversiblement avec le soluté (A) qui a traversé la membrane liquide [63]. Le complexe formé (AB) par la réaction entre le soluté et l'agent de piégeage (B) est insoluble dans la membrane afin d'empêcher sa diffusion de nouveau vers la phase externe. La réaction en phase interne entre le soluté desextré et le composé (B) maintient la concentration en soluté (A) dans cette phase presque nulle, ce qui favorise un gradient de concentration suffisant pour extraire le soluté au maximum à partir de la phase externe d'alimentation [67].

Grâce au petit volume de la phase interne, le soluté (A) dont la forme de complexe (AB) peut atteindre des concentrations très élevées. Le schéma suivant montre le mécanisme de transport de système de type I (Figure 18).



**Figure 18:** Mécanisme de transport de type I (transport non facilité).

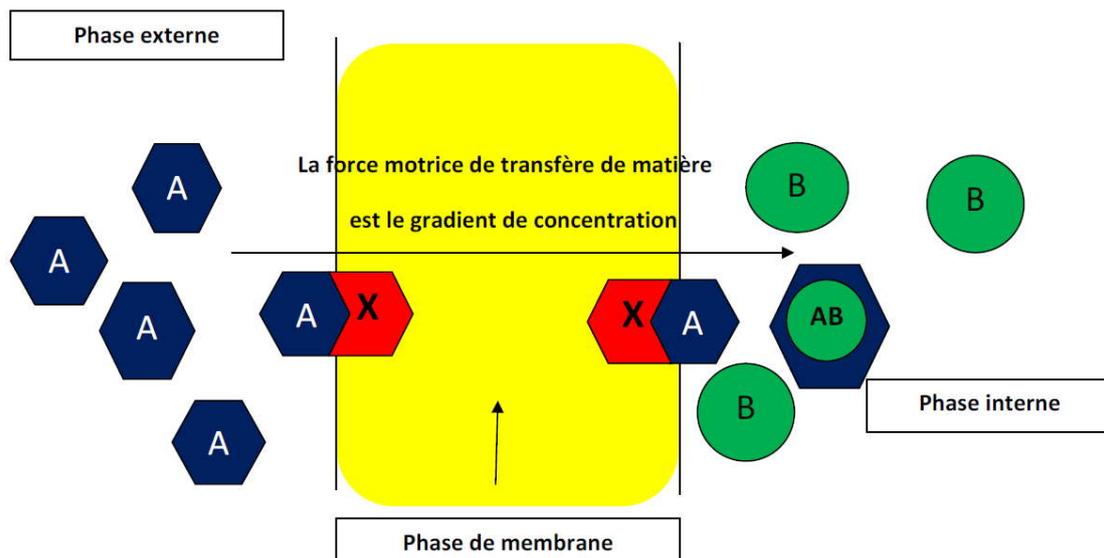
Les exemples de ce système sont l'extraction des acides et des bases faibles contenus dans les eaux usées tels que l'élimination du phénol avec NaOH comme une solution interne et l'élimination d'ammoniaque avec une solution de  $H_2SO_4$  dans la phase interne [63].

#### IV.4.2.2. Système de type II

Ce système est connu par le transport facilité. A cause de son insolubilité dans la phase membrane, le soluté à extraire ne peut traverser la phase organique qu'à l'aide d'un transporteur (extractant) pour le déplacer à partir de la phase aqueuse externe vers la phase aqueuse interne à travers la membrane.

##### IV.4.2.2.1. Mécanisme de transport de type II

Dans ce cas, un composé réactif (extractant ou transporteur) (X) est incorporé dans la phase de membrane, il est complètement soluble dans la phase de membrane et totalement insoluble dans les phases adjacentes, phase externe d'alimentation et phase réceptrice. A l'interface phase externe/phase membrane, l'extractant (X) forme sélectivement et réversiblement avec le soluté (A) à extraire un complexe (AX) soluble dans la membrane (Figure 19).



*Figure 19 : Mécanisme de transport de type II (transport facilité).*

Grace à son gradient de concentration, le complexe (AX) diffuse à travers la membrane vers l'interface membrane/phase interne. A cette interface le complexe (AX) réagit alors avec l'agent de piégeage (B) contenu dans la phase interne pour former un complexe avec le soluté transporté (A) plus stable que le complexe formé avec le transporteur (X). En raison de cette réaction, la destruction de complexe AX est favorisée et le soluté A est irréversiblement lié à cet agent B, alors que l'extractant X est régénéré et retourne à travers la membrane vers la première interface membrane/phase externe pour transporter de nouveau le reste du soluté [70]. On peut aussi jouer sur le gradient de pH entre la phase externe et la phase interne dans le cas des extractants acides ou basiques.

#### IV.5. Composition de la membrane liquide émulsionnée

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 source ou 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 quatre composants.

- a) Transporteur/support à transfère l'ion métallique de l'externe à la phase interne
- b) Tensioactif/ stabilisateur du système
- c) Diluants/solvant organique
- d) Phase interne

## IV.6. Formulation de la membrane liquide émulsionnée

### IV.6.1. Transporteur

Un transporteur connu également en tant qu'agent d'extractant est un composé actif responsable du transfert d'un ou plusieurs solutés d'une phase à l'autre. Il détermine le flux et la sélectivité membranaire pour un soluté considéré par sa nature, sa concentration, son hydrophobicité et ses caractéristiques cinétiques, telles que les vitesses de complexation et de décomplexation. On distingue trois catégories de transporteurs : acides, basiques et neutres selon leurs comportements chimiques [71-73].

Un transporteur peut être acide, basique, solvatant ou neutre:

- Extractants acides ou les échangeurs de cations : Ils extraient les métaux par le mécanisme d'échange de cations. Ce sont des extractants chélatants ou non-chélatants contenant un ou plusieurs protons ionisables. L'extraction se produit par simple réaction de l'acide organique avec les cations (solutés à extraire) de la phase aqueuse, en échangeant ces derniers avec les propres protons de l'acide pour former un complexe neutre. Les transporteurs de cette catégorie sont les suivants: les hydroxyoximes (P50, LIX84, LIX860), les  $\beta$ - hydroxyquinoléines (Kelex100); les  $\beta$ -dicétones (acétylacétone, LIX54), les acides carboxyliques (acides naphthéniques, acides versatiques), les acides organophosphoriques (DEHPA, D2EHPA, DBP), les acides organophosphoniques (PC88A, Ionquest 801) et les acides organophosphiniques (Cyanex272, DTPA).
- Extractants basiques ou échangeurs d'anion: Les extractants les plus courants sont les sels d'ammonium à fort poids moléculaire. Le soluté sous la forme d'une espèce anionique dans la phase aqueuse est extrait comme un ion par le sel d'amine. Les transporteurs de cette catégorie inclus : (Primene JMT), les amines secondaires (Amberlite LA-2), les amines tertiaires (TOA, TNOA, Alamine 336) et les sels d'alcyllammonium quaternaire (Aliquat 336).
- Extractants solvatants : Un composé organique est dit solvatant s'il possède un atome d'oxygène, de soufre, de phosphore ou d'azote susceptible d'engager un doublet

électroniques dans une liaison. L'extractant agit par le biais de son pouvoir donneur, c'est une base de Lewis hydrophobe donnant lieu à des interactions de type accepteur-donneur avec les espèces métalliques neutres de la phase aqueuse. L'espèce extraite se trouve solvatée sous forme moléculaire électriquement neutre. Les extractants solvatants les plus utilisés sont : Les éthers, les cétones, les alcools, les composés phosphorylés tels que l'oxyde de la trioctylphosphine (TOPO) et les esters phosphoreux (TBP).

Le choix de l'extractant pour un procédé d'extraction par membrane liquide émulsionnée constitue une étape cruciale pour réaliser une extraction efficace. Généralement, il est déterminé suite à des considérations technico-économiques et propriétés physico-chimiques. Cependant, l'extractant présente un certain nombre de caractéristiques, parmi lesquels on peut citer [74] :

- ✓ Peu soluble dans les phases aqueuses d'extraction et dés extraction.
- ✓ Se solubiliser facilement en phase organique.
- ✓ Assurer le rôle de transporteur et ne pas présenter de trop fortes interactions attractives avec l'espèce à transporter.
- ✓ Haute sélectivité pour le métal séparé
- ✓ Une stabilité physico-chimique, l'extractant ne devra pas se dégrader sous l'effet d'une oxydation, d'une augmentation de la température ou du pH. Il ne devra pas non plus participer à des réactions non réversibles avec les solutés.
- ✓ Pour la mise en oeuvre du procédé, la toxicité, l'inflammabilité et la volatilité doivent être pris en considération. L'extractant utilisé doit être non toxique et non corrosif. Seuls les extractants peu volatils peuvent intervenir dans un appareillage ouvert.
- ✓ Un fort pouvoir d'extraction
- ✓ Réagisse de manière réversible avec le métal de telle sorte que le métal peut être récupéré par une réaction d'épuration
- ✓ Taux d'extraction élevé à l'interface externe des globules d'émulsion

D'après la littérature, différents types d'extractants ont été utilisés dans l'extraction de différents ions métalliques par la technique de membrane liquide émulsionnée. Ils sont résumés dans le tableau 11 :

Tableau 11 : Extractants utilisés dans l'extraction des métaux par la technique de MLE

Extractant	Métal	Solution d'alimentation	Tensioactif	Solution d'épuration	Diluant	[ReF]
Cyanex272	Cu	CuSO <sub>4</sub>	ECA5025 DNP-8	6N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Tetradecane	[75]
	Ni	NiNO <sub>3</sub>	ECA5025 DNP-8	6N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Tetradécane	[75]
	Zn	ZnSO <sub>4</sub>	ECA5025 DNP-8	6N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Tetradecane	[75]
D2HMTPA	Ni	NiCl <sub>2</sub>	n'est pas mentionnée	HNO <sub>3</sub>	Kérosène	[76]
	Te	TeCl <sub>4</sub>	Span80	HNO <sub>3</sub>	Kérosène	[77]
	Sr	SrCl <sub>2</sub>	Span80	HNO <sub>3</sub>	Kérosène	[78]
	Ag	AgNO <sub>3</sub>	Span80	HNO <sub>3</sub>	Toluène	[79]
		AgNO <sub>3</sub>	n'est pas mentionnée	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Kérosène	[80]
	Pb	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	ECA5025	HCL	Toluène	[79]
	An		DNP-8	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Kérosène	[81]
	Zn	ZnCl <sub>2</sub>	ECA5025	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Kérosène	[82]
		ZnSO <sub>4</sub>	DNP-8	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Tetradecane	[75]
	Cu	CuSO <sub>4</sub>		HCL	Tetradecane	[75]
	Cd	CdCl <sub>2</sub>	Span80-ECA4630	HNO <sub>3</sub>	Kérosène	[76]
	DEHPA	Zn	ZnSO <sub>4</sub>	Span80	HNO <sub>3</sub>	n-Dodecane
	Cd	Pure	P X 100	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Paraffin	[84]
	PC-88A	Co	CoSO <sub>4</sub>	P X 100, Span80	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	n-Heptane
	Ni	NiSO <sub>4</sub>	Span80	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	n-Héptane	[85]
	Zn	ZnCl <sub>2</sub>	Span80	HNO <sub>3</sub>	n-Héptane	[86]
	DEHMTPA	Zn	ZnSO <sub>4</sub>	Span80	Thiourea	n-Dodecane
MSP-8	Pd		ECA4630 Span80	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	n-Héptane	[87]
LIX 65N	Cu	Sel de Cu	ECA4630 Span80	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	n-Héptane	[88],[89]
LIX 984	Cu	CuSO <sub>4</sub>	ECA 5025 DNP-8	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Kérosène	[75]
	Ni	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	ECA 5025 DNP-8	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Tetradecane	[75]
	Zn	ZnSO <sub>4</sub>	ECA 5025 DNP-8	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Tetradecane	[75]
LIX 860	Cu	CuSO <sub>4</sub>	ECA 5025 DNP-8	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Tetradecane	[75]
	Ni	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	ECA 5025 DNP-8	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Tetradecane	[75]
	Cd	ZnSO <sub>4</sub>	ECA 5025 DNP-8	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Tetradecane	[75]
LIX 64N	Cu	Sel de Cu	Span80	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Tetradecane	[89]
	Zn	ZnCl <sub>2</sub>	n'est pas mentionnée	HCl	Kérosène	[76]
LIX63	Cd	CdCl <sub>2</sub>	n'est pas mentionnée	HCl	Kérosène	[76]
	Ni	NiCl <sub>2</sub>	n'est pas mentionnée	HCl	Kérosène	[76]
LIX63	Cu	Sel de Cu	Span80	0,25-2,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Kérosène	[89]
Acorga P17	Cu	Sel de Cu	Span80	2,3M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Kérosène	[89]
Acorga P50	Cu	Sel de Cu	Span80	2,3 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Kérosène	[89]
Kele X100	Cu	Sel de Cu	Span80	2,3 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Kérosène	[89]
SME 529	Cu	Sel de Cu	Span80	2,3M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Kérosène	[89]
Primene JMT	Ag	Sel d'Argent	n'est pas mentionnée	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Tetradecane	[90]
Adogen 364	Pt	pure	Span80	NaOH	Dimethyl-Benzène	[91]
	Cd	Cd pure	Span80	NaOH	Diméthyle-Benzène	[91]
Aliquat 336	Mo	Sel Na-Mo	Monesan	NaOH	Kérosène, Heptane	[92]
Aliquat 336	U	Minerai de Granite	Span80	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> /CO <sub>3</sub>	Kérosène	[93]

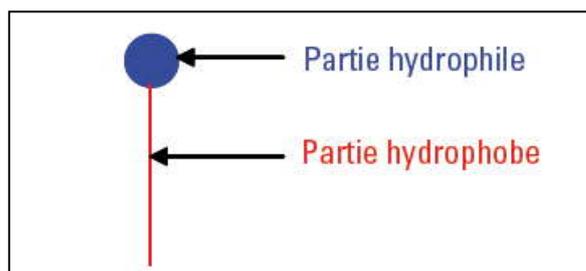
#### IV.6.2. Tensioactif / Surfactant

Les composés tensioactifs ou agents de surface, appelés en anglais surfactants (abréviation de **SURFaceACTIVEAgeNTS**) ont, du fait de leur structure, la propriété de s'adsorber aux interfaces et donc de diminuer les tensions interfaciales. Les tensioactifs jouent un rôle essentiel dans la formation et dans la conservation des émulsions.

Les molécules tensioactives comportent deux parties de polarités différentes comme illustré sur la figure 20 [94].

- Une partie apolaire, hydrophobe et lipophile, présentant une affinité pour les huiles (soluble dans l'huile).
- Une partie polaire, hydrophile, présentant une affinité pour l'eau (soluble dans l'eau).

La partie lipophile est constituée d'une ou de plusieurs chaînes hydrocarbonées aliphatiques, linéaires, ou ramifiées, aromatiques ou encore alkyl-aromatiques. Le caractère hydrophobe croît avec le nombre d'atomes de carbone et diminue avec le nombre d'insaturation [95].



*Figure 20 : Schéma simplifié de la structure d'un tensioactif*

##### IV.6.2.1. Types de tensioactifs

Les tensioactifs se différencient par la nature de la tête polaire, ionique et non ionique, et suivant la nature et la structure de la partie hydrophobe [96], de cette différence on peut avoir deux classes de tensioactifs:

A. Les tensioactifs ioniques :

- Tensioactifs anioniques
- Tensioactifs cationiques :
- Tensioactifs zwitterioniques (amphotères)

B. Les tensioactifs non ioniques :

Dans le cas de cette classe de tensioactifs, le caractère hydrophile est dû aux groupements fonctionnels neutres. Ils ne donnent pas lieu à des ions en solution aqueuse.

Leur solubilité dans l'eau est due à la présence, dans la molécule, de groupements fonctionnels ayant une forte affinité pour l'eau. Le terme « non ionique » s'applique aux alcools et alkylphénols éthoxylés et/ou propoxylés, esters de saccharose, alcanolamides grasses,.. etc.

#### IV.6.2.2. Choix des tensioactifs

Le critère de choix de tensioactif repose essentiellement sur son pouvoir de réduction de la tension interfaciale entre deux liquides immiscibles à émulsionner. En 1949, **Griffin [97]** introduisait le concept de Balance Lipophile Hydrophile (BLE) qui permet de préciser la nature plutôt hydrophile ou plutôt lipophile d'un tensioactif.

Plusieurs équations empiriques permettent de calculer le BLH à partir de la formule chimique du tensioactif. L'échelle de **Griffin** est donc un moyen simple de sélectionner un tensioactif en fonction de ses propriétés macroscopiques pour un procédé industriel donné. Il s'agit d'une échelle arbitraire comprise entre 0 et 20, appliquée habituellement aux tensioactifs non ioniques.

- La valeur (0) correspond à un produit totalement hydrophobe.
- La valeur (20) correspond à un produit totalement hydrophile.

D'après cette échelle, la valeur de BLH qui correspond à un tensioactif équilibré est de 10. Selon le tableau 12, on peut prévoir à la fois l'apparence et l'application d'une solution micellaire de tensioactifs en connaissant seulement son BLH.

**Tableau 12 : Application des tensioactifs selon le BLH [98]**

<i>BLH</i>	1-4	3-6	6-8	8-10	10-13	13-20
Apparence de la solution aqueuse	Non dispersable	Peu dispersable	Dispersion après agitation	Dispersion stable	De translucide à claire	Claire
<i>BLH</i>	3-6	7-9	8-14	9-13	10-13	12-17
Application	Emulsifiant (eau/huile)	Agent mouillage	Emulsifiant (huile/eau)	Détergent	Solubilisant	Dispersant

Le tensioactif choisi pour la fabrication et la stabilisation des émulsions dans le procédé d'extraction par MLE doit obéir aux critères suivants [71] :

- Abaissement du taux de dissolution des globules d'émulsion dans un mélangeur.

- Il doit être complètement immiscible avec la phase d'alimentation et la phase réceptrice
- Très soluble dans la phase membranaire.
- Abaissement du taux de gonflement des globules d'émulsion dû à la pression osmotique.
- Perfectionnement du taux d'extraction de métal.
- Gardant la sélectivité élevée pour que le métal soit séparé.
- Facilité d'émulsification.
- Stabilité chimique de l'agent tensioactif.

#### IV.6.3. Diluant

Le diluant représente le constituant principal d'un solvant d'extraction industriel (60 à 95%) et son coût est un facteur économique essentiel. On a longtemps considéré qu'il s'agissait d'un constituant dont le rôle était surtout d'améliorer certaines propriétés physico-chimiques de l'extractant : masse volumique, viscosité, volatilité, tendance aux entraînements mécaniques,..etc. Divers études ont cependant montré que les diluants jouent un rôle fondamental dans la thermodynamique et la cinétique des échanges liquide-liquide [99]. On utilise comme diluant des mélanges complexes d'hydrocarbures issus de la distillation du pétrole. Les diluants polaires, favorisent l'homogénéité de la phase solvant (suppression ou retardement de l'apparition d'une troisième phase). La performance de la membrane est favorisée par l'addition de diluants aromatiques et aliphatiques grâce à leur faible solubilité dans l'eau. Par conséquent, ils donnent à l'émulsion une grande stabilité. Il y a plusieurs considérations pour choisir un diluant approprié [7] :

- i) Mutuellement soluble avec un agent d'extraction ;
- ii) Avoir une solvabilité élevée pour une espèce métallique à extraire, 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) Basse toxicité en raison de souci environnemental
- vii) Pas cher et facilement disponible ;

Plusieurs propriétés doivent être considérées dans le choix des diluants appropriés. Il s'agit notamment des propriétés telles que la gravité spécifique, la viscosité et la polarité.

Les diluants les plus couramment utilisés sont le n-hexane, le kérosène, le cyclohexane, le benzène, le toluène, le tétrachlorure de carbone et le chloroforme. Les diluants aliphatiques sont généralement les plus préférés que les diluants aromatiques qui sont plus toxiques.

#### **IV.6.4. Phase interne**

Une solution acide ou basique peut être utilisée comme une phase interne (phase d'épuration) dans un processus de MLE. Le taux d'extraction du soluté augmente également avec une augmentation de la quantité du réactif interne présent dans l'émulsion [56].

#### **IV.7. Désémulsification (Rupture de l'émulsion)**

La technique de désémulsification consiste à une séparation bien adaptée de l'émulsion qui a été utilisée dans l'extraction du soluté. Une fois que la séparation des deux liquides immiscibles (phase de membrane et phase aqueuse interne concentrée en soluté) est réalisée, la membrane est recyclée pour une autre opération d'extraction.

Les techniques de désémulsification des émulsions eau-dans-l'huile les plus utilisées sont des traitements chimiques et traitements physiques.

##### **IV.7. 1. Traitements physiques**

Les techniques physiques incluent le chauffage, le cisaillement, l'irradiation ultrasonore et l'application du champ électrostatique (haut voltage) à l'émulsion E/H [100].

D'autres méthodes non-conventionnelles peuvent être aussi utilisées telles que la désémulsification par congélation, microondes et par membranes poreuses hydrophiles.

##### **IV.7. 2. Traitements chimiques**

La désémulsification chimique nécessite l'ajout d'un produit chimique qui favorise la rupture de l'émulsion. D'après les essais déjà réalisés, on peut citer les tensioactifs polymériques, les copolymères, le polyoxyéthylène, le polyester, le polypropylène, mélange de tensioactifs [101], et les alcools [102]. Ces substances augmentent les forces d'attraction et réduisent la tension interfaciale ce qui favorise la séparation des phases aqueuses et huileuses. Cette méthode est très efficace en terme de séparation des phases mais l'inconvénient est que la substance ajoutée peut réagir avec le tensioactif et change ses propriétés physico-chimiques.

**VI. Références**

- [1] A. Kadous, Extraction de l'ion Uranyle par procédés d'extractions Solide- Liquide & membrane liquide supportée. Thèse de doctorat. Université Tlemcen - Algérie (2011).
- [2] J.J.Bimbenet; D. Albert; T. Gilles. Génie des procédés alimentaires ; Des bases aux applications, ©Dunod, Paris (2002) 547.
- [3] M. Chikhi. Etude de la complexation des cations métalliques en vue de leur séparation par un procédé membranaire .Thèse de doctorat. Université Constantine- Algérie (2008).
- [4] M. A. Malik, M.A. Hashim, F. Nabi, Extraction of Metal Ions by ELM Separation Technology. Journal of Dispersion Science and Technology 33 (2012) 346–356.
- [5] J.J. Trocewicz, Sample preparation of amphetamine and methamphetamine by means of supported liquid membrane technique for high-performance liquid chromatography analysis. J Sep. Sci. 24 (7) (2001) 587-592.
- [6] A. Yilmaz, A. Kaya, H.K. Alpoguz, M. Ersoz et M. Yilmaz, Kinetic analysis of chromium(VI) ions transport through a bulk liquid membrane containing *p-tert-butylcalix[4]arene* dioxaoctylamide derivative. Sep. Purf. Technol. 59 (1) (2008) 1-8.
- [7] Ho WSW and Sirkar KK, Membrane Handbook. Chapman & Hall, New York (1992).
- [8] R.Audinos, P.Isoard, Glossaire des termes techniques des procédés à membrane, Société française de filtration (1986) 142.
- [9] M.L. Hamlaoui, R. Kherrat, M. Marrakchi, N. Jaffrezic-Renault and A. Walcarius, 'Development of an ammonium ISFET sensor with a polymeric membrane including zeolite', Mater.Sci. Engin 21 (2002) 25-28.
- [10] R.W.Baker, Membrane technologies and application. John Wiley & Sons .USA (2004) 538.
- [11] J.Å. Jönsson, L. Mathiasson , Membrane extraction in analytical chemistry. J.Sep.Sci. 24 (2001) 495-507.
- [12] N. Megersa, L.Chimuka,T.Solomon, J.Å.Jönsson, Automated liquid membrane extraction and trace enrichment of triazine herbicides and their metabolites in environmental and biological samples. J. Sep.Sci. 24 (2001)567-576.
- [13] T .Araki, H. Tsukube, Liquid Membranes: Chemical Applications; Boca Raton, FL: CRC Press (1990).
- [14] M. F. San Román, E. Bringas, R. Ibañez and I. Ortiz, Liquid membrane technology: fundamentals and review of its applications. J. Chem. Technol. Biotechnol 85(2) (2010)1-10.
- [15] L. Boyadzhiev, Z. Lazarova: Liquide membranes in « Membrane Separation technology» par R.D. NOBLE, S.A. Stern (Eds), Elsevier, Amsterdam (1994).

- [16] S. Alpaydin, A. Ö. Saf, S. Bozkurt, A. Sirit, Kinetic study on removal of toxic metal Cr(VI) through a bulk liquid membrane containing p-tert-butylcalix[4]arene derivative. *Desalination* 275 (2011) 166.
- [17] J. Ramkumar, S.K. Nayak, B. Maiti, Transport of uranyl ion across a bulk liquid membrane using calixarene and synergistic agents as carriers. *J. Membr. Sci.* 196 (2002) 203-210.
- [18] A. Sahmoune, L. Mitiche, Extraction and transport of chromium (VI) through a bulk liquid membrane containing triphenylphosphine. *Annali di Chimica*, 94 (12) (2004) 929-938.
- [19] L. Mitiche, A. Sahmoune, M. Lounaci, Extraction de l'acide chromique par des extractants organophosphorés, effet des diluants chlorés. *J. Soc. Alger. Chim.* 14 (2) (2004) 171-179.
- [20] Y. Yamini, M. Chalooisiet H. Ebrahimzadeh, High selective and efficient transport of bismuth in bulk liquid membranes containing Cyanex 301. *Sep. Purif. Technol.* 28 (1) (2002) 43-51.
- [21] K.K. Bhatluri, Mriganka, S. Manna, P. Saha, A.K. Ghoshal, Supported liquid membrane-based simultaneous separation of cadmium and lead from wastewater. *J. Membr. Sci.* 459 (2014) 256-263.
- [22] S. Suren, U. Pancharoen, S. Kheawhom, Simultaneous extraction and stripping of lead ions via a hollow fiber supported liquid membrane: Experiment and modeling. *J. Indust. Engine. Chem* 20(4) (2014) 2584-2593.
- [23] J.A. Reyes-Aguilera, M.P. Gonzalez, R. Navarro, T.I. Saucedo, M. Avila-Rodriguez, Supported liquid membranes (SLM) for recovery of bismuth from aqueous solutions. *J. Membr. Sci.* 310 (2008) 13-19.
- [24] A. Gherrou, H. Kerdjoudj, Removal of gold as  $Au(Tu)_2^+$  complex with a supported liquid membrane containing macrocyclic polyethers ligands as a carrier. *Desalination* 144 (2002) 231-236.
- [25] E. Lachowicz, B. Rozanska, F. Teixidor, H. Meliani, M. Barboiu, N. Hovnanian, comparison of sulphur and sulphur-oxygen ligands as ionophores for liquid-liquid extraction and facilitated transport of silver and palladium. *J. Membr. Sci.* 210 (2002) 279-290.
- [26] M.E. Campderros, J. Marchese, Transport of niobium(V) through a TBP- Aliquat 336 supported liquid membrane from chloride solutions. *Hydrometallurgy* 61 (2001) 89-95.
- [27] M.A. Hasan, R.F. Aglan, S.A. El-Reefy, Modeling of gadolinium recovery from nitrate medium with 8-hydroxyquinoline by emulsion liquid membrane. *J. Hazard. Mater.* 166 (2009) 1076-1081.
- [28] N. Othman, S.N. Zailani, N. Mili, Recovery of synthetic dye from simulated wastewater using emulsion liquid membrane process containing tri-dodecyl amine as a mobile carrier. *J. Hazard. Mater.* 198 (2011) 103 - 112.

- [29] P. Cláudio, Jr. Ribeiro, O.S. Andrea, Costa, P.B. Iluska, Lopes, F. Frederico, Campos, A. Alessandro. Ferreira, Adriane Salum. Cobalt extraction and cobalt–nickel separation from a simulated industrial leaching liquor by liquid surfactant membranes using Cyanex 302 as carrier. *J. Membr. Sci.* 241 (2004) 45–54.
- [30] L. Li, P. Yan · W.Gao · Y. Li, Emulsion liquid membrane separation of As(III) and As(V). *Fresenius. J Anal Chem* 363 (1999) 317–319.
- [31] R. Chakraborty, S. Dattaby, Transport of  $\text{Te}^{4+}$  through liquid surfactant membrane using D2EHPA as the carrier. *J.Membr.Sci* 96 (1994) 233-240.
- [32] H. Fan, H. Zhang, H.Xie,S.Qu.Singularity in a mathematical model of emulsion liquid membrane. *Appl. Mathematical Modelling* 36 (2012) 3736 – 3742.
- [33] R.K.Goyal, N.S.Jayakumar, M.A. Hashim, Chromium removal by emulsion liquid membrane using  $[\text{BMIM}]^+[\text{NTf}_2]^-$  as stabilizer and TOMAC as extractant. *Desalination* 278 (2011) 50–56.
- [34] B.Mokhtari, K.Pourabdollah. Inclusion desalination of alkali metal cations by emulsion liquid membranes and nano-baskets of p-tert-calix[4]arene bearing di-[N-(X)sulfonylcarboxamide] and di-(1-propoxy) in para-cone conformation. *Desalination* 292 (2012) 1–8.
- [35] L. Zhao, D. Fei, Y. Dang, X. Zhou, J.Xiao, Studies on the extraction of chromium(III) by emulsion liquid membrane. *J.Hazard. Mater.* 178 (2010) 130–135.
- [36] C.R.Huang, H.Fan, D.Zhou, A closed-form solution for a mathematical model of emulsion liquid membrane. *J.Membr. Sci.* 339 (2009) 233–238.
- [37] T. Kaghazchi, A.Kargari, R. Yegani, A. Zare, Emulsion liquid membrane pertraction of L-lysine from dilute aqueous solutions by D2EHPA mobile carrier. *Desalination* 190 (2006) 161–171.
- [38] M. Rajasimman, P. Karthic, Application of response surface methodology for the extraction of chromium (VI) by emulsion liquid membrane. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 41(1) (2010)105-110.
- [39] R.Chakraborty, S.Datta, Determination of membrane thickness for emulsion liquid membrane macrodrops.A new approach. *J. Membr. Sci.* 115(1996)129-132.
- [40] S.Kiani, S.M. Mousavi, Ultrasound assisted preparation of water in oil emulsions and their application in arsenic (V) removal from water in an emulsion liquid membrane process. *Ultrason. Sonochem.* 20 (2013) 373-377.
- [41] T.C.Huang,T.Hua Tsai, Separation of Cobalt and Nickel ions in lithium nitrate solutions by solvent extraction and liquid membrane with HEHEHP. *Acta Chemica Scandinavica* 45 (1991) 383-391.

- [42] L. Bahloul, F. Ismail, M.E. Samar, H.Meradi, Removal of AY99 from an aqueous solution using an emulsified liquid membrane. Application of Plackett-Burman Design. Energy Procedia 50 (2014) 1008 – 1016.
- [43] WS .Ho, N.N .Li, Hydrometallurgical Process Fundamentals, Plenum press (1984).
- [44] O. Bechiri, F. Ismail, M.Abbessi, M.E. Samar, Stability of the emulsion (W/O): Application to the extraction of a Dawson type heteropolyanion complex in aqueous solution. J.Hazard.Mater. 152 (2008) 895-902.
- [45] T. Hano, Extraction of penicillin with liquid surfactant membrane, J.Chemic. Engen of Japon 23(6) (1990) 772-775.
- [46] S.Bourenane, M.H.Samar, Extraction of cobalt and lead from waste water using a liquid surfactant membrane emulsion. Acta Chim. Slov. 50 (2003) 663-675.
- [47] S. H. Lin, C.L.Pan, H.G.Leu, Liquid membrane extraction of 2-chlorophenol from aqueous solution. J. Hazourd. Mater B 65(3) (1999) 289-304.
- [48] T.Kakoi, M.Goto, F.Nakashio, Separation of platinum and palladium by liquid surfactant membranes utilizing a novel bi-functional surfactant. J.membr. sci. 120(1999)77-88.
- [49] A.Kargari, T.Kaghazchi, M.Soleimani, Role of emulsifier in the extraction of gold (III) ions from aqueous solutions using the emulsion liquid membrane technique. Desalination 162 (2004) 237-247.
- [50] M. Teresa, A. Reis etM. R. Carvalho, Recovery of zinc from an industrial effluent by emulsion liquid membranes. J. Mem. Sci. 84 (3) (1993) 201-211.
- [51] P. Dzygiel, P. Wiczoreck, Extraction of amino acids with emulsion liquid membranes using industrial surfactants and lecithin as stabilizers. J. Mem. Sci.172 (2000) 223-232.
- [52] H. Habaki, R. Egashira, G. W. Stevens, J. Kawasaki. A novel method improving low separation performance for W/O/W ELM permeation of erythromycin. J. Mem. Sci. 208 (2002) 89-103.
- [53] M.A. Fedotov, O.M. Ilinich, L.I. Kuznetsova, G.L. Semin, Yu.S. Vetchinova and K.I. Zamaraev. The liquid phase removal of NO and H<sub>2</sub>S pollutants using membrane separation of the homogeneous catalyst. Catalysis Letters 6 (1990) 417-422.
- [54] J. Gong, X.Dan Li, C. Lu Shao, B. Ding, D.Rae Lee, H.Yong Kim, Photochromic and thermal properties of poly(vinyl alcohol)/H<sub>6</sub>P<sub>2</sub>W<sub>18</sub>O<sub>62</sub> hybrid membranes.Mater Chem Phys 79 (2003) 87-93.
- [55] O. Bechiri, M. Abbessi, M. Elhadi Samar et R. Belghiche, Extraction du complexe(α<sub>1</sub>P<sub>2</sub>W<sub>17</sub>O<sub>61</sub>Fe)<sup>7-</sup> par membrane liquide émulsionnée. Afrique Science 03(1) (2007) 90-108.
- [56] M. Chakraborty, C. Bhattacharya, S. Datta, 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, California (2010) 141–199.

[57] M.Goto, H.Yamato, Effect of new surfactants on zinc extraction with liquid surfactant membrane. *J. membr. Sci* 57 (1991) 161-174.

[58] R.P and Li, N.N Cahn, Separation of phenol from wastewater by liquid membrane. *Separation Science* (1974) 505-519.

[59] R. Sabrya, A. Hafez, M.Khedr, A.Hassanin, Removal of lead by an emulsion liquid membrane. *Desalination* 212(1-3) (2007) 165–175.

[60] S.Chaouchi, O. Hamdaoui, Acetaminophen extraction by emulsion liquid membrane using Aliquat336 as extractant. *Sep.Purif.Technol* 129(2014)32-40.

[61] K. Goyal, N.S Jayakumar, M.A Hashim, Chromium removal by emulsion liquid membrane using [BMIM]<sup>+</sup>[NTf<sub>2</sub>]<sup>-</sup> as stabilizer and TOMAC as extractant. *Desalination* 278(1–3) (2011) 50–56.

[62] M. Poux, J.P. Canselier, Procédés d'émulsifications : mécanismes de formation des émulsions, *Techniques de l'Ingénieur* (2004)12.

[63] P. Brochette. Emulsification, *Techniques de L'ingénieur, Traité Génie Des Procédés* J2150.

[64] R.D. Noble, S.A. Stern; *Membrane Science and Technology Series 2, Membrane Separation Technology Principles and Applications*; Elsevier; Amsterdam (1995).

[65] V.S. Kislik; *Liquid Membrane: Principles & Application in Chemical Separation & Wastewater Treatment*; Elsevier, Amsterdam, UK (2010)165, 368.

[66] D. Pareau, M. Stambouli, Extraction par membranes liquides émulsionnées, *Les Techniques de l'Industrie minerale. Hydrométallurgie 2* (2006) 20 – 25.

[67] H.B. Mat; Selective emulsion liquid membrane extraction of silver from liquid photographic waste industries; Thèse de doctorat; Universite de technologie; Malaysia (2006).

[68] T.C. Frank, L. Dahuron, B.S. Holden, W.D. Prince, A.F. Seibert; *Perry's chemical engineers handbook*; McGraw-Hill Companies, Inc; New York, USA (2008) 104.

[69] S.B. Rose, F. Karimi, A study of the heavy metal extraction process using emulsion liquid membranes. Thèse de doctorat, University de Technology; Sweden (2012).

[70] J.P. Brun, Procédés de séparation par membranes; *Transport Techniques membranaires Applications* ; Masson (1989) 237-244.

[71] M. Ykene; Transport des cations Zn<sup>2+</sup> et Cd<sup>2+</sup> à travers une membrane liquide supportée (MLS) et une membrane polymère plastifiée (MPP); Mémoire de Magister; Université Tizi Ouzou, Alger (2011).

- [72] G .Coté. Extraction liquide-liquide ; Bases Physico-chimie des procédés; Technique de l'ingénieur, J2 761.
- [73] P. M Jilska, S.W Geoff, "Use of Emulsion Liquid Membrane Systems in Chemical and Biotechnological Separations," Taylor & Francis Group, LLC (2009) 709–740.
- [74] A.B. Idrissi, Extraction par solvant : Etude et modélisation du système tributylphosphate-Acides Mono carboxyliques ; Thèse de doctorat Toulouse, France (2006).
- [75] R. Bhavani, T.Neena, W. John, Emulsion liquid membrane for wast-water Treatment: Equilibrium models for some typical metal extractant systems.. Environ. Sci. Technol., 28 (1994) 1090.
- [76] C.Y Shiau , S.W Jung, Selective extraction of metal ions through liquid surfactant membranes. J. Chem. Technol. Biotechnol 56 (1) (1993) 27–33.
- [77] C. Runu, D. Siddharta, Transport of  $\text{Te}^{4+}$  through liquid surfactant membrane using D2EHPA as the carrier, J. Membr. Sci. 96 (1994) 233.
- [78] E. Inci, K. Rahmi, G. Gungor, Extraction of strontium ions with emulsion liquid membrane technique. J. Membr. Sci 80 (1, 2) (1993) 319-325.
- [79] R.M. Izatt, G.C. LindH, R.L. Bruening, P. Huszthy, C.W. McDaniel, J.S. Bradshaw, J.J. Christensen: Separation of Silver from Several Transition and Post-Transition Metal Cations Using Pyridone and Triazole Macrocycles in Liquid Membrane Systems (Part 14 of Proton-Ionizable Crown Compounds), Anal. Chem 60 (1988) 1694-1699.
- [80] S.C. Lee, B.S. Ahn, W.K. Lee, Mathematical modeling of silver extraction by an emulsion liquid membrane process, J. Membr. Sci. 114 (1996) 171.
- [81] J.Q., Shen, W.P. Yin, Y.-X. Zhao, L.-J. Yu, Extraction of alanine using emulsion liquid membrane featuring a cationic carrier. J. Membr. Sci 120 (1996) 45-30.
- [82] C-Y. Shiau Analysis of Transport Rate of Zinc Extraction Through Liquid Surfactant Membrane, Sep. Sci. Technol., 26 (1991) 1519.
- [83] H.J. Bart, H. Jüngling, N. Ramaseder, R. Marr. Water and solute solubilization and transport in emulsion liquid membranes. J. Membr. Sci 102 (1995) 103.
- [84] S.Gabriel, M. Abraham, Cadmium Removal from Aqueous Solutions by a emulsion liquid membrane- The effect of resistance to mass transfer at the outer oil-water interface, Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects, 151 (1998) 77.
- [85] H. Kasaini, F. Nakashio, M. Goto, Application of emulsion liquid membranes to recover cobalt ions from a dual-component sulfate-solution containing nickel ions. J. Membr. Sci. 146 (1998) 159–168.
- [86] M .Goto, H. Yamamoto, K. Kondo, F. Nakashio. Effect of new surfactant on zinc extraction with liquid surfactant membranes. J. Membr. Sci 57 (1991) 161.

- [87] T. Kakoi, N. Horinouchi, M.Goto, F. Nakashio, Selective recovery of palladium from a simulated industrial waste water by liquid surfactant membrane process, *J. Membr. Sci.* 118 (1996) 63.
- [88] M. Goto, J. Irie, K. Kondo, F. Nakashio, Electrical demulsification of w/o emulsion by continuous tubular coalescer. *J Chem Eng Jpn* 22 (1989) 401-406.
- [89] W. Volkel, W. Halwachs, K. Schugerl, Copper extraction by means of a liquid surfactant membrane process, *J. Membr. Sci.* 6 (1980) 19.
- [90] S.-Y. B. Hu, M. W. John, Emulsion liquid membrane extraction of copper using a hollow fiber contactor, *AIChE J.*, 44(3) (1998) 570.
- [91] Q. M.Li, Q.Liu, Q.F.,Zhang, J.Z.Guo, Wei X J. Separation study of mercury through an emulsion liquid membrane, *Talanta*, 43(1996) 1837.
- [92] S. K. Prashart, V. M. Vijay Kumar, Application of ELM process for enrichment of molybdenum from aqueous solutions, *J. Membr. Sci.*, 201 (2002) 123.
- [93] S. El Sayed. Maysa, Uranium extraction from gattar sulfate leach liquor using aliquat - 336 in a liquid emulsion membrane process. *Hyrometallurgy* 68(2003) 51–56
- [94] T. Cserhati. E. Forgacs, G. Oros; Biological activity and environmental impact of anionic surfactants; *Environment International* 28 (2002) 337– 348.
- [95] C. Larpant, Tensioactifs, *Techniques de L'ingénieur, Traité Physico-Chimiques*, K 342
- [96] R. Bordes ; Synthèse, Physicochimie et Polymérisation de Tensioactifs Paires d'Ions Dérives du Nobornene ; Thèse doctorat; Université Toulouse III - Paul Sabatier (2007).
- [97] B. Cabane, S. Hénon ; *Liquides Solutions, dispersions, émulsions, gels*; Nouvelle edition Belin ; Paris Cedex (2007) 256-257.
- [98] K. Holmberg, B.Jonsson, B. Kronberg B.Lindman, *Surfactants and Polymers in Aqueous Solution*. 2 Ed., John Wiley & Sons Ltd. (2003).
- [99] A.K. Pabby, S.S.H. Rizvi, A.M. Sastre; *Handbook of membrane separations: chemical, pharmaceutical, food, and biotechnological applications*; Taylor & Francis Group; Boca Raton, FL, USA (2009)709-730.
- [100] G.C. Sahoo, N.N. Dutta; *Perspectives in Liquid Membrane Extraction of Cephalosporin Antibiotics*; *Advances in Biochemical Engineering/ Biotechnology* 75 (2002) 209-242.
- [101] L.E. Lundgaard, G. Berg, S. Ingebrigtsen, P. Atten; *Electrocoalescence for Oil–Water Separation: Fundamental Aspects; Emulsions and emulsion stability*; Taylor & Francis. Group; Floride, USA (2006)551.

[102] Z. Zhang, G. Xu, F. Wang, S. Dong, Y. Chen; Demulsification by amphiphilic dendrimer copolymers; *Journal of Colloid and Interface Science*; 282 (2005) 1–4.

