

## VI. 2- Agrégation de tensioactifs

### VI. 2. 1- Etude du phénomène de micellisation

La micellisation résulte d'un équilibre entre plusieurs forces favorisant ou s'opposant à l'interaction entre monomère. La force motrice de la micellisation correspond à l'attraction entre les queues hydrophobes des tensioactifs, et au gain d'entropie lié à la déstructuration de l'eau. Cependant, pour former une micelle il faut lutter contre :

- La perte d'entropie des molécules de tensioactif ;
- La perte d'entropie des molécules d'eau qui solvatent l'agrégat ;
- L'énergie électrostatique de répulsion entre les têtes polaires des tensioactifs chargés.

Il est en effet coûteux en énergie de garder les têtes chargées proches les unes des autres, car elles se repoussent électrostatiquement. De plus, pour des tensioactifs chargés les contre-ions sont partagés entre l'attraction électrostatique pour la micelle et l'énergie thermique qui tend à les dissocier en solution.

Pour mieux comprendre le comportement des contre-ions autour de la micelle, citons à titre d'exemple une micelle anionique : le cœur micellaire est couvert par les anions entourés d'une double couches électrique positive. La plus proche des couches est dite « couche de Stern » l'autre est dite « couche de Gouy-Chapman » comme on peut le voir sur la figure suivante.

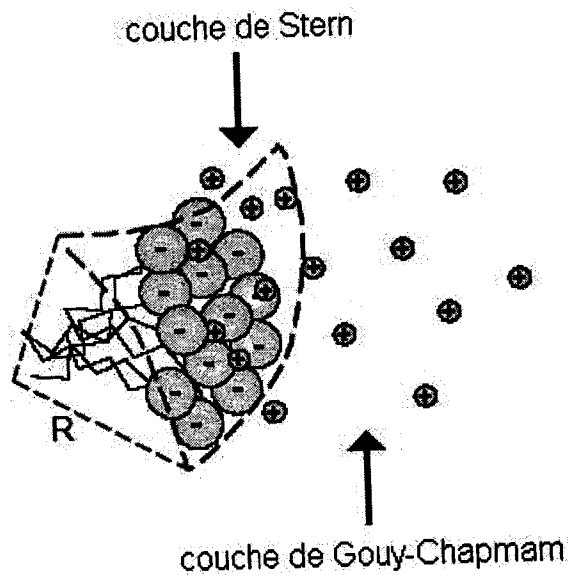


Figure-7- Représentation schématique des contre-ions d'une micelle anionique selon les modèles de Stern et de Gouy-Chapman

Au contact des groupes ioniques des tensioactifs, on trouve environ 50 à 80% des contre-ions dans la couche de Stern, ce qui confère à la micelle une charge résiduelle. On considère que les contre-ions sont attachés à la surface des micelles par des forces électrostatiques ou de Van Der Waals suffisamment intenses pour résister à l'agitation thermique. A l'intérieur de la solution se trouve la couche électrique correspondant au modèle développé par Gouy-Chapman, ce modèle considère que la distribution des contre-ions est déterminée par les interactions électrostatiques avec la surface et, en plus, par les mécanismes de diffusion liés à l'agitation thermique qui tendent à rétablir l'équilibre avec la solution.

## VI. 2. 2- Formation des micelles mixtes

Lorsque des tensioactifs non ioniques et anioniques coexistent dans un milieu, ces deux espèces tensioactives peuvent interagir et offrir des propriétés bénéfiques supplémentaires au système. Cette interaction se traduit dans la plus part des cas par une association spécifique et à la formation de structures nouvelles et originales qui peuvent aboutir à des effets synergiques. Ces micelles, connues sous le nom de « micelles mixtes » sont généralement utilisées dans des formulations industrielles afin de mieux exploiter les propriétés caractéristiques individuelles de chaque tensioactif.

La figure (8) montre que ces agrégats micellaires sont formés d'un cœur micellaire (des chaînes hydrophobes) et d'une surface micellaire (groupes polaires neutres et chargés).