## I. Introduction

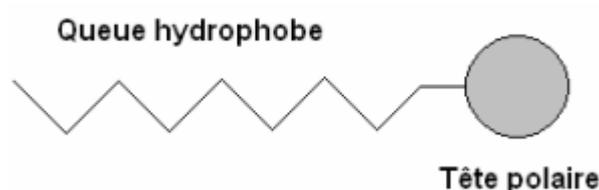
Durant les années 20 et 30, les développements en chimie ont permis des progrès dans le domaine des tensioactifs et des détergents en augmentant le nombre de familles de matériaux utilisables.

Très importants au niveau économique et commercial. Des applications diverses dont les produits pharmaceutiques et la récupération du pétrole brut qui ont accentué la nécessité de compréhension et de manipulation d'interfaces par le biais de l'action de tensioactifs.

Les tensioactifs sont synthétisés à partir de ressources pétrochimiques, aujourd'hui les tensioactifs d'origine renouvelable représentent environ 20 % de la production mondiale [1]. L'utilisation des tensioactifs est à l'heure actuelle à l'origine de nombreuses formulations dans des domaines variés tels que l'agrochimie, la pharmacologie et la préparation et la stabilisation des peintures [2].

## II. Définition

Les tensioactifs, appelés aussi agents de surface ou surfactifs, sont des composés amphiphiles (composés dont les molécules possédant une partie polaire ayant une affinité marquée pour l'eau liée à une partie non polaire ayant une affinité pour les huiles), d'origine naturelle ou synthétique. La structure chimique des tensioactifs est constituée de deux parties de polarités différentes : une tête polaire à caractère hydrophile (polaire ou chargé) liée à une chaîne hydrocarbonée (linéaire ou ramifiée) à caractère hydrophobe, comme le montre la figure 21 :



**Figure 21** : Schéma simplifié d'un tensioactif

L'antagonisme au sein d'une même molécule entre les effets lipophiles et hydrophiles est à l'origine des contraintes locales qui provoquent l'adsorption de molécules du tensioactif sur diverses surfaces ou à diverses interfaces (air-eau, huile-eau ou solide-eau), ce qui leur confère le nom d'agent de surface (voir figure 22). Ceci suggère que leur partie polaire se trouve dans l'eau et que leur partie hydrophobe se trouve dans un solvant organique ou à la

surface et, par le même fait, ces molécules altèrent les propriétés de surfaces ou d'interfaces [3].

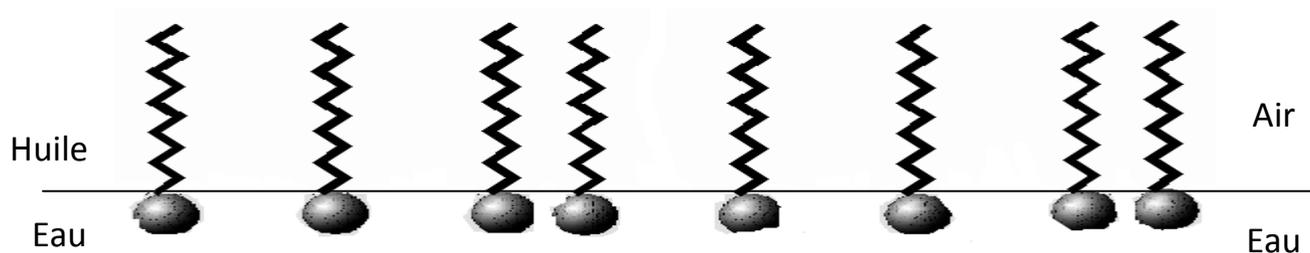


Figure 22 : Adsorption des tensioactifs aux interfaces

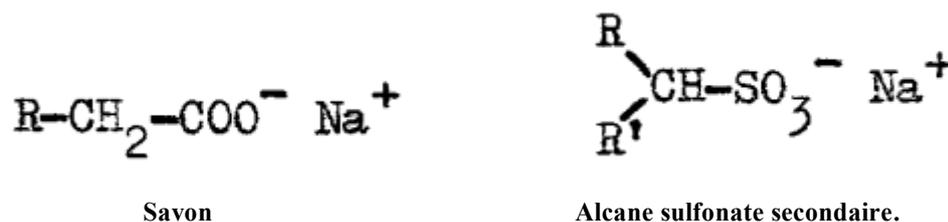
### III. Classification des tensioactifs

La classification des agents de surface est fondée sur la structure de la molécule, ou plus exactement de type de dissociation qu'ils subissent dans l'eau [4]. Dans la littérature, on rencontre diverses structures de tensioactifs, variant notamment selon la nature de la partie hydrophile qui peut être cationique, anionique, zwitterionique ou non ionique. La partie hydrophobe, quant à elle, est le plus souvent sous forme d'une chaîne aliphatique de longueur variable, ramifiée ou non [5,6].

#### III.1. Tensioactifs anioniques

Les tensioactifs anioniques sont historiquement les premiers tensioactifs utilisés sous la forme de savons et sont les premiers à avoir été synthétisés, et les plus utilisés dans le monde. Ce sont des molécules qui possédant une tête polaire chargée négativement. Ils sont généralement des alkylaryl sulfonates, alcane sulfonates, oléfine sulfonates, sels d'acides carboxyliques (savons), et sels d'esters d'acides sulfuriques (alkylsulfates), alkyléther sulfates et esters d'acides phosphoriques et polyphosphoriques. Ils s'ionisent en solution aqueuse pour donner un anion organique tensioactif et un cation (contre-ion) généralement de faible masse moléculaire, souvent un métal alcalin ; un ammonium quaternaire ou une éthanolamine. Cette classe de surfactants est la plus importante industriellement, elle représente environ 60% de la production mondiale. Cependant, les tensioactifs les plus anciennement connus et utilisés appartiennent aux sels d'acides gras, sont les seules espèces anioniques dont la partie hydrophobe provient directement de la biomasse (huiles ou graisses

végétales ou animales). Leur partie hydrophile est un groupement carboxylique (sous forme de sel de sodium ou de potassium) tandis que leur partie lipophile est une chaîne alkyle linéaire, saturée ou non, comportant entre 7 et 21 atomes de carbone. Mais les savons sont très sensibles à la présence des cations divalents ou trivalents, les sels correspondants peu solubles précipitent ou produisent une écume. A forte concentration on observe ce phénomène même avec un sel monovalent tel le NaCl. Par ailleurs, à faible pH les savons forment des acides gras libres insolubles dans l'eau. Les sulfates et les sulfonates sont plus tolérants vis-à-vis des cations multivalents, mais la sensibilité aux électrolytes reste un point faible de cette classe de tensioactifs.



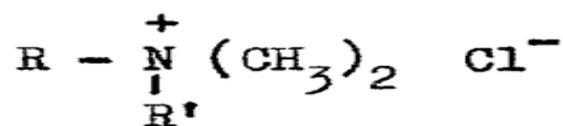
*Figure 23 : Structure d'exemple de tensioactif anionique*

### III.2. Tensioactifs cationiques

Ces tensioactifs s'ionisent en solution aqueuse en donnant naissance à un cation organique tensioactif et à un anion de faible masse moléculaire. Ces tensioactifs appartiennent soit à la famille des amines grasses qui comporte les composés de types alkylammonium : sels d'ammonium possédant au moins une longue chaîne alkyle ou alkylaryle et une tête polaire  $\text{NH}_3^+$ ,  $\text{NH}_2^+$  ou  $\text{NH}^+$  (sensibles au pH) et composés d'ammonium quaternaires « quats » dans lesquels tous les atomes d'hydrogène liés à l'azote ont été remplacés par des radicaux organiques. Le contre ion peut être un halogénure, l'ion sulfate, acétate,... etc. Si l'anion possède lui-même une longue chaîne hydrocarbonée, on a à faire à des espèces globalement neutre dites « cationique » aux propriétés très particulières et peu étudiées [5]. Soit une deuxième catégorie qui comporte les composés hétérocycliques azotés comprenant notamment les cations pyridinium, morpholinium et imidazolinium, venant en second après les « quats » du point de vue des quantités produites, ces derniers permettent la préparation de formulations concentrées en raison de leur grande solubilité dans l'eau [7]. En terme de consommation, ils représentent moins de 10% de l'ensemble des agents de surface.

De plus, ils s'adsorbent très facilement sur les surfaces chargées négativement (hydrophiles), pour les rendre lipophiles. Cette propriété est mise à profit lorsqu'on désire inverser la

mouillabilité d'une surface. Ils sont essentiellement utilisés dans des applications particulières qui font appel à leur propriété bactéricide ou dans certaines préparations nettoyantes acides [8]. Les sels d'ammonium quaternaires constituent un exemple de cette catégorie comme illustré dans la figure 24.



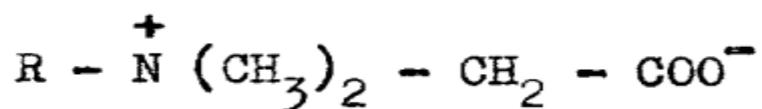
Chlorure de Tétralkyl Ammonium.

Figure 24 : Structure d'exemple de tensioactif cationique

### III.3. Tensioactifs zwitterioniques ou amphotères

Les surfactifs amphotères possèdent deux groupes fonctionnels, l'un anionique et l'autre cationique. Dans la plupart des cas, c'est le pH qui détermine le caractère dominant, ceci est dû au fait qu'il favorise l'une ou l'autre des dissociations possibles : anionique à pH alcalin ou cationique à pH acide. En milieu neutre, ils portent les deux charges qui se neutralisent. Ils sont compatibles à la fois avec les surfactifs anioniques et cationiques et présentent les propriétés principales de ces deux catégories. Ainsi, ils sont détergents, mouillants, moussants et légèrement bactéricides. En général, ils sont bien tolérés par la peau.

Les principaux surfactifs amphotères utilisées sont : Les alkylaminoacides, les sulfobetaines, certains constituants des lécithines (phospholipides tels phosphatidycholines et phosphatidyléthanolamines) et les bétaines.



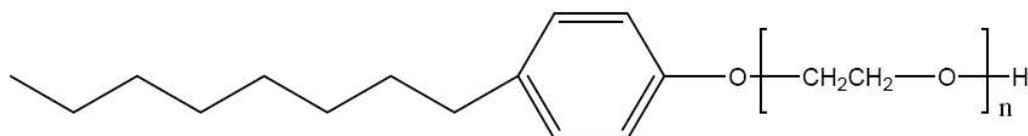
Acides aminés substitués

Figure 25: Structure d'exemple de tensioactif amphotère

### III.4. Tensioactifs non ioniques

Durant les trois dernières décennies, les tensioactifs non ioniques (figure 6) ont pris plus d'importance, jusqu'aujourd'hui, représenter plus de 35 % de la production mondiale [1]. Ces tensioactifs sont constitués de substances qui ne s'ionisent pas en solution aqueuse, leur charge est donc a priori nulle. Cependant, ils ont la particularité de posséder de longues chaînes polaires capables de former des liaisons hydrogènes avec des molécules d'eau. Ainsi, les monomères de tensioactif ("monomères") et/ou les micelles peuvent établir des liaisons hydrogène avec les cations présents dans la solution aqueuse ( $H_3O^+$  par exemple) et posséder une charge légèrement positive.

Les composés non ioniques sont obtenus par la fixation de groupe hydrophile d'oxyde d'éthylène et/ou d'oxyde de propylène sur des composés hydrocarbonés possédant des atomes d'hydrogène réactifs. L'oxyde d'éthylène conduit à des produits hydrophiles, solubles dans l'eau alors que l'oxyde de propylène (moins réactif) conduit à des composés hydrophobes, insolubles dans l'eau. Cette chimie est donc extrêmement "versatile" et permet, en jouant sur les quantités d'oxydes et sur leur répartition, d'optimiser telle ou telle propriété pour une application bien définie. Lors de ce processus, l'oxyde d'éthylène et/ou l'oxyde de propylène ne se fixent pas quantitativement sur les groupes réactifs. Les produits ne sont donc pas de composés uniformes sur le plan chimique, mais sont des mélanges d'homologues avec divers degrés d'éthoxylation et de propoxylation (avec différentes longueurs de chaînes hydrophiles). Ainsi des différences significatives de propriétés peuvent être observées pour un même type de tensioactif en fonction du fournisseur [9-11]. Les tensioactifs non ioniques constituent la classe la plus récente des agents tensioactifs [12].



**Figure 26:** Structure d'exemple de tensioactif non ionique  
(Structure d'Octyle phénol polyéthoxylé)

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,
- Un bon rapport coût/efficacité,
- Une large variété des produits disponibles,

## IV. Propriétés des tensioactifs

Les tensioactifs sont influencés par plusieurs facteurs, d'une part la nature des molécules, d'autre part la formulation globale dans laquelle se trouve le tensioactif, et enfin la température.

### IV.1. Propriétés fondamentales

#### IV.1.1. Propriétés superficielles

Présents à faibles doses dans l'eau, les tensioactifs sont adsorbés positivement à l'interface eau/air et abaissent fortement la tension de surface.

#### IV.1.2. Propriétés micellaires

A faible concentration ( $<1\text{mg.l}^{-1}$ ), la solution est constituée de molécules tensioactives situées à l'interface eau-air formant une couche monomoléculaire continue. Une fois l'interface saturée, les nouvelles molécules ajoutées se regroupent au sein du liquide soit par leurs parties hydrophiles soit par leurs parties hydrophobes; on assiste alors à la formation de micelles. On distingue différents types de micelles : Les sphériques qui existent en solution diluée et les lamellaires qui sont présentes en solution concentrée. La présence de micelles a pour conséquence une augmentation importante de la solubilité et de la solubilisation [13].

### IV.2. Propriétés pratiques

#### IV.2.1. Le mouillage

Le pouvoir mouillant se définit par la faculté d'étalement du liquide sur un substrat donné et par son pouvoir de pénétration dans les pores du tissu. Ce pouvoir mouillant participe à la mise en suspension de particules solides dans un liquide dans lequel, elles sont insolubles, en chassant la couche d'air adhérent aux particules qui gêne la dispersion dans la phase liquide.

### ***IV.2.2. Le moussage***

La mousse est un film dans lequel le tensioactif est adsorbé aux deux interfaces eau/air formant une double couche. Le pouvoir moussant est le degré d'aptitude à former la mousse. La formation de mousse, dispersion d'un volume important de gaz dans un faible volume de liquide, nécessite la présence d'agents tensioactifs qui s'adsorbent à l'interface eau-air. 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 shampooings, les produits douches et les boues de forage.

### ***IV.2.3. La dispersion***

Le pouvoir dispersant est le degré d'aptitude d'un produit à provoquer une dispersion. Les agents dispersants permettent de fixer les particules hydrophobes contenus dans une solution hydrophile, telle que de l'eau, ce qui permet de créer une dispersion, c'est-à-dire une solution aqueuse contenant des particules en suspension. Ces agents préviennent la floculation des particules, c'est-à-dire leur regroupement en plus grosses parties, qui pourraient alors facilement sédimenter dans le fond de la solution. Cette caractéristique est utilisée pour des dispersions de boues de forage et de pigments dans les peintures.

### ***IV.2.4. L'émulsion***

Le pouvoir émulsionnant est le degré d'aptitude d'un produit à faciliter la formation d'une émulsion. Il permet de disperser et de maintenir en suspension un liquide dans un autre liquide non miscible par la présence d'un agent amphiphile se plaçant à l'interface eau-huile.

### ***IV.2.5. La solubilisation***

Les tensioactifs à faible concentration, sont capables de former des solutions vraies dans une phase aqueuse. Mais lorsque leur concentration dépasse une valeur particulière (concentration micellaire critique CMC), les molécules du tensioactif se regroupent en agrégats appelés micelles. Ce regroupement se fait de sorte que leur pôle hydrophile soit le seul en contact avec les molécules d'eau. Par ce biais, certains tensioactifs sont capables de faire passer en "solution" des substances normalement insolubles dans le solvant utilisé. La

substance insoluble est prise en charge par les micelles et s'y insère. L'une des plus importantes propriétés des agrégats micellaires est leur capacité à solubiliser des substances de natures différentes [14]. A l'échelle moléculaire, la solubilisation consiste en une dissolution spontanée d'une substance (solubilisât) grâce à des interactions réversibles (électrostatiques, hydrophobes et/ou liaisons hydrogène) avec les micelles d'un tensioactif présent dans un solvant donné, afin de former une solution isotrope, thermodynamiquement stable, dans laquelle, l'activité thermodynamique du solubilisât est réduite [15,16].

### IV.3. Mode d'action des tensioactifs

Le mode d'action des tensioactifs repose sur un phénomène physique. Leur action superficielle correspond à un véritable phénomène d'adsorption. En effet, ils s'adsorbent à la surface de l'eau et s'y orientent, la partie hydrophile polaire est alors dirigée vers l'intérieur créant ainsi une discontinuité dans le film superficiel. Cette dernière engendre une diminution de la tension superficielle du solvant.

Les différents pouvoirs tels que le mouillage qui permet à la solution détersive de pénétrer dans les pores jusqu'au contact avec les impuretés, le pouvoir émulsionnant qui maintient les impuretés en solution, le pouvoir moussant qui entraîne la salissure, le pouvoir dispersant qui empêche l'agrégation de la salissure et le pouvoir solubilisant qui dissout les liquides organiques, jouent chacun un rôle important dans ce que l'on appelle le pouvoir détersif (voir figure 27).

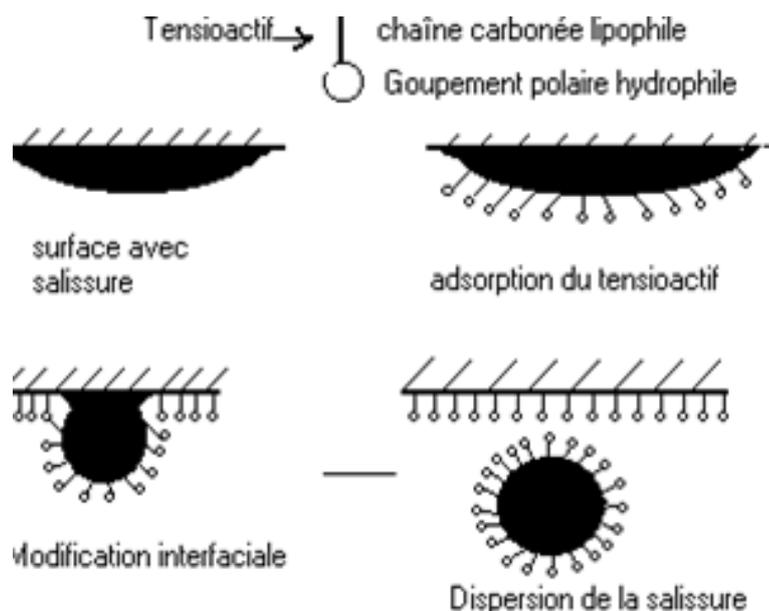


Figure 27: Mécanisme d'action des tensioactifs

#### IV.4. Caractéristiques des agents tensioactifs

##### IV.4.1. La concentration micellaire critique (CMC)

La plupart des propriétés des tensioactifs se comprennent bien, de manière qualitative, à partir de caractère amphiphile des molécules. En revanche, il existe une propriété qui n'est pas explicable simplement à ce stade : c'est la capacité des liquides comme l'eau ou l'huile à solubiliser et à transporter des quantités importantes des molécules amphiphiles. Cette solubilité ne se comprend que par la formation, en solution, de petits agrégats qu'on appelle micelles. Ces dernières, sont de petits assemblages de molécules amphiphiles qui mettent leurs chaînes hydrocarbonées à l'abri de l'eau, tout en gardant leurs groupes polaires en surface de l'assemblage, immergés dans l'eau. Nous pouvons les décrire comme de petits morceaux d'interface, enroulés sur eux-mêmes.

On note la formation de micelle dans les solutions de molécules amphiphiles (dans l'eau ou dans l'huile) lorsque la concentration en molécule dissoute dépasse un certain seuil, appelé concentration micellaire critique (CMC) [5,17]. Au-delà de la CMC, l'association des molécules amphiphiles se traduit par des changements importants dans le comportement des solutions. Plusieurs facteurs peuvent jouer sur la CMC comme la structure du tensioactif, la taille du contre-ion, la force ionique [18] et la température [19], en particulier dans le cas des tensioactifs non ioniques [20]. Les concentrations micellaires critiques des tensioactifs non ioniques (de l'ordre de  $10^{-5}$  mol.L<sup>-1</sup>) sont inférieures aux CMC des tensioactifs ioniques (de l'ordre de  $10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup>) [21,22].

##### IV.4.2. Morphologie des agrégats

Dépendamment de l'amplitude relative des forces hydrophobes et hydrophiles, les tensioactifs s'autoassocient pour former une grande variété de structures (colloïdes d'association) que l'on peut moduler en ajustant des paramètres moléculaires et thermodynamiques. En jouant sur la structure des chaînes hydrophobe et hydrophile, la concentration du tensioactif, la nature du solvant, la concentration d'un sel ou d'un co-tensioactif ajouté, et enfin la température, on obtient des micelles de structures très variées : Micelles directes, cylindriques, micelles, inverses, vésicules, cristaux liquides lyotropes cubiques, hexagonaux ou lamellaires et microémulsions.

#### IV.4.3. La tension superficielle

L'état thermodynamique des molécules superficielles d'une surface condensée, est différent de celui des molécules se trouvant à l'intérieur du liquide ; de même l'attraction des molécules superficielles vers l'intérieur est souvent plus intense que celle existant dans un liquide, ce qui entraîne leur soumission à des forces non équilibrées. On dit alors que le liquide est soumis à une tension superficielle [23].

#### IV.5. Domaines d'applications des tensioactifs

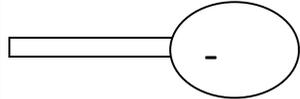
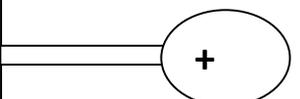
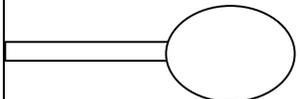
La production mondiale de tensioactifs en 2001 était de 11 millions de tonnes dont 2,4 million en Europe. Les tensioactifs anioniques représentent 55% de la production annuelle mondiale. Les composés cationiques et zwitterioniques sont beaucoup moins représentés puisqu'ils ne couvrent respectivement que 6% et 1%. Les tensioactifs non ioniques prennent d'essor pour représenter aujourd'hui 38% de la production mondiale annuelle.

Les domaines d'application des tensioactifs sont multiples. Ils jouent le rôle soit de matière première de base pour la formulation de produits détergent ou cosmétique, soit de produit auxiliaires dans les procédés de fabrication de l'industrie textile, des métaux, du cuir ou du pétrole. Les tensioactifs interviennent aussi dans la récupération assistée (tertiaire) du pétrole, en diminuant la tension interfaciale pétrole-eau à moins de  $10^{-3}$  mN/m, dans les revêtements routiers [24]. Les tensioactifs sont employés pour la flottation des minerais, technique utilisée lors de l'enrichissement du minerai. La partie noble du minerai à extraire est concentrée dans les mousses de surface obtenues en présence de tensioactifs. Donc, ils jouent le rôle soit de : détergents, agents de solubilisation, agents moussant, agents mouillant, agents dispersant et agent émulsionné. Les tensioactifs sont parfois dénommés selon la fonction qu'ils remplissent.

## IV.6. Quelques types de tensioactifs et leur utilisation

On propose dans le tableau 13 quelques tensioactifs avec leurs utilisations en esthétique.

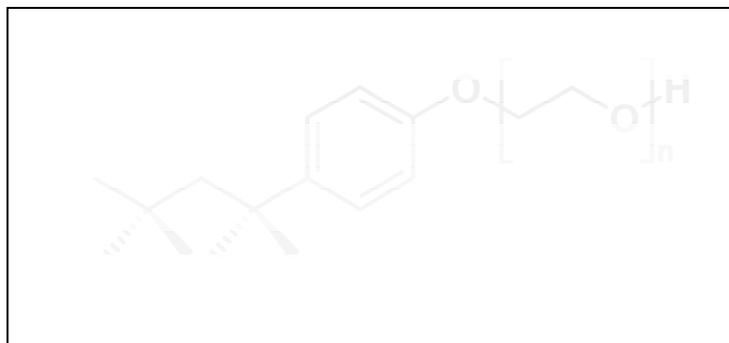
*Tableau 13 : Utilisation de quelques tensioactifs en esthétique*

Type de tensioactif	Tensioactifs anioniques	Tensioactifs cationiques	Tensioactifs non ioniques
Utilisations et contre indications éventuelles	Savons Crèmes nettoyantes Utilisé principalement comme détergents	Irritants pour les muqueuses oculaires	Opacifiant Emulsionnant gélifiants
Schéma :			
Est-ce un ion ou une molécule ?	Il possède une tête hydrophile chargée négativement : c'est un anion	Il possède une tête hydrophile chargée positivement : c'est un cation	Il possède une tête hydrophile non chargée : c'est une Molécule

## V. Le Triton X-100

Le Triton X-100 est le nom commercial de la molécule d'éther d'octylphényl de polyéthylène glycol. Cette molécule (figure 28) de formule brute  $C_8H_{17}C_6H_4(OC_2H_4)_{9-10}OH$  possède une masse molaire approximative de 625 g/mole. Le Triton X-100 est un agent tensioactif non-ionique biodégradable se présentant sous forme de liquide incolore et visqueux (250 mPa.s à 25°C), anhydre à 100 % de matières actives. Sa concentration micellaire critique (CMC) se situe entre 0,22 et 0,24mM avec un paramètre BLH égal à 13,5. Il est 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. Il est d'une grande pureté, et soluble en toutes proportions dans l'eau à 25°C, et dans la plupart des solvants organiques polaire et apolaire comme : Le benzène, le toluène, le xylène, le trichloréthylène, l'éthylène glycol, l'éther éthylique, l'éthanol, l'isopropanol, le dichloroéthylène, le dichlorométhane et le chloroforme,... etc [25].

Le produit est insoluble dans le kérosène, les solvants minéraux ainsi que le naphta VMP excepté en combinaison avec un agent de couplage, tel que par exemple l'acide oléique dans les systèmes à base de kérosène.



**Figure 28 :** Structure chimique du Triton X-100 [26].

### V.1. Propriétés physiques et chimiques

Le Triton X-100 présente les propriétés physiques et chimiques, qui sont estimées dans le tableau 14.

**Tableau 14 :** Propriétés physiques du Triton X-100

Forme	liquide
Couleur	Incolore à jaunâtre
Odeur	faible
Masse molaire	625g/mole
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

## V.2. Caractéristiques de Triton X-100

### V.2.1. Détergence

Le Triton X-100 est un détergent très efficace pour le nettoyage des surfaces; il est également efficace dans les opérations de nettoyage des textiles et est utilisé dans les formulations élaborées destinées aux usages ménagers ou industriels.

### V.2.2. Propriétés moussantes

Le Triton X-100 présente de bonnes caractéristiques moussantes et peut être utilisé en combinaison avec certains tensioactifs anioniques très moussants tels que le Triton X-301 (sulfate d'alkyl arylpolyether) sulfate d'alkyl, sulfonates d'alkyl aryl ou des amides condensées d'acides gras, pour obtenir une mousse réduite. Le Triton X-100 peut être mélangé au Triton CF- 10.

### V.2.3. Tension de surface

Le triton X-100 est un bon tensioactif comme le démontre la mesure de la baisse de la tension de surface et de la tension interfaciale de l'eau.

### V.2.4. Viscosité

L'accroissement de viscosité et la formation de gel observés pour des concentrations de l'ordre de 50% sont probablement provoqués par l'hydratation des liaisons éther de l'oxyéthylène intermoléculaire. L'accroissement de la température et/ou de la concentration en sels provoque une déshydratation partielle de ces liaisons et permet une meilleure fluidité.

Au cours d'une dilution, on évite la formation de gel en ajoutant le Triton X-100 sous agitation dans l'eau chaude.

**Tableau 15 :** Viscosité du Triton X-100 dans les solutions aqueuses

Temperature,	Viscosité, cP					
	Concentration du tensioactif % m/m					
	10	30	50	70	90	100
25	2	80	Gel	530	280	270
50	3	40	110	100	80	80
25 (1M NaCl)	7	150	640	470	260	-
25 (1M CaCl <sub>2</sub> )	7	240	101	560	310	-

L'analyse thermogravimétrique a été utilisée pour déterminer la stabilité thermique de Triton X-100, car il est parfois utilisé pour les applications hautes température. Les pertes de poids ont été déterminées à une vitesse de chauffage programmée de 10°C/ min, à partir de 35 dans des conditions de l'air ou de gaz inerte (N<sub>2</sub>).

**Tableau 16 : Analyse thermogravimétrique du Triton X-100**

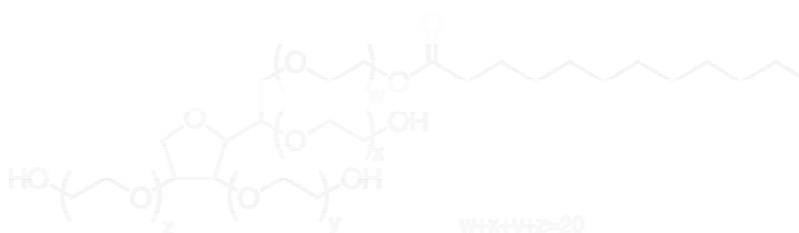
Perte de poids, %	Temperature,	
	Air	N <sub>2</sub>
1	221	210
10	291	310
50	347	380

## VI. Tween 20

Le Tween 20 est un tensioactif non-ionique biodégradable et commercial dérivé de l'oxyde d'éthylène [27]. Le Tween 20 est soluble dans l'eau, les alcools (éthylque, méthylque, isopropylque) et dans les glycols éthyléniques et propyléniques, mais il est insoluble dans les huiles minérales. Il est de stabilité relative et non toxique. Sa concentration micellaire critique (CMC) est  $8,04 \times 10^{-5}$  M à 21 °C. Ceci correspond à 0,0987g / L ou à peu près 0,01% p/v avec un paramètre *BLH* égale à 16,7 [28]. Il est de stabilité relative et non toxique. Il permet d'être utilisé comme un détergent et émulsifiant dans un certain nombre d'application domestique, scientifique et pharmacologique. Il s'agit d'un polyoxyéthylène dérivé de sorbitane, et se distingue des autres espèces dans la gamme de polysorbate par la longueur de la chaîne de polyoxyéthylène et le groupement ester d'acide gras.

### VI.1. Propriétés physico-chimiques

Quelques propriétés physico-chimiques de Tween 20 sont données dans le tableau 17 ainsi que sa structure chimique (voir figure 29).



**Figure 29 : Structure du Tween 20**

Tableau 17 : Quelques propriétés physico-chimiques de Tween 20

Formule moléculaire	$C_{58}H_{114}O_{26}$
Masse molaire	1227,54 g/mol
Apparence	Liquide transparent visqueux
Densité	1,1 g/ml

## VI.2. Applications

### VI.2.1. Alimentaire

Le Tween 20 est utilisé comme un agent mouillant dans la bouche aromatisée comme les gouttes de glace, aidant à fournir le sentiment de propagation des saveurs telle que la saveur de menthe.

### VI.2.2. Biotechnique

Dans les techniques biologiques et les sciences, le Tween20 a une large gamme d'applications. Par exemple, il est utilisé:

- pour stabiliser les protéines dérivé protéique purifié (PPD), solution utilisée dans le test cutané pour la tuberculose d'exposition.
- comme un agent de solubilisation de la membrane des protéines.

### VI.2.3. Pharmaceutique

Le Tween 20 est utilisé comme un excipient dans des applications pharmaceutiques pour stabiliser les émulsions et les suspensions.

### VI.2.4. Industrielle et domestique

Le Tween 20 est généralement utilisé par les philatélistes et cela pour retirer le timbre des enveloppes et pour enlever les résidus sans nuire à la marque elle-même.

**VII. Références**

- [1] Tensioactifs et oléagineux, Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie (2001).
- [2] R. Bordes «Synthèse, physicochimie et polymérisation de tensioactifs paires d'ions dérivés du norbornene». Thèse de doctorat, université de Toulouse, France (2007).
- [3] D.L.Nogueira, Extraction a deux phases aqueuses a l'aide d'alcools polyethoxyles en vue de l'elimination de polluants organiques et d'ions metalliques. Thèse de doctorat, l'institut national polytechnique de Toulouse, France (2005).
- [4] G.Brose «Handbook of detergents»Part A. Properties.New-York.Marcel Dekker (1999) 797.
- [5] C. Larpent, Tensioactifs. Techniques de l'Ingénieur, Paris, K342 ; (1995).
- [6] L .Valfredo, S. S Moacy, T. D. Graciete,V. M .Mardson, B .Marcos de Almeida, Development of a Cloud Point Extraction Method for Copper and Nickel Determination in Food Samples; Journal of Hazardous Materials 159 (2008) 245–251.
- [7] J. Falbe,Surfactants in Consumer Products: Theory, Technology and Applications, Springer-Verlag, Berlin; (1986).
- [8] J. Lavoue. Begin D.M.Gerin « La chimie des nettoyant aqueux. La substitution des solvants par les nettoyants aqueux-le dégraissage des métaux». Bilan de connaissance B064, Montréal : Université de Montréal. Faculté de médecine (2002) 128.
- [9] G,Bognolo, Tensioactifs Non-ioniques : Mise En Oeuvre Industrielle. Techniques de l'ingénieur, Paris, J2265 (2004).
- [10] K. Holmberg,Handbook of Applied Surface and Colloid Chemistry. John Wiley & Sons Ltd (1, 2) (2002).
- [11] Z. Shi, X.Zhu, H.Zhang, Micelle-mediated Extraction and Cloud Point Preconcentration for the Analysis of Aesculin and Aesculetin in Cortex Fraxini by HPLC. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis 44 (2007) 867-873.
- [12] M.J.Schick, «Nonionic Surfactant» .revue, M.Dekker, New York, 1988.
- [13] N.Narkis, B.Ben David (1985) Water Res.
- [14] R.A. Mackay,Solubilization, in Nonionic Surfactants: Physical Chemistry; M.J. Shick; ed. par Surfactant Science Series 23; Marcel Dekker: New York, chap. 6 (1987)
- [15] M. J Rosen, M Dahanayake, Industrial Utilization of Surfactants: Principles and Practice, AOCS Press, Champaign; (2000).
- [16] J. L. Li, B. H. Chen, Solubilization of Model Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by Non-ionic Surfactants. Chem. Eng. Sci. 57(2002) 2825-2835.

- [17] J.Poré, Emulsion, Microémulsion, Emulsion multiples, les éditions techniques des industries des corps gras, **1992**.
- [18] A. Berthod, J. Chimie Physique 80 (**1983**) 407.
- [19] A. Malliaris, J.L.E. Moigne, J. Sturm et R. Zana, J. Phys. Chem. 89 (**1985**) 2709.
- [20] M. J. Rosen, *Surfactant and interfacial phenomena*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, **2004**.
- [21] K .Holmurg, B. Jonsson, B. Kronerg, B. Lindman « Surfactant and polymer in aqueous solution»2a Ed .**2003**.
- [22] K.G.Furton, A .Norelus. *Journal of Chemical education*, 70 (3) (**1993**) 254-257.
- [23] R.D. Swisher « *Surfactant Biodegradation* » (second edition), Surfactant Science **18**, Marcel Dekker Inc., New York (**1987**).
- [24] M .Khodja, thèse de doctorat, institut national polytechnique de Toulouse **2008**.
- [25] M.EL KASS, Nanocristaux optiquement non linéaires pour des applications en imagerie biologique : synthèse et caractérisations d'iodate de fer en microémulsions. thèse de doctorat, Université de Grenoble (**2011**).
- [26] X. Li, G. He, W. Zheng, G. Xiao, Study on conductivity property and microstructure of TritonX-100/alkanol/n-heptane/water microemulsion. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 360 (**2010**) 150–158
- [27] Ayorinde FO, Gelain SV, Johnson JH Jr, Wan LW. «Analyse de certaines formulations de polysorbate commerciaux utilisant désorption / ionisation laser temps de vol spectrométrie de masse assistée par matrice" *Rapid Communications in Mass Spectrometry* **14** (22) (**2000**) 2116-2124.
- [28] C.Kim, Vous-Lo Hsieh , "Mouillage et l'absorption de solutions tensioactifs non ioniques sur les tissus de coton" *colloïdes et surfaces A* 187 (**2001**) 385-397.

## I. Introduction

Traditionnellement, un chercheur effectue des expériences de manière séquentielle en faisant varier les paramètres les uns après les autres. Cette méthode donne des résultats mais elle est coûteuse en temps et nécessite la réalisation d'un grand nombre d'expériences. Les méthodes d'analyses de données permettent de collecter, de résumer et de présenter des données de façon à en tirer le maximum d'informations pour la suite des expériences. Pour mener une recherche expérimentale planifiée, la méthodologie des plans d'expériences est utilisée.

Depuis une vingtaine d'années, les statistiques ont évolué dans différentes directions, parmi lesquelles l'analyse de données et les plans d'expériences. Ces méthodes d'analyses permettent d'interpréter des essais déjà réalisés et de décrire les influences des paramètres mis en jeu, de manière qualitative. Par exemple, tel paramètre sera fortement ou pas influent sur une réponse d'un système.

La méthodologie des plans d'expériences permet une recherche expérimentale planifiée appelée « plans d'expériences ». L'expérimentation ne peut pas être quelconque : elle doit fournir l'information désirée. Cette démarche expérimentale va aider l'expérimentateur à structurer sa recherche de manière différente, à confronter et à valider ses propres hypothèses, à mieux comprendre les phénomènes étudiés et à solutionner les problèmes. Le succès de cette méthodologie est en partie lié aux besoins de compétitivité des entreprises mais aussi, à une envie de changer la manière de faire des expérimentations.

Les plans d'expériences présentent beaucoup d'avantages ; comme la possibilité d'utiliser un grand nombre de facteurs, évaluer des représentations graphiques des réponses obtenues à la sortie en fonction des paramètres d'entrée et d'utiliser un modèle mathématique répondant aux objectifs à atteindre suivant le besoin [1-3].

## II. La recherche exploratoire

Il est alors indispensable d'avoir recours aux outils de connaissance scientifique structurés sous forme de modélisation multidimensionnelle. Dans ce cas, la méthode s'appuie sur l'expérimentation mais, on ne laisse pas le hasard choisir les expériences. Nous verrons par la suite, que ces outils permettent de fabriquer de l'expérience et d'en tirer de manière claire et simple de l'information.

Au tout début d'une nouvelle étude, le chercheur ignore souvent presque tout du phénomène qu'il va étudier. Il ignore même parfois s'il va réussir à le produire. Il conduit alors des expériences préliminaires destinées à cerner un ou plusieurs domaines

expérimentaux, à s'assurer de la maîtrise du phénomène, à choisir les grandeurs qui lui serviront de réponses ultérieurement et à contrôler la répétabilité.

### III. Méthode traditionnelle des essais - erreurs

#### III.1. Démarche

Généralement, les essais sont effectués de manière séquentielle en faisant varier les facteurs d'entrée du système étudié l'un après l'autre sans planification préalable de l'ensemble des essais à réaliser. Il en résulte que la décision d'arrêter ou de continuer les essais, repose essentiellement sur des résultats obtenus pas à pas. L'expérimentateur tente un premier essai, en tire des conclusions qui vont induire un deuxième essai, et ainsi de suite, en faisant souvent varier un seul facteur à la fois entre deux essais consécutifs. Cette méthode traditionnelle, appelée essais - erreurs, est schématisée sur la figure 30. L'interprétation des résultats se fait donc pas à pas, en comparant le résultat de l'essai effectué avec un résultat précédent, afin d'en déduire l'effet sur la réponse du paramètre dont le niveau vient d'être modifié.

Cependant, compte tenu de la très grande complexité des phénomènes mis en jeu dans certains procédés, le développement par une méthode essais - erreurs est parfois inenvisageable.

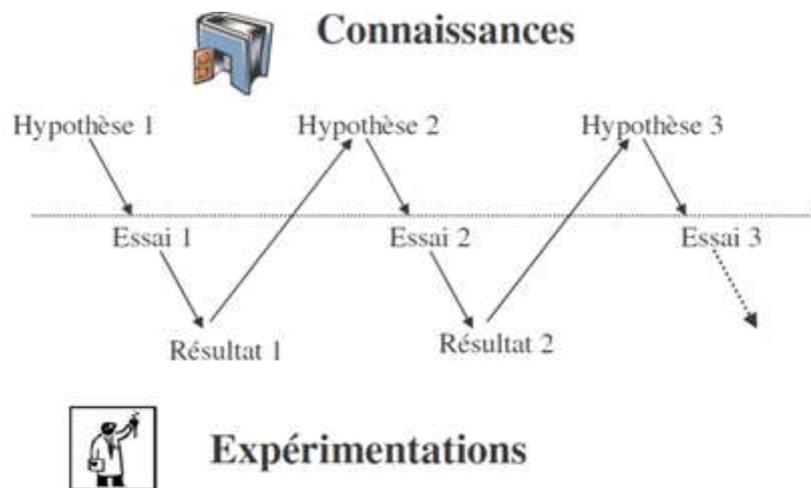


Figure 30 : Méthode des essais - erreurs

#### III.2. Limites des méthodes traditionnelles d'essais-erreurs

Les essais classiques ne permettent pas toujours d'optimiser le produit ou le processus. En effet, le principe même des essais conduit le plus souvent à emprunter un chemin

labyrinthique et à s'arrêter dans le meilleur cas à la première solution jugée satisfaisante. Par suite, la solution retenue n'est pas nécessairement optimale dans la mesure où d'autres solutions non explorées, auraient peut-être pu permettre d'atteindre de meilleures performances ou, pour des résultats identiques, d'obtenir une solution plus économique. Cette méthode ne met pas forcément en lumière les interactions entre les différents paramètres. Certains effets ainsi calculés en comparant deux à deux les résultats d'essais, ne sont valables que pour des valeurs particulières des paramètres et ne peuvent souvent se transposer d'autres conditions d'essais. De plus, les expérimentations selon les méthodes classiques ne permettent pas de tenir compte facilement de la variabilité des grandeurs observées, occasionnées par une multitude de sources de fluctuation.

En définitive, ces méthodes :

- conduisent à des conclusions nécessitant des remises en cause fréquentes,
- impliquent une durée de campagne expérimentale parfois longue,
- donnent une connaissance très relative des influences des facteurs,
- ne permettent pas de prévoir le comportement du système étudié pour des valeurs non testées des paramètres,
- manquent un peu de formalisme, de rigueur et de méthode pour capitaliser et valoriser l'expérience technique.

## IV. Construction du plan d'expérimentation

### IV.1. Choix de la stratégie expérimentale

La méthodologie des plans d'expériences consiste à fabriquer un modèle approximatif qui apportera des éléments d'informations à l'expérimentateur encore appelé «modèle empirique». Pour cela, le choix du plan d'expérience à mettre en œuvre dépend du problème posé. Deux types de plans d'expériences sont très abordés: les plans de criblage et les plans d'optimisation.

- Les plans de **criblage** [4] permettent de déterminer le poids des facteurs sur les réponses d'un système à partir d'un modèle.