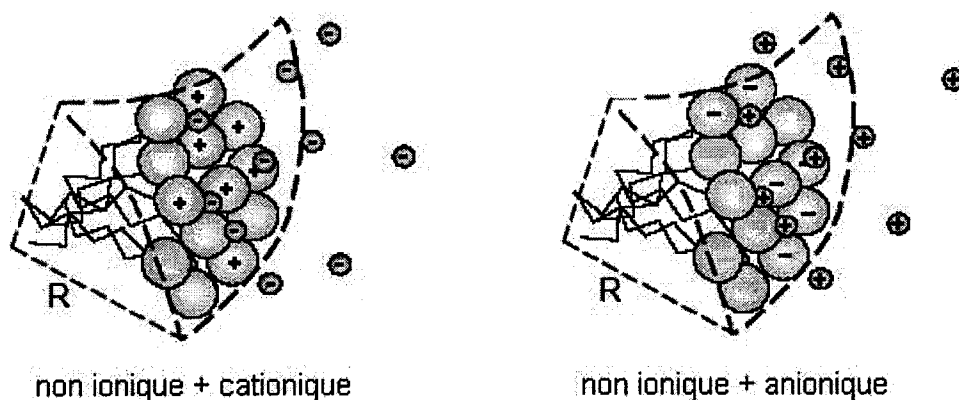


Figure-8- Exemple de micelles mixtes

La concentration micellaire critique est l'une des propriétés la plus utilisée pour évaluer l'interaction entre deux molécules tensioactives lors de la formation des agrégats micellaires mixtes. Donc, afin de mieux comprendre les interactions intermoléculaires, il faut

établir une équation à partir de la théorie des solutions idéales pour déterminer la concentration micellaire critique du mélange à partir de composés purs.

Il vient alors :

$$\frac{1}{CMC_{12}} = \frac{\alpha}{f_1 CMC_1} + \frac{1-\alpha}{f_2 CMC_2} \quad (1)$$

Où  $CMC_1$  : concentration micellaire critique du tensioactif « 1 » pur ;

$CMC_2$  : concentration micellaire critique du tensioactif « 2 » pur ;

$CMC_{12}$  : concentration micellaire critique du mélange des deux tensioactifs « 1 » et « 2 » ;

$\alpha$  : la fraction molaire du tensioactif « 1 » dans la solution ;

$f_1$  : coefficient d'activité du tensioactif « 1 » dans la micelle mixte ;

$f_2$  : coefficient d'activité du tensioactif « 2 » dans la micelle mixte.

En utilisant la théorie des solutions régulières le coefficient d'activité pour chaque tensioactif s'écrit :

$$\begin{aligned} f_1 &= \exp[\beta(1 - X_1)^2] \\ f_2 &= \exp(\beta X_1^2) \end{aligned} \quad (2)$$

Où  $X_1$  : la fraction molaire du tensioactif « 1 » dans la micelle mixte ;

$\beta$ : un paramètre d'interaction entre les tensioactifs.

L'équations (2) reportée dans l'équation (1) conduit à :

$$1 = \frac{X_1^2 \cdot \ln\left(\frac{\alpha_1 \cdot CMC_{12}}{X_1 \cdot CMC_1}\right)}{(1 - X_1)^2 \cdot \ln\left(\frac{(1 - \alpha_1) CMC}{(1 - X_1) CMC_2}\right)} \quad (3)$$

Soit encore :

$$\beta = \frac{\text{Ln}\left(\frac{\alpha \cdot \text{CMC}_{12}}{X_1 \cdot \text{CMC}_1}\right)}{(1 - X_1)^2} \quad (4)$$

Les valeurs du paramètre «  $\beta$  » permettent d'évaluer les interactions moléculaires et les effets synergiques des systèmes binaires de tensioactifs :

- Les valeurs positives indiquent la répulsion entre deux tensioactifs (agrégation défavorisée) ;
- Les valeurs négatives signifient qu'il y a attraction entre les tensioactifs (agrégation favorisée).

De nombreux auteurs se sont intéressés aux interactions entre tensioactifs anioniques et non ioniques en analysant les valeurs de  $\beta$ . Citons les résultats de  $\beta = -3,40$  pour le  $\text{C}_{12}\text{E}_6/\text{SDS}$  (Afkhami, 2009);  $\beta = -3,10$  pour le  $\text{C}_8\text{E}_6/\text{SDS}$  (Gouloub, 2000);  $\beta = -6,58$  pour le  $\text{C}_{16}\text{E}_{10}/\text{SDS}$  ;  $\beta = -6,18$  pour le  $\text{C}_{16}\text{E}_{20}/\text{SDS}$ ,  $\beta = -4,29$  pour le  $\text{C}_{16}\text{E}_{30}/\text{SDS}$  (Ogino, 1998). Ces derniers, ont mis en évidence que  $\beta$  devient plus négative lorsque le nombre de chaînons oxydes d'éthylènes diminue.

### VI. 3- Concentration micellaire critique et point de trouble des micelles mixtes

Comme nous l'avons expliqué dans les chapitres (I et II) il est possible de déterminer la concentration micellaire critique des tensioactifs à partir des courbes des tensions superficielles en fonction de  $\log C$ . Ainsi, nous avons pu constater que pour le SDBS la rupture de la courbe donne une valeur de la concentration micellaire critique de 1,12mM ou 0,041% massique ce qui est tout à fait cohérent avec la littérature (Bognolo, 2004). Dans le cas d'oxo- $\text{C}_{10}\text{E}_3$  il est malheureusement pas possible d'accéder à la valeur de sa concentration micellaire critique car il est insoluble même au dessous de 0°C. Cependant, d'après la corrélation obtenue dans le deuxième chapitre nous avons prédit la concentration micellaire critique d'oxo- $\text{C}_{10}\text{E}_3$  à 0,73mM, pourtant, on suppose que la valeur réelle est bien inférieure à la valeur prédite par la corrélation en raison de la forte présence d'alcool résiduel dans l'échantillon.

Cela étant admis nous avons décidé de déterminer la concentration micellaire critique du mélange SDBS/oxo- $\text{C}_{10}\text{E}_3$  dans une portion massique de 1/1. Comme nous l'avons





soupçonné la valeur de la concentration micellaire critique du mélange SDBS/oxo-C<sub>10</sub>E<sub>3</sub> est beaucoup plus faible (0,123mM) que la concentration micellaire critique du SDBS seul. Ces résultats nous laissent donc supposer qu'il y a un gain énergétique important prouvant ainsi que les monomères d'oxo-C<sub>10</sub>E<sub>3</sub> ajoutés sont consommés pour former en volume des agrégats micellaires mixtes.

Nous pouvons donc affirmer qu'en l'absence de tensioactifs non ioniques les têtes chargées des tensioactifs anioniques rassemblés à la surface ont tendance à se repousser. Ce n'est qu'à partir de l'emplacement des tensioactifs non ioniques au voisinage des têtes chargées que les répulsions électrostatiques sont réduites, favorisant ainsi, la micellisation. Ceci a été mentionné sur d'autres systèmes micellaires mixtes par (Ogino, 1998 ; Rosen, 1994 ; Goloub, 2000 ; Penfold, 2002).

L'analyse de la température de trouble nous permettra aussi de confirmer la formation de micelles mixtes. Ainsi sur la figure (9) nous voyons clairement que le trouble d'une solution à 1% massique d'oxo-C<sub>10</sub>E<sub>3</sub> s'élève de façon remarquable lorsque la concentration en tensioactif anionique (SDBS) augmente. Ceci peut être expliqué par la répulsion électrostatique entre les têtes polaires chargées quand celles-ci sont rassemblées à la périphérie de la micelle. Cette répulsion est la force principale qui s'oppose à l'apparition du point de trouble.

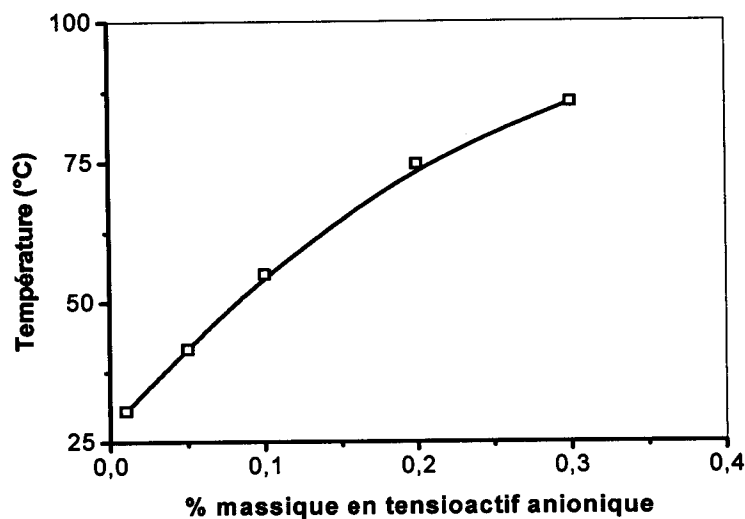


Figure-9- Effet du tensioactif anionique (SDBS) sur le point de trouble d'une solution à 1% massique d'oxo-C<sub>10</sub>E<sub>3</sub>

Comme nous venons de le voir, le SDBS agit aux faibles concentrations en augmentant le point de trouble (figure 9). En contrepartie, nous avons remarqué qu'aux concentrations supérieures à 0,20 % massique, la solution redevient brusquement trouble même aux températures les plus élevées en raison probablement de la prédominance de son caractère hydrophobe par rapport aux répulsions électrostatiques.