- Les plans **d'optimisation** ou **plans à surfaces de réponses** permettent à partir d'un modèle mathématique polynomial, de déterminer les valeurs des facteurs influents correspondant à une réponse particulière du système.

**Etude des X : plan de criblage**

$$\hat{y} = b_0 + \sum b_i X_i \quad (7)$$

$b_0$  : réponse du modèle au centre

$\hat{Y}$  : réponse étudiée

$X_i$  : facteurs étudiés

**Etude des Y : plan à surface de réponses**

$$\hat{y} = b_0 + \sum b_i X_i + \sum b_{ii} X_i^2 + \sum b_{ij} X_i X_j \quad (8)$$

**IV.2. Choix de la matrice d'expériences**

Pour chacune des deux grandes orientations (criblage et optimisation), il existe un choix important de matrices d'expériences. Ces objets mathématiques codés permettent, après un recodage, d'obtenir un plan d'expérimentation à réaliser. Les matrices des plans d'expériences sont des outils qui servent à définir et optimiser le nombre d'expériences requis pour faire un plan d'expérience. Elles contiennent des valeurs codées, issues des valeurs réelles, et qui représentent les différents niveaux de facteurs, mis en jeu dans l'étude.

On donne l'équation 9 qui montre le passage du système dimensionnel (valeurs réelles) au système adimensionnel (valeurs codées).

$$X = A - A_0/pas \quad (9)$$

$X$  : Valeur codée

$A$  : Valeur réelle

$A_0$  : Valeur réelle moyenne

**IV.3. Les contraintes particulières à la construction d'un plan****IV.3.1. Les essais interdits**

Il est important de préciser les incompatibilités physiques d'association de niveaux entre différents facteurs. La construction du plan devra en tenir compte pour ne pas créer des essais impossibles à réaliser.

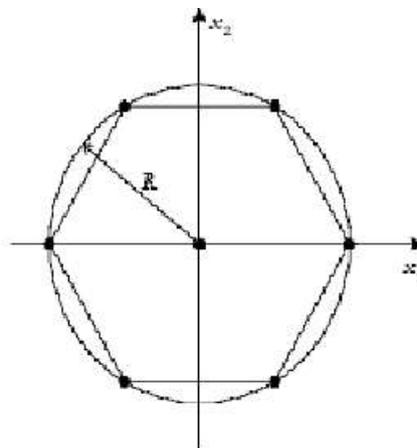
### IV.3.2. Les essais obligatoires

Lorsqu'une pré-étude a été réalisée, il est intéressant d'ajouter dans le plan les quelques essais déjà effectués pour lesquels les résultats sont connus. De plus, on peut aussi intégrer dans le plan, des combinaisons d'essais rencontrées dans la littérature.

### IV.4. Matrice de Doehlert

Les points d'expériences des plans proposés par **David H. Doehlert** [5,6] en 1970 remplissent de manière uniforme l'espace expérimental. Pour deux facteurs, les points expérimentaux sont situés aux sommets d'un hexagone régulier et il y a un point au centre (figure 31). Ayant sept points expérimentaux, ce plan permet de calculer au moins sept inconnus, donc sept coefficients. Comme les points expérimentaux sont régulièrement répartis dans l'espace expérimental, il sera facile d'étendre le plan vers n'importe quelle direction de l'espace en ajoutant des points qui seront, eux aussi, régulièrement répartis.

Ces plans permettent également l'introduction facile de nouveaux facteurs. Les nouvelles expériences viendront compléter les premières et aucune expérience ne sera perdue. Le seul inconvénient est de maintenir les facteurs non étudiés à une valeur constante (niveau 0) pendant l'étude des facteurs actifs.



*Figure 31 : Plan de Doehlert pour 2 facteurs*

### IV. 5. Matrice de Box- Behnken

#### IV. 5.1. Introduction

**Box** et **Behnken** ont proposé en 1960 [7-9], ces matrices qui permettent d'établir des modèles du second degré. En effet, tous les facteurs ont trois niveaux : -1 ; 0 ; +1. Ces matrices sont faciles à mettre en œuvre et possèdent la propriété de séquentialité. On peut

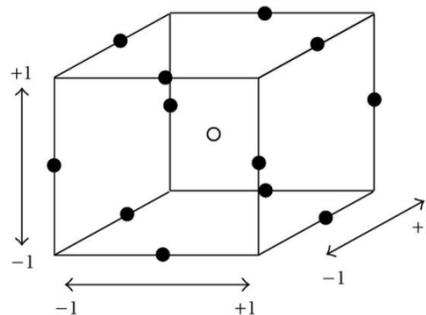
entreprendre l'étude des "k" premiers facteurs en se réservant la possibilité d'en ajouter sans perdre les résultats des essais déjà effectués.

#### IV.5. 2. Construction des plans de Box-Behnken

Le plan de **Box Behnken** pour trois facteurs est construit sur un cube, les suivants, qui prennent en compte plus de trois facteurs, sont construits sur des hypercubes à 4 et 5 dimensions. Lorsque les dimensions dépassent trois, nous parlerons de n cube, n étant le nombre de dimensions. Par exemple l'hypercube à 4 dimensions sera un 4-cube et l'hypercube à cinq dimensions sera un 5-cube. On place les points expérimentaux non pas aux sommets du cube de l'hypercube mais aux milieux des arêtes, au centre des faces (carrées) ou au centre des cubes. Cette disposition a pour conséquence de placer tous les points expérimentaux à égale distance du centre du domaine d'étude, donc sur une sphère dans un espace à trois dimensions et sur une hyper sphère lorsqu'il y en a plus de trois. On ajoute des points au centre du domaine d'étude pour réduire l'erreur de prévision en ce point [10].

#### IV.5. 3. Plan de Box-Behnken pour trois facteurs

C'est le premier plan de **Box-Behnken**. Les points expérimentaux de ce plan sont situés aux milieux des arêtes du cube (figure 32). Le cube possède 12 arêtes. On a l'habitude d'ajouter les points d'expérience au centre du domaine d'étude, en général trois. Le plan de **Box-Behnken** pour trois facteurs a donc :  $12 + 3$  essais, soit 15 essais, c'est le plan classique indiqué par **Box-Behnken**. Toutefois les trois essais supplémentaires sont utilisés pour l'analyse statistique [11,12].



**Figure 32** : Illustration du plan de **Box-Behnken** pour trois facteurs

Les points situés au centre d'une arête ont pour coordonnées ; 0 ;  $\pm 1$  ;  $\pm 1$ . La construction du plan suit le principe suivant : deux facteurs décrivent un carré (4 essais d'un plan  $2^2$ ) et les coordonnées correspondantes du troisième facteur valent zéro.

#### IV.5. 4. Propriétés du plan de Box-Behnken pour trois facteurs

Avant de réaliser les essais, il est possible de connaître un certain nombre de propriétés du plan d'expérience :

- l'erreur sur les coefficients du modèle à une constante près ;
- l'erreur sur les réponses prédites ;
- la fonction de variance indiquant la répartition de l'erreur de prédiction dans le domaine d'étude.

Les propriétés qui vont être établies ne sont valables que pour le modèle mathématique postulé choisi au paragraphe suivant. Si, pour certaines raisons, on est amené à changer le modèle, on doit établir les nouvelles propriétés de ce plan.

#### IV.5. 5. Avantage du modèle de Box-Behnken

Le modèle de **Box-Behnken** (BB) présente donc l'avantage d'être moins coûteux en temps (nombre d'essais réduits) et ressources à investir pour l'expérimentation. Le modèle de BB ne permet pas de tester les traitements pour lesquels tous les facteurs sont placés simultanément à leur niveau élevé ou bas. La matrice de **Box-Behnken** minimise donc les combinaisons situées dans les extrémités du domaine de variation des facteurs où l'on observe en général une réponse non satisfaisante (réponse élevée ou faible). Ceci peut être avantageux lorsque les points situés sur les coins du cube représentent des combinaisons de niveaux de facteurs qui sont chères ou impossible de tester en raison des contraintes physiques du processus [13 - 15].

Le plan de BB connaît de nombreuses applications dans plusieurs domaines scientifiques. Il a été utilisé, dans plusieurs branches de la chimie (chimie analytique, spectrophotométrie, chromatographie,...etc.) dans le but d'optimiser plusieurs processus chimique et physique [16,17]. **Sautour et coll. [18]** en microbiologie, **Lahlali et coll. [19]** en phytopathologie, ont utilisé Le plan de BB pour évaluer l'influence des facteurs environnementaux sur la croissance des micro-organismes agroalimentaires.

### V. Méthodologie de surface de réponse

La méthodologie de surface de réponse (MSR) [20,21] est une approche d'optimisation développée au début des années 50 par **Box** et **Wilson [22]**. De nombreux chercheurs ont contribué à enrichir cette méthode [23,25]. La MSR est maintenant couramment appliquée afin d'explorer les relations entre les variables (facteurs) et leur effet sur une ou plusieurs variables de réponse, ce qui diminue considérablement le nombre d'expériences nécessaires

sans oublier les interactions entre les variables. Actuellement, la MSR est largement utilisée pour les études d'optimisation à plusieurs variables dans plusieurs procédés biotechnologiques comme optimisation de milieu, des conditions de réaction catalysée, d'oxydation, de la production, de la fermentation, la biosorption des métaux,... etc. [26].

Physiquement, la méthode peut déterminer la région de l'espace des facteurs dans laquelle les caractéristiques de fonctionnement (les réponses) sont satisfaites et établir un rapport (équation de la surface de réponse) entre la réponse et les variables indépendantes, qui est dans la plupart des cas inconnu.

Cette technique, issue des techniques de plans d'expériences, vise à déterminer d'une façon quantitative les variations de la fonction réponse vis-à-vis des facteurs d'influence significative d'un processus ou système.

La MSR est basée sur une relation d'approximation entre la réponse mesurée "y" et "n" variables aléatoires (les facteurs) en utilisant les données observées d'un processus. La réponse est généralement obtenue par des essais réels ou des simulations numériques. Dans la plupart des cas, la fonction "Y" qui est une approximation de la réponse mesurée "y", est un modèle polynomial du premier ou du deuxième degré. Généralement le modèle est donné par l'équation citée ci-dessus (équation 8).

Le modèle peut être plus raffiné en corrigeant l'équation on lui ajoutant l'erreur expérimental ou *aléatoire* « $\varepsilon$ : *pure error*», due à l'expérimentateur, et le manque d'ajustement « $\Delta$ : *lack fit*» dû au modèle choisi. Donc, l'équation du modèle s'écrit de la manière suivante (équation 10).

$$Y = X\beta + \varepsilon \quad (10)$$

Dans la relation ci-dessus X est la matrice de calcul des effets ou la matrice d'expériences,  $\beta$  est le vecteur des coefficients du modèle qui contient seulement les coefficients qui ne sont pas connus, mais qui sont déterminés généralement en minimisant la somme des carrés des résidus  $\varepsilon$  [27].

## VI. Calcul et raffinement du modèle

### VI.1. Analyse statistique.

Toutes les hypothèses faites en amont d'un plan d'expérimentation doivent être vérifiées pour pouvoir valider ensuite les conclusions. C'est à cette étape que le recours aux outils statistiques intervient. Nous relativiserons leur usage et nous nous contenterons de règles pragmatiques utiles à des non-spécialistes de ces méthodes. Toutefois, il est possible de se

reporter à la bibliographie pour avoir des informations complètes sur l'usage des statistiques dans l'analyse des plans d'expériences [28]. On peut estimer la qualité descriptive et prédictive des modèles obtenus. Dans tous les cas, l'utilisateur des tests statistiques est étroitement lié à la connaissance de **l'écart type expérimental  $\sigma^2$** , estimé par des essais de répétabilité.

Les valeurs expérimentales introduites dans le modèle sont entachées d'erreurs (somme d'erreurs systématiques et aléatoires) qui se transmettent aux coefficients  $b_j$  du modèle puis aux valeurs calculées. Des tests statistiques permettent d'évaluer la qualité du modèle (descriptive et prédictive), sa validation (**Analyse de la variance**) et la significativité des coefficients (**test de Student**).

La mise en œuvre de tests statistiques doit permettre aux opérateurs de porter un jugement sur les résultats obtenus à savoir :

- Un modèle décrivant la variation de la réponse dans le domaine expérimental
- Des estimations des coefficients associées aux différents monômes du modèle
- Des résidus traduisant les écarts entre les valeurs mesurées et celles calculées

### VI.1.1. Qualité descriptive

On peut aussi chercher à savoir si le modèle explique bien l'ensemble des résultats en calculant le **Coefficient de détermination  $R^2$**  tel que :

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - \bar{y})^2}{\sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2} \quad (11)$$

Avec  $\hat{y}_i$  : réponse calculée

$y_i$  : réponse mesurée

$\bar{y}$  : réponse moyenne

Ce coefficient  $R^2$  est aussi appelé coefficient de détermination. Plus  $R^2$  sera grand, meilleur sera le modèle (les réponses calculées seront fortement corrélées avec les réponses expérimentales). Cependant, si le nombre d'expériences est égal au nombre d'inconnus du système, le coefficient  $R^2$  sera toujours égal à 1. C'est pour éviter cela que le coefficient de détermination ajusté ( $R_a^2$ ) a été introduit. Le  $R_a^2$  ajusté est défini comme la différence à 1 du rapport entre le carré moyen des écarts des résidus et le carré moyen des écarts expérimentaux.

$$R_a^2 = 1 - \frac{N-1}{N-L} (1 - R^2) \quad (12)$$

avec  $N$  le nombre d'essais et  $L$  le nombre de coefficients ;  $p$  indépendants pour  $N \neq L$ . Dans le cas où  $N=L$ , on dira que le modèle est descriptif.

De même que pour  $R^2$ , le meilleur modèle à " $L$ " variables sera obtenu pour  $R_a^2$  maximum. Ce critère permet d'apprécier la qualité descriptive du modèle et permet de comparer des modèles qui n'ont pas le même nombre de termes. Il ne nous indique pas si le modèle représente bien le phénomène.

### VI.1.2. Qualité des $p$ coefficients du modèle

Comme nous venons de l'écrire dans le paragraphe précédent, cette estimation se calcule à partir de la relation :  $\text{var}(b_j) = c^{jj} \times \sigma^2$ . L'écart type de répétabilité représentant l'incertitude sur les valeurs mesurées, il est clair que la qualité des coefficients sera d'autant meilleure que les coefficients de variances " $c^{jj}$ " seront faibles. La construction d'un plan d'expérience conduit à homogénéiser l'intervalle de confiance.

L'incertitude sur les coefficients est alors donnée par la formule 13

$$\delta_j = \pm t \sqrt{\text{var}(b_j)} \quad (13)$$

avec  $t$ , la valeur du fractile de la loi de **Student** (voir Annexe). Dans ce cas, on peut écrire l'ensemble des coefficients sous la forme :  $b_j \pm \delta_j$

Connaissant les coefficients du modèle et leurs incertitudes, on tire la réponse calculée  $\hat{y}_i$  qu'il faut comparer la réponse mesurée  $y_i$ .

### VI.1.3. Fonction de variance de la réponse calculée

Si on prend un point  $A(X_1, X_2, X_3)$ , on peut à présent grâce aux coefficients, estimer une réponse calculée au point "A". Par exemple, si on prend le modèle suivant, on obtient:

$$\hat{Y}_{iA} = b_0 + b_1 X_1 + b_2 X_2 + b_3 X_3 + b_{13} X_1 X_3 \quad (14)$$

Dans cette équation, les  $X_i$  sont supposés connus sans erreurs, donc l'incertitude de la réponse calculée ne dépend que des coefficients  $b_i$  proposés par le modèle.

Ainsi, l'incertitude sur la réponse calculée au point "A" peut être estimée à partir de la relation (15):

$$\hat{Y}_{iA} = d_A \times \sigma^2 \quad (15)$$

Avec :

$d_A$ : fonction de variance, cette fonction dépend des coordonnées de "A" et de  $\text{var}(b_i)$ .

La construction d'un plan d'expérience conduit à uniformiser en minimisant les valeurs de la fonction de variance.

### VI.1.4. Analyse de la variance

L'analyse de la variance (**ANOVA** ou **ANAlvsis of VAriance**) permet de comparer les variances des valeurs calculées par le modèle et les résidus. Cette analyse constitue un test statistique (**test de Fisher - Snedecor**) et elle fournit les réponses aux deux questions suivantes :

- Est-ce que le modèle nous apporte quelque chose ? La régression est elle significative ? Explique-t-elle en grande partie les variations observées de  $Y_i$  ? C'est le test de signification globale de la régression que nous appellerons le **test de validation 1**.
- Est-ce que le modèle représente bien le phénomène ? Si oui, le modèle introduit un biais acceptable. Si non, il convient d'en chercher un autre. La première validation concerne donc l'analyse des résidus du modèle. Nous appellerons cette étape, le **test de validation 2**.

#### Test de validation "1"

Le test de **Fischer-Snedecor** ( $F_1$ ) va nous dire si le modèle nous apporte quelque chose, si l'équation établit bien une relation entre la variation des facteurs et de la réponse, ou si c'est dû à un changement ; une fluctuation aléatoire de la réponse dans le domaine expérimental.

On appelle SCM (somme des carrés des écarts moyens), donnée par l'expression suivante :

$$SCM = \sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - \bar{y})^2 \quad \text{avec } ddl_{SCM} = p - 1 \quad (16)$$

On note que ddl : degré de liberté

Or SCT (somme des carrés totale) = SCM+SCRES

avec

$$ddl_{SCT} = N - 1 \quad \text{et} \quad SCRES = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i^2 \quad \text{avec } ddl_{SCRES} = N - P \quad (17)$$

SCRES : Somme des carrés des résidus

Où :  $\varepsilon_i^2$  (résidu au carré) =  $(y_i - \hat{y}_i)^2$

On peut également calculer le coefficient de corrélation à l'aide de ces notations :

$$R^2 = \frac{SCM}{SCT} \quad \text{et on obtient} \quad R_{a \text{ justé}}^2 = 1 - \frac{SCRES/(N-p)}{SCT/(N-1)} \quad \text{avec}$$

soit  $F_1 = \frac{SCM/(p-1)}{SCRES/(N-1)} \quad (18)$

Pour qu'il existe le moins de résidus possible, il faut que ce rapport soit le plus grand possible. Dans ce cas on pourra dire que le modèle apporte de l'information.

Le rapport " $F_1$ " exprime donc le rapport de deux variances. Pour le " $i^{\text{ème}}$ " traitement du plan d'expériences, la valeur observée " $y_i$ " du résultat d'essai représente une valeur particulière de la variable aléatoire caractérisant la réponse pour ce traitement. Donc, la statistique " $F_1$ " est elle-même une variable aléatoire dont les valeurs suivent une fonction de répartition théorique, appelée loi de "F" ou encore loi de **Snedecor**. Ici l'hypothèse du test de **Fischer-Snedecor** est la suivante : *Le modèle ne permet pas de décrire la variation des résultats d'essais.*

On utilise cette loi pour savoir à partir de quelle valeur particulière, appelée valeur critique, le numérateur de la quantité " $F_1$ " est significativement supérieur au dénominateur. En d'autres termes, " $F_1$ " nous renseigne sur la probabilité "**ProbF<sub>1</sub>**" de rejeter l'hypothèse nulle. Donc dans ce cas, nous voulons obtenir la plus petite valeur possible de cette probabilité. On dira qu'au dessous de 5%, nous n'avons pas de raison de rejeter le modèle. Le tableau 18 résume les différents calculs et notations de ce test

**Tableau 18 : Récapitulatif du Test "1"**

Source	Somme de carrés	ddl		Test F	Probabilité
Modèle	SCM	p-1	SCM/p-1	F1	ProbF1
Écarts	SCRES	N-p	SCRES/N-p		
Total	SCT	N-1			

**Test de validation "2"**

Bien que les écarts entre les valeurs observées et celles calculées par le modèle aient été minimisées par le choix de la méthode des moindres carrés, il tant s'assurer que localement, les résidus ne soient pas anormalement importants. Tout d'abord on calcule à partir de l'équation du modèle les différents " $y_i$ ". On obtient alors la valeur des résidus :

$$\varepsilon_i = y_i - \hat{y}_i \quad (19)$$

On calcule ensuite la somme des carrés des résidus notée **SCRES**:

$$SCRES = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i^2 \quad (20)$$

Or SCRES = SCE1+SCE2

avec SCE1 : L'erreur due au manque d'ajustement du modèle, appelé aussi le biais ou encore le "Lack of Fit",

SCE2 : L'erreur pure ou naturelle encore appelé "Pure Error".

Pour estimer si ce que l'on obtient est acceptable, on procède à un **test de Fisher-Snedecor** ou **loi de "F"**. Or, la loi de "F" dépend du nombre de **degrés de liberté (ddl)** de chacune des deux populations donc :

$$F_2 = \frac{SCE1/ddl_{SCE1}}{SCE2/ddl_{SCE2}} \quad (21)$$

Rappel sur le **ddl**, le nombre de degré de liberté du modèle est la somme des actions qu'il comporte. Le degré de liberté d'une action représente le nombre de coefficients indépendants que la régression permettra d'estimer. On a donc:

$$ddl_{SCRES} = ddl_{SCE1} + ddl_{SCE2} = N - p \quad (22)$$

Le test "F" ( $F_2$ ) va être calculé en posant une hypothèse nulle ( $H_0$ : *hypothèse nulle que le rapport soit égal à 1, c'est-à-dire si les résidus liés au modèle soient du même ordre de grandeur que l'erreur naturelle. On teste si le modèle est juste et fidèle*). On obtiendra la probabilité (**ProbF<sub>2</sub>**) de trouver un rapport égal à 1. On dira qu'au dessus de 5%, nous n'avons pas de raison de rejeter le modèle.

ProbF<sub>2</sub>>5% Pas de raison de rejeter

Ce test n'est faisable qu'en présence de répétitions ce qui permet de connaître SCE2. Le tableau 19 résume les différents calculs et notations de ce test.

**Tableau 19 : Récapitulatif du Test "2"**

Source	Somme des carrées	ddl		Test F	Probabilité
Lack of Fit	SCE1	ddl <sub>SCEL</sub>	SCE1/ddl <sub>SCEL</sub>		F2
Pure Error	SCE2	ddl <sub>SCE2</sub>	SCE2/ddl <sub>SCE2</sub>		ProbF2
Résidus	SORES	ddl <sub>SCRES</sub>			

Il faut faire attention aux conclusions hâtives. En effet :

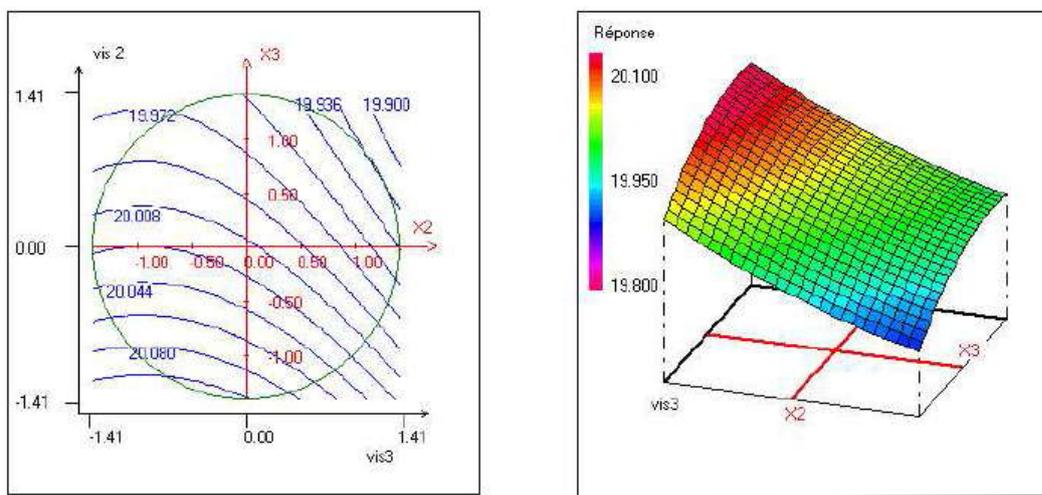
Si on a une « Erreur » très faible et une mauvaise « validité », on peut aussi avoir une bonne régression, si on a une « Erreur » élevée et une bonne « validité », on peut aussi avoir une mauvaise régression.

Meilleur est l'ajustement du modèle si :

- ✓  $R^2$  proche de 1
- ✓  $R^2$  maximum
- ✓  $\text{Prob}F_1 < 5\%$   $F_2$  le plus petit possible
- ✓  $\text{Prob}F_2 > 5\%$   $F_1$  le plus grand possible.

## VI.2. Evaluation graphique

Un des grands avantages des plans d'expériences est la présentation des résultats sous forme graphique (voir figure 33)



*Figure 33 : Courbe d'iso-réponses et surface de réponses*

Les graphiques sont avant tout un outil d'aide pour l'interprétation des résultats mais, ils permettent également de manière plus communicative lors d'une réunion de tirer plus rapidement les conclusions et ainsi d'orienter la poursuite d'une étude.

## VII. Références

- [1] E.S. Bojonov, I. Voutchkov, Méthodes statistiques pour la modélisation, technica, Sofia, **1978**.
- [2] G.Sado, M.-C. Sado, Les plans d'expériences. De l'expérimentation à l'assurance qualité, AFNOR technique, **1991**.
- [3] A.C Atkinson, Recent developments in the methods of optimum and related experimental designs, *Inst. Stat. Rev* 56 (**1988**) 99-115.
- [4] J. Goupy, Plans d'expériences pour surfaces de réponse, Dunod Paris **1999**.
- [5] S. L. C. Ferreira ,W. N. L. dos Santos , M. A. Bezerra, V. A. Lemos, J. M. Bosque -Sendra, Use of factorial design and Doehlert matrix for multivariate optimisation of an on-line preconcentration system for lead determination by flame atomic absorption spectrometry. *Anal Bioanal Chem* 375 (**2003**) 443–449.
- [6] S. Trabelsi, N. Oturan, N.Bellakhal, M.A. Oturan, Application of Doehlert matrix to determine the optimal conditions for landfill leachate treatment by electro-Fenton process. *J. Mater. Environ. Sci.* 3 (3) (**2012**) 426-433.
- [7] J. Goupy, L. Creighton, Introduction aux plans d'expériences, Dunod, Paris, France (**2001**).
- [8] N. Aslan, Y. Cebeci. Application of Box–Behnken design and response surface methodology for modeling of some Turkish coals. *Fuel* 86 (**2007**) 90–97.
- [9] R.L. Mason, Statistical design and analysis of experiments, Wiley, New Jersey (**2003**)
- [10] A.S. Souza, W. N.L. dos Santos, S. L.C. Ferreira. Application of Box–Behnken design in the optimisation of an on-line pre-concentration system using knotted reactor for cadmium determination by flame atomic absorption spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B* 60 (**2005**) 737– 742.
- [11] B. Govaerts, L. Simar, Planification expérimentale, Eli Lilly, Mont Saint Guibert, Belgique (**1996**).
- [12] M. Feinberg, Optimisation de la réponse, La validation des méthodes d'analyse – Une approche chimométrique de l'assurance qualité du laboratoire, Masson, Paris, France (**1996**).
- [13] S. Nosrati, N.S. Jayakumar, M.A. Hashim, Extraction performance of chromium (VI) with emulsion liquid membrane by Cyanex 923 as carrier using response surface methodology, *Desalination* 266 (**2011**) 286–290.
- [14] E.Y. Yazici, H. Deveci, Extraction of metals from waste printed circuit boards (WPCBs) in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-CuSO<sub>4</sub>-NaCl solutions, *Hydrometallurgy* 139 (**2013**) 30–38.

- [15] M. Cobas, M.A. Sanromán, M. Pazos, Box–Behnken methodology for Cr (VI) and leather dyes removal by an eco-friendly biosorbent: *F. vesiculosus*, *Bioresource Technol.* 160 (2014) 166–174.
- [16] S.L.C.Ferreira, R.E.Bruns, H.S.Ferreira, G.D.Matos, J.M.David, G.C Brand, E.G.P da Silva, L.A.Portugal, P.S .dos Reis, A.S. Souza, W.N.L. dos Santos, Box-Behnken design: An alternative for the optimization of analytical methods. *Analytica Chimica Acta* 597(2007)179–186.
- [17] C-H .Dong, X.-Q., Xie, X.-L.Wanga, Y. Zhan, Y.-J Yao, Application of Box- Behnken design in optimisation for polysaccharides extraction from cultured mycelium of *Cordyceps sinensis*. *Food and bioproducts processing* 87(2009) 139–144.
- [18] M.Sautour, P.Mary, N.E.Chibib, J.P. Hornez, The effects of temperature, water activity and pH on the growth of *Aeromons hydrophila* and on its subsequent survival in microcosm water. *Journal of Applied Microbiology* 95 (2003) 807–813.
- [19] R.Lahlali, S.Massart, M.N.Serrhini, M.H.Jijakli, A Box-Behnken design for predicting the combined effects of relative humidity and temperature on antagonistic yeast population density at the surface of apples. *International Journal of Food Microbiology* 122(2008)100–108.
- [20] D. Byeng, K.a.K .Yong,. A new response surface methodology for reliability-based design optimistion. *Computers and structures.*82 (2003)241-256.
- [21] M. Noordin, V.Vancatesh et al. Application of response surface de methodology in describing the performance of coatide carbide tools when turning aisi 1045 steel. *J.Mater.Proc.Techn.*145(2003)46-58.
- [22] G.E.P.Box, K.B.Wilson, On the experimental design for attainment of optimum conditions. *Journal of the Royal statistical Society* 13 (1951)1-45.
- [23] J.Cornell, How to apply response surface methodology, tome vol.8.
- [24] M.Quesada, E.Del-Castillo et al, A bayesian approach for multiple response surface optimization in the presence of noise variable. *Journal of Applied Statistics* 31(2004)251-270.
- [25] D.C.Montomey, *Desin and analysis of experiment.* John Wiley et Sons (Ed)New York (2001).
- [26] M. Rajasimman, R. Sangeetha, P. Karthik, Statistical optimization of process parameters for the extraction of chromium(VI) from pharmaceutical waste water by emulsion liquid membrane, *Chem. Eng. J.* 150 (2009) 275–279.

[27] D.Lipadatu, Optimisation des procédés de mise en forme par approche couplé Plan D'expériences, éléments finis et surface de réponse. Thèse de Doctorat. Université d'Angers. France (2006).

[28] D. Benoist, Y. Tourbier, S. Germain-Tourbier, Plans d'expériences: construction et analyse, Technique & documentation-Lavoisier, Ed. Paris, 1994.

# **PARTIE EXPERIMENTALE**

Ce chapitre est consacré à la description de l'ensemble des expériences effectuées ainsi que les méthodes d'analyses utilisées.

## I. Réactifs et appareils utilisés

### I.1. Réactifs utilisés

Au cours de notre étude expérimentale, nous avons été amenés à utiliser les réactifs dont les données sont récapitulées dans le tableau 20.

**Tableau 20** : Récapitulatif des réactifs utilisés

Réactif	Formule brute	Fournisseur
Nitrate de bismuth(III) basique pur	BiONO <sub>3</sub>	Reachim(Russia)
Nitrate de plomb(II)	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Fluka
di (2-éthylhexyl) phosphorique (D2EHPA)	C <sub>16</sub> H <sub>35</sub> O <sub>4</sub> P	Fluka contenant 40% d'acide mono-(2-éthylhexyl) phosphorique (M2EHPA) a été employé sans purification ultérieure
Chlorure de Tricaprylmethylammonium (Aliquat 336)	CH <sub>3</sub> N[(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CH <sub>3</sub> ] <sub>3</sub> Cl	Merk
Le polysorbate 20(Tween 20)	C <sub>58</sub> H <sub>114</sub> O <sub>26</sub>	Prolabo
4-Octylphénoxyéthoxyéthanol (Triton X-100)	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>9-10</sub> OH	Sigma-Aldrich
Dichlorométhane	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Merck
Chloroforme	CHCl <sub>3</sub>	Prolabo
n-pentanol	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> OH	Reachim(Russia)
Acide sulfurique	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (98%)	Prolabo
Acide chlorhydrique	HCl (36%)	Prolabo
Acide nitrique	HNO <sub>3</sub> (69%)	Prolabo
Ammoniaque	NH <sub>3</sub>	Prolabo
Ethanol absolu	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	Merck
Acetone	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	Fluka
Iodure de potassium	KI	Gerhard Buchmann GmbH, (Tuttlingen, Germany).
4-(2-pyridylazo)-résorcinol (PAR)	C <sub>11</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	Fluka

### I.2. Appareils et instruments analytiques

L'agitation est assurée par un agitateur mécanique à plateforme agitatrice type HAIER. Les mesures de pH ont été effectuées avec un pH-mètre utilisant une électrode combinée type Consort C831. Les pesées sont faites avec une balance analytique électronique type KERN ABS. Un homogénéiseur de type Vortex à 2500 tours/min est utilisé pour former l'émulsion. Une plaque chauffante agitatrice équipée d'un thermocouple type KIKAWERKE TC-2 a été utilisée pour la réalisation des expériences de température. Les spectres Visible ont été

enregistrés, à température ambiante, à l'aide d'un spectrophotomètre Perkin-Elmer, type Lambda 80 SPECORD®210 plus, au sein de notre laboratoire des Technologies de Séparation et de Purification (LTSP) ; Université ABB de Tlemcen.

## **II. Préparation de la membrane liquide émulsionnée**

### **II.1. Préparation de l'émulsion**

Au préalable, une solution organique est préparée en mélangeant des quantités bien définies de tensioactif et d'extractant dans le dichlorométhane comme diluant. Après, un volume d'acide sulfurique de 0,5M est additionné goutte à goutte à la solution organique sous une agitation de 1800 tpm pendant 20 min en utilisant le Vortex, afin d'obtenir les globules d'émulsion (figure 34). Le rapport du volume de la solution d'épuration sur celui de la solution membranaire est égal à 0,6.

### **II.2. Procédure d'extraction**

La phase émulsionnée préparée est mise au contact avec la solution d'alimentation initiale (contenant le métal) dans lesquelles, le rapport des solutions de la phase d'alimentation à la phase membranaire était de 8,33. Le tout est porté sous agitation (220 tpm) avec un agitateur à plateforme, durant un temps approprié.

La membrane liquide émulsionnée a été utilisée dans l'étude de la perméabilité des ions métalliques. Le complexe formé entre le métal et l'extractant diffuse à travers la membrane liquide à l'interface de la phase d'épuration (gouttelettes internes). Ainsi, la réaction de ré-extraction aura lieu où le métal est pré-concentré dans la phase d'épuration et l'extractant est régénéré (figure 34).

Une fois l'extraction est terminée, la solution métallique est séparée au moyen d'une ampoule à décompter. Un volume de 20 µl de la solution aqueuse métallique est acheminé à l'analyse par la technique de spectrophotométrie d'absorption visible. Alors, la concentration en bismuth est déterminée en mesurant le maximum d'absorbance par la méthode d'iodure et celle de plomb au moyen de réactif spécifique (PAR).

Notons que toutes les expériences d'extraction ont été réalisées en système batch à température de  $20 \pm 1^\circ\text{C}$ , et les expériences ont été répétées trois fois dont la moyenne des résultats est prise dans les calculs.

### II.3. Réponse analytique

La réponse analytique est donnée en terme de rendement d'extraction des ions (R), exprimé en %, et défini par l'équation 23 :

$$R = \frac{c_i - c_f}{c_i} \times 100 \quad (23)$$

Où :  $C_i$  : concentration initiale du  $M^{X+}$  dans la phase d'alimentation

$C_f$  : concentration finale du  $M^{X+}$  dans la phase d'alimentation.

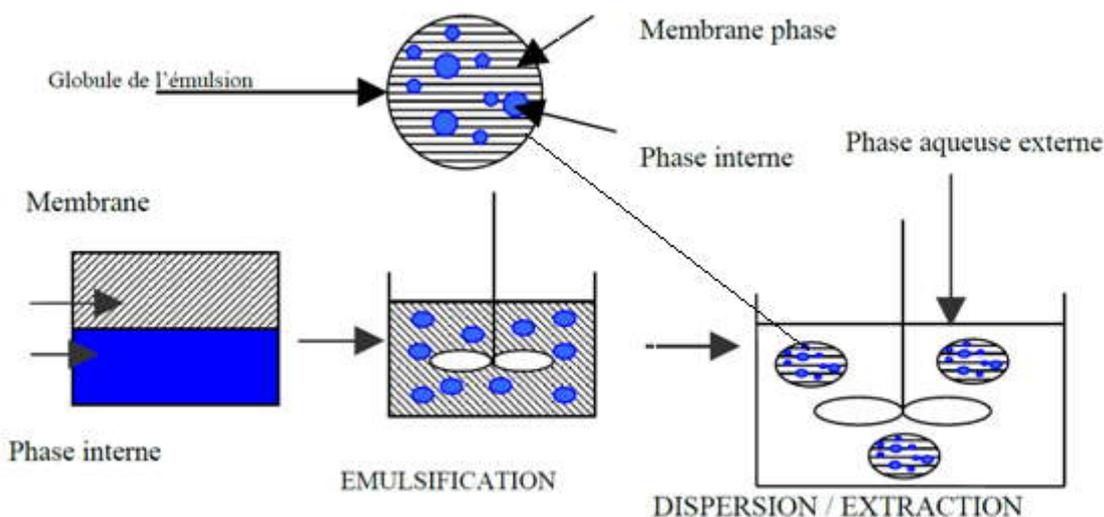


Figure 34 : Procédure d'extraction par membrane liquide émulsionnée

## III. Dosage par complexométrie visible des ions métalliques

### III.1. Dosage du bismuth(III)

Le protocole du dosage de bismuth par complexométrie au Visible en utilisant l'iode consiste à :

- Une quantité de 0,0100g de nitrate de bismuth basique pur est mise dans une fiole de 50 ml à laquelle, on ajoute 1ml d'acide sulfurique 1M et on complète avec l'eau distillé jusqu'au trait de jauge (équivalent à 100ppm de Bi).
- Après, 30 ml de la solution acide du bismuth sont mélangés avec 2 ml d'iodure de potassium (10% en masse), et le tout est dilués à 50 ml avec de l'eau distillée.

La courbe d'étalonnage est tracée pour différentes concentrations en bismuth 100, 200, 300, 500, 700 et 1000 ppm. Le complexe de bismuth absorbe à 460 nm.

**Remarque :**

Dans nos conditions opératoires, des prélèvements en quantités de bismuth très infimes d'ordre de microlitres ont été effectués, 20  $\mu$ l de la solution métallique de bismuth présent est dosé par spectrométrie d'absorption-visible tout en lui ajoutant 4 ml du mélange (10 ml du KI, 0,5 ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et 2 ml d'eau distillée).

**III.2. Dosage du plomb(II)**

Le protocole du dosage de plomb par complexométrie au Visible en utilisant le 4-(2-pyridylazo)-résorcinol (PAR) est comme suit :

- Une quantité de 0,0100g du PAR est mise dans une fiole de 50 ml qui est ajustée jusqu'au trait de jauge avec de l'éthanol absolu (solution obtenue de  $9,3 \cdot 10^{-4}$ M).
- On procède à une dilution pour obtenir une concentration en PAR égale à  $5,5 \cdot 10^{-5}$ M.
- Une solution ammoniacale est préparée avec 0,1M en chlorure d'ammonium et 0,1M en ammoniaque.
- Les 100 ml de la solution tampon de pH=10 sont obtenus en mélangeant 86,3 ml de la solution d'ammoniaque avec 13,7 ml de la solution de chlorure d'ammonium. Alors un prélèvement de 20  $\mu$ l de la solution métallique est conduit à l'analyse tout en lui ajoutant 2 ml de PAR ( $5,5 \cdot 10^{-5}$ M) et 2 ml de la solution tampon. La courbe d'étalonnage est tracée pour différentes concentrations en plomb 50, 100, 150, 200 et 250 ppm. Le complexe PAR-métal absorbe à 520 nm.

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

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

Au préalable, on a fixé la concentration de l'extractant (D2EHPA) à 1% m/m et on a fait varier la concentration du tensio-actif (Triton X-100) de teneur massique de 0,1% à 2% m/m, dissous dans 7,5 ml de dichlorométhane, puis on l'ajoute goutte à goutte 4,5 ml d'acide sulfurique (0,5 M), sous agitation de 1800 tpm durant 20 min, et après on réalise l'extraction avec 62,5 ml de la solution d'alimentation qui contient le métal sous agitation de 220 tpm durant un temps approprié.

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

L'étude consiste à suivre l'influence de rapport (D2EHPA/Triton X-100). Dans ce cas là, on fixe la concentration du Triton X-100 à 0,5% m/m et on fait varier la teneur en extractant

de 0,25 à 2% m/m. La membrane liquide est conçue à base de dichlorométhane comme diluant. Les autres conditions restent valables.

#### **IV.3. Effet de la nature du solvant**

On suit le même protocole pour la formation d'émulsion et pour la procédure d'extraction. Pour savoir l'influence de diluant sur la performance de l'extraction, on a fait les expériences en utilisant différents solvants à savoir : Dichlorométhane ; n-pentanol ; chloroforme ; kérosène et n-heptane. Les autres conditions ont été maintenues.

#### **IV.4. Effet de la vitesse d'agitation de la phase membranaire sur la formation d'émulsion**

On a procédé à la variation de la vitesse d'agitation de l'émulsification, et pour cela, on a fait varier la vitesse de l'agitation de 600 à 2500 tpm. L'agitation est portée pour un temps de 20 min pour la formation de l'émulsion. Les autres conditions ont été maintenues.

#### **IV.5. Effet du temps d'agitation de la phase membranaire sur la formation d'émulsion**

La préparation de la membrane se fait sous agitation durant un temps approprié et suffisant pour la création de l'émulsion. Pour cette étude, on a fait varier le temps d'agitation de 10 à 40 min. Les autres conditions ont été maintenues en fonction des résultats des expériences précédentes.

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

Dans cette étude, nous sommes intéressés à travailler qu'avec des solutions acides fréquemment utilisés dans l'industrie qui sont :  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  et  $\text{HCl}$  à des concentrations de 0,5 M. Les autres conditions ont été maintenues en fonction des optimisations précédentes.

#### **IV.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. Les expériences ont été réalisées pour des concentrations d'acide sulfurique de 0,1 à 2 M. Les autres conditions ont été maintenues.

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

L'influence du temps de contact et de vitesse d'agitation de la phase d'alimentation sur le rendement d'extraction d'ion métallique en utilisant un tensioactif (Triton X-100) et un extractant organophosphoré (D2EHPA), a été étudié pour différentes vitesses d'agitation

allant de 0 à 320 tpm à des temps différents allant de : 0 à 60 min. Les autres conditions ont été maintenues.

#### **IV.9. Effet combiné d'extractants sur l'extraction**

Afin d'améliorer les rendements d'extraction par le D2EHPA, une série d'expériences est faite en présence du TOPO. L'étude de l'effet combiné d'extractants par l'ajout du TOPO n'a été réalisée que pour le cas du Bi(III) en suivant le procédé déjà décrit précédemment, dans les meilleures conditions opératoires. La concentration du D2EHPA est maintenue constante. Elle était de 1 % m/m. Les autres conditions ont été maintenues.