## **VI. 4- Extraction du chrome (III)**

Afin d'optimiser le fonctionnement du procédé d'extraction par coacervat, il est important de connaître :

- le tensioactif le plus performant ;
- l'évolution des facteurs qui gouvernent l'efficacité de la technique.

Ainsi, pour avoir plus de détails sur la performance des alcools polyéthylènes lors de l'extraction à deux phases aqueuses, il est fondamental d'analyser les paramètres qui contrôlent l'efficacité de cette technique, à savoir :

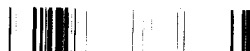
- ❖ le pourcentage d'extraction (E%) ;
- ❖ la fraction volumique de coacervat ( $f_{VOL}$ ) ;
- ❖ le facteur de concentration du soluté ( $f_C$ ) ;
- ❖ le coefficient de partage du soluté entre la phase diluée et le coacervat ( $\log K_{C/D}$ ) ;
- ❖ la concentration résiduelle en tensioactif dans la phase diluée ( $X_{TA/D}$ ).

L'ensemble de ces paramètres donnera des informations importantes pour le choix de l'alcool polyéthoxylé en vue de rendre le procédé le plus performant possible. Pour que tous ces paramètres puissent être comparables, il faut travailler dans les mêmes conditions opératoires.

### **VI. 4. 1- Effet de la concentration du tensioactif non ionique sur l'extraction**

#### **VI. 4. 1. 1- Pourcentage d'extraction**

Pour bien expliquer la performance du tensioactif non ionique lors de l'extraction par coacervat, on fait appel tout d'abord à son pouvoir d'extraction « E% » (figure 10).



L'efficacité de l'extraction se mesure par le pourcentage de soluté initialement dissout extrait par le coacervat, cela est exprimé par la formule suivante :

$$E\% = \frac{m_{S(\text{initiale})} - m_{S(\text{dissoute})}}{m_{S(\text{initiale})}} \times 100 \quad (5)$$

Avec  $m_{S(\text{initiale})}$  : la masse initiale du soluté dans la solution de traitement ;

$m_{S(\text{dissoute})}$  la masse du soluté dans la phase diluée.

Donc pour une concentration fixée en tensioactif anionique (0,20 % massique) nous avons fait varier la quantité de tensioactif de 1 à 7 % massique (rapport entre le tensioactif anionique et l'oxo- $C_{10}E_3$  ou le NW342 variant de 0,2 à 0,028) afin de montrer l'évolution du pouvoir d'extraction, de la fraction volumique du coacervat et de la concentration en chrome (III) dans la phase coacervat. L'évolution de l'ensemble de ces paramètres est illustrée par les figures (10 ,11 et 12).

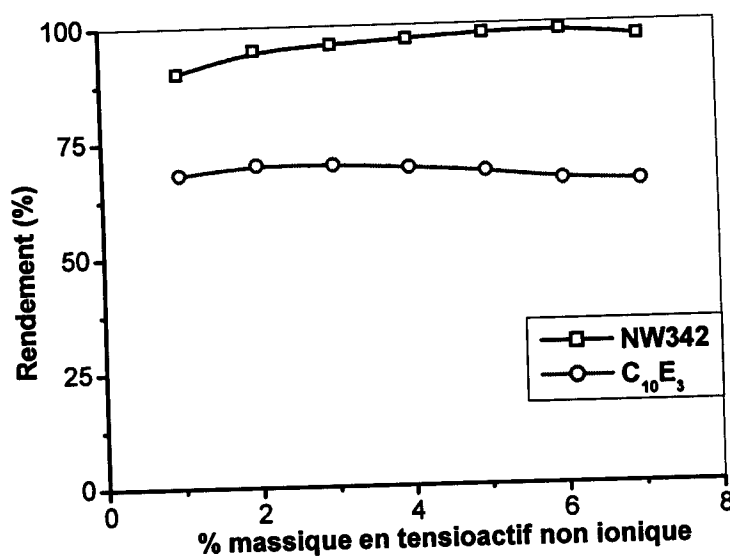


Figure-10- Pourcentage d'extraction en fonction du pourcentage massique de tensioactifs non ioniques ; SDBS = 0,20% ;  $[Cr^{3+}] = 1,5 \text{ g/l}$  ;  $T = 40^\circ C$