#### **IV.10. Effet de la concentration de la phase d'alimentation**

L'étude de l'influence de la concentration initiale des ions métalliques sur le rendement de l'extraction, a été réalisée dans l'intervalle allant de 350 à 650 ppm pour Bi(III) et celle de plomb(II) de 250 à 750 ppm, et cela à différents temps allant de 0 à 60 min. L'agitation est fixée à 220 tpm. Les autres paramètres sont fixés.

#### **IV.11. Effet du pH de la solution métallique**

Les expériences de l'effet du pH de la solution métallique ( $\text{Bi}^{3+}$  et  $\text{Pb}^{2+}$ ) sur l'extraction par membrane liquide émulsionnée sont réalisées en changeant les valeurs du pH de la solution de bismuth(III) et plomb(II) au dessous de leurs pH de précipitation. L'ajustement du pH est fait par l'ajout de l'acide nitrique ou d'hydroxyde de potassium. Alors que, le bismuth libre n'est présent que dans les milieux fortement acides. Les autres conditions d'extraction sont maintenues.

#### **IV. 12. Effet du rapport $V_E/V_M$**

L'étude de la variation du rapport volumique ( $V_E/V_M$ ) sur le rendement d'extraction a été étudiée dans le domaine allant de 0,1 à 14.

#### **IV.13. Etude de la sélectivité dans la séparation de Bi(III) et Pb(II)**

L'étude de la séparation du Bi(III) et du Pb(II), est réalisée à partir de leur mélange synthétique. Dans cette étape, la concentration du Bi(III) était inférieure, supérieure et égale par rapport à celle du Pb(II). D'autres expériences ont été réalisées avec le même mélange équimolaire en se plaçant dans les conditions optimales d'extraction de chaque métal pris séparément.

#### **IV.14. Effet de la nature du tensioactif sur la séparation de Bi(III) et Pb(II)**

Dans cette étude nous avons remplacé le tensioactif Triton X-100 par un autre qui est le Tween 20 en gardant l'extractant fixe. Et ce, en se plaçant dans les conditions optimales d'extraction pour chaque métal.

#### **IV.15. Comparaison de l'influence des différents sels de fond**

Compte tenu de l'influence du sel de fond sur l'extraction des métaux, il est donc nécessaire d'étudier l'influence de ce paramètre sur l'extraction du bismuth et plomb. Le milieu chlorure (NaCl), le milieu nitrate ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$ ) sont les milieux que nous avons étudiés. En prenant pour chaque milieu, des concentrations de 0,05M, 0,1M, 0,3M et 0,5M ajouté au départ à la phase d'alimentation. Une fois l'extraction est réalisée, le pH sera relevé.

#### **IV.16. Influence du rapport D2EHPA/Tween 20**

L'étude est réalisée pour des solutions en Bi(III) et Pb(II) de concentrations égales respectivement à 350 ppm et 500 ppm, et cela avec différentes concentrations en D2EHPA comprises entre 0,1 et 2%. Toutefois, la concentration du Tween 20 était fixe. Les autres conditions ont été maintenues constantes.

#### **IV.17. Effet de la nature d'extractant sur l'extraction de Bi(III) et Pb(II)**

Une étude préliminaire a été faite en utilisant un liquide ionique comme extractant à savoir Aliquat 336 où sa concentration est égale à 1% et 0,5% respectivement pour Bi(III) et Pb(II). Ce travail est basé sur les résultats obtenus précédemment avec le D2EHPA. L'émulsifiant est le tensioactif Tween 20 dont sa concentration est constante et égale 0,5% m/m et 1% m/m respectivement pour Bi(III) et Pb(II).

#### **IV.18. Effet d'ajout du NaCl**

Différentes masses de chlorure de sodium ont été ajoutées à la phase d'alimentation contenant le métal à extraire dont le but de faciliter le transport de l'Aliquat 336 et par conséquent obtenir des rendements maximales.

### **V. Etude thermodynamique de l'extraction de Bi(III) et Pb(II)**

L'étude de l'effet de la température sur l'extraction du bismuth(III) et du plomb(II), à partir du milieu nitré, par le D2EHPA /Tween 20 est réalisée à l'aide de 350 ppm du Bi(III) à pH 1,4 et de 500 ppm de Pb(II) à pH 5,2. Les expériences d'extraction des deux métaux ont été

réalisées à différentes températures à savoir 25, 30 et 35°C. Les autres conditions opératoires ont été maintenues.

## **VI. Modélisation par les plans d'expériences**

Pour la modélisation de l'extraction des ions de Bi(III) et Pb(II) par MLE, trois paramètres importants à savoir le rapport D2EHPA/Triton X-100, la concentration de la phase d'alimentation et la concentration de la phase interne ont été choisis comme variables indépendantes et désignés respectivement comme  $X_1$ ,  $X_2$  et  $X_3$ . Les niveaux : minimal, moyen et maximal de chaque variable ont été nommés sous formes codées respectivement -1, 0 et +1.

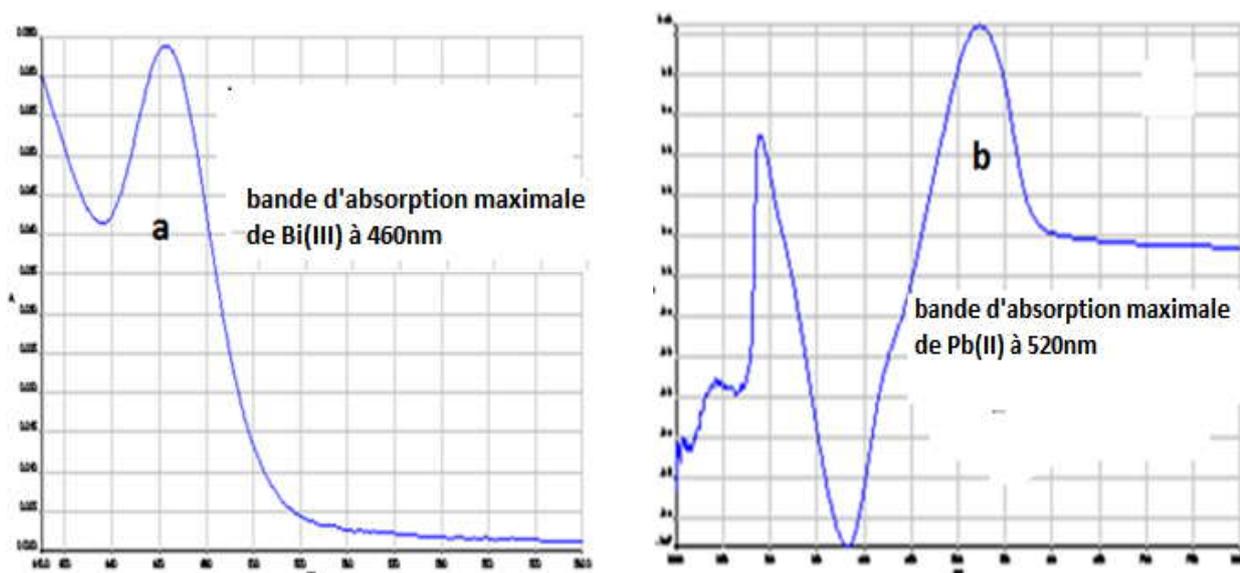
L'analyse statistique des données a été réalisée par le logiciel (**Design-Expert8, version d'essai**). Le nombre d'expériences a été optimisé par la matrice de **Box-Behnken** afin de vérifier l'interaction entre les principaux paramètres de fonctionnement et leur influence sur le processus de transport. En conséquence, le nombre d'expériences requis pour enquêter sur les trois paramètres, à trois niveaux était de 15. Le point central dans le modèle choisi a été répété trois fois pour l'estimation des erreurs et de la courbure.

**PARTIE**  
**RESULTATS&DISCUSSIONS**

## I. Optimisation du dosage par complexométrie-Visible du bismuth(III) et du plomb(II)

En présence des ions iodures, le bismuth forme un complexe jaune ( $[\text{BiI}_4]^-$ ) qui absorbe dans le visible à 460 nm (voir figure 35a) [1-4].

Le 4-(2-pyridylazo)-résorcinol (PAR) réagit avec le Pb(II) (stœchiométrie 1/1) dans les milieux ammoniacaux faibles avec la formation d'un complexe rouge près de 520 nm (voir figure 35b) [5,6].



**Figure 35 :** Courbes d'absorptions dans le visible.  
(a) : complexe du bismuth(III), (b) : complexe du plomb(II)

### I.1. Courbe d'étalonnage de dosage du Bi(III) et du Pb(II) par Visible

Différentes concentrations en bismuth(III) et en plomb(II) ont été utilisées pour tracer les courbes d'étalonnages (figure 36a et 36b). La quantification des deux métaux est faite par la technique de spectrophotométrie d'absorption Visible, et ce au moyen d'un dosage par complexométrie en utilisant le réactif spécifique de chaque métal.

On constate que les courbes ci-dessous sont linéaires dans l'intervalle de concentration choisies. Alors, la loi de **Beer-Lambert** (équation 24) est vérifiée.

L'expérience montre que les absorbances du Bi(III) et du Pb(II) ne sont pas de même ordre de grandeur (voir figure 36). Les valeurs des absorbances du Pb(II) sont nettement meilleures par rapport à celles du Bi(III). Ceci est dû au coefficient d'extinction molaire de chaque réactif spécifique, mis en jeu lors de dosage complexométrique. Le coefficient

d'absorption molaire ( $\epsilon$ ) des ions iodures, utilisé dans le cas des ions de bismuth, est faible ( $230 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ,  $\lambda_{\text{max}} = 460 \text{ nm}$ ) comparé à celui du PAR qui est de ( $4,0.10^4 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ,  $\lambda_{\text{max}} = 520 \text{ nm}$ ).

$$A = -\log T = \text{Log} \frac{I_0}{I} = \epsilon L C \quad (24)$$

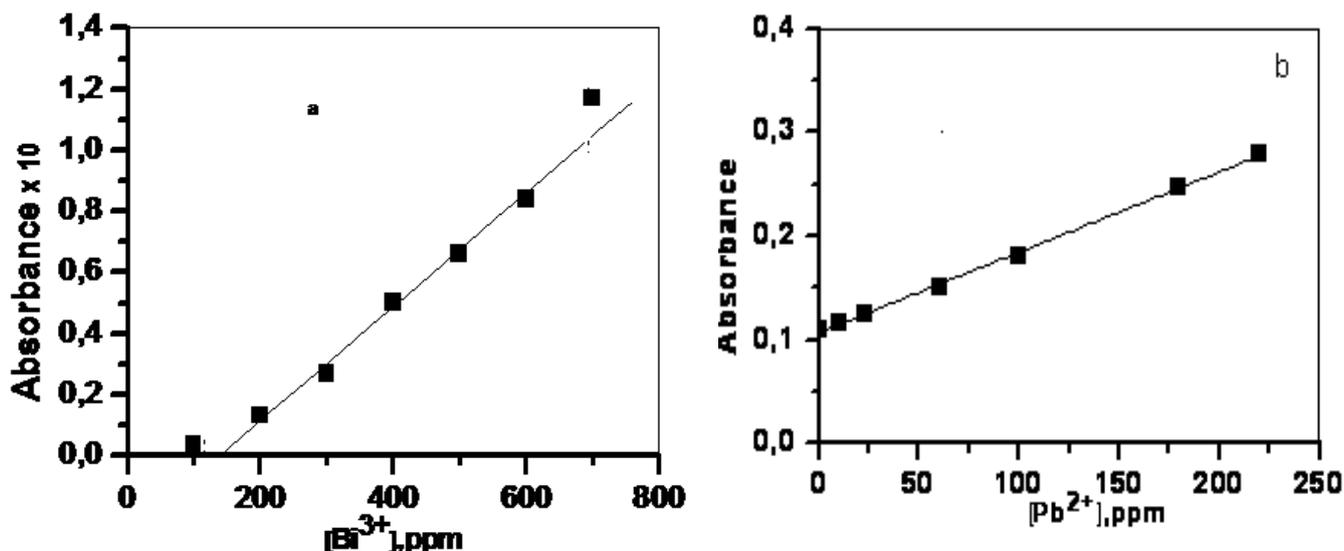


Figure 36: Courbes d'étalonnages. (a): Bi<sup>3+</sup>; (b) : Pb<sup>2+</sup>

## I.2. Prédominance des espèces métalliques mises en jeu dans l'extraction

Ce chapitre est dédié à l'étude du comportement de bismuth(III) et plomb(II) pour déterminer les espèces susceptibles d'être formées en milieu aqueux, et ce afin de déceler d'éventuelles informations sur les mécanismes d'extractions de chaque métal, pris séparément.

Aussi, ce travail montrera une évaluation entre les travaux antérieurs et les données semi-empirique, relevées du logiciel de spéciation de métaux (MEDUSA\_32.2010).

Les concentrations en ions métalliques, considérées par la présente étude, sont choisies en fonction de l'étude qui sera envisagée sur l'influence de la concentration de la phase d'alimentation sur l'extraction.

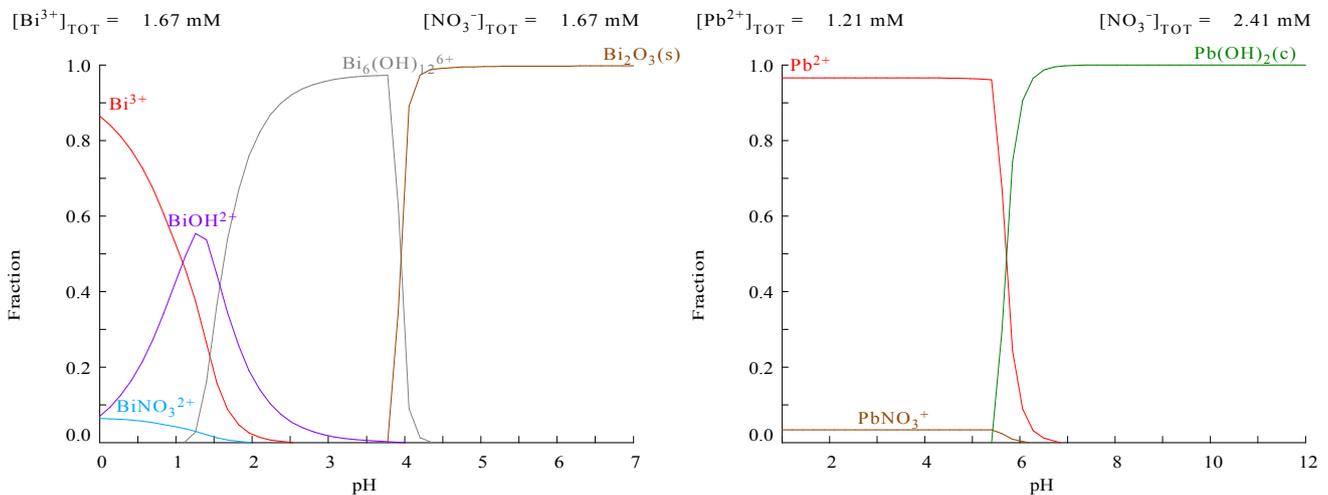
D'après la littérature, le bismuth se présente sous sa forme libre (Bi<sup>3+</sup>) dans les milieux aqueux très acides dont le pH varie entre 0 et 1, même jusqu'au pH égal 2, tout dépend de la

nature du contre ion dont il est présent. Au-delà de ce pH, il se forme des complexes de bismuth hydrosolubles. A pH supérieur à 5, le bismuth se précipite [2,4].

Alors, le plomb se présente sous sa forme libre ( $Pb^{2+}$ ) dans les milieux aqueux légèrement acides, voire neutre (pH=7,6). Au-delà de ce pH, il forme des complexes de plomb hydrosolubles. A pH supérieur à 10, le plomb(II) se précipite.

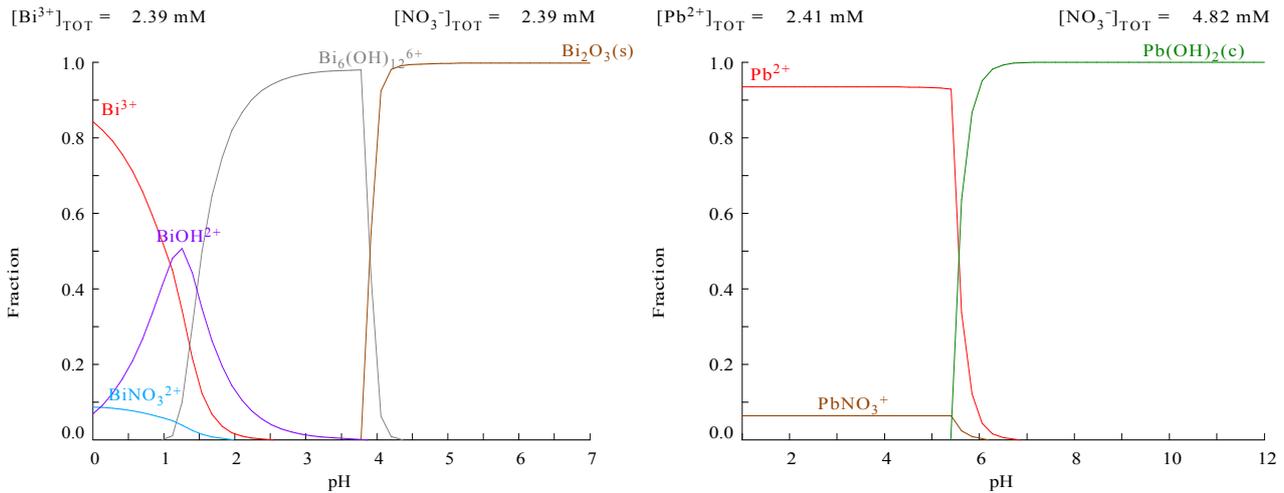
Les résultats de simulation de prédominance des ions métalliques en utilisant MEDUSA (Make Equilibrium Diagrams Using Sophisticated Algorithms) sont donnés dans les figures 37a, 38a et 39a pour le bismuth. Ceux du plomb(II) sont donnés dans les figures 37b, 38b et 39b. L'étude est faite à différentes concentrations en Bi(III) et Pb(II).

D'après le logiciel MEDUSA, les résultats montrent que le Bi(III) libre est présent à des pH compris entre 0 et 2. Ceci est en accord avec la littérature. Sa fraction est de 87% pour une concentration en ions de bismuth de 350 ppm. Elle diminue à 82% lorsqu'on on augmente la concentration à 650 ppm. Dans l'intervalle de pH précité, le bismuth nitré reste en solution mais à faible quantité. Cette dernière augmente légèrement avec la concentration du contre-ion nitrate. On constate que le bismuth se dépose à partir de pH=4. En effet, d'autres complexes hydrosolubles de Bi(III) apparaissent tels  $Bi(OH)^{2+}$ ,  $Bi_6(OH)_{12}^{6+}$ . Au delà du pH=4, un précité de  $Bi_2O_3$  aura lieu.



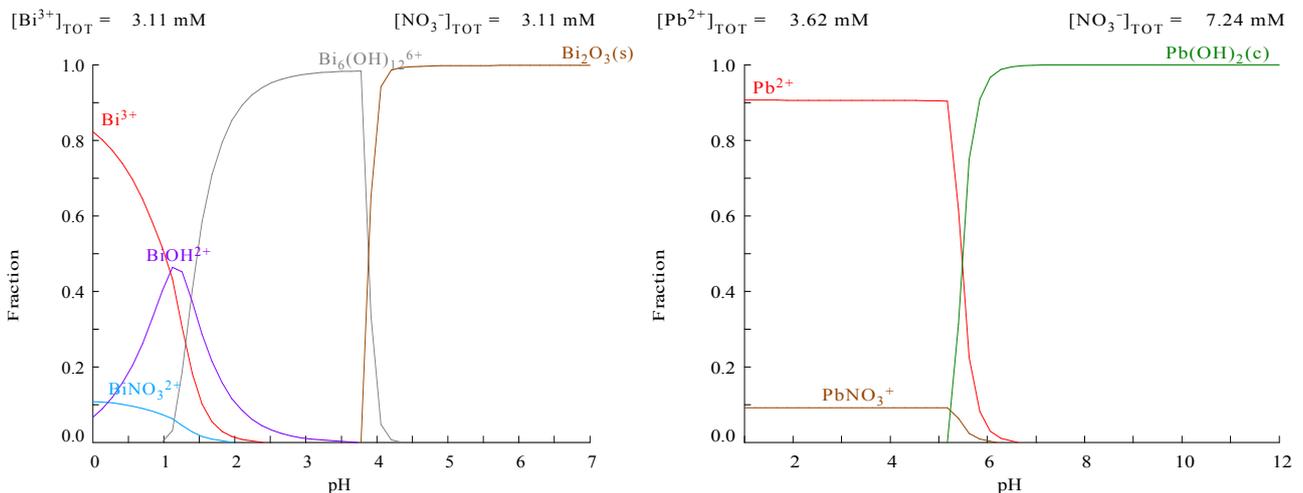
**Figure 37 :** Fraction d'espèces métalliques en fonction du pH.

(a):  $[Bi^{3+}] = 350 \text{ ppm}$ ; (b):  $[Pb^{2+}] = 250 \text{ ppm}$



**Figure 38** : Fraction d'espèces métalliques en fonction du pH.

(a):  $[\text{Bi}^{3+}] = 500 \text{ ppm}$ ; (b):  $[\text{Pb}^{2+}] = 500 \text{ ppm}$



**Figure 39** : Fraction d'espèces métalliques en fonction du pH.

(a):  $[\text{Bi}^{3+}] = 650 \text{ ppm}$ ; (b):  $[\text{Pb}^{2+}] = 750 \text{ ppm}$

De même, l'étude de prédominance du plomb(II) a montré que le plomb est sous sa forme libre dans des pH compris entre 0 et 6. Il est présent à une fraction de 97%. Cette dernière diminue légèrement avec l'augmentation de la concentration de plomb. Dans l'intervalle de pH précité, le plomb nitré ( $\text{PbNO}_3^+$ ) reste en solution et sa fraction est proportionnelle à la concentration du contre-ion nitré mis en jeu. Alors, un précité de  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  est observé à des pH supérieurs à 6.

## II. Etude de l'extraction des ions métalliques

Cette étape consiste à évaluer les résultats de l'extraction des ions de Bi(III) et Pb(II) par membrane liquide émulsionnée (MLE), obtenus pour chaque métal pris séparément.

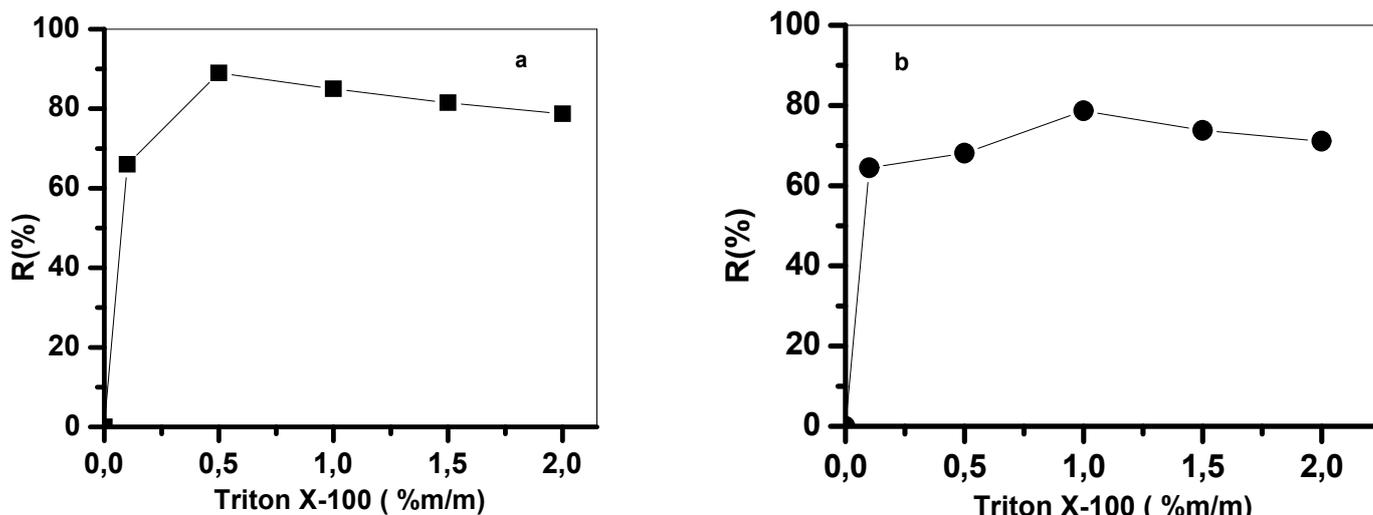
### II.1. Effet de la concentration du tensio-actif

Le tensioactif joue un rôle très important dans la conception et dans le processus d'extraction [7]. Dans un système de membrane liquide émulsionnée, le tensioactif ajouté devait avoir le comportement d'émulsifiant. Sa concentration est un facteur clé dans l'étude de l'extraction des ions métalliques par MLE. Elle peut affecter non seulement la stabilité de la membrane liquide, mais également le gonflement de l'émulsion et le taux de transport des ions métalliques [8-10]. Une étude menée antérieurement [11] a révélé que le choix d'un tensio-actif est la mesure clé pour réduire le gonflement de l'émulsion et la rupture de la membrane. Par conséquent, le choix et le développement d'un surfactant approprié, et l'établissement de la concentration de tensioactif correctement détermineront le succès du processus MLE [12,13]. Le tensioactif utilisé dans ce travail est le Triton X-100. Il a une balance hydrophile-lipophile (BHL) égale 13,5 et comprise entre 10 et 20 est plus soluble dans l'eau que d'huile. Il possède les propriétés émulsifiantes et dispersives d'où il tend à construire une émulsion type ; Huile-dans-Eau [14].

Dans notre travail, les expériences ont été réalisées en variant la concentration du tensioactif et en fixant les concentrations de l'extractant (D2EHPA) à 1% m/m et 0,1% m/m respectivement pour Bi(III) et Pb(II).

Les figures 40a et 40b montrent l'influence de la concentration du tensioactif, dans la phase membranaire, sur le rendement d'extraction de Bi(III) et Pb(II).

Les résultats donnés dans la figure 40 montrent que les rendements d'extractions évoluent avec la concentration du tensioactif. Au-delà de certaines concentrations en TritonX-100, les rendements d'extractions des ions métalliques diminuent. Nous avons obtenus des rendements maximaux de : 89% à 0,5% m/m et 78,66% à 1 % m/m en tensioactif respectivement pour les ions de Bi(III) et Pb(II). Ce résultat est prévisible, car on s'attendait à ce que l'émulsion sera stabilisée avec l'augmentation de la concentration en tensio-actif au-delà de sa concentration micellaire critique (CMC). Cette dernière est de 35 fois la concentration du Triton X-100 pour le bismuth et de 70 fois dans le cas d'extraction du plomb.



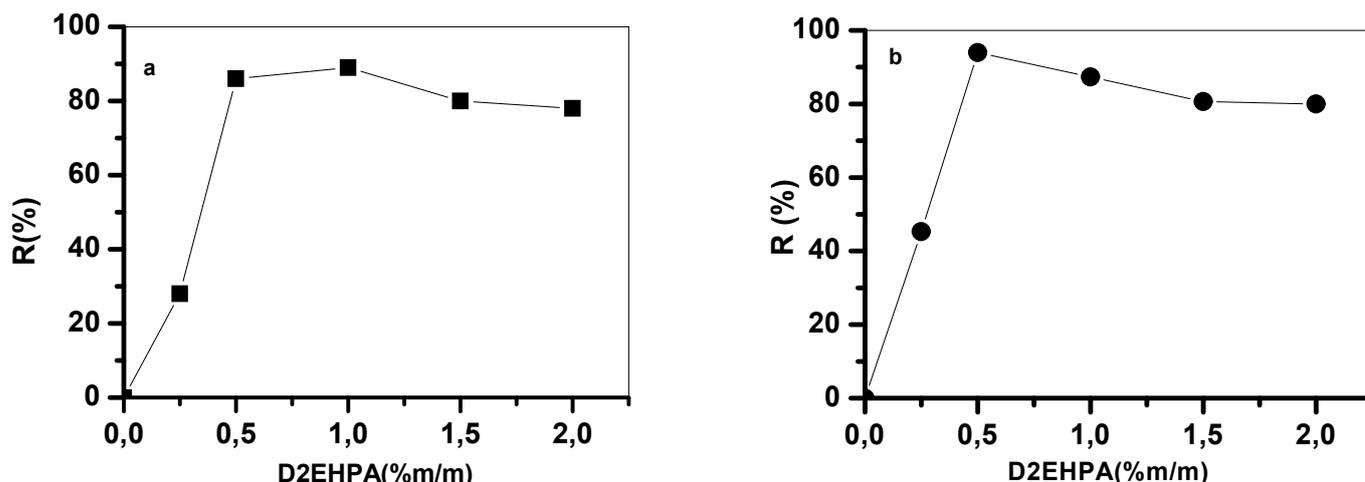
**Figure 40 :** Effet de la concentration du tensioactif sur l'extraction de  $Bi^{3+}$  (a) et de  $Pb^{2+}$  (b)  
 $[Bi^{3+}] = [Pb^{2+}] = 500ppm$

Ces résultats sont en accord avec les travaux antérieurs [15]. D'autres auteurs [16,17] ont montré que la présence d'excès de molécules de tensioactif à l'interface organique-épuration engendre une grande occupation interfaciale, ce qui augmente la résistance à l'interface. Cette augmentation ne favorise pas la cinétique d'extraction, entraînant une diminution de la capacité de diffusion des complexes dans la phase organique, ce qui réduit le coefficient de transfert de masse [18,19]. Des études antérieures ont montré qu'à de fortes concentrations en tensio-actif, la viscosité de la membrane liquide augmente, ce qui conduit à diminuer le rendement d'extraction du chrome(VI) [20].

Par conséquent, les concentrations de Triton X-100 ont été prises respectivement à 0,5% et 1% m/m pour Bi(III) et Pb(II).

## II.2. Effet de la concentration d'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) [21]. Il a été observé que la concentration d'extractant dans la phase membranaire joue un rôle important dans l'extraction des systèmes de MLE [8]. Pour étudier cet effet, on a fait varier la concentration de D2EHPA dans l'intervalle de 0,25 à 2 % m/m, où les concentrations de Triton X-100 ont été fixées respectivement à 0,5 % et 1% m/m pour Bi(III) et Pb(II). Les résultats sont illustrés dans les figure 41a et 41b.



**Figure 41:** Effet de la concentration de l'extractant sur l'extraction de  $Bi^{3+}$  (a) et de  $Pb^{2+}$  (b)  $[Bi^{3+}] = [Pb^{2+}] = 500ppm$

Nous avons observé que le taux de transport des ions de Bi(III) augmente avec l'augmentation de la quantité de D2EHPA dans la phase membranaire. Il atteint une valeur maximale de 89% à une concentration de D2EHPA égale à 1% m/m. On remarque qu'en augmentant la concentration de D2EHPA, le rendement d'extraction commence à diminuer, où il devient pratiquement constant à des concentrations élevées. Les mêmes conclusions ont été identifiées dans le cas du Pb(II) dans lesquelles le rendement augmente puis il atteint une valeur maximale de 94% à une concentration de 0,5% m/m en D2EHPA.

Une augmentation de la concentration en D2EHPA, dans la phase membranaire, augmente la capacité d'extraction. D'autre part, l'augmentation de la concentration en extractant au-dessus de seuil diminue la stabilité de l'émulsion, et par conséquent diminue le rendement d'extraction. Cela est dû à la compétitivité entre les molécules de D2EHPA et celles du tensioactif vu que le D2EHPA possède des propriétés tensioactives. Ainsi, la tension interfaciale va augmenter, conduisant à la formation des gouttelettes larges dans le globule l'émulsion qui deviennent instables [22]. Ces résultats sont en bon accord avec ceux donnés précédemment [23-25]. Des auteurs ont montré quand lorsqu'on dépasse la concentration admissible, les gouttelettes d'émulsion se gonflent, ce qui dilue la phase d'épuration et par conséquent diminue le rendement d'extraction. Aussi l'augmentation de la concentration d'extractant augmente la viscosité ce qui affecte la membrane liquide. Ces conclusions sont en accord avec celles des travaux antérieurs [26, 27].

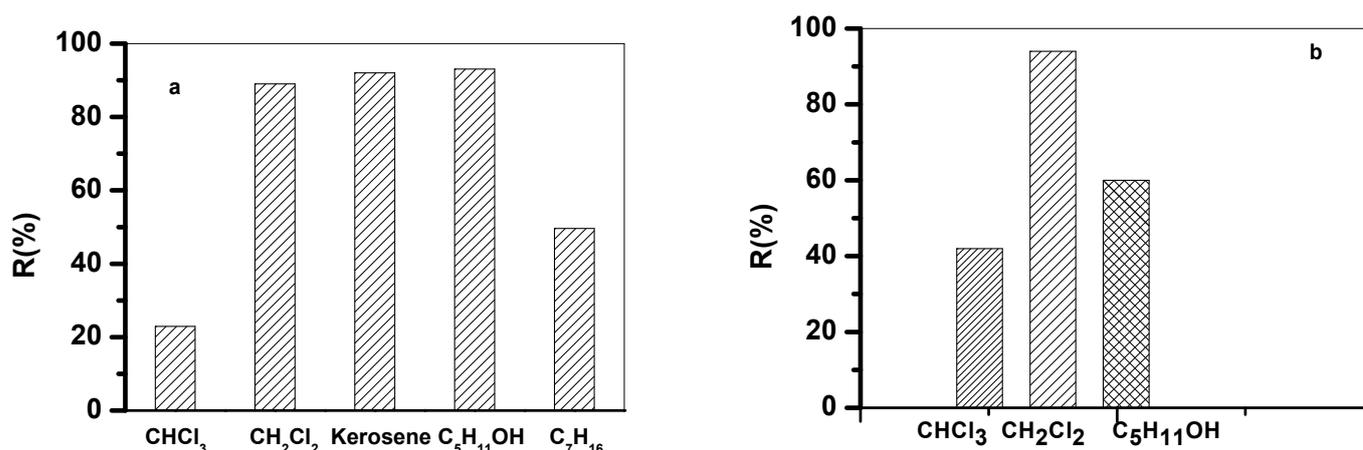
L'expérience nous a montré que l'extraction par le D2EHPA est avantageuse, car il est un transporteur interfacialement actif. Il réduit la tension interfaciale à des concentrations

inférieures à  $2,56 \cdot 10^{-2}$  M et  $1,28 \cdot 10^{-2}$  M respectivement pour l'extraction de Bi(III) et Pb(II). Ceci a justifié le choix de l'extractant D2EHPA. En conclusion, les ions de Bi(III) et Pb(II) ont été extraits à un rapport D2EHPA/Triton X-100 respectivement égale à 2 et 0,5.

### II.3. Effet de la nature du solvant

Bien que des expériences aient été réalisées avec des diluants aromatiques, les diluants aliphatiques sont généralement préférés en raison de l'insolubilité dans l'eau et la meilleure stabilité de l'émulsion [22,28]. La viscosité et la densité des diluants sont des principaux paramètres qui assurent l'épaisseur et la perméabilité de la membrane pour l'ion métallique [29]. Différents diluants organiques produisent des changements dans la stabilité de l'émulsion, le pourcentage de transport, le facteur d'enrichissement et le gonflement [23]. Des diluants polaires et apolaires ont été testés dans la préparation de la membrane liquide émulsionnée.

Nous avons commencé d'étudier l'effet du diluant sur l'extraction du Bi(III) où cinq solvants présentant les caractéristiques suivants ont été utilisés : Dichlorométhane (polarité:  $p= 3,1$ ) [30]; viscosité:  $\eta(\text{cP}) = 0,44$  [31] et densité ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ):  $\rho = 1,327$  [31]), n-heptane ( $p = 0,2$ ) [30];  $\eta = 0,3967$  [32];  $\rho = 0,67951$  [32]), chloroforme ( $p= 4,1$ ) [30];  $\eta = 0,5387$  [33];  $\rho = 1,4797$  [33]), kérosène ( $p = \text{n/a}$ ) [34];  $\eta = 1,62$  [35];  $\rho = 0,81$  [35]) et n-pentanol ( $p = 4,0$ ) [30];  $\eta = 3,5190$  [36];  $\rho = 0,81$  [37]). La figure 42a représente l'évolution du rendement d'extraction du Bi(III) en fonction de la nature du diluant.



**Figure 42:** Effet de la nature de solvants sur l'extraction de Bi<sup>3+</sup> (a) et de Pb<sup>2+</sup> (b) [Bi<sup>3+</sup>] = [Pb<sup>2+</sup>] = 500ppm, [D2EHPA/Triton X-100=2]<sup>a</sup> ; [D2EHPA/Triton X-100=0,5]<sup>b</sup>

Les résultats ont montré que les ions de Bi(III) ont été transportés à 93% lors de l'utilisation du n-pentanol comme solvant. Ceci a été attribué à la polarité et la viscosité du solvant. La théorie a montré que le D2EHPA existera sous la forme monomère dans les solvants polaires avec un bon coefficient de diffusion dont la complexation du métal est plus élevée, et par conséquent l'extraction est plus efficace [38]. Ces conclusions n'ont pas été confirmées dans la présente étude, où un faible transport de Bi(III) a été obtenu dans le cas du chloroforme. Ce dernier qui est un solvant polaire devrait donner le meilleur rendement d'extraction des ions de Bi(III). En effet, il est plus dense, favorable à concevoir une émulsion de type Huile dans Eau (H/E), en présence de Triton X-100 comme agent tensioactif. Ce faible transport des ions de Bi(III) a été attribué à la viscosité.

L'extraction des ions de Bi(III) par le D2EHPA, en utilisant le kérosène comme solvant dans la préparation de la membrane liquide émulsionnée, a donné de bons résultats. Ceci est dû à l'effet de solvation, où le D2EHPA était bien solvato dans la solution membranaire, ce qui mène à améliorer le transport à l'interface. D'autre part, le kérosène est un bon diluant. Nous avons constaté que le choix du solvant est délicat car un bon solvant tendre probablement à éliminer l'extractant de l'interface lorsqu'il est fortement solvato. Cela aurait un effet négatif sur l'équilibre d'extraction. Autrement, un solvant d'une faible solvation n'aura pas la capacité de dissoudre suffisamment d'extractant dans un procédé d'extraction industriel. Ainsi, les interactions entre solvant-extractant, solvant- tensioactif, ou n'importe quelle combinaison peuvent être significatives, et donc il est très difficile de tirer une conclusion claire sur cet effet, telle rapportée ailleurs [39].

Alors, le dichlorométhane est considéré par la suite dans l'étude de l'extraction du Bi(III) en raison de son rapport harmonieux : polarité/ viscosité/ densité.

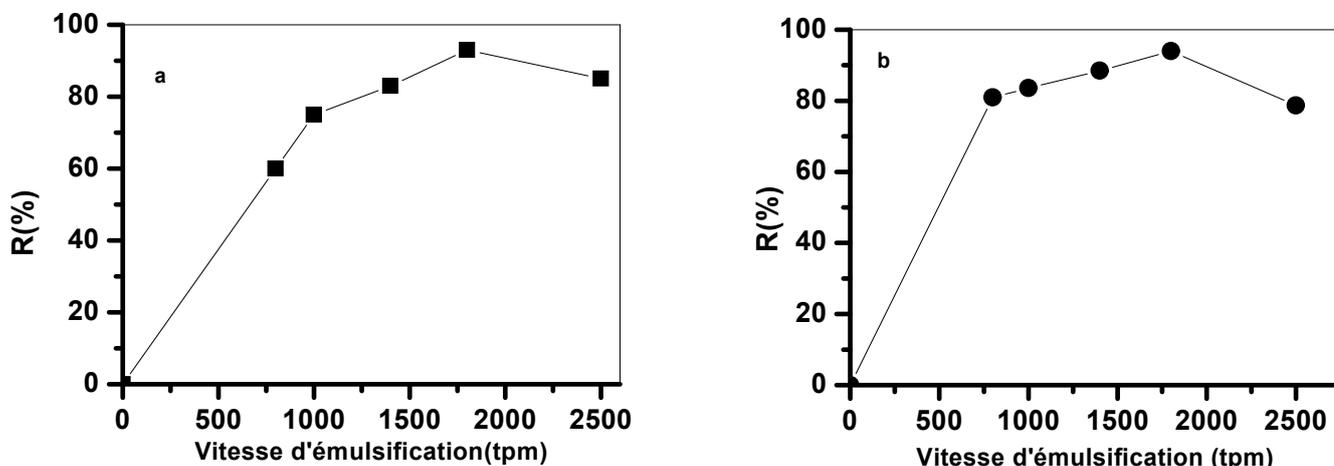
A cause des propriétés de polarité et de solvation de n-heptane et kérosène, les expériences d'extraction du Pb(II) ont été réalisées qu'avec les solvants suivants: Dichlorométhane, n-pentanol et le chloroforme. Les résultats sont illustrés dans la figure 42b. On remarque que le meilleur rendement d'extraction du Pb(II) est obtenu (94%) en utilisant le dichlorométhane comme diluant. Le même raisonnement reste valable que précédemment.

#### **II.4. Effet de la vitesse d'agitation de la phase membranaire sur la formation d'émulsion**

La vitesse d'agitation influe sur la formation des gouttelettes d'épuration dispersées dans le globule d'émulsion, lors de la préparation de la phase émulsionnée. Elle affecte la stabilité de la membrane et le taux de transfert d'ion métallique par la technique de membrane liquide émulsionnée [22]. Donc, la vitesse influe sur l'extraction et la formation précise de l'émulsion

sera essentielle à la réussite du processus de MLE. Les vitesses d'agitation allant de 600 à 2500 tpm, donneront des gouttelettes de taille moyenne qui deviendra plus petite avec l'augmentation de temps d'émulsification [7].

Les résultats des expériences de l'influence de la vitesse d'agitation sur la formation d'émulsion, sont portés dans les figures 43a et 43b respectivement pour les ions de Bi(III) et Pb(II). On observe que la stabilité de l'émulsion augmente lorsque la vitesse d'agitation passera de 800 à 1800 tpm. En effet, une vitesse d'émulsification efficace conduira à une bonne dispersion des gouttelettes de la phase interne dans la membrane [40], ce qui donne une bonne stabilité de l'émulsion. Alors, lorsque ces gouttelettes deviennent plus petites, elles auront beaucoup plus de temps à produire la coalescence. Ceci donnera une surface de contact importante pour l'extraction et donc obtenir une meilleure récupération des ions métalliques [41]. D'autre part, quand la vitesse d'émulsification augmente au-delà de 1800 tpm, la stabilité de l'émulsion diminue (figure 43a et 43b). Des auteurs ont constaté que l'émulsion a une forte tendance à se casser lorsque la vitesse d'agitation est élevée [42]. Ce changement est dû à l'augmentation de l'effet du gonflement causé par le transport des molécules d'eau à partir de la phase d'alimentation. Ceci est en bon accord avec les résultats donnés antérieurement [24].

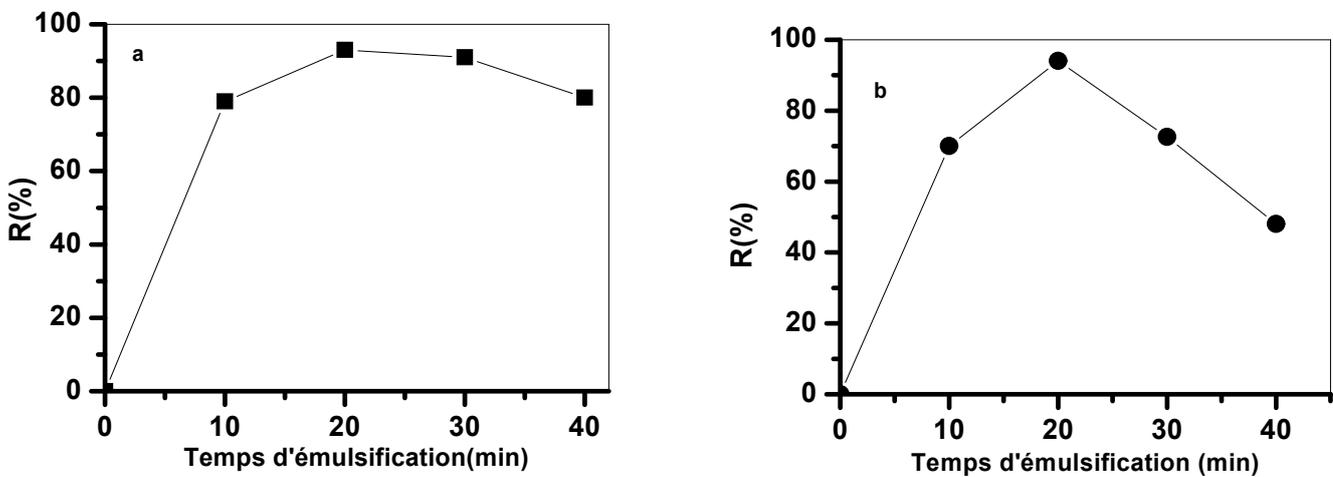


**Figure 43:** Effet de la vitesse d'agitation sur la formation de l'émulsion.  $Bi^{3+}$  (a),  $Pb^{2+}$  (b)  
 $[Bi^{3+}] = [Pb^{2+}] = 500 ppm$ ,  $[D2EHPA/Triton X-100 = 2]^a$ ;  $[D2EHPA/Triton X-100 = 0,5]^b$ .

Solvant : dichlorométhane

### II.5. Effet de temps d'agitation de la phase membranaire sur la formation d'émulsion

Le temps d'agitation de la membrane liquide est un des paramètres les plus importants dans le processus MLE car il régit la maturation des globules d'émulsion [25,43]. L'effet de ce paramètre sur le taux de transport des ions de Bi(III) et Pb(II) est représenté sur les figures 44a et 44b. D'après ces dernières, la stabilité de l'émulsion augmente avec l'augmentation de la durée de la formation des gouttelettes d'épuration. En effet, le rendement d'extraction a augmenté avec la durée d'émulsification pour atteindre 93% et 94% respectivement pour Bi(III) et Pb(II) à 20 min de temps d'agitation, nécessaire pour assurer la formation complète des gouttelettes.



**Figure 44:** Effet de temps d'agitation sur la formation d'émulsion : Bi<sup>3+</sup> (a) et de Pb<sup>2+</sup> (b) [Bi<sup>3+</sup>] = [Pb<sup>2+</sup>] = 500ppm, [D2EHPA/Triton X-100=2]<sup>a</sup> ; [D2EHPA/Triton X-100=0,5]<sup>b</sup>

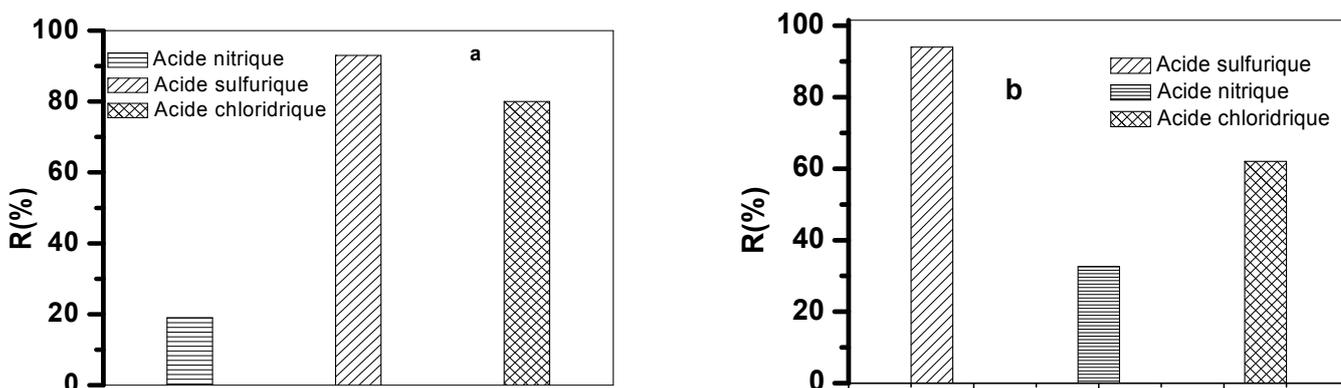
Pour des temps d'agitation faible (<20 min), la stabilité relative de l'émulsion est due à la taille des gouttelettes internes qui est grande provoquant ainsi le phénomène de coalescence [40]. Une augmentation de temps d'agitation au-delà de 20 minutes réduit la stabilité de l'émulsion. Ceci est attribué à la taille des gouttelettes qui devient plus petite. En effet, le volume de la phase d'épuration des gouttelettes internes sera faible et donc le taux de transport des ions métalliques diminue. Selon d'autres auteurs [44], ce phénomène peut être expliqué par le cisaillement interne élevé conduisant à un très grand nombre de petites gouttelettes, ce qui est propice à leur diffusion en phase externe (phase d'alimentation).

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

Dans le procédé d'extraction par MLE, les étapes d'extraction et d'épuration se produisent simultanément. Donc, il est important d'étudier l'influence de la nature de la phase

d'épuration dont les ions métalliques seront piégés. Un grand nombre de solutions d'épuration peuvent être utilisées dans les systèmes de MLE. Le choix de la solution d'épuration appropriée est considéré comme l'un des facteurs clés dans l'efficacité d'un système MLE [20,45, 46]. La littérature montre que la résistance de l'émulsion est également affectée par le type de la phase interne [7]. En effet, le choix de la solution d'épuration dépend de la nature d'extractant et son mécanisme d'extraction.

A cause des propriétés physico-chimiques de D2EHPA, nous pouvons étudier l'effet de la nature de la solution d'épuration sur le rendement d'extraction des ions de Bi(III) et Pb(II). Dans cette étude, nous sommes intéressés à travailler qu'avec les solutions acides fréquemment utilisées dans l'extraction des ions métalliques par D2EHPA, et ce par rapport à son mode d'action. Ces acides sont : Acide sulfurique, acide chlorhydrique et l'acide nitrique à des concentrations de 0,5M. Les résultats sont donnés par les figure 45a et 45b.

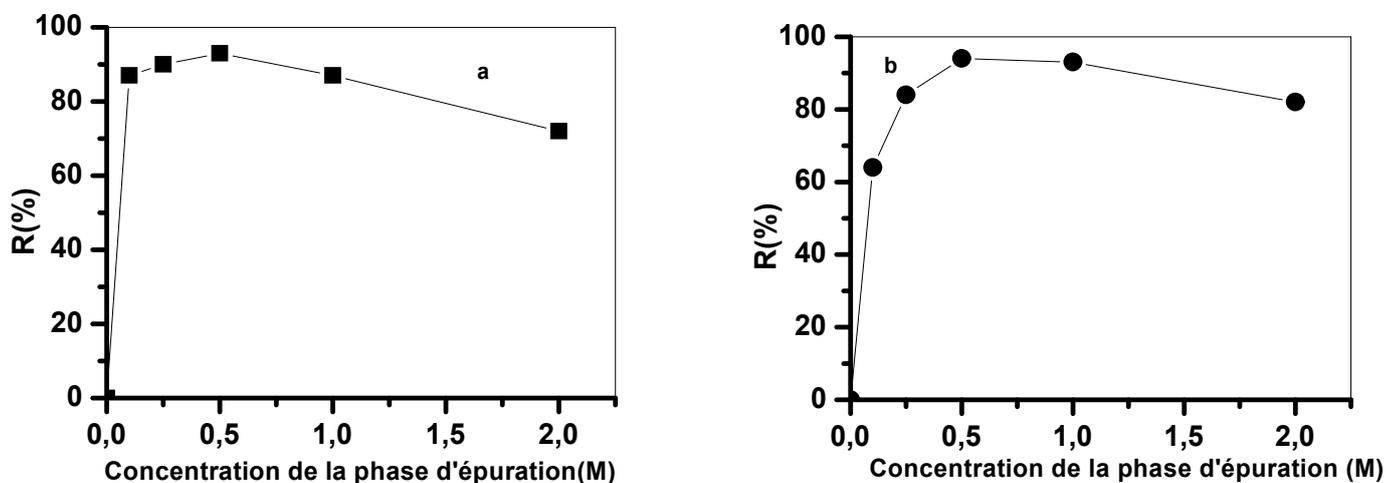


**Figure 45:** Influence de la nature d'acide sur l'extraction de  $Bi^{3+}$  (a) et de  $Pb^{2+}$  (b)  
 $[Bi^{3+}] = [Pb^{2+}] = 500ppm$  ;  $[D2EHPA/Triton X-100=2]^a$  ;  $[D2EHPA/Triton X-100=0,5]^b$

On remarque que les solutions de bismuth et de plomb sont plus épurées avec l'acide sulfurique qu'avec les autres acides. Ce résultat justifie le choix initial de l'acide sulfurique comme phase réceptrice. Ceci est peut être expliqué par la nature de l'ion sulfate, qui est beaucoup plus doux « softer », comparé aux ions chlorure et nitrate. Donc, il est difficile de former des sels métalliques qui peuvent interrompre l'activité interfaciale entre la membrane et la phase d'épuration. En effet, une fois que la formation de sel dans la phase réceptrice aura lieu, la structure de la membrane devient instable et se décompose [6]. Des études ont révélé que l'acide sulfurique était plus préférable dans le procédé d'épuration de thiourée que l'acide chlorhydrique, et l'émulsion est stable au cours de l'opération d'extraction de l'argent [28].

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

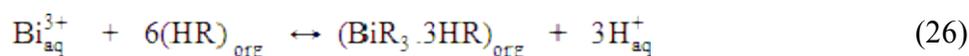
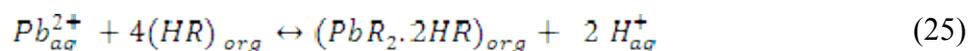
Comme l'étape d'extraction se produit à l'interface entre la solution d'alimentation et la membrane liquide, l'extraction du métal exige nécessairement une étape de dé-extraction simultanée, à l'interface entre la membrane et la solution d'épuration. Dans cette étape, l'extractant est régénéré et le métal est épuré [20, 47]. La capacité de la membrane à extraire le métal est limitée par la concentration de la phase interne. L'influence de la concentration d'acide sulfurique sur l'extraction de Bi(III) et Pb(II) est donnée par les figures 46a et 46b. D'après ces dernières, il est clair que le taux de transport des ions métalliques par MLE dépend de la concentration de  $H^+$  dans la phase réceptrice. Lorsque la concentration en acide sulfurique passe de 0,1 à 0,5M, le taux de transport des ions métalliques augmente. Après cette concentration, le rendement d'extraction chute. Ceci est dû à l'augmentation de la force motrice (gradient de  $H^+$ ) qui va causer la cassure du complexe métallique D2EHPA-métal et par conséquent la libération des ions métalliques d'où le rendement d'extraction diminue [48]. Aussi d'autres travaux ont montré que cette diminution est due à l'instabilité de l'émulsion à cause de gonflement des gouttelettes d'émulsion qui seront susceptibles d'être cassées [49].



**Figure 46:** Effet de la concentration d'acide sur l'extraction de  $Bi^{3+}$  (a) et de  $Pb^{2+}$  (b)  
 $[Bi^{3+}] = [Pb^{2+}] = 500 ppm$ ,  $[D2EHPA/Triton X-100 = 2]^a$ ;  $[D2EHPA/Triton X-100 = 0,5]^b$

L'augmentation de l'acidité de la phase interne à un certain niveau augmentera l'efficacité d'extraction en raison de la différence de potentiel chimique entre les phases interne et externe. Ce résultat est en bon accord avec ceux rapportés sur l'extraction du cobalt en utilisant l'acide sulfurique à 0,5 M qui a donné une faible cassure de l'émulsion [26].

D'après les figure 46a et 46b. Le taux de transport des ions métalliques a augmenté lorsque la concentration en acide est progressivement augmentée jusqu'à 0,5 M. Ceci est dû aux mécanismes d'extraction de Bi(III) et Pb(II), par le D2EHPA dans le dichloromethane, proposés et donnés par les équations 25 et 26 [50,51]. Cependant, pour des acidités élevées, l'extraction diminue en raison du problème de gonflement de la membrane. Ce phénomène est attribué à l'augmentation de la différence de force ionique entre les phases interne et externe. Ceci entrainera plus de quantités d'eau à travers la membrane menant au gonflement des gouttelettes internes et produisant la coalescence. Aussi, la différence de pression osmotique entre les phases interne et externe est plus probablement responsable de ce gonflement [7,52].



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

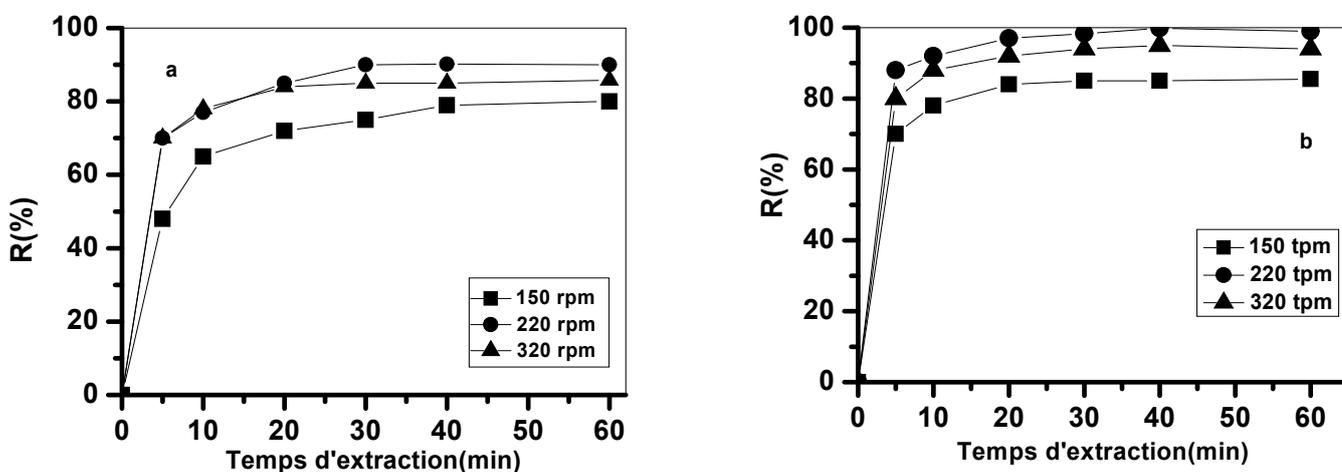
La vitesse d'agitation de la phase aqueuse d'alimentation influe sur le transfert de masse au cours de la réaction d'extraction. La stabilité de l'émulsion est aussi liée au temps de contact dans le processus d'extraction [53]. Les conclusions tirées précédemment ont été prises en considération dans l'étude de l'effet d'agitation de la phase d'alimentation sur l'extraction. Les effets du temps de contact et de vitesse d'agitation sur la réaction d'extraction de Bi(III) et Pb(II), ont été étudiés. Les résultats du rendement d'extraction des ions métalliques en fonction de la vitesse d'agitation à différents temps, sont donnés par les figures 47a et 47b. On remarque que les rendements d'extraction des ions métalliques par D2EHPA/Triton X-100 augmentent avec le temps de contact. Pour l'extraction de Bi(III), le rendement d'extraction maximal par D2EHPA/Triton X-100 est de 93%, obtenu sous une vitesse d'agitation de 220 tpm durant 30 min.

On constate que lors de l'extraction du Bi(III) et du Pb(II), les rendements croient avec la vitesse d'extraction durant les premières trente minutes. Après, les profils des courbes de Bi(III) ne changent pas. L'augmentation de la vitesse d'agitation de 150 à 220 tours par minute augmente les forces de cisaillement qui agissent sur le globule d'émulsion et conduisent à la formation des globules de petite taille, dans la phase externe. Cela permettra d'améliorer la zone interfaciale entre les phases d'alimentation et membranaire, et donc

d'augmenter le taux de transfert de masse [7]. Lorsque la vitesse d'agitation atteint 220 tours par minute, le profil de concentration ne change pas trop, au cours de ses premières trente minutes d'extraction (cas de bismuth). Ceci indique que l'effet de fluide à la résistance de transfert de masse devient négligeable [54]. Des résultats similaires ont été trouvés par d'autres travaux antérieurs [9].

En augmentant encore la vitesse d'agitation à 320 tpm, le taux de transport des ions métalliques diminue. Plusieurs auteurs ont montré qu'une vitesse d'agitation excessive produit la coalescence et enfin rupture des globules d'émulsion [55-57]. Une étude est faite sur l'extraction du chrome a montré qu'une bonne stabilité est obtenue dans la gamme de 200 à 275 tpm [10]. On conclut que la vitesse d'agitation optimale qui donne une meilleure stabilité dépend des conditions de paramètres utilisés, tels que les compositions d'émulsion, l'équipement, et le type de métal à extraire [7].

La stabilité d'émulsion est aussi fonction du temps de contact. Nous avons noté que, à  $t_{50}$  (temps requis pour l'extraction de 50% du métal), 80% des ions Bi(III) ont été extraits, ce qui rend la réaction d'extraction des ions de bismuth très rapide. Alors, le taux de transport des ions métalliques devient indépendant du temps de contact d'où le temps d'équilibre de la réaction d'extraction est rapidement atteint.



**Figure 47:** Effets de la vitesse d'agitation et du temps de contact sur l'extraction de  $\text{Bi}^{3+}$  (a) et de  $\text{Pb}^{2+}$  (b) ;  $[\text{Bi}^{3+}] = [\text{Pb}^{2+}] = 500 \text{ ppm}$  ;  $[\text{D2EHPA}/\text{Triton X-100} = 2]^a$  ;  $[\text{D2EHPA}/\text{Triton X-100} = 0,5]^b$  ;  $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,5 \text{ M}$

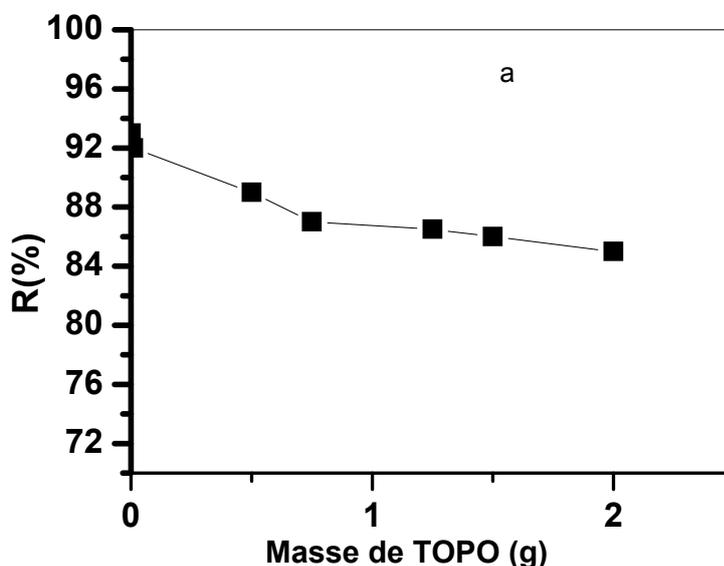
Autrement, un long temps de contact favorise le transport de grandes quantités d'eau vers la phase interne d'épuration en causant le gonflement et la cassure d'émulsion [58,59]. Donc le temps de contact devrait être optimal.

Les expériences de l'évolution de l'extraction des ions de Pb(II) en fonction de la vitesse d'agitation et le temps de contact, ont montré les mêmes conclusions que celles tirées dans le cas d'extraction de Bi(III).

Dans l'extraction du Pb(II), le rendement augmente en passant à une vitesse de 220 tpm. Il atteint 99% à 40 min d'agitation. En effet, les conditions optimales de vitesse d'agitation et du temps de contact pour l'extraction des ions de Bi(III) et Pb(II), chacun pris séparément, sont différentes. Ceci est attribué à la différence dans leurs potentiels ioniques et leurs constantes de diffusion, pendant le transfert de masse.

### II.9. Effet combiné d'extractants sur l'extraction

Afin d'améliorer les rendements d'extraction des ions métalliques de bismuth par D2EHPA/Triton X-100, une série d'expériences a été faite en présence de TOPO comme transporteur solvant. Les résultats d'extraction sont donnés dans la figure 48. La concentration de D2EHPA a été maintenue constante et égale à 1% m/m. D'après la figure 48, on constate que la présence du TOPO fait diminuer les rendements d'extraction du Bi(III). Alors le TOPO présente un effet antagoniste sur l'extraction du Bi(III).

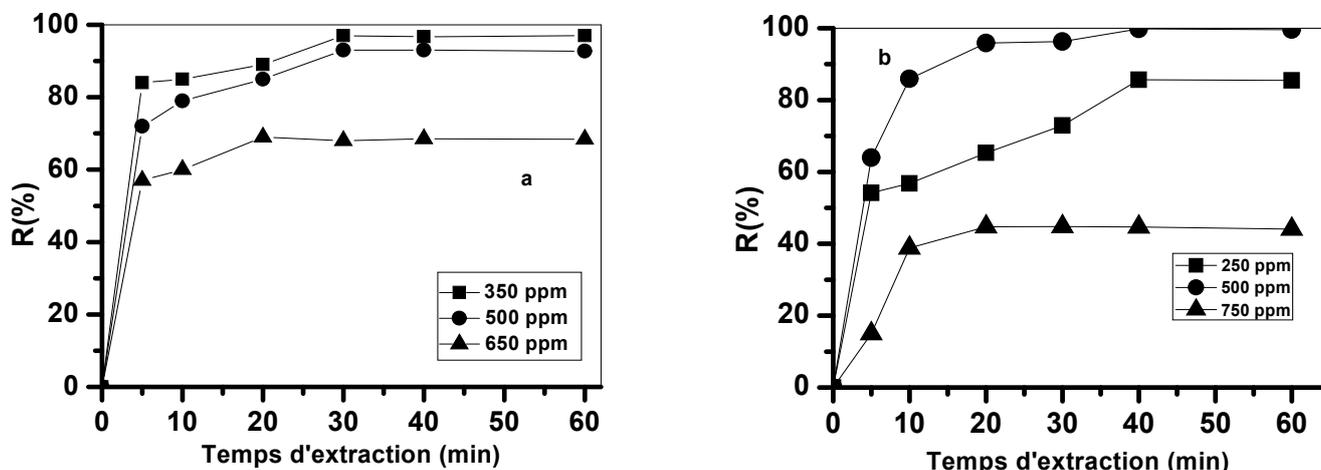


**Figure 48 :** Effet de l'ajout de TOPO sur l'extraction du Bi(III)  
 $[Bi^{3+}] = 500 \text{ ppm}$  ;  $[D2EHPA/Triton X-100] = 2$  ; Solvant : dichlorométhane ;  $[H_2SO_4] = 0,5 M$

### II.10. Effet de la concentration de la phase d'alimentation

L'extraction des ions métalliques, dans le processus de MLE, est directement liée au gradient de concentration qui est la force motrice entre les phases interne et externe. Il est prévu que la variation de la concentration du métal dans la phase externe peut affecter le taux de transfert de masse via la membrane liquide émulsionnée [46]. L'influence de la concentration initiale de la phase d'alimentation (phase externe) sur extraction de Bi(III) et Pb(II), est donnée respectivement par les figures 49a et 49b.

On observe que le taux de transport des ions de bismuth diminue quand le contenu initial de la phase d'alimentation en bismuth passe de 350 à 650ppm (figure 49a). A une concentration de bismuth égale à 350ppm, le rendement d'extraction est maximal. Il est de 97%, à 30 min de temps d'agitation. Ce dernier reste le même dans le cas d'extraction à partir de d'autres concentrations initiales en métal. Alors, le temps d'équilibre est de 30 min. Dans le cas d'une concentration initiale en bismuth égale à 650 ppm, le rendement est de 69%. Donc, lorsqu'on concentre la solution d'alimentation en bismuth, on perd environ 30% de rendement d'extraction. Ceci est dû à la saturation des gouttelettes internes des globules d'émulsion qui est atteinte plus rapidement pour des concentrations élevées dans la phase externe.



**Figure 49 :** Effet de la concentration de la phase d'alimentation de  $Bi^{3+}$  (a) et de  $Pb^{2+}$  (b)  $[Bi^{3+}]=350ppm$ ,  $[Pb^{2+}]=500ppm$  ;  $[D2EHPA/Triton X-100]=2$  pour Bi(III)  $[D2EHPA/Triton X-100]=0,5$  pour Pb(II) ; Solvant : dichlorométhane ;  $[H_2SO_4]=0,5M$

En effet, lorsque la concentration en ions métalliques est élevée, le complexe métallique devra diffuser à travers la solution membranaire vers une région plus profonde du globule pour libérer de métal dans la solution d'épuration. Ceci suggère que la résistance de transfert

de masse dans le globule d'émulsion sera important [60]. En revanche, plus le parcours de diffusion dans les globules d'émulsion augmente, les gouttelettes internes de la région périphérique seront saturées plus rapidement [61].

L'étude de l'influence de la concentration initiale en Pb(II) sur son extraction par le D2EHPA en utilisant MLE, est donnée dans la figure 49b. Les solutions d'alimentations varient de 250 à 750 ppm. Le rendement d'extraction maximal du Pb(II) est de 99%, obtenu à partir d'une concentration initiale de 500ppm, à 40 minutes d'agitation.

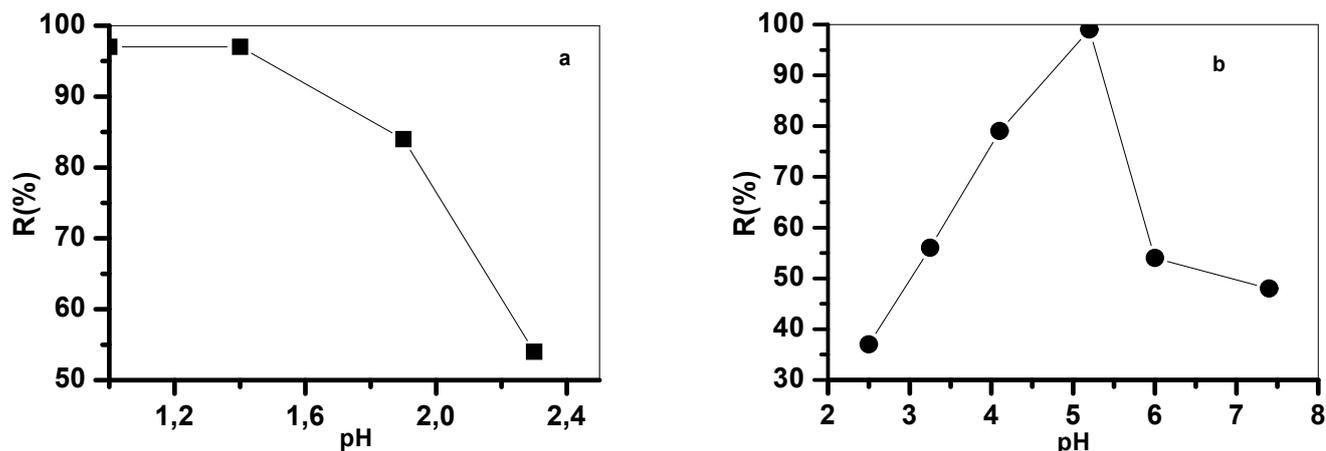
Le même phénomène se produit dans le cas du plomb où le rendement d'extraction du Pb(II) diminue faiblement en concentrant la phase d'alimentation à 750ppm. Ceci est attribué aussi à l'instabilité des gouttelettes d'épuration qui ont tendance à se casser à cause de taux de remplissage. Les mêmes conclusions restent valables que dans le cas du bismuth.

### II.11. Effet du pH de la phase d'alimentation

Le pH est un paramètre important dans le transport des ions métalliques par MLE en utilisant le D2EHPA comme extractant [23]. Son importance apparaît dans la nature d'espèce métallique, présent dans la solution aqueuse, ainsi que le groupement fonctionnel de l'extractant. Le D2EHPA est un acide organophosphorique, il libère les  $H^+$  pour transporter le métal en formant le complexe métallique [38]. L'étude de l'influence du pH initial de la solution métallique sur l'extraction par MLE, est réalisée pour les deux ions métalliques ( $Bi^{3+}$  et  $Pb^{2+}$ ).

Les résultats sont donnés dans les figures 50a et 50b. Suivant la figure 50a, on constate que, l'extraction des ions de Bi(III) augmente en diminuant le pH de la solution d'alimentation initiale de 2,5 à 1,0 (intervalle est en fonction de la solubilité du métal). Nous avons observé que le meilleur transport de Bi(III) est obtenu à pH égal à 1,4. Ces résultats indiquent que le bismuth est mieux transporté par l'extractant D2EHPA sous sa forme libre. Cela est en bon accord avec le mécanisme proposé précédemment.

Contrairement aux ions de bismuth, l'extraction des ions de Pb(II) évolue avec l'augmentation du pH initial de la phase d'alimentation de 2,4 à 5,2 (figure 50b). Alors, l'extraction maximale est obtenue à pH égale 5,2. Au-delà de ce pH, le rendement diminue. Ceci est attribué à l'augmentation de l'acidité du milieu car l'avancement de la réaction d'extraction fait diminuer le pH de la phase aqueuse. Donc, on assistera à une désorption du  $Pb^{2+}$  par le D2EHPA. Ceci est dû aux propriétés physicochimiques de ce dernier qui agit par un échange cationique.



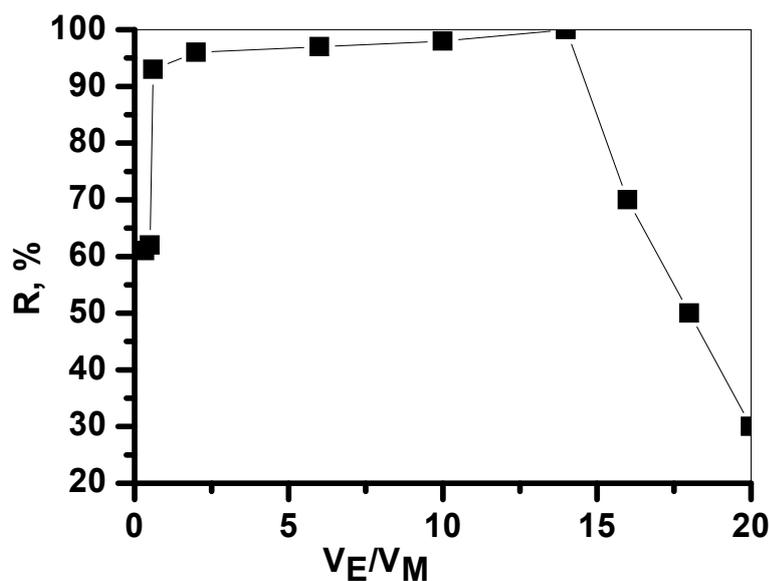
**Figure 50:** Effet du pH initiale de la solution d'alimentation sur l'extraction de  $Bi^{3+}$  (a) et de  $Pb^{2+}$  (b) ;  $[Bi^{3+}] = 350 ppm$ ,  $[Pb^{2+}] = 500 ppm$ ,  $[D2EHPA/Triton X-100] = 2$ <sup>a</sup> ;  $[H_2SO_4] = 0,5 M$   $[D2EHPA/Triton X-100] = 0,5$ <sup>b</sup>

### II.12. Effet du rapport $V_E/V_M$

Dans le procédé de séparation et pré-concentration d'ions métalliques par la technique de membrane liquide émulsionnée, le rapport des volumes de la solution d'épuration ( $V_E$ ) et de la solution membranaire ( $V_M$ ), joue un rôle très important [57]. Cette étude a été faite seulement pour le cas de Bi(III) afin d'augmenter d'avantage son rendement d'extraction.

L'influence du rapport  $V_E/V_M$  sur le rendement d'extraction de Bi(III), tout en maintenant le volume membranaire ( $V_M$ ) constant, est donnée par la figure 51. A partir de cette dernière, on constate que l'extraction du bismuth peut être totale si le rapport  $V_E/V_M$  est augmenté à 14. L'augmentation du volume de la phase d'épuration implique une augmentation du milieu récepteur d'où le piégeage des ions de Bi (III) dans la phase interne augmente.

Il est à noter que le volume de la phase interne doit être en harmonie avec celui de la phase membranaire afin d'obtenir une dispersion stable des gouttelettes d'épuration, dans les globules d'émulsion. Ceci est justifié par le résultat trouvé lorsque ce rapport augmente au-delà de 14.



**Figure 51:** Effet du rapport  $V_E/V_M$  sur l'extraction du Bi(III)  
 $[Bi^{3+}] = 350 \text{ ppm}$ ;  $[D2EHPA/Triton X-100] = 2$ ; Solvant : dichloromethane;  $[H_2SO_4] = 0,5 M$

### II.13. Comparaison avec d'autres techniques utilisées dans la séparation de Bi(III)

Dans cette étude, nous présentons une comparaison des travaux antérieurs liés à l'extraction de Bi(III) avec nos résultats (Tableau 21). Nous pouvons constater que notre étude a examiné tous les paramètres d'extraction de Bi(III), nécessaires pour son élimination, à partir d'un milieu nitré. Donc, nous avons pu récupérer une quantité intéressante d'ions de bismuth (350ppm) dans des conditions douces, souvent demandées à l'échelle industrielle : Une petite quantité d'agent extractant, ce qui rend le procédé moins coûteux, un temps minimum de séparation (30 min) donnant lieu à un procédé plus économique, et un pH non excessif, protégeant ainsi les installations.

**Tableau 21:** Comparaison de la séparation de Bi (III) par la méthode proposée avec les données de la littérature.

Technique	Extractant	Solvant	Phase d'alimentation	Phase épuration	Paramètres opératoires	Réf
ES	HEHΦP HDNNS+HEHΦP 0,01M	ligroïne	2,1- 21 ppm HClO <sub>4</sub> (1M)	/	$\Delta H^0 = -36.6 \text{ kJ.mol}^{-1}$ $\Delta S^0 = 103.7 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ Temps =15 min	[62]
ELL-SFI	TPA 0,01M	HCCl <sub>3</sub>	125ppm [BiI <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> pH<2,2	HNO <sub>3</sub> 0,3M	Spectrophotometrique Etude de complexe métallique	[63]
MLS	Cyanex 921 0,28M	keroséne	100ppm pH=0,3	HCl H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (0,2M)	Temps =480 min R= 90%	[64]
ES	N235 0,08M	keroséne	300ppm HCl pH=0,2	EDTA 0,5M	Temps =3 min R=99%, Vitesse d'agitation =120 tpm	[65]
ES	D2EHPA, HEHEHP CA12,CA100, HQ et BIPY 0,05 M	n-C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>	418ppm HNO <sub>3</sub> pH = 0,5	HNO <sub>3</sub> 0,03M	Temps =30 min $\Delta H^0 = -26.7 \text{ kJ.mol}^{-1}$ $\Delta G^0 = -14.2 \text{ kJ.mol}^{-1}$ $\Delta S^0 = -42.6 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ HEHEHP/ bipy= 4/1 R=80%	[66]
<b>EOgLMR (Présent Travail)</b>	D2EHPA/Triton X- 100=2 [D2EHPA]=0,04M	H <sub>2</sub> CCl <sub>2</sub>	350ppm HNO <sub>3</sub> pH=1,4	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (0,5M)	R=100% Temps=30 min, Vitesse d'agitation=220tpm, Ve/Vm=14	

### III. Séparation des ions de Bi(III) et Pb(II) par MLE

Les expériences de séparation de Bi(III) et Pb(II), à partir de leur mélange synthétique, sont faites sur la base des conditions optimales obtenues précédemment et qui sont récapitulées dans le tableau 22.

**Tableau 22** : Conditions optimales d'extraction de Bi(III) et Pb(II), chacun pris séparément

Ions métalliques	Bi(III)	Pb(II)
Conditions opératoires		
Concentration du tensioactif (Triton X-100), %(m/m)	0,5	1
Concentration de D2EHPA, % m/m	1	0,5
Rapport D2EHPA/Triton X-100	2	0,5
Diluant	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
Temps d'agitation de l'émulsification, min	20	20
Vitesse d'agitation d'émulsification, tpm	1800	1800
Nature de la phase d'épuration	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Concentration de la phase d'épuration, M	0,5	0,5
Vitesse d'agitation de la réaction d'extraction, tpm	220	220
Temps d'équilibre, min	30	40
Concentration de la phase d'alimentation, ppm	350	500
pH initial de la phase d'alimentation	1,4	5,2
Rendement,%	97	99

### III.1. Etude de la sélectivité dans la séparation de Bi(III) et Pb(II)

La sélectivité d'un métal est un facteur clé dans tous les procédés d'hydrométallurgie, notamment dans les systèmes de MLE [24].

La séparation des ions de Bi(III) et Pb(II) a été réalisée à partir de leur mélange synthétique dont la composition diffère. Les résultats sont donnés dans le tableau 23, en fonction des rendements d'extraction de chaque métal et de facteur de séparation «β». Ce dernier est défini par l'équation suivante (Equation 27).

$$\beta_{Bi/Pb} = \frac{(C_{Bi}/C_{Pb})}{(C_{Bi}/C_{Pb})_{initial}} \quad (27)$$

Où : C<sub>Bi</sub> et C<sub>Pb</sub> sont les concentrations dans la phase d'alimentation après extraction respectivement pour le bismuth et le plomb

**Tableau 23** : Séparation des ions métalliques

Composition du mélange	Rendement d'extraction, %							
	D2EHPA/TritonX-100							
	0,5				2			
	Bi	Pb	$\beta_{Bi/Pb}$	$B_{Pb/Bi}$	Bi	Pb	$\beta_{Bi/Pb}$	$B_{Pb/Bi}$
208ppm Bi – 207ppm Pb (mélange équimolaire)	100	9,48	10,50	0,09	10	5,1	2,0	0,51
350ppm Bi – 500ppm Pb	100	86	1,16	0,86	16	84	0,19	5,20
500ppm Bi – 250ppm Pb	100	77	1,29	1,75	42	75	1,80	1,80

Les résultats montrent que dans les conditions optimales d'extraction du Bi(III) seul (D2EHPA/Triton X-100=2 et  $[Bi^{3+}]$ =350 ppm), les ions de Pb(II) sont bien transportés via la membrane liquide émulsionnée. Donc, un rendement d'extraction de 16% a été trouvé pour l'extraction de Bi(III) par rapport à 84% en plomb.

Ce résultat a été observé de nouveau lorsqu'on se place dans les meilleures conditions d'extraction du plomb seul (D2EHPA/Triton X-100=0,5 et  $[Pb^{2+}]$ =500 ppm). En effet, on trouve un rendement d'extraction de 86% en ions de Pb(II) par rapport à 100 % d'extraction de Bi(III).

L'extraction du Bi(III) est toujours favorisée à partir de leur mélange équimolaire quelque soit les conditions optimales d'extraction. La membrane liquide émulsionnée, constitué de D2EHPA/Triton X-100 à un rapport de 0,5, est sélective à l'extraction du bismuth(III) avec un facteur de séparation égale à 10,5. Dans ces conditions, l'extraction du bismuth(III) est totale. En effet, on peut séparer le plomb du bismuth, à un facteur de séparation égale 5,2, de leur mélange synthétique dont la composition est : 350ppm de Bi(III) et 500ppm de Pb(II).

### III.2. Effet de la nature du tensioactif sur la séparation de Bi(III) et Pb(II)

Les résultats tirés précédemment ont montré que l'extraction sélective du Bi(III), de leur mélange synthétique avec le plomb en utilisant le D2EHPA/Triton X-100 a eu lieu à un rapport D2EHPA/Triton X-100 =0,5 requis pour l'extraction optimal du plomb. Ceci nous a amené à discuter le comportement du tensioactif mis en jeu dans les expériences de séparation. Pour cela, l'étude a été exploitée par l'utilisation d'un autre tensioactif qui est le Tween 20. Ce dernier avec une balance hydrophile-lipophile (BHL) égale à 16,7, comprise

entre 10 et 20, est plus dispersant. Ceci augmentera la surface de contact ce qui devrait augmenter les taux de transfert de masse via la membrane dont il est présent.

Les résultats d'extraction de chaque métal, pris séparément par D2EHPA/Tween 20, comparés à ceux trouvés par D2EHPA/Triton X-100 sont donnés dans le tableau 24. Notons que les autres conditions opératoires optimales ont été maintenues constantes.

**Tableau 24:** Effet de la nature de tensioactif sur l'extraction de Bi(III) et Pb(II), chacun pris séparément

	Rapport	Bi(III)	Pb(II)
<b>D2EHPA/Tween 20</b>	0,5	-	100
	2	100	-
<b>D2EHPA/Triton X-100</b>	0,5	-	99
	2	97	-

L'utilisation du Tween 20 comme tensioactif, dans la préparation de la membrane liquide émulsionnée, est efficace vue que les rendements d'extraction des ions de Bi(III) et Pb(II) deviennent totales. Ceci nous a encouragé de l'utiliser dans les expériences de séparation de ces ions à partir de leur mélange synthétique. Les résultats sont donnés dans le tableau 25.

**Tableau 25 :** Séparation des ions métalliques par D2EHPA/Tween 20

	Rendement d'extraction, %							
	D2EHPA/Tween 20							
	0,5				2			
Composition du mélange	Bi	Pb	$\beta_{Bi/Pb}$	$\beta_{Pb/Bi}$	Bi	Pb	$\beta_{Bi/Pb}$	$\beta_{Pb/Bi}$
350ppm Bi – 500ppm Pb	44,24	<b>90</b>	0,5	2,03	<b>100</b>	85	1,17	0,85
208ppm Bi – 207ppmPb (mélange équimolaire)	56,74	<u>74</u>	0,76	1,3	<b>100</b>	67	1,49	0,67

Contrairement aux conclusions tirées dans le chapitre III.1, les ions de Bi(III) et Pb(II) sont bien extraits à partir de leur mélange dont chacun est porté dans ses conditions optimales d'extraction. Les meilleurs rendements d'extraction de 100% et 90% respectivement pour le Bi(III) et le Pb(II) sont obtenus à partir du mélange dont la composition est 350ppm Bi et 500ppm en Pb. On remarque aussi que l'extraction du Bi(III) est toujours totale quelque soit le mélange. Les résultats de séparation de Bi(III) et Pb(II) en utilisant le Tween 20, issus du

mélange équimolaire ont montré respectivement des rendements de 100% et 74%, ce qui montre que les choses sont rentrées dans l'ordre.