Sur la figure (10) nous pouvons voir que le pouvoir d'extraction passe par un léger maximum lorsque la concentration en oxo- $C_{10}E_3$  ou en NW342 augmente. D'une part, plus on

ajoute de tensioactif non ionique (NW342 et C<sub>10</sub>E<sub>3</sub>) plus la charge globale de la micelle mixte diminue, la performance de l'adsorption est donc compromise. D'autre part, il est probable que les chaînes oxyde d'éthylène plus volumineux que les ions sulfonates couvrent progressivement la totalité de la surface des micelles mixtes, défavorisant ainsi l'attraction électrostatique entre les cations du chrome (III) et les têtes chargées négativement de SDBS. Alors que les molécules d'oxyde d'éthylène se situent dans la palissade et à la périphérie des micelles, les ions sulfonates se situent plus profondément dans la palissade de la micelle (plus proche du cœur de la micellaire) ce qui explique l'accès difficile des contre-ions et des cations métalliques aux groupements chargés de ces ions sulfonates.

La figure (10) montre aussi que les rendements d'extraction obtenus en utilisant le C<sub>10</sub>E<sub>3</sub> sont inférieurs à ceux obtenus en employant le NW342. Dans le cas de C<sub>10</sub>E<sub>3</sub> ces rendements n'excèdent pas 60%. En revanche, lors de l'extraction du chrome (III) en utilisant le NW342 les rendements atteignent les 98,5%.

#### VI. 4. 1. 2- Fraction volumique du coacervat

Bien que, lorsqu'on parle de solvants résiduels dans le domaine de l'extraction liquide-liquide, on pense immédiatement aux solvants organiques, volatils ou pas, il ne faut pas oublier que l'eau est également un solvant très utilisé tant pour la synthèse que pour l'extraction. C'est pourquoi l'extraction à deux phases aqueuses, considérée comme une technologie propre, s'inscrit dans le cadre de la « chimie verte ». Par ailleurs, il convient de préciser que, même si la quantité d'eau résiduelle présente dans le coacervat n'engendre aucun danger pour l'environnement, elle peut avoir de sérieuses conséquences sur l'efficacité de l'extraction et, par conséquent, sur le développement du procédé. Il est donc important de pouvoir maîtriser précisément cette teneur. Rappelons que l'eau d'hydratation ne pénètre pas à l'intérieur de la micelle ; elle reste à sa périphérie grâce aux liaisons hydrogène avec les chaînes hydrophiles du tensioactif.

La fraction volumique de coacervat,  $f_{VOL}$ , est alors définie comme le rapport du volume de coacervat «  $V_C$  » au volume total «  $V_C + V_D$  » où «  $V_D$  » représente le volume de la phase diluée (voir l'équation 6):

$$f_{VOL} = \frac{V_C}{V_C + V_D} \quad (6)$$

La figure (11) où est représentée l'évolution de la fraction volumique en fonction de la concentration en tensioactifs non ioniques (NW342 et  $C_{10}E_3$ ) montre que dans l'ensemble, ce phénomène augmente progressivement avec la teneur en tensioactif non ionique. En outre, nous observons que le  $C_{10}E_3$  génère des fractions volumiques plus importantes que le NW342: à 3% massique nous avons une fraction volumique de coacervat d'environ 0,092 pour le NW342 et de 0,192 pour le  $C_{10}E_3$ . On remarque sur ces courbes que la fraction volumique du coacervat reste presque constante dans l'intervalle allant de 1,5 à 3,0% en massique suivie d'une forte élévation lorsque la concentration en tensioactif non ionique s'élève, cela peut être expliqué comme suit : la densité de charge des micelles augmente en raison de l'ajout du tensioactif non ionique ce qui provoque l'augmentation de fraction volumique du coacervat en raison de l'enrichissement progressif de ce dernier en micelles ainsi qu'en molécules d'eau d'hydratation.