En conclusion, on constate qu'en utilisant le Tween 20 dans la conception de la membrane liquide émulsionnée, la notion de sélectivité est écartée contrairement qu'avec l'utilisation du Triton X-100. Alors que la séparation des ions métalliques est bien vue avec le Tween 20. Ceci est peut dû au comportement du tensioactif mis en jeu lors du procédé d'extraction par la technique de MLE.

#### IV. Etude stœchiométrique de la réaction d'extraction des ions métalliques

Dans la plupart des temps, l'extraction de complexes métalliques par des acides organophosphorés, notamment l'acide di(2-éthylhexyl)phosphorique(D2EHPA), est effectuée en présence d'importantes quantités de sel de fond. En effet, généralement, l'ajout d'un sel de fond a pour but d'augmenter l'extraction d'un métal, grâce à l'implication de ce dernier dans la sphère de coordination du complexe extrait favorisant ainsi la solvatation de l'espèce à extraire ou par simple phénomène de saturation de la phase aqueuse. Le sel ajouté en phase aqueuse est donc susceptible d'intervenir dans le mécanisme d'extraction thermodynamique.

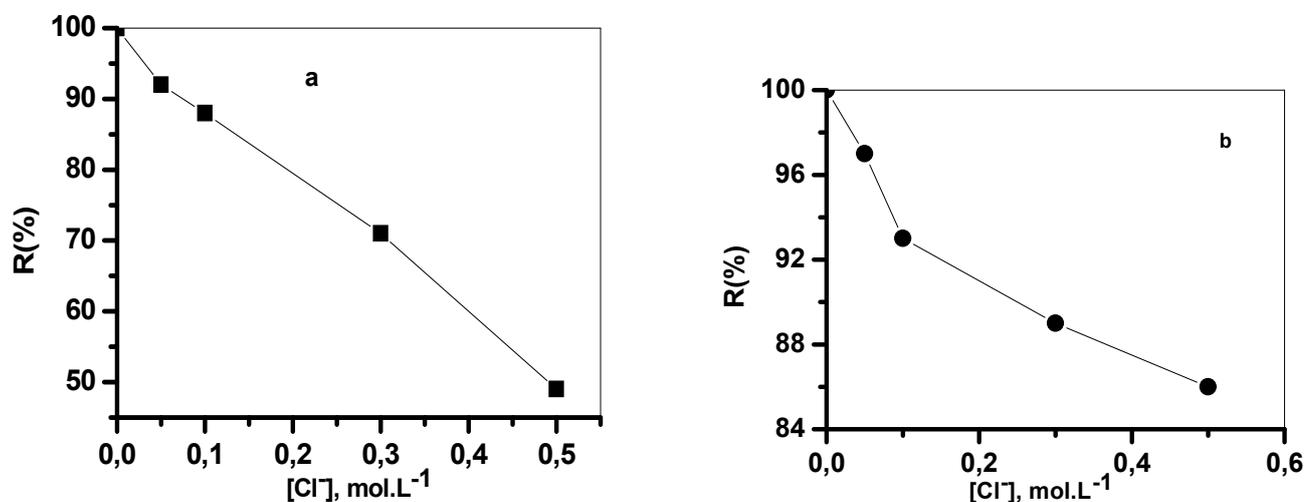
##### IV.1. Comparaison de l'influence des différents sels de fond

Cette présente étude consiste à discuter l'intervention du contre-ion dans la formation du complexe D2EHPA-ion métallique. Pour cela, les expériences d'extraction des ions de Bi(III) et Pb(II) par D2EHPA/Tween 20, ont été faites en présence des sels suivants, dans la phase aqueuse métallique : Chlorure de sodium (NaCl), nitrate d'ammonium ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) et nitrate de sodium ( $\text{NaNO}_3$ ). Notons que ces expériences ont été réalisées dans les conditions optimales d'extraction de chaque métal pris séparément. Les résultats sont illustrés dans les figures 52a et 52b respectivement pour le bismuth et le plomb.

Lorsque l'on étudié, pour un pH donné, l'influence du sel de chlorure de sodium (figures 52a et 52b), on s'aperçoit que ce dernier implique une diminution de l'extraction. Ceci est une preuve que le mécanisme d'extraction de bismuth(III) et plomb(II) ne fait pas intervenir les ions chlorure. En effet, dans le cas contraire, la loi de **Le Chatelier** régissant les équilibres thermodynamiques impliquerait une augmentation de l'extraction lorsque la concentration du sel augmente.

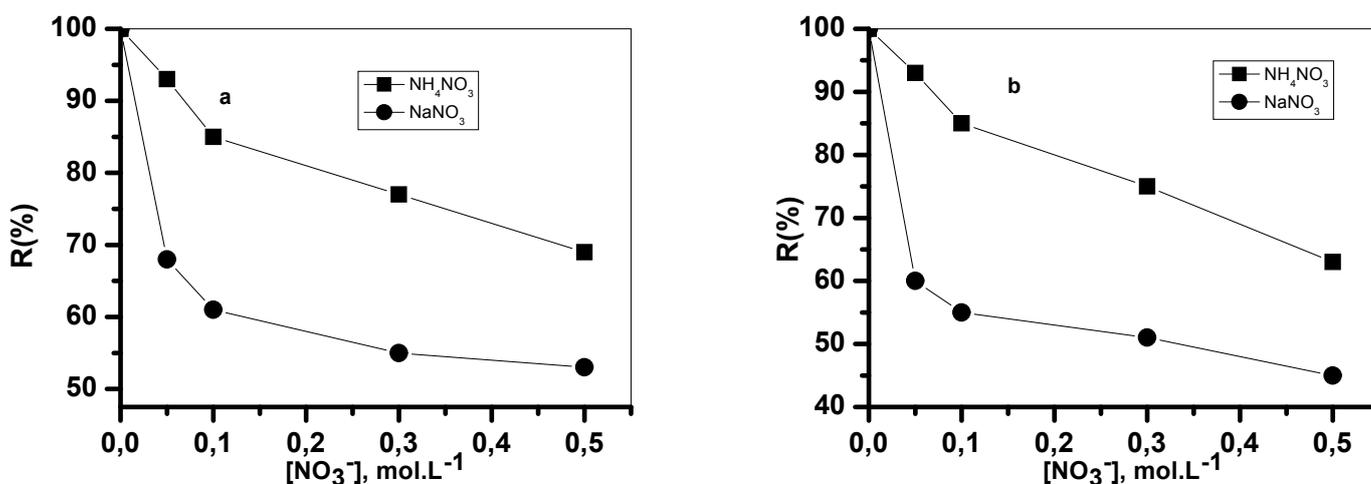
Une augmentation de la concentration en chlorure sodium engendre une diminution du pourcentage d'extraction. Cela prouve que les ions  $\text{Cl}^-$  agissent comme des "inhibiteurs" de l'extraction. En effet, lorsqu'ils sont présents dans la sphère de coordination, ils semblent

former des complexes non extractibles par le D2EHPA. Ce résultat est en accord avec des travaux antérieurs portant sur l'extraction du chlorure de nickel par une oxime [67].



**Figure 52 :** Influence de la concentration des sels de chlorure sur l'extraction de  $Bi^{3+}$  (a) et  $Pb^{2+}$  (b) ;  $[D2EHPA/Tween\ 20=2]^a$  ;  $[Bi^{3+}]=350\ ppm$  ;  $pH_i=1,4$  ,  $[D2EHPA/Tween\ 20=0,5]^b$  ;  $[Pb^{2+}]=500\ ppm$  ;  $pH_i=5,2$

En milieu nitrates de sodium et d'ammonium, l'augmentation de la concentration des ions nitrates présente le même effet. Donc, une augmentation de la concentration de ces sels ( $NaNO_3$  et  $NH_4NO_3$ ) engendre une diminution de l'extraction (voir figures 53a et 53b). Il est alors avéré que les ions nitrates ne sont pas impliqués dans le mécanisme thermodynamique. Ceci justifie les bons rendements d'extraction des ions métalliques par D2EHPA/Tween 20, trouvés en absence de sel.



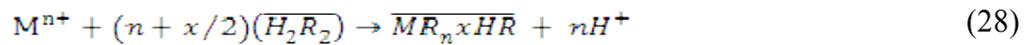
**Figure 53 :** Influence de la concentration des sels de nitrate sur l'extraction de  $Bi^{3+}$  (a) et  $Pb^{2+}$  (b) ;  $[D2EHPA/Tween\ 20=2]^a$  ;  $[Bi^{3+}]=350\ ppm$  ;  $pH_i=1,4$  ;  $[D2EHPA/Tween\ 20=0,5]^b$  ;  $[Pb^{2+}]=500\ ppm$  ;  $pH_i=5,2$

En conclusion de cette étude des différents sels de fond, on peut tirer une seule classe des mécanismes d'extraction de Bi(III) et Pb(II). Ce type de mécanisme plausible correspond à la présence du milieu chlorure mais sans l'intervention de l'anion et en absence du sel de nitrate. Ceci est en bon accord avec les mécanismes d'extraction proposés précédemment (équations 25 et 26).

### IV.3. Etudes du milieu nitrate et du milieu exempt de sel de fond

#### IV.3.1. Introduction

Pour chacun des milieux (NaCl, NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> et NaNO<sub>3</sub>), on a montré que le mécanisme est identique. La connaissance complète du mécanisme thermodynamique d'extraction nécessite que les valeurs de n et x de l'équation (28) soient déterminées. Dans ce dessein, il convient d'étudier respectivement l'influence sur l'extraction des différents paramètres chimiques qui sont la concentration de l'extractant et le pH d'équilibre de la phase d'alimentation.



Avec :

M : métal

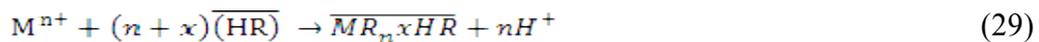
n : valence du métal

H<sub>2</sub>R<sub>2</sub> : forme dimère de l'extractant acide

Barre : espèce présente dans la phase organique

x : nombre du monomère entrant dans la formation du complexe métallique

Vue que le D2EHPA se présente sous forme monomère ([HR]<sub>2</sub>) dans notre solvant (dichlorométhane), l'équation 28 peut s'écrire de la façon suivante (équation 29). Cette équation est considérée dans la technique d'extraction liquide-liquide [38].



D'après l'équation 29, la constante d'extraction K<sub>o</sub> pour l'ion métallique est donnée par la formule suivante (équation 30):

$$K_o = \frac{(a_{\overline{MR_n x HR}})(a_{H^+}^n)}{(a_{M^{n+}})(a_{HR}^{n+x})} \quad (30)$$

La constante d'extraction  $K_o$  pour l'ion métallique, donnée en terme de concentration est comme suit (équation 31) :

$$K_o = \frac{([\overline{MR}_n \cdot xHR])([H+]^n)}{([M^{n+}][\overline{HR}]^{n+x})} \cdot \frac{(\gamma_{\overline{MR}_n \cdot xHR})(\gamma_{H+}^n)}{(\gamma_{M^{n+}})(\gamma_{\overline{HR}}^{n+x})} \quad (31)$$

L'activité de l'eau sera toujours constante au cours des essais où la force ionique varie peu ou est faible. Donc, on peut assimiler les activités aux concentrations et ainsi définir la constante apparente  $K_1$ , suivant l'équation 32.

$$K_1 = \frac{([\overline{MR}_n \cdot xHR])([H+]^n)}{([M^{n+}][\overline{HR}]^{n+x})} \quad (32)$$

L'étude de prédominance des espèces métalliques a montré que les métaux de bismuth et plomb se présentent sous la forme ionique libre, dans leurs pH optimaux correspondants. Donc, la distribution de l'ion métallique entre les deux phases (organique et aqueuse) sera régulière.

Comme :  $D = \frac{[\overline{M}]}{[M]}$  (33)

D'où  $[\overline{M}]$  et  $[M]$  sont les concentrations de l'ion métallique respectivement dans les phases membranaire et aqueuse.

On exprime alors le coefficient de distribution D en fonction de  $K_1$

$$D = \frac{K_1([\overline{HR}]^{n+x})}{[H+]^n} \quad (34)$$

La linéarisation de l'équation 34 donne l'équation 35.

$$\log D = \log K_1 + (n+x)\log [\overline{HR}] + n \text{ pH} \quad (35)$$

L'étude du mécanisme d'extraction de  $\text{Bi}^{3+}$  et  $\text{Pb}^{2+}$  par D2EHPA en utilisant la technique de MLE nécessite la détermination des coefficients stœchiométriques de l'équation d'équilibre (équation 28). Ceci est le plus souvent réalisé par la méthode dite « des pentes ».

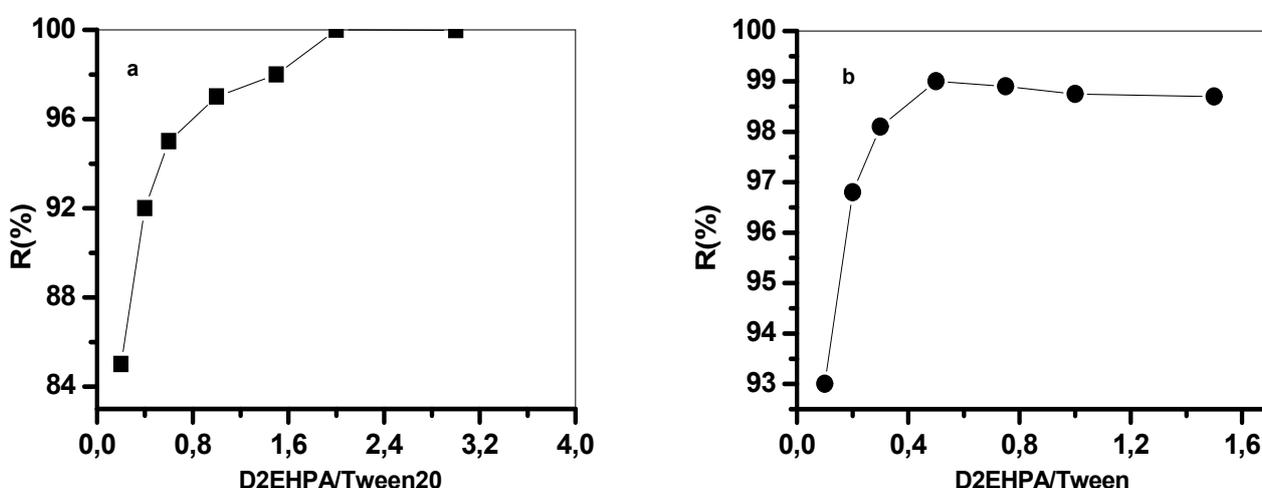
Cette méthode s'appuie sur la détermination des valeurs des coefficients de distribution d'ion métallique en suivant les paramètres tels pH de la phase aqueuse métallique après extraction, concentration de l'extractant et en maintenant les autres paramètres constants.

La méthode des pentes repose sur les hypothèses suivantes:

- ✓ Une seule espèce métallique est prépondérante dans chaque phase
- ✓ En phase aqueuse seuls les cations  $\text{Bi}^{3+}$  et  $\text{Pb}^{2+}$  sont présents
- ✓ En phase organique, un seul complexe métallique est extrait.

#### IV.3.2. Influence du rapport D2EHPA/Tween 20

Afin de déterminer le nombre de molécules de D2EHPA, dans le dichlorométhane, participant à l'extraction des ions de Bi(III) et Pb(II), nous avons varié la concentration du D2EHPA tout en maintenant les concentrations du tensioactif (Tween 20) constantes et égales à 0,5% et 1% m/m respectivement pour Bi(III) et Pb(II). Les résultats sont donnés dans la figure 54a et 54b.



**Figure 54 :** Effet de la concentration du D2EHPA sur l'extraction de  $\text{Bi}^{3+}$  (a) et  $\text{Pb}^{2+}$  (b)  
 $[\text{Bi}^{3+}] = 350 \text{ ppm}$  ;  $\text{pH}_i = 1,4$ ,  $[\text{Pb}^{2+}] = 500 \text{ ppm}$  ;  $\text{pH}_i = 5,2$ ;  $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,5 \text{ M}$

D'après la figure 54a, on constate que le rendement d'extraction des ions de Bi(III) augmente avec l'augmentation de la quantité d'extractant. Au-delà d'une concentration en extractant égale à 1% m/m dont le rapport D2EHPA/Tween 20 = 2, le rendement d'extraction devient constant. Par contre le rendement d'extraction des ions de Pb(II) diminue lorsqu'on dépasse la concentration de 0,5% m/m en extractant (figure 54b).

Les graphes logarithmiques du coefficient de distribution (D) en fonction de chaque variable de l'équation 35, en maintenant les autres constantes, donnent une estimation préliminaire des valeurs stœchiométriques  $x$  et  $n$ . Les graphes LogD en fonction de Log[D2EHPA] et LogD en fonction du pH d'équilibre, sont tracés pour le Bi(III) et le Pb(II).

Les figures 55a et 55b permettent de mettre en évidence deux domaines d'influence, selon la concentration de l'extractant. En effet suivant le domaine de concentrations, la pente de la fonction  $\log(D) = f(\log[D2EHPA])$  varie.

On peut écrire à partir de l'équation 35 :

$$\log D = (n+x)\log [\overline{HR}] + cte \tag{36}$$

Comme : 
$$R(\%) = \frac{(n_i - n_d)}{n_i} \times 100 \tag{37}$$

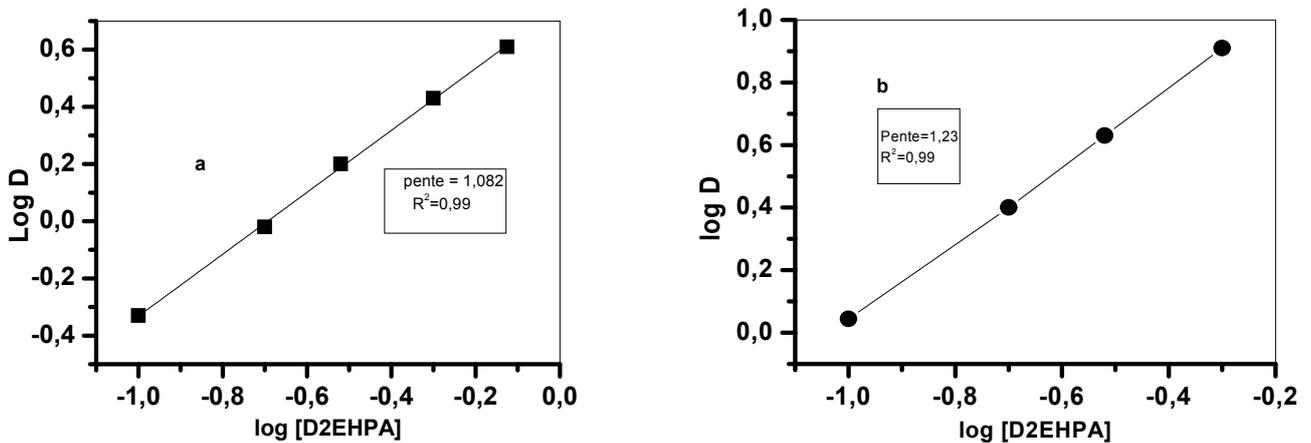
Soit :

$$R = \frac{C_{org} \cdot V_{org}}{C_{aq} \cdot V_{aq} + C_{org} \cdot V_{org}} \cdot 100 \tag{38}$$

La relation entre D et R, est donnée par l'équation 39.

$$D = \frac{R}{100 - R} \left( \frac{V_{aq}}{V_{org}} \right) \tag{39}$$

$$D = 8,33 \cdot \frac{R}{100 - R} \tag{40}$$



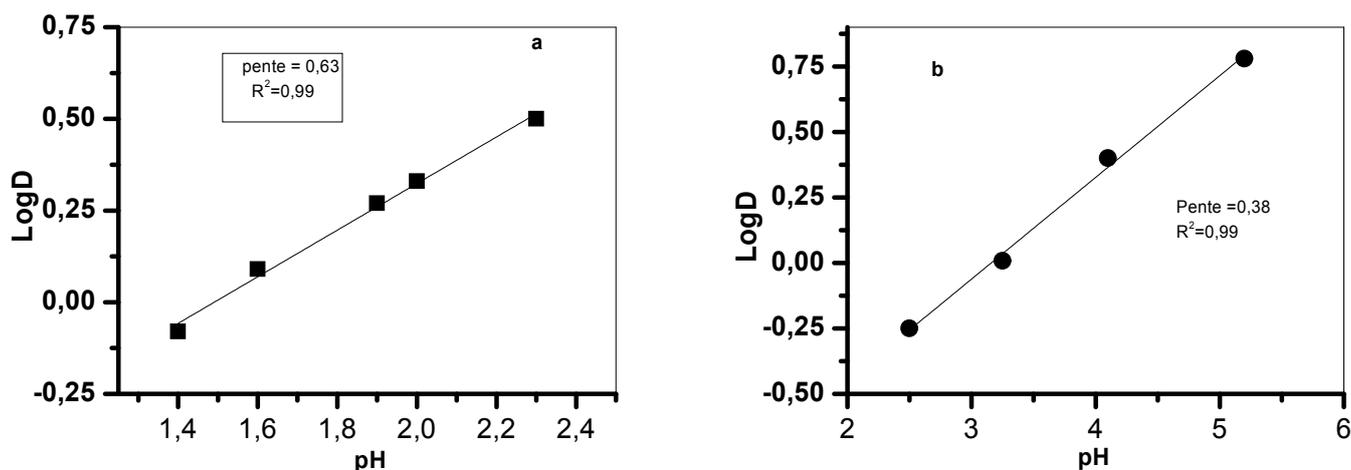
**Figure 55 :** Détermination de la stœchiométrie du complexe extrait : Influence de la concentration du D2EHPA sur le coefficient de distribution D. Bi<sup>3+</sup> (a) et Pb<sup>2+</sup> (b)   
 $[Bi^{3+}] = 350ppm$  ;  $pH_i = 1,4$  ;  $[Pb^{2+}] = 500ppm$  ;  $pH_i = 5,2$  ;  $[H_2SO_4] = 0,5 M$

D'après les figures 55a et 55b, les résultats ont montré des pentes (n+x) égales à 1,08 et 1,23 respectivement pour l'extraction du Bi(III) et Pb(II).

### IV.3.3. Influence du pH d'équilibre

Comme le D2EHPA agit dans l'extraction par un échange cationique, il sera commode de suivre le pH de la solution métallique après extraction.

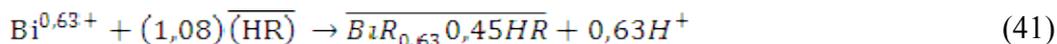
Pour cette étude, il convient toujours de se placer dans des domaines de concentration du métal et d'extractant pour lesquels ce dernier n'est pas saturé, c'est-à-dire se placer dans le domaine de linéarité de la courbe de partage. L'évolution de pourcentage d'extraction du métal en fonction du pH imposé à l'équilibre est faite pour différents points, dans l'intervalle de pH correspondant à chaque métal. Car pour chaque point, le pH doit être maintenu constant par l'ajout de réactifs basique (cas de bismuth) et acide (cas de plomb). Dans les conditions optimales d'extraction d'ions métalliques par D2EHPA/Tween 20, les coefficients de distribution de Bi(III) et Pb(II) en fonction des pH sont donnés respectivement par les figures 56a et 56b. D'après ces dernières, les résultats ont montré des pentes (n) égales à 0,63 et 0,38 respectivement pour l'extraction du Bi(III) et du Pb(II).



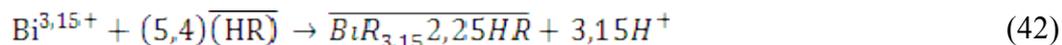
**Figure 56:** Détermination de la stœchiométrie du complexe extrait : Influence du pH sur le coefficient de distribution  $D$ .  $Bi^{3+}$  (a) et  $Pb^{2+}$  (b)  $[Bi^{3+}] = 350\text{ppm}$ ,  $[Pb^{2+}] = 500\text{ppm}$ ;  $[H_2SO_4] = 0,5\text{ M}$

Les équilibres d'extraction des ions métalliques par le D2EHPA/Tween 20 en utilisant la technique de MLE, peuvent être donnés comme suit :

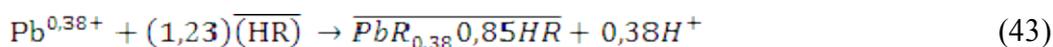
Cas de bismuth :



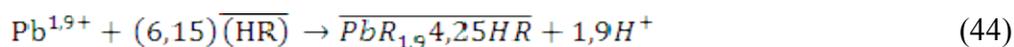
Si on multiplie les nombres stœchiométriques de l'équation (41) par 6, on tombera sur une équation (42) dont la forme s'approche de celle de l'équation proposée pour l'extraction de bismuth(III) par MLE (équation 26), donnée précédemment et extrapolée à la technique d'extraction liquide-liquide.



Cas de plomb :



De même, si on multiplie les nombres stœchiométriques de l'équation (43) par 5, on aura l'équation suivante (44) :



La forme de l'équation 43 s'approche de l'équation proposée pour l'extraction de plomb(II) par MLE (équation 25), mais avec deux monomères d'extractant en excès.

En conclusion de cette étude la méthode des pentes n'a pas permis la détermination des coefficients stœchiométriques des réactions d'extraction de Bi(III) et Pb(II) par D2EHPA, en utilisant la technique de membrane liquide émulsionnée, une manière claire. Ceci est peut être dû à la présence des tensioactifs dont eux-mêmes sont des transporteurs de cations métalliques.

## V. Effet de la nature d'extractant sur l'extraction de Bi(III) et Pb(II)

Beaucoup de travaux antérieurs ont porté sur l'extraction liquide-liquide des métaux par les liquides ioniques [68], très peu entre eux qui ont rapporté sur l'utilisation de l'Aliquat 336 dans l'extraction de métaux par la membrane liquide émulsionnée [69,70]. Pour cela, l'Aliquat 336, connu à la fois comme tensioactif et liquide ionique, a été utilisé en tant que transporteur type ; amine quaternaire, et ce afin de comparer les résultats avec ceux trouvés par l'extractant organophosphoré (D2EHPA).

Cette étude est faite sur la base des conditions optimisées précédemment. Alors que, l'émulsifiant était le tensioactif Tween 20 dont sa concentration a été prise constante et

égale à 0,5% et 1% m/m respectivement pour le Bi(III) et Pb(II). Les résultats de l'extraction des ions métalliques, chacun pris séparément, en utilisant Aliquat 336 sont donnés dans le tableau 26. D'après ce dernier, les rendements d'extraction sont 72% et 82% respectivement pour le Bi(III) et Pb(II). Ces rendements sont inférieurs par rapport à ceux trouvés dans le cas du D2EHPA. D'autres expériences ont été envisagées afin d'améliorer les rendements d'extraction des ions métalliques par l'Aliquat 336.

**Tableau 26:** Effet de la nature d'extractant sur l'extraction ions métalliques

	Aliquat336 /Tween20	D2EHPA/Tween20
Bi(III)	72	100
Pb(II)	82	100

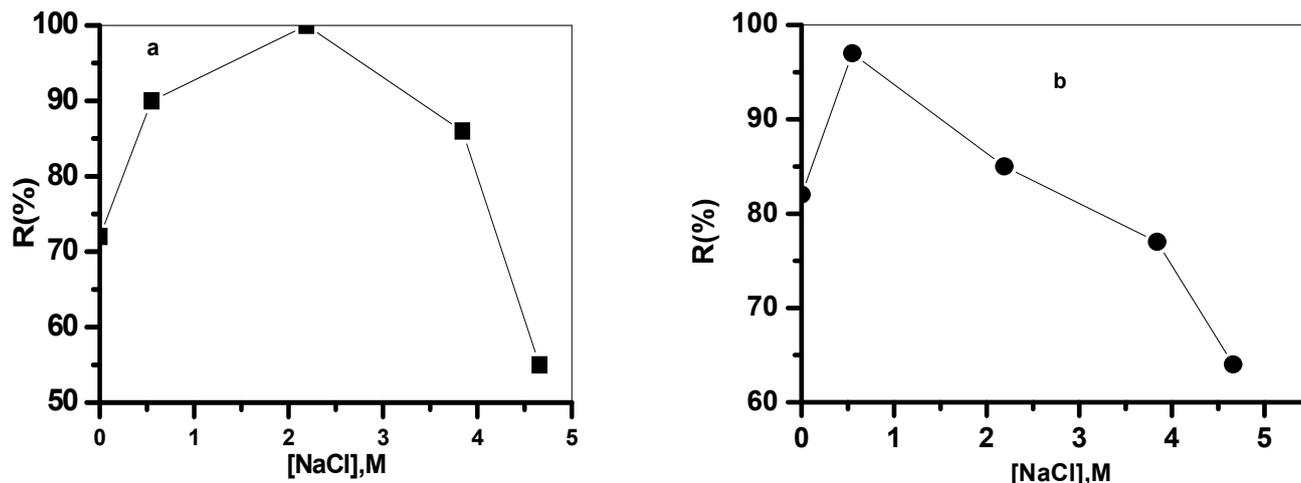
#### ✚ Effet d'ajout du NaCl

L'effet de la force ionique sur l'extraction des ions métalliques ( $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ) par MLE, en utilisant la combinaison Aliquat 336/Tween 20, a été suivi par l'ajout du chlorure de sodium à la phase aqueuse d'alimentation. Pour cela, différentes quantités en sel de sodium ont été utilisées dans la limite de solubilité, et les résultats sont donnés par les figures 57 a et 57b respectivement pour l'extraction de Bi(III) et Pb(II).

On remarque que les rendements d'extraction des ions métalliques augmentent avec la quantité du sel ajouté à la phase aqueuse métallique. On atteint 100% d'extraction pour le bismuth et 97% pour le plomb. On constate une amélioration des rendements d'extraction par l'ajout de sel.

Contrairement à ce qui a été avancé sur l'extraction de Bi(III) et Pb(II) par D2EHPA (ChapIV), l'ajout de sel de chlorure de sodium augmente l'extraction des ions métalliques ( $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ) par MLE, en utilisant la combinaison Aliquat 336/Tween 20. Ceci est en accord avec, la loi de **Le Chatelier** qui impliquerait une augmentation de l'extraction lorsque la concentration du sel augmente (Phénomène de Salting-in).

En effet, l'ajout du sel de chlorure de sodium a augmenté l'extraction des ions métalliques, grâce à son implication dans la sphère de coordination du complexe extrait favorisant ainsi la solvation de l'espèce à extraire. Le sel ajouté en phase aqueuse est donc susceptible d'intervenir dans le mécanisme d'extraction thermodynamique.



**Figure 57 :** Effet d'ajout de NaCl sur l'extraction de Bi(III) et Pb(II) par Aliquat 336/Tween 20

À des quantités élevées en sel de sodium, les rendements d'extractions chutent. Ceci est peut être attribué aux ions de sodium qui peuvent être extraits dans la phase organique membranaire où ils existent sous forme de paires d'ion. Ces derniers vont alors former des agrégats avec l'extractant. En effet, **Bauer et coll. [71]** ont démontré l'existence en phase organique des espèces  $\text{Na}^+\text{HL}_2^-$  ou  $\text{Na}^+\text{L}^-(\text{HL})$ ,  $\text{Na}^+\text{A}^-$  (A : anion, L : ligand) et  $(\text{Na}^+\text{L}^-)_p$ , avec  $p = 13$  pour le Cyanex 272.

### Influence de la température sur l'extraction

L'étude de l'influence de la température sur la réaction d'extraction et plus particulièrement sur la constante d'équilibre thermodynamique, permet d'atteindre les grandeurs thermodynamiques de la réaction.

**Van't Hoff** a établi la relation suivante (équation 45):

$$\frac{d \ln (K(T))}{dT} = \frac{\Delta H(T)^0}{RT^2} \quad (45)$$

Où ( $\Delta H^0$ ) est l'enthalpie standard de la réaction.

Ce qui donne l'expression générale (équation 46), si  $\Delta H^0$  est constant dans l'intervalle de température considéré.

$$\ln(k_T) = -\frac{\Delta H^0}{RT} + Cte \quad (46)$$

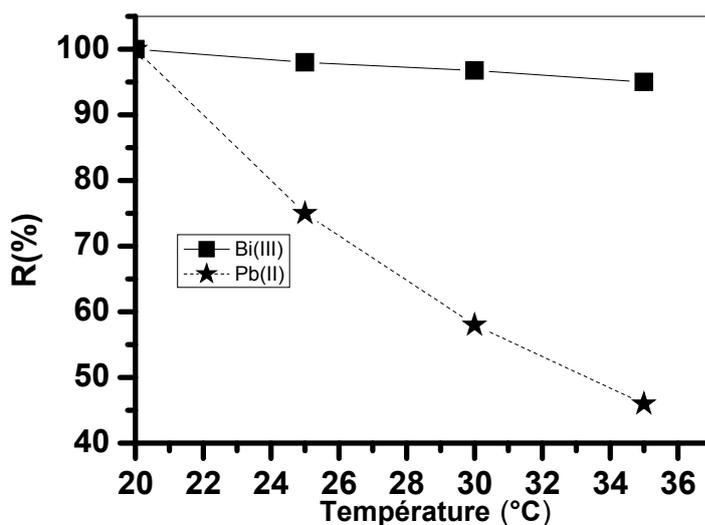
De l'équation de la constante apparente K. On obtient alors l'expression suivante (équation 47):

$$\ln \left( \frac{D [H^+]^n}{([HR]^{n+x})} \right) = -\frac{\Delta H^0}{R} \times \frac{1}{T} + Cte \quad (47)$$

Hormis la température, tous les paramètres de l'extraction sont constants. L'expression ci-dessus peut alors se simplifier comme suit (équation 48):

$$\log D = -\frac{\Delta H^0}{2,303R} \times \frac{1}{T} + Cte \quad (48)$$

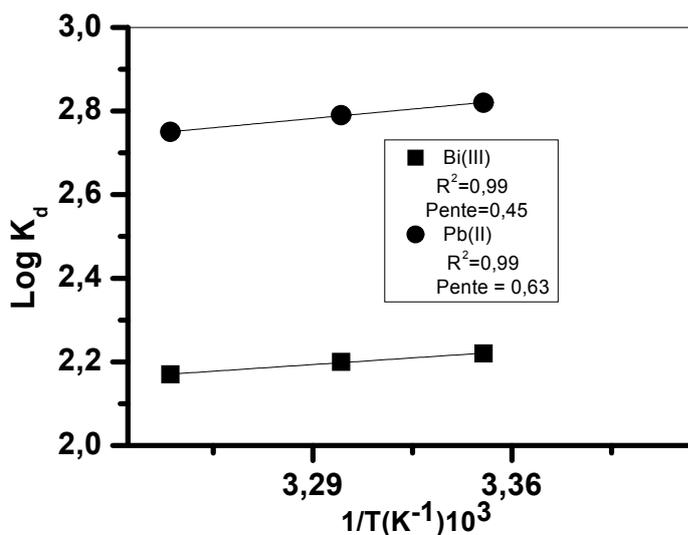
L'étude de l'effet de la température sur l'extraction de Bi(III) et Pb(II), à partir du milieu nitré, par le D2EHPA/Tween 20, est réalisée à différentes températures (figure 58). Les expériences d'extraction ont été réalisées pour chaque métal pris séparément. Les autres conditions opératoires ont été maintenues constantes.



**Figure 58 :** Rendement d'extraction de Bi(III) et Pb(II) en fonction de la température  
 $[Bi^{3+}] = 350ppm$  ( $pH = 1,40$ ) et  $[Pb^{2+}] = 500ppm$  ( $pH = 5,2$ ).

D'après la figure 58, les rendements d'extraction du Bi(III) et du Pb(II) diminuent en augmentant la température. Cette diminution est très remarquable dans le cas d'extraction du Pb(II). La distribution du métal entre les phases aqueuse et membranaire est suggérée semblable à celle rencontrée dans l'extraction liquide-liquide.

La figure 59 montre la variation de  $\text{Log } K_d$  des ions métallique, à l'équilibre en fonction de la température.



**Figure 59 :** Variation de  $\text{Log } K_d$  en fonction de  $(1/T)$  pour l'extraction des deux ions métalliques

La corrélation des données de la figure 59, obtenue dans le cas de l'extraction de chaque métal, permet le calcul de la variation d'enthalpie standard  $\Delta H^0$  selon l'équation suivante :

$$\Delta H^0 = -2,303R \times \text{pente} \quad (49)$$

La variation d'énergie libre standard  $\Delta G^0$  est calculée sur la base de la valeur logarithmique du rapport de distribution ( $\log K_d$ ) à 25°C.

$$\Delta G^0 = -2,303.RT \log K_d \quad (50)$$

Donc, la variation d'entropie standard,  $\Delta S^0$  est obtenue à partir de  $\Delta H^0$  et  $\Delta G^0$  comme suit :

$$\Delta S^0 = \frac{\Delta H^0 - \Delta G^0}{T} \quad (51)$$

Les paramètres thermodynamiques de l'extraction du Bi(III) et du Pb(II) sont donnés dans le tableau 27.

**Tableau 27 :** Les paramètres thermodynamiques de l'extraction du Bi(III) et du Pb(II)

Valeurs (KJ/mol)	$\Delta H^0$ (kJ/mol)	$\Delta G^0$ (kJ/mol)	$\Delta S^0$ (J/mol.K)
Bi(III)	-8,16	-12,66	15,10
Pb(II)	-12,06	-16,1	13,55

D'après les résultats (tableau 27), le signe négatif de  $\Delta H^0$  montre le caractère exothermique de l'extraction des ions métalliques par membrane liquide émulsionnée.

Les réactions d'extraction sont faiblement exothermiques. Ce résultat est similaire à celui porté sur l'extraction liquide-liquide du Ni(II) par les oximes [67].

Le signe négatif de la valeur de  $\Delta G^0$  obtenue dans les cas de l'extraction du Bi(III) et du Pb(II) montre que le phénomène de transport est en faveur de l'extraction (formation de complexe métallique).

## I. Introduction

Le choix des facteurs clés qui évaluent le procédé d'extraction de Bi(III) et Pb(II) par la technique de membrane liquide émulsionnée, est en fonction de l'optimisation des paramètres opératoires. La littérature a montré que de nombreux facteurs peuvent influencer l'extraction du métal par membrane liquide émulsionnée [72-74]. Les trois paramètres importants à savoir le rapport D2EHPA/Triton X-100, la concentration de la phase d'alimentation et la concentration de la phase interne sont considérés dans l'étude de la modélisation

Dans notre étude, la modélisation par les plans d'expériences est faite pour le bismuth (III), en premier lieu, puis elle sera appliquée par la suite au plomb, en fonction des résultats récoltés.

## II. Modélisation de l'extraction du Bi(III) par les plans d'expériences

Pour l'extraction des ions de Bi(III), les paramètres précités sont choisis comme variables indépendantes et désignés respectivement comme  $X_1$ ,  $X_2$  et  $X_3$ . Les niveaux : minimal, moyen et maximal, de chaque variable sont nommés respectivement sous formes codées -1, 0 et +1, et sont présentés dans le tableau 28.

**Tableau 28** : Facteurs et leur niveaux correspondants : Cas du Bi(III)

Facteurs	Niveaux		
	-1	0	+1
D2EHPA/Triton X-100, $X_1$	0,5	2	3,5
[Bi <sup>3+</sup> ](ppm), $X_2$	200	350	500
[H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ] (M), $X_3$	0,25	0,5	0,75

Les points expérimentaux de l'extraction du Bi(III) suivant le modèle de **Box-Behnken** sont présentés dans le tableau 29.

L'analyse a été réalisée pour estimer la fonction de réponse, donc le rendement d'extraction peut être prévu par le modèle quadratique comme le montre l'équation 52.

$$Y = a_0 + \sum_{i=1}^n a_i \cdot X_i + \sum_{i < j}^n \sum_j a_{ij} \cdot X_i \cdot X_j + \sum_{i=1}^n a_i \cdot X_i^2 + \dots e \tag{52}$$

L'analyse statistique des résultats a été effectuée par l'analyse de la variance ANOVA. Elle évalue le modèle et ses paramètres, ainsi que la détermination des influences individuelles et interactives des facteurs sur le rendement d'extraction de bismuth(III), et ce en déterminant

les coefficients de l'équation 52. La signification statistique a été vérifiée par le test de **Fisher**. Les termes du modèle ont été sélectionnés ou rejetés sur la base de la valeur de probabilité avec un niveau de confiance de 95%. Finalement, des tracés des surfaces de réponse ont été faits afin de visualiser les effets individuels et interactifs des variables indépendantes. Cela conduira à la détermination des valeurs de facteur pour l'extraction maximal de Bi(III).

**Tableau 29 : Matrice de *Box-Behnken* de l'extraction du Bi(III)**

N°	Facteurs			Rendement d'extraction, Y (%)	
	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	Valeurs actuelles	Valeurs prévues
1	-1	0	-1	96	95,88
2	-1	-1	0	99	98,00
3	-1	1	0	28	27,00
4	-1	0	1	59	61,13
5	0	1	-1	90	91,12
6	0	1	1	75	73,87
7	0	-1	1	58	56,87
8	0	-1	-1	69	70,12
9	1	0	-1	96	93,88
10	1	-1	0	78	79,00
11	1	0	1	98	98,13
12	1	1	0	80	81,00
13*	0	0	0	97	97,67
14*	0	0	0	98	97,67
15*	0	0	0	98	97,67

\*Trois points au centre du modèle

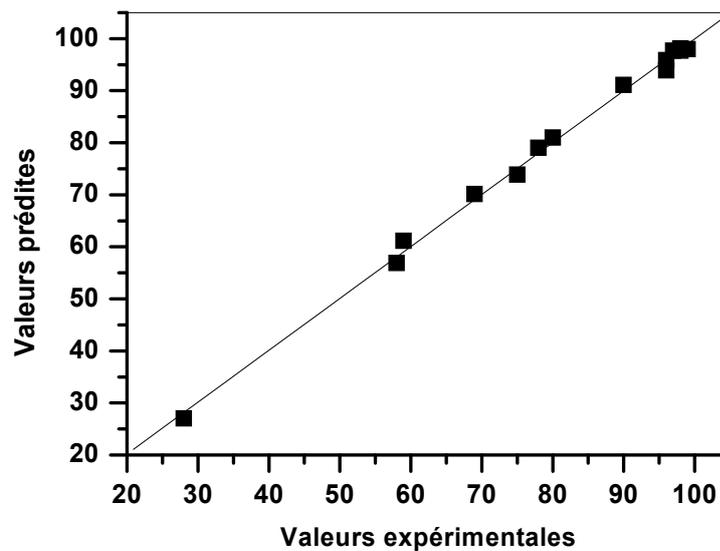
## II.1. Analyse statistique

Les variables de processus de MLE pour l'extraction du Bi(III) ont été examinés par la méthode des surfaces de réponse en accord avec la matrice de **Box-Behnken**. Les expériences ont été vérifiées à l'aide d'analyse statistique, et un modèle quadratique modifiée a été proposé en fonction des résultats. L'équation du modèle de régression pour l'extraction du Bi(III) est exprimée par l'équation 53.

$$Y = 97,67 + 8,75X_1 + 9,50X_2 - 7,63X_3 + 18,25X_1 \cdot X_2 + 9,75X_1 \cdot X_3 - 1,00X_2 \cdot X_3 - 6,08 X_1^2 - 20,33X_2^2 - 4,3X_3^2 - 26,75 X_1^2 X_2$$

(53)

Le rendement d'extraction prévu de l'équation 52 est tracé par rapport aux valeurs réelles et expérimentales (Figure 60).