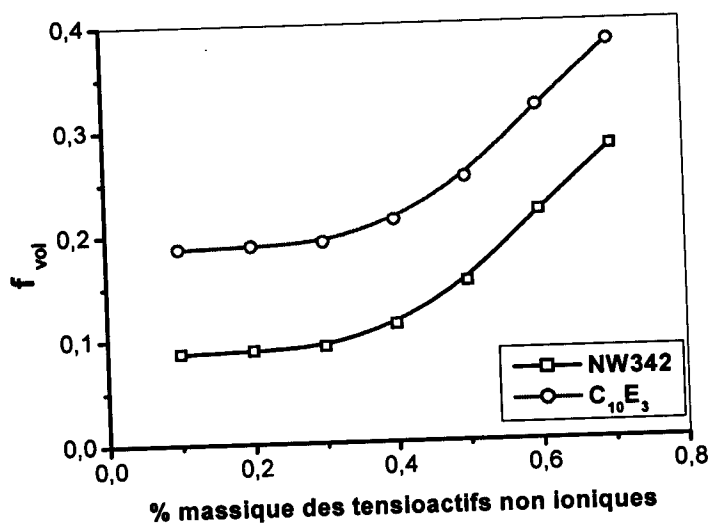


Figure-11- Fraction volumique en fonction du pourcentage massique en tensioactifs non ioniques ; SDBS = 0,20% ;  $[Cr^{3+}] = 1,5 \text{ g/l}$  ;  $T = 40^\circ C$

### VI. 4. 1. 3- Facteur de concentration

En prenant en compte les résultats obtenus pour la fraction volumique de coacervat, il est évident que nous pouvons considérer qu'il existe une variation considérable sur les paramètres de concentration des solutés, à savoir le facteur de concentration et le coefficient de partage.

Donc, il serait intéressant de connaître le facteur de concentration ( $f_c$ ), qui s'exprime par le rapport des concentrations en chrome (III) dans le coacervat et dans le mélange initial :

$$f_C = \frac{[S]_{Coacervat}}{[S]_{initiale}} \quad (7)$$

Nous analyserons donc l'évolution de la concentration en chrome (III) dans le coacervat en fonction de la concentration initiale en tensioactifs non ioniques (NW342 et C<sub>10</sub>E<sub>3</sub>) (figure 12). Cette analyse conforte notre interprétation consistant à dire que l'élévation de la concentration initiale en tensioactifs non ioniques (NW342 et C<sub>10</sub>E<sub>3</sub>) engendre une augmentation du volume du coacervat ce qui cause une réduction considérable du chrome (III) dans le coacervat. Signalons également qu'aux faibles concentrations en tensioactifs non ioniques le NW342 donne des valeurs de la concentration du chrome (III) dans le coacervat bien supérieures que celles obtenues pour le C<sub>10</sub>E<sub>3</sub> ce qui est cohérent en sens inverse avec l'évolution de la fraction volumique du coacervat. En revanche, aux fortes concentrations en tensioactifs non ioniques, on observe clairement que les valeurs de la concentration du chrome (III) dans le coacervat obtenues avec le NW342 ou le C<sub>10</sub>E<sub>3</sub> sont pratiquement identiques, l'effet de ces derniers est donc camouflé en raison de la forte concentration en tensioactifs non ioniques.

La figure (12) montre une forte influence de la structure moléculaire du tensioactif sur les valeurs du facteur de concentration, à savoir une augmentation de «  $f_C$  » avec le caractère hydrophobe du tensioactif. En effet, la valeur de «  $f_C$  » obtenue avec le NW342 est beaucoup plus élevée qu'avec le C<sub>10</sub>E<sub>3</sub>.