**Figure 60** : Rendement d'extraction du Bi(III), prévu par rapport aux valeurs réelles et expérimentales

Les données dans le graphique qui présentent les valeurs de réponses réelles par rapport aux valeurs prédites (figure 60), doivent être réparties de manière équitable et par une ligne de quarante cinq degrés. ANOVA est utilisée pour vérifier la signification et la forme du modèle en question. Les résultats de l'analyse sont donnés par le tableau 30.

**Tableau 30 : ANOVA pour un modèle cubique réduit. Extraction du Bi(III)**

Source	Somme des carrés	DL	Moyenne des carrés	"F-value"	"P-value", "Prob>F"
Modèle	5970,14	10	597,01	127,08	0,0001 <sup>a</sup>
X <sub>1</sub>	612,50	1	612,50	130,38	0,0003 <sup>a</sup>
X <sub>2</sub>	361,00	1	361,00	76,84	0,0009 <sup>a</sup>
X <sub>3</sub>	465,13	1	465,13	99,01	0,0006 <sup>a</sup>
X <sub>12</sub>	1332,25	1	1332,25	283,58	< 0,0001 <sup>a</sup>
X <sub>13</sub>	380,25	1	380,25	80,94	0,0008 <sup>a</sup>
X <sub>23</sub>	4,00	1	4,00	0,85	0,4084
X <sub>1</sub> <sup>2</sup>	136,64	1	136,64	29,09	0,0057 <sup>a</sup>
X <sub>2</sub> <sup>2</sup>	1526,56	1	1526,56	324,94	< 0,0001 <sup>a</sup>
X <sub>3</sub> <sup>2</sup>	69,33	1	69,33	14,76	0,0184 <sup>a</sup>
X <sub>2</sub> X <sub>1</sub> <sup>2</sup>	1431,13	1	1431,13	304,63	< 0,0001 <sup>a</sup>
Résiduel	18,79	4	4,70		
"Lack of Fit"	18,13	2	9,06	27,19	0,0355 <sup>a</sup>
"Pure Error"	0,67	2	0,33		

DS= 2,17 ; Moyenne (centre)=81,27 ; VC =2,67% ; R<sup>2</sup>= 0,99 ; R<sup>2</sup>ajusté= 0,98 ; R<sup>2</sup> prévu =0,87 ; Précision adéquate =38,319; <sup>a</sup>: variable significative

- Avec : DS : Déviation **de Student**
- VC : Variation du coefficient
- R : Coefficient de régression
- Lack of Fit : erreur due au modèle
- Pure Error : erreur due à l'expérimentateur
- F-value : valeur de **Fisher**
- P-value : valeur probable suivant le teste de **Fisher**
- Prob : probabilité (critique suivant le teste de **Fisher**)
- DL : Degré de liberté

"F-value" du modèle est 127,08, implique que le modèle est significatif. Il y a seulement une chance de 0,01% pour que le modèle puisse se produire à cause du bruit. Les valeurs de probabilité inférieures à 0,0500 indiquent que les termes du modèle sont significatifs. Dans ce cas X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub>, X<sub>3</sub>, X<sub>12</sub>, X<sub>13</sub>, X<sub>1</sub><sup>2</sup>, X<sub>2</sub><sup>2</sup>, X<sub>3</sub><sup>2</sup>, X<sub>2</sub> X<sub>1</sub><sup>2</sup> sont les termes significatifs. Les valeurs supérieures à 0,1000 indiquent que les termes du modèle ne sont pas significatifs. S'il y a

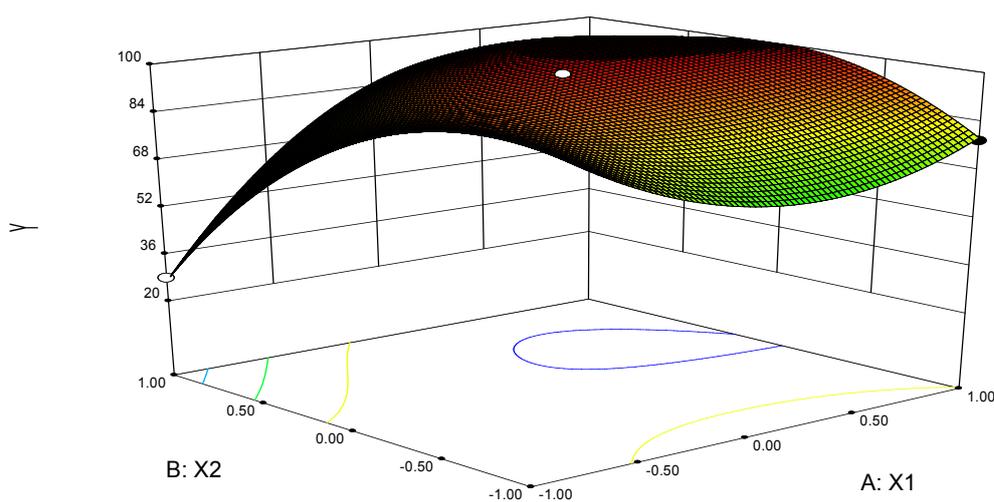
plusieurs termes du modèle qui ne sont pas significatifs. La réduction du modèle peut être changée pour s'améliorer.

La valeur "Lack of Fit" de 27,19 implique que l'erreur due au modèle est significative. Mais, il y a seulement 3,55% de chance que la valeur "Lack of Fit" pourrait grandir et se produire en raison du bruit.

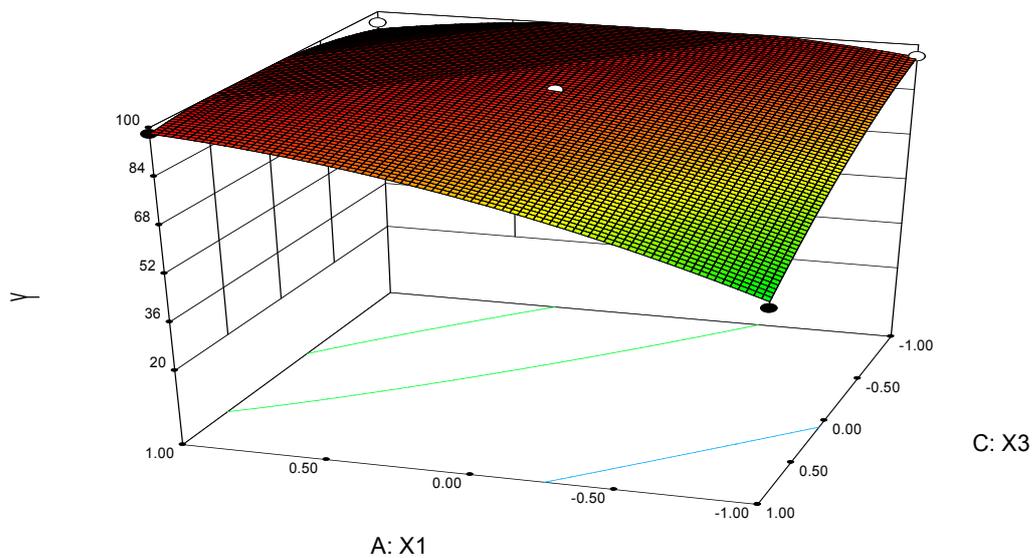
$R^2$  prévu, représente les valeurs de réponse prédites par le modèle. La différence entre  $R^2$  prévu et  $R_a^2$  ajusté doit être toujours dans l'intervalle de 0 à 0,200 pour un modèle adéquat. Dans ce cas, la différence entre les deux est de 0,110 donc le modèle choisi est adéquat à l'étude, envisagée sur l'extraction des ions du Bi(III) par D2EHPA/Triton X-100 en utilisant la technique MLE.

Une précision adéquate est une estimation du rapport signal à bruit. Un rapport supérieur à 4 est souhaitable. Le rapport de 38,319 implique que le signal est bon, et par conséquent, le modèle en question peut être utilisé pour balayer l'espace expérimental. Le coefficient de variation "VC" donne l'erreur exprimée en un pourcentage de la moyenne.

Les courbes de surfaces des réponses donnent les interactions des variables et également déterminent le niveau optimal des variables pour une réponse maximale. Le traçage des surfaces de réponse pour des interactions significatives entre deux variables en fonction du rendement d'extraction du Bi(III), est présenté par les figures 61 et 62.



**Figure 61** : Tracé de la surface de réponse de l'interaction entre la concentration de la phase d'alimentation et le rapport D2EHPA/Triton X-100



**Figure 62 :** Tracé de la surface de réponse de l'interaction entre la concentration de la phase interne et le rapport D2EHPA / Triton X-100

## II.2. Interactions significatives des variables

La figure 61 illustre l'interaction entre la concentration de la phase d'alimentation ( $X_2$ ) et le rapport D2EHPA/Triton X-100 ( $X_1$ ). Dans cette figure, la nature elliptique du contour montre que l'interaction entre les deux variables est significative, mais les valeurs optimales ne peuvent pas être déterminées facilement, puisque le contour n'est pas parabolique. Le maximum d'extraction du Bi(III) est donné par la surface confisquée dans la plus petite parcelle du graphe, en fixant les variables aux niveaux « 0 ». La concentration de la phase d'alimentation et le rapport D2EHPA/Triton X-100, les deux, provoquent l'augmentation du rendement l'extraction du Bi(III). D'après le contour du graphe, un rendement d'extraction élevé est obtenu en augmentant les quantités de D2EHPA et de Bi(III). En outre, lorsqu'on augmente la concentration en Bi(III) au niveau supérieur, une faible extraction du Bi(III) est obtenue. L'interaction significative entre la concentration d'extractant (la concentration d'agent tensio-actif est constante et égale à 0,5% m/m) et la concentration de la phase d'alimentation peut être expliquée par le mécanisme de transport du Bi(III) par le D2EHPA, dans un système de MLE. En effet, la quantité de complexes métalliques dans la phase membranaire est directement proportionnelle à la concentration du métal et d'extractant. Alors, lorsque la concentration du Bi(III) augmente, ceci va saturer l'interface de phase

extérieure/membrane, diminuant ainsi le taux de transfert de masse du Bi(III) de la phase d'alimentation vers celle d'épuration.

Le même contour graphique est trouvé pour le traçage de l'interaction entre l'effet quadratique du rapport D2EHPA/Triton X-100 et la concentration de la phase d'alimentation ( $X_2X_1^2$ ). Donc, les mêmes conclusions restent valables, et ceci nous ramène à déduire que seulement les quantités stœchiométriques de l'extractant et du métal qui sont responsables de l'extraction optimale.

La figure 62 montre l'interaction entre la concentration de la phase interne ( $X_3$ ) et le rapport D2EHPA/Triton X-100 ( $X_1$ ). La nature circulaire de contour du graphique montre qu'en augmentant la concentration de D2EHPA, l'extraction du Bi(III) augmente. Le rôle de l'extractant dans le système de MLE est d'améliorer l'extraction. Cependant, une grande concentration en D2EHPA diminue l'extraction du Bi(III) en raison de l'augmentation de la viscosité de la membrane qui diminue la stabilité d'émulsion. Dans cette étude, pour la plage donnée de concentration en D2EHPA, aucune instabilité n'a été observée. On observe que le transfert du Bi(III) de la phase d'alimentation vers la phase d'épuration n'est pas limité par l'addition de grandes quantités en extractant. Par conséquent, le niveau supérieur peut être choisi à une quantité appropriée en D2EHPA. En effet, la courbature des lignes dans ce contour du graphique, montre que l'interaction entre la concentration d'extractant et la solution d'acide sulfurique comme phase d'épuratrice, est importante. Ceci dévoile que la concentration de la phase interne est responsable du piégeage des ions du Bi(III). Ceci est en accord avec le mécanisme d'extraction du Bi(III) par le D2EHPA, qui repose sur un échange cationique entre le proton de l'extractant acide et le métal.

Donc, les résultats de contour du graphique (figure 62) peuvent être attribués au gradient de protons qui se produit au cours de la réaction d'extraction, qui n'était pas important vu que le bismuth était préparé initialement dans des solutions fortement acide.

### II.3. Optimisation des variables

L'optimisation statistique de l'ensemble des trois paramètres a été réalisée par **Design-Expert 8 (version d'essai)**, qui a donné lieu à 10 diverses solutions, aboutissant à une extraction du Bi(III) supérieure à 97%. Toutefois, la solution avec une concentration minimale en extractant est choisie, car il est le plus cher en comparaison avec le reste. Les valeurs codées du rapport D2EHPA/Triton X-100, la concentration de la phase d'alimentation et la concentration de la phase interne sont respectivement 0, 0,62 et - 0,16. Dans ce cas, le rendement d'extraction est prédit à 96,86%. Les valeurs réelles pour le rapport

D2EHPA/Triton X- 100, la concentration de la phase d'alimentation et la concentration de la phase interne, calculées à partir des valeurs codées, sont respectivement : 2, 443 ppm et 0,46M. Toutes ces valeurs optimales sont dans l'intervalle expérimental des facteurs pris dans cette étude. Donc, le modèle choisi décrira le procédé d'extraction du Bi (III) par MLE d'une manière juste et exacte.

Dans le but d'augmenter le rendement d'extraction du Bi(III) au-delà de 99%, une optimisation plus poussée avec "DoE" (système de calcul interne) est réalisée. Les valeurs codées de : Rapport D2EHPA/Triton X-100, concentration de la phase d'alimentation et la concentration de la phase interne devront changer respectivement vers les valeurs suivantes: 0, 0,66 et 0,88. Dans ce cas là, le rendement d'extraction est prédit à 98,44%, et les valeurs réelles optimales de : Rapport D2EHPA/Triton X-100, la concentration de la phase d'alimentation et la concentration de la phase interne sont respectivement : 2,449ppm et 0,28M.

Nous pouvons conclure qu'il faut seulement diminuer l'acidité de la phase d'extraction pour rendre le procédé d'extraction du Bi(III) par MLE plus efficace.

### III. Modélisation de l'extraction du Pb(II) par les plans d'expériences

Nous avons constaté que le modèle choisi dans le cadre de la modélisation des expériences d'extraction du Bi(III), a donné de bons résultats. Ce modèle quadratique est repris dans l'étude des expériences d'extraction du Pb(II) par le plan factoriel  $3^3$  avec les mêmes facteurs. Ces derniers sont désignés respectivement comme  $X_1$ ,  $X_2$  et  $X_3$ . Les niveaux : minimal, moyen et maximal, de chaque variable sont nommés respectivement sous formes codées -1, 0 et +1, et sont présentés dans le tableau 31.

**Tableau 31 : Facteurs et leurs niveaux correspondants : Cas du Pb(II)**

Facteurs	Niveaux		
	-1	0	+1
D2EHPA/Triton X-100, $X_1$	0,25	0,5	0,75
[Pb <sup>2+</sup> ](ppm), $X_2$	250	500	750
[H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ] (M), $X_3$	0,25	0,5	0,75

Les points expérimentaux de l'extraction du Pb(II) suivant le modèle de **Box-Behnken** sont présentés dans le tableau 32.

Tableau 32 : Matrice de **Box-Behnken** pour l'extraction du Pb(II)

	Facteurs			Rendement d'extraction, Y (%)	
	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	Valeurs actuelles	Valeurs prédites
1	-1	0	-1	90	90,50
2	-1	-1	0	77	77,75
3	-1	1	0	60	60,75
4	-1	0	1	75	74,25
5	0	1	-1	87	85,75
6	0	1	1	89	90,25
7	0	-1	1	43	44,25
8	0	-1	-1	77	75,75
9	1	0	-1	98	100,00
10	1	-1	0	92	91,25
11	1	0	1	91	90,50
12	1	1	0	75	73,00
13*	0	0	0	99	99,12
14*	0	0	0	99,85	99,12
15*	0	0	0	98,5	99,12

\*Trois points au centre du modèle

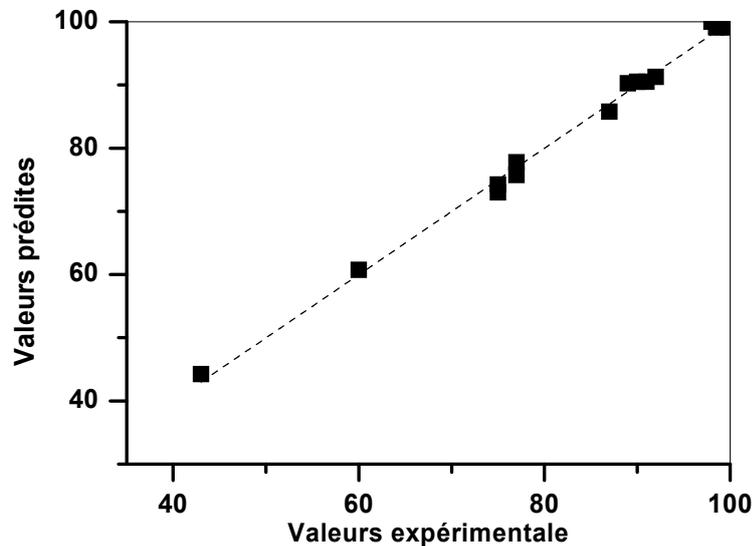
De même, l'analyse est réalisée pour estimer la fonction de réponse, donc le rendement d'extraction peut être prévu par la même relation (52).

L'analyse statistique des résultats est effectuée de la même manière que précédemment en utilisant l'analyse de la variance ANOVA. Aussi, la signification statistique est vérifiée par le test de **Fisher**. Les termes du modèle ont été sélectionnés ou rejetés sur la base de la valeur de probabilité avec un niveau de confiance de 95%.

### III.1. Analyse statistique

Les variables du procédé de MLE pour l'extraction du Pb(II) ont été examinées par la méthode des surfaces de réponse en accord avec la matrice de **Box-Behnken**. Les expériences ont été vérifiées à l'aide d'analyse statistique, et un modèle quadratique est proposé en fonction des résultats.

Le rendement d'extraction est tracé par rapport aux valeurs réelles et expérimentales (Figure 63).



**Figure 63** : Rendement d'extraction du Pb(II), prévu par rapport aux valeurs réelles et expérimentales

Les données dans le graphique qui présentent les valeurs de réponses réelles par rapport aux valeurs prédites (figure 63), sont réparties de manière équitable et par une ligne de quarante cinq degrés. ANOVA est utilisé pour vérifier la signification et la forme du modèle en question. Les résultats de l'analyse sont donnés par le tableau 33.

« F-value » du modèle est 79,40, implique que le modèle est significatif. Il y a seulement une chance de 0,04% pour que le modèle puisse se produire à cause du bruit. Les valeurs de probabilité inférieures à 0,0500 indiquent que les termes du modèle sont significatifs. Dans ce cas  $X_1$ ,  $X_2$ ,  $X_3$ ,  $X_{23}$ ,  $X_1^2$ ,  $X_2^2$ ,  $X_3^2$ ,  $X_2 X_1^2$  sont les termes significatifs. Donc l'équation du modèle quadratique pour l'extraction du Pb(II) est exprimée par la relation 54.

$$Y = 99,12 + 6,75X_1 + 14,00X_2 - 6,75X_3 + 9,00X_2 \cdot X_3 - 4,31 X_1^2 - 18,81X_2^2 - 6,31X_3^2 - 22,50 X_1^2 X_2$$

(54)

**Tableau 33 : ANOVA pour un modèle cubique réduit. Extraction du Pb(II)**

Source	Somme des carrés	DL	Moyenne des carrés	"F-value"	"P-value", "Prob>F"
Model	3559,55	10	355,96	79,40	0,0004 <sup>a</sup>
X <sub>1</sub>	346,50	1	346,50	81,31	0,0008 <sup>a</sup>
X <sub>2</sub>	784,00	1	784,00	174,89	0,0002 <sup>a</sup>
X <sub>3</sub>	364,50	1	364,50	81,31	0,0008 <sup>a</sup>
X <sub>12</sub>	0,000	1	0,000	0,0000	1,0000
X <sub>13</sub>	16,00	1	16,000	3,57	0,1319
X <sub>23</sub>	324,00	1	324,00	72,27	0,0010 <sup>a</sup>
X <sub>1</sub> <sup>2</sup>	68,54	1	68,54	15,29	0,0174 <sup>a</sup>
X <sub>2</sub> <sup>2</sup>	1306,17	1	1306,17	291,37	< 0,0001 <sup>a</sup>
X <sub>3</sub> <sup>2</sup>	146,94	1	146,94	32,78	0,0046 <sup>a</sup>
X <sub>2</sub> X <sub>1</sub> <sup>2</sup>	1012,50	1	1012,50	225,86	0,0001 <sup>a</sup>
Résiduel	17,93	4	4,48		
"Lack of Fit"	17,00	2	8,50	18,25	0,0355
"Pure Error"	0,93	2	0,47		

DS= 2,12 ; Moyenne=83,42 ; VC=2,54% ; R<sup>2</sup>= 0,9950 ; R<sup>2</sup>ajusté= 0,9825 ; R<sup>2</sup> prévu=0,8093 ; Précision adéquate =30,748 ; <sup>a</sup>: variable significative

La valeur "Lack of Fit" de 18,25 implique que l'erreur due au modèle est significative. Mais, il y a seulement 3,55% de chance que la valeur "Lack of Fit" pourrait grandir et se produire en raison du bruit.

La différence entre R<sup>2</sup> prévu et R<sup>2</sup> ajusté est de 0,1732, donc le modèle choisi est adéquat à l'étude, envisagée sur l'extraction des ions du Pb(II) par D2EHPA/Triton X-100 en utilisant la technique de MLE.

Le rapport signal à bruit est de 30,748. Il est supérieur à 4. Donc le signal est bon, et par conséquent, le modèle en question peut être utilisé pour balayer l'espace expérimental.

Le traçage des surfaces de réponse pour des interactions significatives entre deux variables en fonction du rendement d'extraction du Pb(II), est présenté par les figures 64 et 65.

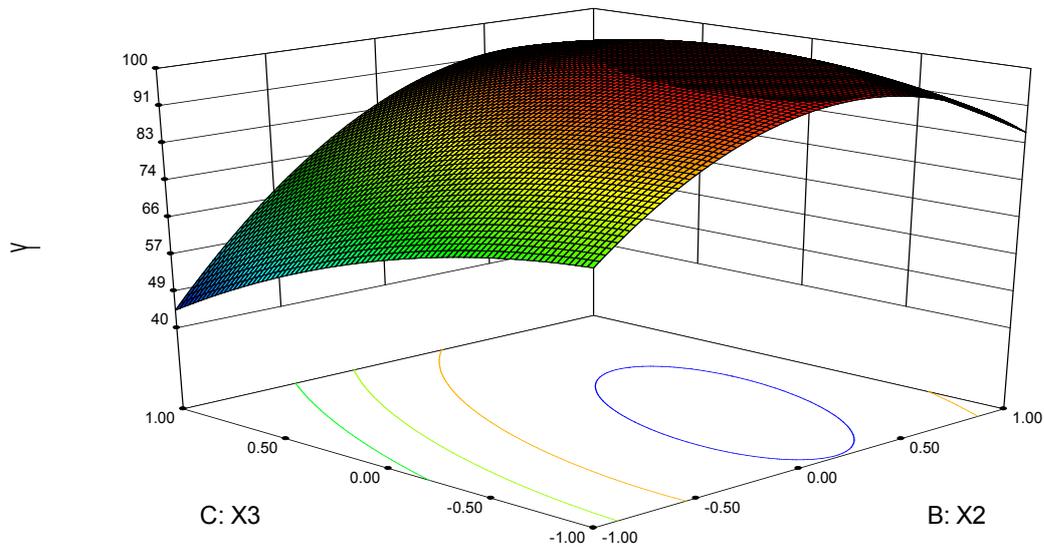


Figure 64 : Tracé de la surface de réponse de l'interaction entre la concentration de la phase interne ( $X_3$ ) et celle de la phase d'alimentation ( $X_2$ )

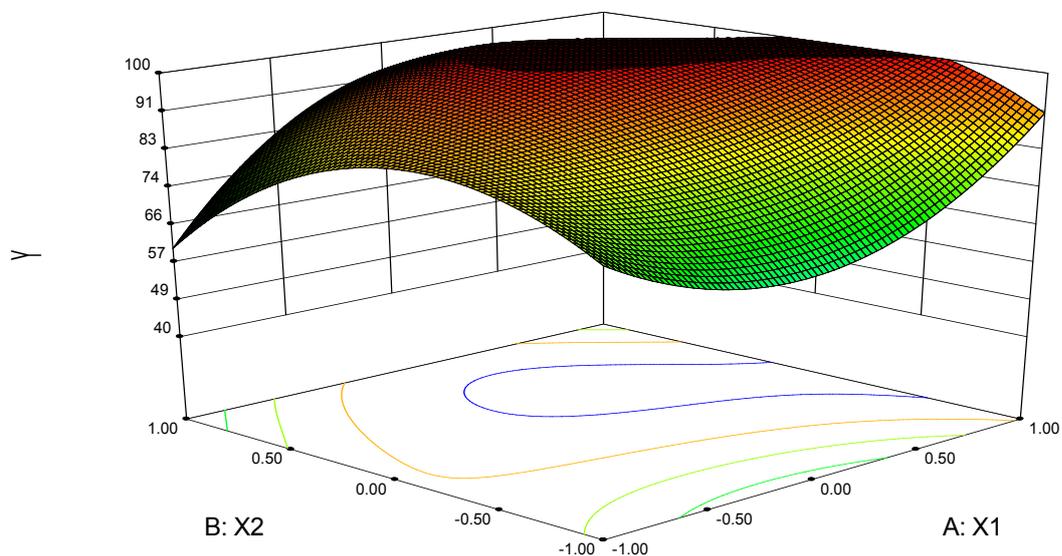


Figure 65 : Tracé de la surface de réponse de l'interaction entre l'effet quadratique du rapport D2EHPA/Triton X-100 ( $X_1^2$ ) et la concentration de la phase d'alimentation ( $X_2$ )

### III.2. Interactions significatives des variables

La figure 64 montre l'interaction entre la concentration de la phase interne ( $X_3$ ) et la concentration d'alimentation ( $X_2$ ). La nature parabolique du contour montre qu'en augmentant la concentration du Pb(II), l'extraction augmente. Les valeurs optimales peuvent être déterminées facilement. De même, le maximum d'extraction du Pb(II) est donné par la surface présente dans la plus petite parcelle du graphe, en fixant les variables aux niveaux « 0 ». En effet, une forte concentration en Pb(II) diminue l'extraction en raison de la saturation de la phase réceptrice. On observe que le transfert du Pb(II) de la phase d'alimentation vers la phase d'épuration est limité par l'augmentation de l'acidité de la phase interne, dû au phénomène de dé-extraction. Donc, le niveau supérieur peut être choisi à une quantité appropriée en acide. Ceci prévoit à ce que ces deux facteurs soient en harmonie. Ces conclusions théoriques sont en accord avec celles déterminées expérimentalement.

La figure 65 illustre l'interaction entre la concentration de la phase d'alimentation ( $X_2$ ) et l'effet quadratique du rapport D2EHPA/Triton X-100 ( $X_1^2$ ). Dans cette figure, la nature elliptique du contour montre que l'interaction entre les deux variables est significative, mais les valeurs optimales ne peuvent pas être déterminées facilement puisque le contour n'est pas parabolique. De même le maximum d'extraction du Pb(II) est donné par la surface confisquée dans la plus petite parcelle du graphe, en fixant les variables aux niveaux « 0 ». La concentration de la phase d'alimentation et le rapport D2EHPA/Triton X-100, les deux, provoquent l'augmentation du rendement l'extraction de Pb(III). D'après le contour du graphe, un rendement d'extraction élevé est obtenu en augmentant les quantités de D2EHPA et de Pb(III). En outre, lorsqu'on augmente la concentration en Pb(II) au niveau supérieur, une faible extraction est obtenue.

On note qu'ici, que les conclusions sont similaires à celles obtenues dans le cas de l'étude de l'interaction entre la concentration de la phase d'alimentation et le rapport D2EHPA/TritonX-100 pour l'extraction du Bi(III).

### III.3. Optimisation des variables

De même, l'optimisation statistique des trois paramètres a été effectuée par le "DoE" sur 10 différentes solutions ayant une extraction supérieure à 99%. Les valeurs codées : Rapport D2EHPA/ Triton X-100, la concentration de la phase d'alimentation et la concentration de la phase interne sont respectivement les suivantes: 1, -0,74 et -0,24. Dans ce cas, le rendement d'extraction est prédit à 100%. Les valeurs réelles pour le rapport D2EHPA/Triton X-100, la concentration de la phase d'alimentation et la concentration de la phase interne sont calculées

à partir des valeurs codées, et sont respectivement: 2, 443 ppm et 0,46 M. Toutes ces valeurs optimales sont dans l'intervalle expérimental des facteurs pris dans la présente étude.

#### IV. Références

- [1] E. M. Donaldson, Spectrophotometric determination of bismuth in concentrates and non-ferrous alloys by the iodide method after separations by diethyldithiocarbamate and xanthate extraction. *Talanta* (25) (3) (1978) 131-136.
- [2] G. Charlot, Les réactions chimiques en solution aqueuse et caractérisation des ions (1983) 257.
- [3] G.H. Jeffery, J. Bassett, J. Mendham, R.C.Denny, Textbook Quantitative Chemical Analysis, Fifth Edition. VOGEL'S (1989) 684.
- [4] G.Charlot, Dosages absorptiométriques des éléments minéraux (1978) 182.
- [5] A.P. Argekar, A.K. Shetty, Extraction of lead(II) with cyanex 302 and its spectrophotometric determination with PAR. *Talanta* 45 (1998) 909-915.
- [6] A.A.Yadaw, S M. Khopkar, Liquid-liquid extraction of lead (II) with tributyl phosphate. *Talanta* 18 (1971) 833.
- [7] A.L. Ahmad, A. Kusumastuti, C.J.C. Derek, B.S. Ooi. Emulsion liquid membrane for heavy metal removal: An overview on emulsion stabilization and destabilization. *J. Chem. Eng.* 171(2011) 870-882.
- [8] R.A. Kumbasar, Selective transport of cobalt (II) from ammoniacal solutions containing cobalt (II) and nickel (II) by emulsion liquid membranes using 8-hydroxyquinoline. *J. Ind. Eng. Chem* 18 (2012) 145-151.
- [9] H.R. Mortaheba, H. Kosuge, B. Mokhtarani, M. H. Amini, H. R. Banihashemi, Study on removal of cadmium from wastewater by emulsion liquid membrane. *J. Hazard. Mater* 165 (2009) 630–636.
- [10] R.A. Kumbasar, Selective separation of chromium (VI) from acidic solutions containing various metal ions through emulsion liquid membrane using trioctylamine as extractant, *Sep. Purif. Technol.* 64 (2008) 56–62.
- [11] Y. Wan, X. Zhang, Swelling determination of W/O/W emulsion liquid membranes, *J.Membr. Sci* 196 (2002) 185–201.
- [12] F. Nakashio, M. Goto, M. Matsumoto, J. Irie, K. Kondo, Role of surfactants in the behavior of emulsion liquid membranes – Development of new surfactants. *J.Membr. Sci* 38 (1988) 249–260.
- [13] M. Goto, T. Kakoi, N. Yoshii, K. Kondo, F. Nakashio, Effect of synthesized surfactants in the separation of rare earth metals by liquid surfactant membranes, *J. Ind. Eng. Chem Research* 32 (1993) 1681–1685.
- [14] M. El Kass, Nanocristaux optiquement non linéaires pour des applications en imagerie biologique : synthèse et caractérisations d'iodate de fer en microémulsions. Thèse de Doctorat, Université Grenoble, France (2011).

- [15] R.A. Kumbasar, Studies on extraction of chromium (VI) from acidic solutions containing various metal ions by emulsion liquid membrane using Alamine 336 as extractant, *J. Membr. Sci.* 325 (2008) 460–466.
- [16] A. Kargari, T. Kaghazchi, M. Soleimani, Role of emulsifier in the extraction of gold (III) ions from aqueous solutions using the emulsion liquid membrane technique, *Desalination* 162 (2004) 237–247.
- [17] M.T. Reis, J.M.R. Carvalho, Modelling of zinc extraction from sulphate solutions with bis(2-ethylhexyl)thiophosphoric acid by emulsion liquid membranes. *J. Membr. Sci.* 237 (2004) 97–107.
- [18] A.K. Chakravarti, S.B. Chowdhury, D.C. Mukherjee, Liquid membrane multiple emulsion process of separation of copper(II) from waste waters, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 166 (2000) 7–25.
- [19] R.A. Kumbasar, Cobalt-nickel separation from acidic thiocyanate leach solutions by emulsion liquid membranes (ELMs) using TOPO as carrier, *Sep. Purif. Technol.* 68 (2009) 208–215.
- [20] R. Ali Kumbasar, Extraction of chromium (VI) from multicomponent acidic solutions by emulsion liquid membranes using TOPO as extractant. *J. Hazard. Mater.* 167 (2009) 1141–1147.
- [21] Z. Gu, W.S. Ho, N.N. Li, Emulsion liquid membrane: design considerations, in: W.S. Ho, K.K. Sirkar (Eds.), *Membrane Handbook*, Chapman & Hall, New York (1992) 656–700.
- [22] M. Chiha, O. Hamdaoui, F. Ahmedchekkat, C. Pétrier, Study on ultrasonically assisted emulsification and recovery of copper (II) from wastewater using an emulsion liquid membrane process. *Ultrasonics Sonochemistry* 17(2010) 318–325.
- [23] B. Sengupta, M.S. Bhakhar, R. Sengupta, Extraction of copper from ammoniacal solutions into emulsion liquid membranes using LIX 84 I, *Hydrometallurgy* 89 (2007) 311–318.
- [24] R.K. Goyal, N.S. Jayakumar, M.A. Hashim, Chromium removal by emulsion liquid membrane using [BMIM]<sup>+</sup>[NTf<sub>2</sub>]<sup>-</sup> as stabilizer and TOMAC as extractant. *Desalination* 278 (2011) 50–56.
- [25] M.A. Malik, M.A. Hashim, F. Nabi. Extraction of metal ions by ELM Separation Technology. *J. Disper. Sci. Technol.* 33(3) (2012) 346–356.
- [26] M.S. Gasser, N.E. El-Hefny, J.A. Daoud, Extraction of Co(II) from aqueous solution using emulsion liquid membrane. *J. Hazard. Mater.* 151 (2008) 610–615.
- [27] M. Chiha, M.H. Samar, O. Hamdaoui, Extraction of chromium (VI) from sulphuric acid aqueous solutions by a liquid surfactant membrane (LSM) *Desalination* 194 (2006) 69–80.
- [28] N. Othman, H. Mat, M. Goto, Separation of silver from photographic wastes by emulsion liquid membrane system. *J. Membr. Sci.* 282 (2006) 171–177.

- [29] A. Dâas, O. Hamdaoui, Extraction of bisphenol A from aqueous solutions by emulsion liquid membrane. *J. Membr. Sci.* 348 (2010) 360–368.
- [30] M. Vaubourdolle, Toxicologie, Sciences Mathématiques, Physiques et Chimiques. Third edition, Wolters Kluwer, Malmaison (2007) 785–787.
- [31] M. Peesan, A. Sirivat, P. Supaphol, R. Rujiravanit, Dilute solution properties of hexanoyl chitosan in chloroform, dichloromethane, and tetrahydrofuran. *Carbohydr. Polym.* 64 (2006) 175–183.
- [32] W. Hayduk, S.C. Cheng, Review of relation between diffusivity and solvent viscosity in dilute liquid solutions, *Chem. Eng. Sci.* 26 (1971) 635–646.
- [33] R.K. Biswas, H.P. Singha, Densities, viscosities and excess properties of bis- 2,4,4-trimethylpentylphosphinic acid (Cyanex 272) + diluent binary mixtures at 298.15 K and atmospheric pressure. *J. Mol. Liq.* 135 (2007) 179–187.
- [34] S.L. Chen, B.H. Yan, F.Y. Huang, Influence of kerosene and distilled water as dielectrics on the electric discharge machining characteristics of Ti–6Al–4V. *J. Mater. Process. Technol.* 87 (1999) 107–111.
- [35] S. Shen, Solvent extraction separation of tyramine from simulated alkaloid processing wastewater by Cyanex 923/kerosene. *Sep. Purif. Technol.* 103 (2013) 28–35.
- [36] A.A. Mohammad, K.H.A.E. Alkhaldi, M.S. AlTuwaim, A.S. Al-Jimaz, Viscosity and surface tension of binary systems of N,N-dimethylformamide with alkan-1-ols at different temperatures. *J. Chem. Thermodyn.* 56 (2013) 106–113.
- [37] M.S. AlTuwaim, K.H.A.E. Alkhaldi, A.S. Al-Jimaz, A.A. Mohammad, Comparative study of physico-chemical properties of binary mixtures of N,N-dimethylformamide with 1-alkanols at different temperatures. *J. Chem. Thermodyn.* 48 (2012) 39–47.
- [38] N. Belkhouche, M.A. Didi, D. Villemin, Separation of nickel and copper by solvent extraction using di-2-ethylhexylphosphoric acid-based synergistic mixture. *Solvent Extr. Ion Exch.* 23 (5) (2005) 677–693.
- [39] R.A. Kumbasar, O. Tutkun, Separation and concentration of gallium from acidic leach solutions containing various metal ions by emulsion type of liquid membranes using TOPO as mobile carrier. *Hydrometallurgy* 75(2004)111– 121.
- [40] S. Venkatesan, K.M. Meera Sheriffa Begum, Emulsion liquid membrane pertraction of imidazole from dilute aqueous solutions by Aliquat-336 mobile carrier. *Desalination* 236 (2009) 65–77.
- [41] S. Bourenane, M.E.H Samar, A. Abbaci, Extraction of cobalt and lead from wastewater using a liquid surfactant membrane emulsion, *Ac. Chem. Solv* 50 (2003) 663–675.
- [42] R. Sabry, A. Hafez, K. Maaly, A. El-Hassanin, Removal of lead by an emulsion liquid membrane Part I. *Desalination* 212 (2007) 165-175.

- [43] S. Saravanan, K.M. Meera Sheriffa Begum, N. Anantharaman, Removal of hexavalent chromium by emulsion liquid membrane technique. *J. Univ. Chem. Technol. Metallurgy* 41 (3) (2006) 333–342
- [44] A.L.Ahmad, A. Kusumastuti, C.J.C. Derek, B.S. Ooi, Emulsion liquid membrane for cadmium removal: Studies on emulsion diameter and stability. *Desalination* 287(2012) 30-34.
- [45] P. Liang, W. Liming, Y. Guoqiang, Separation of Eu(III) with Supported Dispersion Liquid Membrane System containing D2EHPA as carrier and HNO<sub>3</sub> solution as stripping solution. *J. Rare Earth.* 29 (1) (2011) 7-14.
- [46] R. A. Kumbasar, Extraction and concentration study of cadmium from zinc plant leach solutions by emulsion liquid membrane using trioctylamine as extractant. *Hydrometallurgy* 95 (2009) 290–296.
- [47] B. Mokhtari, K. Pourabdollah, Inclusion desalination of alkali metal cations by emulsion liquid membranes and nano-baskets of p-tert-calix[4]arene bearing di-[N-(X)sulfonyl carboxamide] and di-(1-propoxy) in para-cone conformation. *Desalination* 292(2012) 1–8.
- [48] E.A.Fouad, H.Y. Bart, Emulsion liquid membrane extraction of zinc by a hollow-fiber contactor. *J. Membr. Sci.* 307(2008)156–168.
- [49] P.S. Kankekar, S.J. Wagh, V.V. Mahajani, Process intensification in extraction by liquid emulsion membrane (LEM) process: A case study; enrichment of ruthenium from lean aqueous solution, *Chemical Engineering and Processing* 49 (2010) 441–448.
- [50] F. Valenzuela, J. Cabrera, C. Basualto, J. Sapag-Hagar, Kinetics of copper removal from acidic mine drainage by a liquid emulsion membrane. *Minerals Engineering* 18 (2005) 1224–1232.
- [51] Z. Yanlin, L. Peihong, Z. Qiuyun, C.Wen. Separation of Cadmium(II) from Spent Nickel/Cadmium Battery by Emulsion Liquid Membrane. *J. Chem. Eng.* 88(2010) 95–100.
- [52] T. Kageyama, H. Matsumiya, M. Hiraide, Separation of traces of heavy metals from an iron matrix by use of an emulsion liquid membrane, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 379 (2004)1083–1087.
- [53] R.A. Kumbasar, I. Sahin, Separation and concentration of cobalt from ammoniacal solutions containing cobalt and nickel by emulsion liquid membranes using 5,7-dibromo-8-hydroxyquinoline (DBHQ), *J. Membr. Sci.* 325(2008) 712–718.
- [54] N.Belkhouche, M.A. Didi, Extraction of Bi(III) from nitrate medium by D2EHPA impregnated onto Amberlite XAD-1180. *Hydrometallurgy* 103 (2010) 50-57.
- [55] F. Valenzuela, C. Fonseca, C. Basualto, O. Correa, C. Tapia, J. Sapag, Removal of copper ions from a waste mine water by a liquid emulsion membrane method. *Minerals Engineering* 18 (2005) 33–40.