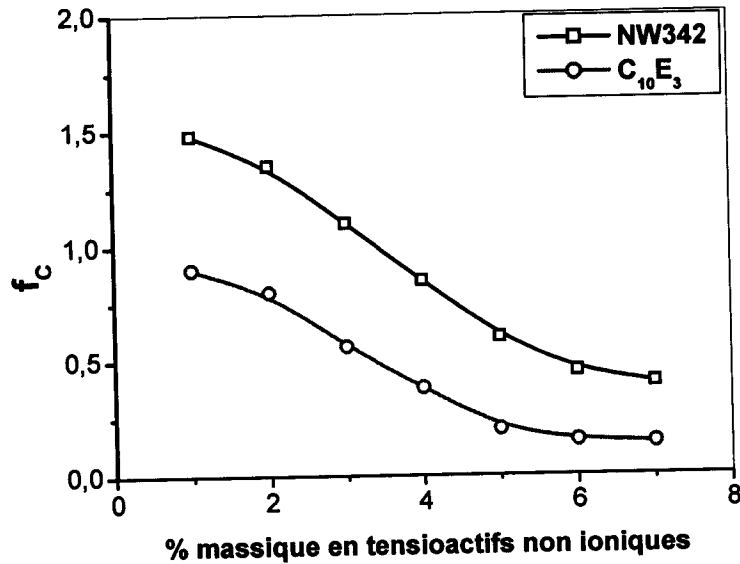


Figure-12- Concentration du chrome dans le coacervat en fonction du pourcentage massique en tensioactifs non ioniques ; SDBS = 0,20% ;  $[\text{Cr}^{3+}] = 1,5 \text{ g/l}$  ;  $T = 40^\circ\text{C}$

#### VI. 4. 1. 4- Le coefficient de partage

La figure (13) montre l'influence de la nature du tensioactif sur les valeurs du coefficient de partage des solutés. En résumé, le coefficient de partage du soluté entre le coacervat et la phase diluée «  $K_{C/D}$  » est défini comme le rapport entre la quantité de soluté présente dans le coacervat et celle qui se trouve dans la phase diluée. Ce coefficient s'écrit comme suit :

$$K_{C/D} = \frac{[S]_{\text{Coacervat}}}{[S]_{\text{diluée}}} \quad (8)$$

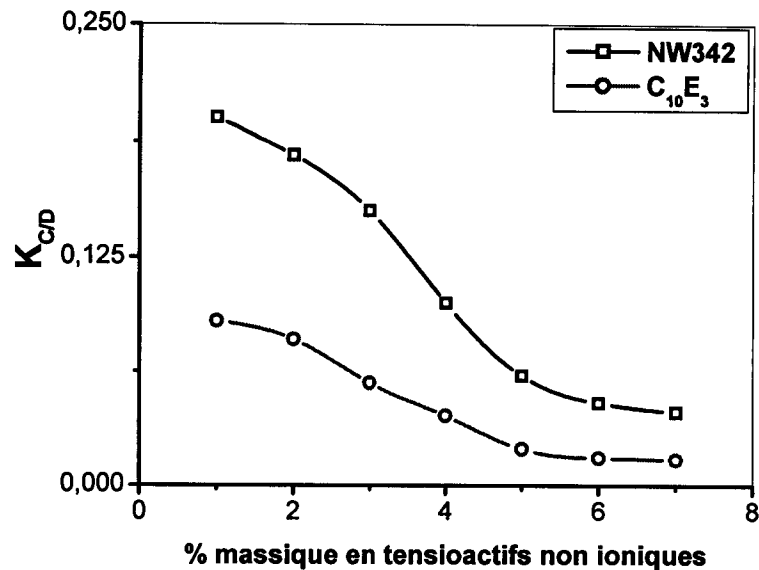


Figure-13- Coefficient de partage du chrome (III) en fonction du pourcentage massique en tensioactifs non ioniques ; SDBS = 0,20% ;  $[Cr^{3+}] = 1,5 \text{ g/l}$  ;  $T = 40^\circ\text{C}$

Comme attendu, nous observons que le coefficient de partage présente un comportement similaire au facteur de concentration, c'est-à-dire que, plus le tensioactif est hydrophobe, plus la valeur de  $\log K_{C/D}$  est importante (figure 13). A la suite de ces résultats, notons que les valeurs du facteur de concentration et du coefficient de partage suivent donc l'ordre inverse de la fraction volumique de coacervat, en raison des volumes des phases coacervat et diluée.

#### VI. 4. 1. 5- Concentration résiduelle en tensioactif

Le contrôle de la teneur en tensioactif dans la phase diluée est également un paramètre très important. Si la perte de tensioactif est assez élevée la viabilité du procédé devient compromise. Dans ce cas, l'unique présence d'un autre polluant dans la phase diluée suffit pour que le procédé perde tout intérêt. Même si les alcools polyéthoxylés sont réputés pour leurs bonnes propriétés de biodégradabilité, il serait dommage environnementalement et économiquement de les gaspiller dans la phase diluée. Nous avons calculé la quantité d'extractant qui passe en phase diluée après l'étape d'extraction pour chaque tensioactif utilisé (NW342 et  $C_{10}E_3$ ). Ceci nous donnera des informations importantes sur la perte de tensioactif afin de nous permettre de rendre plus performant le procédé d'extraction par coacervat.