- [56] F. Valenzuela, C. Araneda, F. Vargas, C. Basualto, J. Sapag, Liquid membrane emulsion process for recovering the copper content of a mine drainage. *Chemical Engineering Research and Design* 87 (2009) 102–108.
- [57] P.S. Kulkarni, S. Mukhopadhyay, M.P. Bellary, S.K. Ghosh, Studies on membrane stability and recovery of uranium(VI) from aqueous solutions using a liquid emulsion membrane process. *Hydrometallurgy* 64 (2002) 49–58.
- [58] P.S. Kankekar, S.J. Wagh, V.V. Mahajani, Process intensification in extraction by liquid emulsion membrane (LEM) process: A case study; enrichment of ruthenium from lean aqueous solution. *Chemical Engineering and Processing* 49 (2010) 441–448.
- [59] H. Matsumiya, T. Kageyama, M. Hiraide, Multielement preconcentration of trace heavy metals in seawater with an emulsion containing 8-quinolinol for graphite-furnace atomic absorption spectrometry. *Analytica Chimica Acta* 507 (2004) 205–209
- [60] M. Alaguraj, K. Palanivelu, M. Velan, Removal of Cu (II) using emulsion liquid membrane. *Int.J. ChemTech Res* 1 (3) (2009) 722–726.
- [61] M.T.A. Reis, O.M.F. Freitas, S. Agarwal, L.M. Ferreira, R.C. Ismael, R. Machado, J.M.R. Carvalho, Removal of phenols from aqueous solutions by emulsion liquid membranes. *J. Hazard. Mater* 192 (2011) 986–994.
- [62] E.O. Otu, The thermodynamics of synergistic extraction of bismuth by 2- ethylhexyl phenylphosphonic acid and micelles of dinonyl naphthalene sulfonic acid. *Thermochim. Acta* 329 (2) (1999) 117–121.
- [63] A. Alonso, M.J. Almendral, M.D. Báez, M.J. Porras, F.L. Lavín, C.G. de María, Determination of bismuth in pharmaceutical products using liquid–liquid extraction in a flow injection system. *Anal. Chim. Acta* 408 (1–2) (2000) 129–133.
- [64] J.A. Reyes-Aguilera, M.P. Gonzalez, R. Navarro, T.I. Saucedo, M. Avila-Rodriguez, Supported liquid membranes (SLM) for recovery of bismuth from aqueous solutions, *J. Membr. Sci.* 310 (2008) 13–19.
- [65] J.G. Yang, J.Y. Yang, M.T. Tang, C.B. Tang, W. Liu, The solvent extraction separation of bismuth and molybdenum from a low grade bismuth glance flotation concentrate. *Hydrometallurgy* 96 (4) (2009) 342–348.
- [66] N. Song, W. Li, Q. Jia, Solvent extraction of bismuth with 2-ethylhexylphosphonic acid mono-(2-ethylhexyl) ester and 2,20-bipyridyl. *Sep. Purif. Technol.* 104 (2013) 64–67.
- [67] A. Buch, Etude thermodynamique et cinétique de l'extraction liquide-liquide du nickel(II) par la 2-ethylhexanal oxime et un mélange de 2-ethylhexanal oxime et d'acide di-2-(ethylhexyl) phosphorique. These de Doctorat L'Universite PARIS 6 (2001).
- [68] M. Toubakh, Etude de l'utilisation des liquides ioniques comme éco-solvants pour la récupération des composés organiques à l'échelle industrielle. Thèse de doctorat, Université Ouargla, Alger (2012).

[69] S.Chaouchi, O.Hamdaoui, Acetaminophen extraction by emulsion liquid membrane using Aliquat336 as extractant. *Sep. Purif. Technol* 129 (2014) 32–40.

[70] M. S. El Sayed, Uranium extraction from gattar sulfate leach liquor using aliquat-336 in a liquid emulsion membrane process. *Hydrometallurgy* 68 (2003) 51–56

[71] D.Bauer, C. Sella, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 6, 819-833 (1988).

[72] H.Jiao, W. Peng, J. Zhao,C. Xu,. Extraction performance of bisphenol A from aqueous solutions by emulsion liquid membrane using response surface methodology. *Desalination* 313(2013)36-43.

[73] D.C .Montgomery, *Design and Analysis of Experiments*, fifth edition, Wiley, New York. (1997).

[74] S. Nosrati, N.S., Jayakumar, M.A. Hashim., Extraction performance of chromium (VI) with emulsion liquid membrane by Cyanex 923 as carrier using response surface methodology. *Desalination* 266(2011) 286-290.

**CONCLUSION**

Une membrane liquide organophosphoré émulsionnée (MLOgE) est préparée en utilisant le D2EHPA comme extractant organophosphoré et le Triton X-100 comme agent tensio-actif non-ionique pour l'extraction de Bi(III) et Pb(II), à partir de milieu nitré. Au préalable une étude de prédominance des espèces métalliques, en fonction de l'acidité de la phase aqueuse, est faite, et comparée aux données des logiciels semi-empiriques. Et ce afin de déterminer la forme d'espèce prise dans le mécanisme d'extraction. L'optimisation du dosage des ions en question a été faite par complexométrie –visible avec la méthode d'iodure et avec le PAR respectivement pour le bismuth et plomb. Les paramètres tels que : Concentration du tensioactif, concentration d'extractant, nature du solvant, vitesse d'agitation d'émulsification, temps d'agitation d'émulsification, nature de la solution d'épuration, concentration de la solution d'épuration, temps et vitesse d'agitation de l'extraction (phase globale) et concentration d'alimentation, ont été optimisés séparément pour chaque métal. Ainsi, des rendements d'extraction de 97% et 99% ont été obtenus respectivement pour le Bi(III) et Pb(II). L'extraction du bismuth deviendra totale lorsqu'on augmente le rapport  $V_S/V_M$  à 14. Les expériences de séparation de ces ions, à partir de leur mélange synthétique, ont montré qu'on peut extraire le bismuth sélectivement avec un facteur de séparation égal à 10,50. D'autres extractions ont été effectuées avec le D2EHPA en présence du Tween 20 à la place du Triton X-100. Elles ont montré que l'extraction des deux métaux passera à 100% mais la sélectivité sera perdue. Afin de déterminer la stœchiométrie de la réaction d'extraction des ions métalliques, plusieurs paramètres ont été étudiés. La comparaison de l'influence des différents sels de fond, a tiré une seule classe des mécanismes d'extraction de Bi(III) et Pb(II). Ce type de mécanisme plausible correspond à la présence du milieu chlorure mais sans l'intervention de l'anion et en absence du sel de nitrate. Par conséquent, des mécanismes d'extraction ont été donnés et comparés avec ceux proposés par la théorie de l'extraction liquide- liquide. L'étude thermodynamique des équilibres d'extraction a montré de faibles enthalpies exothermiques et une évolution dans le sens de formation du complexe métallique. A la fin, de l'expérimental, une amine quaternaire Aliquat 336 est utilisée comme transporteur à la place de D2EHPA afin de conclure sur la faisabilité de l'utilisation de liquide ionique dans l'extraction de ces ions. Les résultats ont montré des rendements inférieurs qui peuvent s'améliorer avec l'augmentation de la force ionique.

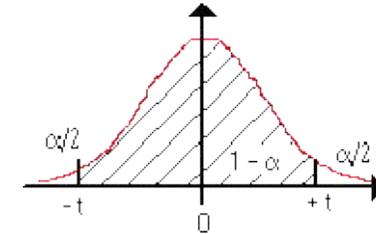
Les facteurs les plus influents sur l'extraction tels que : Rapport D2EHPA/Triton X-100, concentration initiale de phase d'alimentation et concentration de la phase interne ont été optimisés par la méthodologie des surfaces de réponse (MSR) selon la conception de **Box- Behnken**. La comparaison entre les données expérimentales et celles prédites par le modèle

(MSR) a montré que toutes les valeurs sont en bon accord, et toutes les interactions des variables sont significatives à l'exception de l'interaction entre la concentration de la phase initiale et celle de la phase d'épuration. Le traitement statistique a montré l'utilisation de faibles quantités d'organophosphoré, ce qui rend le processus MLOgE économique et écologique. En outre, à partir de la modélisation des interactions de paramètres influents le procédé, il a été observé que ce dernier peut devenir plus efficace à l'échelle industrielle notamment pour le bismuth. Ceci est possible en optimisant l'acidité de la phase d'épuration parce que l'extractant D2EHPA agit par un mécanisme d'échange cationique et le bismuth est lixivié comme sous-produit en milieu acide fort. Le modèle quadratique modifié nous a permis de prévoir les rendements d'extraction de Bi(III) et Pb(II) respectivement à 98,44% et 100%.

**ANNEXE**

**Table de la Loi de Student**

Cette table donne les fractiles de la loi de Student à  $v$  degrés de liberté : valeur  $t$  ayant la probabilité  $\alpha$  d'être dépassée en valeur absolue :  $P(-t < T < t) = 1 - \alpha$ .  
Ou :  $P(T < -t) = \alpha/2 = P(T > t)$



■	$\alpha$ bilatéral	■	$1 - \alpha / 2$ (unilatéral)	■	$v$ (degré de liberté)
---	--------------------	---	-------------------------------	---	------------------------

	0.9	0.8	0.7	0.6	0.5	0.4	0.3	0.2	0.1	0.05	0.02	0.01	0.005	0.001
	0.55	0.6	0.65	0.7	0.75	0.8	0.85	0.9	0.95	0.975	0.99	0.995	0.9975	0.9995
1	0.1584	0.3249	0.5095	0.7265	1	1.3764	1.9626	3.0777	6.3137	12.706	31.821	63.656	127.32	636.58
2	0.1421	0.2887	0.4447	0.6172	0.8165	1.0607	1.3862	1.8856	2.92	4.3027	6.9645	9.925	14.089	31.6
3	0.1366	0.2767	0.4242	0.5844	0.7649	0.9785	1.2498	1.6377	2.3534	3.1824	4.5407	5.8408	7.4532	12.924
4	0.1338	0.2707	0.4142	0.5686	0.7407	0.941	1.1896	1.5332	2.1318	2.7765	3.7469	4.6041	5.5975	8.6101
5	0.1322	0.2672	0.4082	0.5594	0.7267	0.9195	1.1558	1.4759	2.015	2.5706	3.3649	4.0321	4.7733	6.8685
6	0.1311	0.2648	0.4043	0.5534	0.7176	0.9057	1.1342	1.4398	1.9432	2.4469	3.1427	3.7074	4.3168	5.9587
7	0.1303	0.2632	0.4015	0.5491	0.7111	0.896	1.1192	1.4149	1.8946	2.3646	2.9979	3.4995	4.0294	5.4081
8	0.1297	0.2619	0.3995	0.5459	0.7064	0.8889	1.1081	1.3968	1.8595	2.306	2.8965	3.3554	3.8325	5.0414
9	0.1293	0.261	0.3979	0.5435	0.7027	0.8834	1.0997	1.383	1.8331	2.2622	2.8214	3.2498	3.6896	4.7809
10	0.1289	0.2602	0.3966	0.5415	0.6998	0.8791	1.0931	1.3722	1.8125	2.2281	2.7638	3.1693	3.5814	4.5868
11	0.1286	0.2596	0.3956	0.5399	0.6974	0.8755	1.0877	1.3634	1.7959	2.201	2.7181	3.1058	3.4966	4.4369
12	0.1283	0.259	0.3947	0.5386	0.6955	0.8726	1.0832	1.3562	1.7823	2.1788	2.681	3.0545	3.4284	4.3178
13	0.1281	0.2586	0.394	0.5375	0.6938	0.8702	1.0795	1.3502	1.7709	2.1604	2.6503	3.0123	3.3725	4.2209
14	0.128	0.2582	0.3933	0.5366	0.6924	0.8681	1.0763	1.345	1.7613	2.1448	2.6245	2.9768	3.3257	4.1403
15	0.1278	0.2579	0.3928	0.5357	0.6912	0.8662	1.0735	1.3406	1.7531	2.1315	2.6025	2.9467	3.286	4.0728

*Annexes*

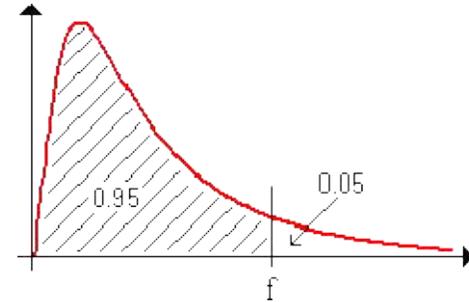
16	0.1277	0.2576	0.3923	0.535	0.6901	0.8647	1.0711	1.3368	1.7459	2.1199	2.5835	2.9208	3.252	4.0149
17	0.1276	0.2573	0.3919	0.5344	0.6892	0.8633	1.069	1.3334	1.7396	2.1098	2.5669	2.8982	3.2224	3.9651
18	0.1274	0.2571	0.3915	0.5338	0.6884	0.862	1.0672	1.3304	1.7341	2.1009	2.5524	2.8784	3.1966	3.9217
19	0.1274	0.2569	0.3912	0.5333	0.6876	0.861	1.0655	1.3277	1.7291	2.093	2.5395	2.8609	3.1737	3.8833
20	0.1273	0.2567	0.3909	0.5329	0.687	0.86	1.064	1.3253	1.7247	2.086	2.528	2.8453	3.1534	3.8496
21	0.1272	0.2566	0.3906	0.5325	0.6864	0.8591	1.0627	1.3232	1.7207	2.0796	2.5176	2.8314	3.1352	3.8193
22	0.1271	0.2564	0.3904	0.5321	0.6858	0.8583	1.0614	1.3212	1.7171	2.0739	2.5083	2.8188	3.1188	3.7922
23	0.1271	0.2563	0.3902	0.5317	0.6853	0.8575	1.0603	1.3195	1.7139	2.0687	2.4999	2.8073	3.104	3.7676
24	0.127	0.2562	0.39	0.5314	0.6848	0.8569	1.0593	1.3178	1.7109	2.0639	2.4922	2.797	3.0905	3.7454
25	0.1269	0.2561	0.3898	0.5312	0.6844	0.8562	1.0584	1.3163	1.7081	2.0595	2.4851	2.7874	3.0782	3.7251
26	0.1269	0.256	0.3896	0.5309	0.684	0.8557	1.0575	1.315	1.7056	2.0555	2.4786	2.7787	3.0669	3.7067
27	0.1268	0.2559	0.3894	0.5306	0.6837	0.8551	1.0567	1.3137	1.7033	2.0518	2.4727	2.7707	3.0565	3.6895
28	0.1268	0.2558	0.3893	0.5304	0.6834	0.8546	1.056	1.3125	1.7011	2.0484	2.4671	2.7633	3.047	3.6739
29	0.1268	0.2557	0.3892	0.5302	0.683	0.8542	1.0553	1.3114	1.6991	2.0452	2.462	2.7564	3.038	3.6595
30	0.1267	0.2556	0.389	0.53	0.6828	0.8538	1.0547	1.3104	1.6973	2.0423	2.4573	2.75	3.0298	3.646
31	0.1267	0.2555	0.3889	0.5298	0.6825	0.8534	1.0541	1.3095	1.6955	2.0395	2.4528	2.744	3.0221	3.6335
32	0.1267	0.2555	0.3888	0.5297	0.6822	0.853	1.0535	1.3086	1.6939	2.0369	2.4487	2.7385	3.0149	3.6218
33	0.1266	0.2554	0.3887	0.5295	0.682	0.8526	1.053	1.3077	1.6924	2.0345	2.4448	2.7333	3.0082	3.6109
34	0.1266	0.2553	0.3886	0.5294	0.6818	0.8523	1.0525	1.307	1.6909	2.0322	2.4411	2.7284	3.002	3.6007
35	0.1266	0.2553	0.3885	0.5292	0.6816	0.852	1.052	1.3062	1.6896	2.0301	2.4377	2.7238	2.9961	3.5911
36	0.1266	0.2552	0.3884	0.5291	0.6814	0.8517	1.0516	1.3055	1.6883	2.0281	2.4345	2.7195	2.9905	3.5821
37	0.1265	0.2552	0.3883	0.5289	0.6812	0.8514	1.0512	1.3049	1.6871	2.0262	2.4314	2.7154	2.9853	3.5737
38	0.1265	0.2551	0.3882	0.5288	0.681	0.8512	1.0508	1.3042	1.686	2.0244	2.4286	2.7116	2.9803	3.5657
39	0.1265	0.2551	0.3882	0.5287	0.6808	0.8509	1.0504	1.3036	1.6849	2.0227	2.4258	2.7079	2.9756	3.5581
40	0.1265	0.255	0.3881	0.5286	0.6807	0.8507	1.05	1.3031	1.6839	2.0211	2.4233	2.7045	2.9712	3.551
41	0.1264	0.255	0.388	0.5285	0.6805	0.8505	1.0497	1.3025	1.6829	2.0195	2.4208	2.7012	2.967	3.5443
42	0.1264	0.255	0.388	0.5284	0.6804	0.8503	1.0494	1.302	1.682	2.0181	2.4185	2.6981	2.963	3.5377
43	0.1264	0.2549	0.3879	0.5283	0.6802	0.8501	1.0491	1.3016	1.6811	2.0167	2.4163	2.6951	2.9592	3.5316

*Annexes*

44	0.1264	0.2549	0.3878	0.5282	0.6801	0.8499	1.0488	1.3011	1.6802	2.0154	2.4141	2.6923	2.9555	3.5258
45	0.1264	0.2549	0.3878	0.5281	0.68	0.8497	1.0485	1.3007	1.6794	2.0141	2.4121	2.6896	2.9521	3.5203
46	0.1264	0.2548	0.3877	0.5281	0.6799	0.8495	1.0482	1.3002	1.6787	2.0129	2.4102	2.687	2.9488	3.5149
47	0.1263	0.2548	0.3877	0.528	0.6797	0.8493	1.048	1.2998	1.6779	2.0117	2.4083	2.6846	2.9456	3.5099
48	0.1263	0.2548	0.3876	0.5279	0.6796	0.8492	1.0478	1.2994	1.6772	2.0106	2.4066	2.6822	2.9426	3.505
49	0.1263	0.2547	0.3876	0.5278	0.6795	0.849	1.0475	1.2991	1.6766	2.0096	2.4049	2.68	2.9397	3.5005
50	0.1263	0.2547	0.3875	0.5278	0.6794	0.8489	1.0473	1.2987	1.6759	2.0086	2.4033	2.6778	2.937	3.496
60	0.1262	0.2545	0.3872	0.5272	0.6786	0.8477	1.0455	1.2958	1.6706	2.0003	2.3901	2.6603	2.9146	3.4602
70	0.1261	0.2543	0.3869	0.5268	0.678	0.8468	1.0442	1.2938	1.6669	1.9944	2.3808	2.6479	2.8987	3.435
80	0.1261	0.2542	0.3867	0.5265	0.6776	0.8461	1.0432	1.2922	1.6641	1.9901	2.3739	2.6387	2.887	3.4164
90	0.126	0.2541	0.3866	0.5263	0.6772	0.8456	1.0424	1.291	1.662	1.9867	2.3685	2.6316	2.8779	3.4019
100	0.126	0.254	0.3864	0.5261	0.677	0.8452	1.0418	1.2901	1.6602	1.984	2.3642	2.6259	2.8707	3.3905
110	0.126	0.254	0.3863	0.5259	0.6767	0.8449	1.0413	1.2893	1.6588	1.9818	2.3607	2.6213	2.8648	3.3811
120	0.1259	0.2539	0.3862	0.5258	0.6765	0.8446	1.0409	1.2886	1.6576	1.9799	2.3578	2.6174	2.8599	3.3734
130	0.1259	0.2539	0.3862	0.5257	0.6764	0.8444	1.0406	1.2881	1.6567	1.9784	2.3554	2.6142	2.8557	3.367
140	0.1259	0.2538	0.3861	0.5256	0.6762	0.8442	1.0403	1.2876	1.6558	1.9771	2.3533	2.6114	2.8522	3.3613
infini (loi normale)	0.1257	0.2533	0.3853	0.5244	0.6744	0.8416	1.0364	1.2816	1.6449	1.96	2.3264	2.5759	2.8072	3.2908

Table : Loi de Fisher-Snedecor

Valeur f de la variable de Fisher-Snedecor F (  $v_1$  ;  $v_2$  ) ayant la probabilité 0.05 d'être dépassée



$v_1$  : degrés de liberté du numérateur

$v_2$  : degrés de liberté du dénominateur

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	22	24	26	28	30	35	40	45	50	60	80	100	200	500	1000	
1	161.45	199.50	215.71	224.58	230.16	233.99	236.77	238.88	240.54	241.88	242.98	243.90	244.69	245.36	245.95	246.47	246.92	247.32	247.69	248.02	248.58	249.05	249.45	249.80	250.10	250.69	251.14	251.49	251.77	252.20	252.72	253.04	253.68	254.06	254.19	
2	18.51	19.00	19.16	19.25	19.30	19.33	19.35	19.37	19.38	19.40	19.40	19.41	19.42	19.42	19.43	19.43	19.44	19.44	19.44	19.45	19.45	19.45	19.46	19.46	19.46	19.47	19.47	19.47	19.48	19.48	19.48	19.49	19.49	19.49	19.49	19.49
3	10.13	9.55	9.28	9.12	9.01	8.94	8.89	8.85	8.81	8.79	8.76	8.74	8.73	8.71	8.70	8.69	8.68	8.67	8.67	8.66	8.65	8.64	8.63	8.62	8.62	8.60	8.59	8.59	8.58	8.57	8.56	8.55	8.54	8.53	8.53	8.53
4	7.71	6.94	6.59	6.39	6.26	6.16	6.09	6.04	6.00	5.96	5.94	5.91	5.89	5.87	5.86	5.84	5.83	5.82	5.81	5.80	5.79	5.77	5.76	5.75	5.75	5.73	5.72	5.71	5.70	5.69	5.67	5.66	5.65	5.64	5.64	5.63
5	6.61	5.79	5.41	5.19	5.05	4.95	4.88	4.82	4.77	4.74	4.70	4.68	4.66	4.64	4.62	4.60	4.59	4.58	4.57	4.56	4.54	4.53	4.52	4.50	4.50	4.48	4.46	4.45	4.44	4.43	4.41	4.41	4.39	4.37	4.37	4.37
6	5.99	5.14	4.76	4.53	4.39	4.28	4.21	4.15	4.10	4.06	4.03	4.00	3.98	3.96	3.94	3.92	3.91	3.90	3.88	3.87	3.86	3.84	3.83	3.82	3.81	3.79	3.77	3.76	3.75	3.74	3.72	3.71	3.69	3.68	3.68	3.67
7	5.59	4.74	4.35	4.12	3.97	3.87	3.79	3.73	3.68	3.64	3.60	3.57	3.55	3.53	3.51	3.49	3.48	3.47	3.46	3.44	3.43	3.41	3.40	3.39	3.38	3.36	3.34	3.33	3.32	3.30	3.29	3.27	3.25	3.24	3.24	3.23
8	5.32	4.46	4.07	3.84	3.69	3.58	3.50	3.44	3.39	3.35	3.31	3.28	3.26	3.24	3.22	3.20	3.19	3.17	3.16	3.15	3.13	3.12	3.10	3.09	3.08	3.06	3.04	3.03	3.02	3.01	2.99	2.97	2.95	2.94	2.93	
9	5.12	4.26	3.86	3.63	3.48	3.37	3.29	3.23	3.18	3.14	3.10	3.07	3.05	3.03	3.01	2.99	2.97	2.96	2.95	2.94	2.92	2.90	2.89	2.87	2.86	2.84	2.83	2.81	2.80	2.79	2.77	2.76	2.73	2.72	2.71	
10	4.96	4.10	3.71	3.48	3.33	3.22	3.14	3.07	3.02	2.98	2.94	2.91	2.89	2.86	2.85	2.83	2.81	2.80	2.79	2.77	2.75	2.74	2.72	2.71	2.70	2.68	2.66	2.65	2.64	2.62	2.60	2.59	2.56	2.55	2.54	

Annexes

11	4.84	3.98	3.59	3.36	3.20	3.09	3.01	2.95	2.90	2.85	2.82	2.79	2.76	2.74	2.72	2.70	2.69	2.67	2.66	2.65	2.63	2.61	2.59	2.58	2.57	2.55	2.53	2.52	2.51	2.49	2.47	2.46	2.43	2.42	2.41
12	4.75	3.89	3.49	3.26	3.11	3.00	2.91	2.85	2.80	2.75	2.72	2.69	2.66	2.64	2.62	2.60	2.58	2.57	2.56	2.54	2.52	2.51	2.49	2.48	2.47	2.44	2.43	2.41	2.40	2.38	2.36	2.35	2.32	2.31	2.30
13	4.67	3.81	3.41	3.18	3.03	2.92	2.83	2.77	2.71	2.67	2.63	2.60	2.58	2.55	2.53	2.51	2.50	2.48	2.47	2.46	2.44	2.42	2.41	2.39	2.38	2.36	2.34	2.33	2.31	2.30	2.27	2.26	2.23	2.22	2.21
14	4.60	3.74	3.34	3.11	2.96	2.85	2.76	2.70	2.65	2.60	2.57	2.53	2.51	2.48	2.46	2.44	2.43	2.41	2.40	2.39	2.37	2.35	2.33	2.32	2.31	2.28	2.27	2.25	2.24	2.22	2.20	2.19	2.16	2.14	2.14
15	4.54	3.68	3.29	3.06	2.90	2.79	2.71	2.64	2.59	2.54	2.51	2.48	2.45	2.42	2.40	2.38	2.37	2.35	2.34	2.33	2.31	2.29	2.27	2.26	2.25	2.22	2.20	2.19	2.18	2.16	2.14	2.12	2.10	2.08	2.07
16	4.49	3.63	3.24	3.01	2.85	2.74	2.66	2.59	2.54	2.49	2.46	2.42	2.40	2.37	2.35	2.33	2.32	2.30	2.29	2.28	2.25	2.24	2.22	2.21	2.19	2.17	2.15	2.14	2.12	2.11	2.08	2.07	2.04	2.02	2.02
17	4.45	3.59	3.20	2.96	2.81	2.70	2.61	2.55	2.49	2.45	2.41	2.38	2.35	2.33	2.31	2.29	2.27	2.26	2.24	2.23	2.21	2.19	2.17	2.16	2.15	2.12	2.10	2.09	2.08	2.06	2.03	2.02	1.99	1.97	1.97
18	4.41	3.55	3.16	2.93	2.77	2.66	2.58	2.51	2.46	2.41	2.37	2.34	2.31	2.29	2.27	2.25	2.23	2.22	2.20	2.19	2.17	2.15	2.13	2.12	2.11	2.08	2.06	2.05	2.04	2.02	1.99	1.98	1.95	1.93	1.92
19	4.38	3.52	3.13	2.90	2.74	2.63	2.54	2.48	2.42	2.38	2.34	2.31	2.28	2.26	2.23	2.21	2.20	2.18	2.17	2.16	2.13	2.11	2.10	2.08	2.07	2.05	2.03	2.01	2.00	1.98	1.96	1.94	1.91	1.89	1.88
20	4.35	3.49	3.10	2.87	2.71	2.60	2.51	2.45	2.39	2.35	2.31	2.28	2.25	2.22	2.20	2.18	2.17	2.15	2.14	2.12	2.10	2.08	2.07	2.05	2.04	2.01	1.99	1.98	1.97	1.95	1.92	1.91	1.88	1.86	1.85
21	4.32	3.47	3.07	2.84	2.68	2.57	2.49	2.42	2.37	2.32	2.28	2.25	2.22	2.20	2.18	2.16	2.14	2.12	2.11	2.10	2.07	2.05	2.04	2.02	2.01	1.98	1.96	1.95	1.94	1.92	1.89	1.88	1.84	1.83	1.82
22	4.30	3.44	3.05	2.82	2.66	2.55	2.46	2.40	2.34	2.30	2.26	2.23	2.20	2.17	2.15	2.13	2.11	2.10	2.08	2.07	2.05	2.03	2.01	2.00	1.98	1.96	1.94	1.92	1.91	1.89	1.86	1.85	1.82	1.80	1.79
23	4.28	3.42	3.03	2.80	2.64	2.53	2.44	2.37	2.32	2.27	2.24	2.20	2.18	2.15	2.13	2.11	2.09	2.08	2.06	2.05	2.02	2.01	1.99	1.97	1.96	1.93	1.91	1.90	1.88	1.86	1.84	1.82	1.79	1.77	1.76
24	4.26	3.40	3.01	2.78	2.62	2.51	2.42	2.36	2.30	2.25	2.22	2.18	2.15	2.13	2.11	2.09	2.07	2.05	2.04	2.03	2.00	1.98	1.97	1.95	1.94	1.91	1.89	1.88	1.86	1.84	1.82	1.80	1.77	1.75	1.74
25	4.24	3.39	2.99	2.76	2.60	2.49	2.40	2.34	2.28	2.24	2.20	2.16	2.14	2.11	2.09	2.07	2.05	2.04	2.02	2.01	1.98	1.96	1.95	1.93	1.92	1.89	1.87	1.86	1.84	1.82	1.80	1.78	1.75	1.73	1.72
26	4.23	3.37	2.98	2.74	2.59	2.47	2.39	2.32	2.27	2.22	2.18	2.15	2.12	2.09	2.07	2.05	2.03	2.02	2.00	1.99	1.97	1.95	1.93	1.91	1.90	1.87	1.85	1.84	1.82	1.80	1.78	1.76	1.73	1.71	1.70
27	4.21	3.35	2.96	2.73	2.57	2.46	2.37	2.31	2.25	2.20	2.17	2.13	2.10	2.08	2.06	2.04	2.02	2.00	1.99	1.97	1.95	1.93	1.91	1.90	1.88	1.86	1.84	1.82	1.81	1.79	1.76	1.74	1.71	1.69	1.68
28	4.20	3.34	2.95	2.71	2.56	2.45	2.36	2.29	2.24	2.19	2.15	2.12	2.09	2.06	2.04	2.02	2.00	1.99	1.97	1.96	1.93	1.91	1.90	1.88	1.87	1.84	1.82	1.80	1.79	1.77	1.74	1.73	1.69	1.67	1.66
29	4.18	3.33	2.93	2.70	2.55	2.43	2.35	2.28	2.22	2.18	2.14	2.10	2.08	2.05	2.03	2.01	1.99	1.97	1.96	1.94	1.92	1.90	1.88	1.87	1.85	1.83	1.81	1.79	1.77	1.75	1.73	1.71	1.67	1.65	1.65
30	4.17	3.32	2.92	2.69	2.53	2.42	2.33	2.27	2.21	2.16	2.13	2.09	2.06	2.04	2.01	1.99	1.98	1.96	1.95	1.93	1.91	1.89	1.87	1.85	1.84	1.81	1.79	1.77	1.76	1.74	1.71	1.70	1.66	1.64	1.63
32	4.15	3.29	2.90	2.67	2.51	2.40	2.31	2.24	2.19	2.14	2.10	2.07	2.04	2.01	1.99	1.97	1.95	1.94	1.92	1.91	1.88	1.86	1.85	1.83	1.82	1.79	1.77	1.75	1.74	1.71	1.69	1.67	1.63	1.61	1.60
34	4.13	3.28	2.88	2.65	2.49	2.38	2.29	2.23	2.17	2.12	2.08	2.05	2.02	1.99	1.97	1.95	1.93	1.92	1.90	1.89	1.86	1.84	1.82	1.81	1.80	1.77	1.75	1.73	1.71	1.69	1.66	1.65	1.61	1.59	1.58
36	4.11	3.26	2.87	2.63	2.48	2.36	2.28	2.21	2.15	2.11	2.07	2.03	2.00	1.98	1.95	1.93	1.92	1.90	1.88	1.87	1.85	1.82	1.81	1.79	1.78	1.75	1.73	1.71	1.69	1.67	1.64	1.62	1.59	1.56	1.56
38	4.10	3.24	2.85	2.62	2.46	2.35	2.26	2.19	2.14	2.09	2.05	2.02	1.99	1.96	1.94	1.92	1.90	1.88	1.87	1.85	1.83	1.81	1.79	1.77	1.76	1.73	1.71	1.69	1.68	1.65	1.62	1.61	1.57	1.54	1.54
40	4.08	3.23	2.84	2.61	2.45	2.34	2.25	2.18	2.12	2.08	2.04	2.00	1.97	1.95	1.92	1.90	1.89	1.87	1.85	1.84	1.81	1.79	1.77	1.76	1.74	1.72	1.69	1.67	1.66	1.64	1.61	1.59	1.55	1.53	1.52
42	4.07	3.22	2.83	2.59	2.44	2.32	2.24	2.17	2.11	2.06	2.03	1.99	1.96	1.94	1.91	1.89	1.87	1.86	1.84	1.83	1.80	1.78	1.76	1.75	1.73	1.70	1.68	1.66	1.65	1.62	1.59	1.57	1.53	1.51	1.50
44	4.06	3.21	2.82	2.58	2.43	2.31	2.23	2.16	2.10	2.05	2.01	1.98	1.95	1.92	1.90	1.88	1.86	1.84	1.83	1.81	1.79	1.77	1.75	1.73	1.72	1.69	1.67	1.65	1.63	1.61	1.58	1.56	1.52	1.49	1.49
46	4.05	3.20	2.81	2.57	2.42	2.30	2.22	2.15	2.09	2.04	2.00	1.97	1.94	1.91	1.89	1.87	1.85	1.83	1.82	1.80	1.78	1.76	1.74	1.72	1.71	1.68	1.65	1.64	1.62	1.60	1.57	1.55	1.51	1.48	1.47

Annexes

48	4.04	3.19	2.80	2.57	2.41	2.29	2.21	2.14	2.08	2.03	1.99	1.96	1.93	1.90	1.88	1.86	1.84	1.82	1.81	1.79	1.77	1.75	1.73	1.71	1.70	1.67	1.64	1.62	1.61	1.59	1.56	1.54	1.49	1.47	1.46
50	4.03	3.18	2.79	2.56	2.40	2.29	2.20	2.13	2.07	2.03	1.99	1.95	1.92	1.89	1.87	1.85	1.83	1.81	1.80	1.78	1.76	1.74	1.72	1.70	1.69	1.66	1.63	1.61	1.60	1.58	1.54	1.52	1.48	1.46	1.45
55	4.02	3.16	2.77	2.54	2.38	2.27	2.18	2.11	2.06	2.01	1.97	1.93	1.90	1.88	1.85	1.83	1.81	1.79	1.78	1.76	1.74	1.72	1.70	1.68	1.67	1.64	1.61	1.59	1.58	1.55	1.52	1.50	1.46	1.43	1.42
60	4.00	3.15	2.76	2.53	2.37	2.25	2.17	2.10	2.04	1.99	1.95	1.92	1.89	1.86	1.84	1.82	1.80	1.78	1.76	1.75	1.72	1.70	1.68	1.66	1.65	1.62	1.59	1.57	1.56	1.53	1.50	1.48	1.44	1.41	1.40
65	3.99	3.14	2.75	2.51	2.36	2.24	2.15	2.08	2.03	1.98	1.94	1.90	1.87	1.85	1.82	1.80	1.78	1.76	1.75	1.73	1.71	1.69	1.67	1.65	1.63	1.60	1.58	1.56	1.54	1.52	1.49	1.46	1.42	1.39	1.38
70	3.98	3.13	2.74	2.50	2.35	2.23	2.14	2.07	2.02	1.97	1.93	1.89	1.86	1.84	1.81	1.79	1.77	1.75	1.74	1.72	1.70	1.67	1.65	1.64	1.62	1.59	1.57	1.55	1.53	1.50	1.47	1.45	1.40	1.37	1.36
75	3.97	3.12	2.73	2.49	2.34	2.22	2.13	2.06	2.01	1.96	1.92	1.88	1.85	1.83	1.80	1.78	1.76	1.74	1.73	1.71	1.69	1.66	1.64	1.63	1.61	1.58	1.55	1.53	1.52	1.49	1.46	1.44	1.39	1.36	1.35
80	3.96	3.11	2.72	2.49	2.33	2.21	2.13	2.06	2.00	1.95	1.91	1.88	1.84	1.82	1.79	1.77	1.75	1.73	1.72	1.70	1.68	1.65	1.63	1.62	1.60	1.57	1.54	1.52	1.51	1.48	1.45	1.43	1.38	1.35	1.34
85	3.95	3.10	2.71	2.48	2.32	2.21	2.12	2.05	1.99	1.94	1.90	1.87	1.84	1.81	1.79	1.76	1.74	1.73	1.71	1.70	1.67	1.65	1.63	1.61	1.59	1.56	1.54	1.52	1.50	1.47	1.44	1.42	1.37	1.34	1.32
90	3.95	3.10	2.71	2.47	2.32	2.20	2.11	2.04	1.99	1.94	1.90	1.86	1.83	1.80	1.78	1.76	1.74	1.72	1.70	1.69	1.66	1.64	1.62	1.60	1.59	1.55	1.53	1.51	1.49	1.46	1.43	1.41	1.36	1.33	1.31
95	3.94	3.09	2.70	2.47	2.31	2.20	2.11	2.04	1.98	1.93	1.89	1.86	1.82	1.80	1.77	1.75	1.73	1.71	1.70	1.68	1.66	1.63	1.61	1.59	1.58	1.55	1.52	1.50	1.48	1.46	1.42	1.40	1.35	1.32	1.30
100	3.94	3.09	2.70	2.46	2.31	2.19	2.10	2.03	1.97	1.93	1.89	1.85	1.82	1.79	1.77	1.75	1.73	1.71	1.69	1.68	1.65	1.63	1.61	1.59	1.57	1.54	1.52	1.49	1.48	1.45	1.41	1.39	1.34	1.31	1.30
125	3.92	3.07	2.68	2.44	2.29	2.17	2.08	2.01	1.96	1.91	1.87	1.83	1.80	1.77	1.75	1.73	1.71	1.69	1.67	1.66	1.63	1.60	1.58	1.57	1.55	1.52	1.49	1.47	1.45	1.42	1.39	1.36	1.31	1.27	1.26
150	3.90	3.06	2.66	2.43	2.27	2.16	2.07	2.00	1.94	1.89	1.85	1.82	1.79	1.76	1.73	1.71	1.69	1.67	1.66	1.64	1.61	1.59	1.57	1.55	1.54	1.50	1.48	1.45	1.44	1.41	1.37	1.34	1.29	1.25	1.24
200	3.89	3.04	2.65	2.42	2.26	2.14	2.06	1.98	1.93	1.88	1.84	1.80	1.77	1.74	1.72	1.69	1.67	1.66	1.64	1.62	1.60	1.57	1.55	1.53	1.52	1.48	1.46	1.43	1.41	1.39	1.35	1.32	1.26	1.22	1.21
300	3.87	3.03	2.63	2.40	2.24	2.13	2.04	1.97	1.91	1.86	1.82	1.78	1.75	1.72	1.70	1.68	1.66	1.64	1.62	1.61	1.58	1.55	1.53	1.51	1.50	1.46	1.43	1.41	1.39	1.36	1.32	1.30	1.23	1.19	1.17
500	3.86	3.01	2.62	2.39	2.23	2.12	2.03	1.96	1.90	1.85	1.81	1.77	1.74	1.71	1.69	1.66	1.64	1.62	1.61	1.59	1.56	1.54	1.52	1.50	1.48	1.45	1.42	1.40	1.38	1.35	1.30	1.28	1.21	1.16	1.14
1000	3.85	3.00	2.61	2.38	2.22	2.11	2.02	1.95	1.89	1.84	1.80	1.76	1.73	1.70	1.68	1.65	1.63	1.61	1.60	1.58	1.55	1.53	1.51	1.49	1.47	1.43	1.41	1.38	1.36	1.33	1.29	1.26	1.19	1.13	1.11
2000	3.85	3.00	2.61	2.38	2.22	2.10	2.01	1.94	1.88	1.84	1.79	1.76	1.73	1.70	1.67	1.65	1.63	1.61	1.59	1.58	1.55	1.52	1.50	1.48	1.46	1.43	1.40	1.38	1.36	1.32	1.28	1.25	1.18	1.12	1.09

## Résumé :

Une nouvelle approche dans l'étude de l'extraction du bismuth(III) et du plomb(II) par l'acide di-(2-éthylhexyl) phosphorique (D2EHPA) en tant qu'extractant organophosphoré, a été apportée par le présent travail. Une étude comparative sur l'optimisation des paramètres du procédé de membrane liquide organophosphoré d'émulsion (MLOgE), a été faite par l'optimisation expérimentale et la méthodologie des surfaces de réponse (MSR) en accord avec la matrice de **Box-Behnken**. La stabilité de l'émulsion a été réalisée par les agents tensio-actifs biodégradables Triton X-100 et Tween 20 dilués dans le dichlorométhane. Le transport des ions de Bi(III) et Pb(II) à partir de milieu nitré, a été évalué en fonction du rendement d'extraction comme réponse analytique et les conditions optimales ont été déterminées en optimisant un paramètre à la fois. L'extraction du Bi (III) et du Pb(II) est totale. La comparaison entre les valeurs expérimentales optimisées et celles trouvées par MSR optimisées, a été accomplie par l'optimisation des paramètres suivants: rapport D2EHPA/Triton X-100, concentration de la phase d'alimentation initiale et la concentration de phase interne. La comparaison a montré que toutes les valeurs sont en bon accord et toutes les interactions des variables choisies sont importantes, sauf pour la concentration de la phase interne et la concentration initiale de la phase d'alimentation. Il a été observé qu'il est nécessaire de diminuer l'acidité de la phase d'épuration pour un processus de MLE efficace.

**Mots clés :** Membrane liquide émulsionnée ; bismuth, plomb ; D2EHPA ; Triton X-100, MSR

## Abstract:

This paper considers a new approach in the study of bismuth and lead extraction by di(2-ethylhexyl)phosphoric acid (D2EHPA) as an organophosphorus carrier. A comparative study on the optimization of process parameters of an emulsion organophosphorus liquid membrane (EOgLM) by experimental work and response surface methodology (RSM), according to a Box–Behnken design (BBD), was carried out. Emulsion stability was achieved by the TritonX-100 en Tween 20 as biodegradable surfactant in a dichloromethane membrane. The transport of Bi(III) and Pb(II) ions from the nitrate medium was evaluated from yield of extraction as analytical response, and the optimum conditions were initially determined by optimizing one parameter at the time. The extraction of Bi(III) and Pb(II) were found to be total. The comparison between the values, experimentally optimized and those RSM optimized, was accomplished by optimizing the following parameters: D2EHPA/TritonX-100 ratio, initial feed phase concentration and concentration of internal phase. The comparison showed that all the values were in good agreement and all interactions of the chosen variables are significant except for the internal phase concentration and initial feed phase concentration. It was observed that it is necessary to decrease the acidity of the stripping phase to make EOgLM process more efficient.

**Key words:** ELM, bimuth, lead, D2EHPA ; TritonX-100, RSM

## ملخص:

في هذا العمل نهتم بدراسة استخلاص البزميث ( $Bi(III)$ ) والرصاص ( $Pb(II)$ ) بواسطة حمض ثنائي إيثيل هكسيل فوسفوريك ( $D2EHPA$ ).

تم إجراء دراسة مقارنة تحسين عوامل الاستخلاص عن طريق غشاء سائل لمستحلب ( $MLOgE$ ) عن طريق إنشاء مساحات إجابة بتوافق مع مصفوفة **Box – Behnken**

استقرار المستحلب كان باستعمال عوامل توتر سطحي قابلة للتحلل الطبيعي مثل  $Triton X - 100$  و  $Twe 20$  مذابة في  $CH_2Cl_2$ . قياس نقل شوارد  $Bi(III)$  و  $Pb(II)$  من المحلول الأم تم بحساب مردودية الاستخلاص بتغير العوامل: النسبة بين  $D2EHPA$  و  $Triton X - 100$ ، التركيز في محلول التغذية، التركيز في المحلول الداخلي عامل واحد كل مرة.

المقارنة بينت أنّ كل القياسات متوافقة وكل التأثيرات بين مختلف العوامل مهمة باستثناء التركيز في المحلول الداخلي والتركيز الابتدائي في محلول التغذية. الدراسة بينت أنه يجب تخفيض حموضة محلول التنقية من أجل أن تكون تنقية غشاء المستحلب السائل فعالة.

**الكلمات المفتاحية:** غشاء المستحلب السائل - بزميث - رصاص -  $Triton X - 100 - D2EHPA$