Ce calcul nous révèle que la concentration résiduelle en tensioactif est plus élevée lorsqu'on utilise un tensioactif à caractère hydrophile ( $C_{10}E_3$ ; concentration résiduelle est de 0,2%) alors qu'elle est extrêmement faible lors de l'utilisation d'un tensioactif plus hydrophobe (NW342; concentration résiduelle est de 0,08%). Cette différence s'explique par l'hydratation des chaînes polaires qui empêchent le tensioactif plus hydrophile de parvenir au coacervat. Ce phénomène est beaucoup moins évident lorsqu'on ajoute au tensioactif des groupes oxyde de propylène, ce qui conduit à des composés plus hydrophobes, c'est le cas du NW342. Donc, l'un des principaux facteurs qui gouvernent la concentration résiduelle en tensioactif dans la phase diluée est le caractère hydrophobe du tensioactif. D'autre part, on sait que l'hydrophilie apparente d'un tensioactif dépend non seulement de sa structure moléculaire mais aussi de son environnement physico-chimique.

Il est possible qu'un grand nombre de monomères puisse passer en phase diluée en fonction de la température et de la concentration initiale en tensioactif. Comme on l'a déjà remarqué, oxo- $C_{10}E_3$  est beaucoup plus hydrophile que le NW342 donc, il est nécessaire d'estimer leur perte en fonction des conditions opératoires du système lors de l'extraction par coacervat. La variation de la concentration résiduelle en fonction de la température et de la concentration initiale en tensioactif ( $C_{10}E_3$ ) est représentée sur la figure (14). L'augmentation du pourcentage massique de soluté restant dans la phase diluée après extraction «  $X_S$  » croît suivant le sens des flèches.

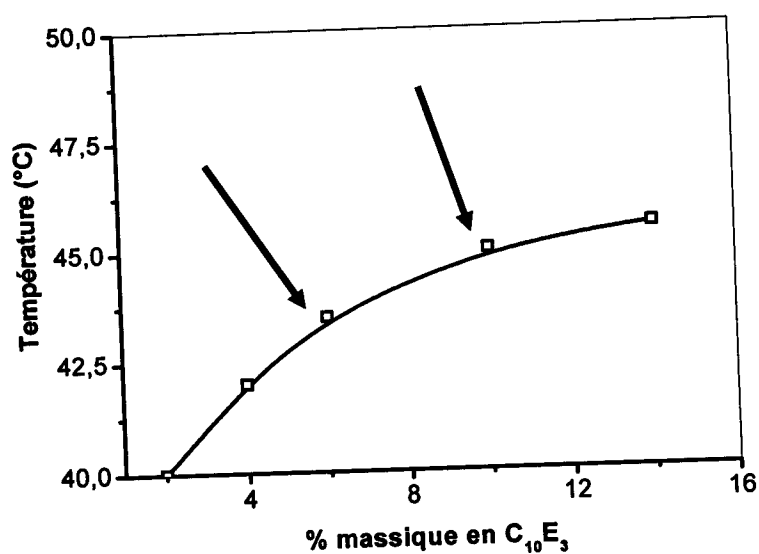


Figure-14- Concentration résiduelle d'oxo- $C_{10}E_3$  dans la phase diluée en fonction de la température et de la concentration initiale en tensioactif;  $[Cr^{3+}] = 1,5 \text{ g/l}$ .

D'après cette figure la quantité résiduelle en tensioactif dans la phase diluée est moins importante à concentration en tensioactif plus faible et à température élevée pour un composé hydrophile ; c'est le cas du C<sub>10</sub>E<sub>3</sub>. L'élévation de la température au-delà du point de trouble a un effet négatif sur l'extraction et provoque une augmentation de la concentration résiduelle. En effet, l'apport thermique désolvate progressivement les groupes hydrophiles des alcools polyéthoxylés, ce qui diminue l'hydrophilie du tensioactif (Corti, 1984 ; Blankschtein, 1985 ; Ruppert, 1992 ; Haddou, 2003). Classiquement, l'énergie de désolvatation d'une molécule tensioactive est associée à son énergie de transfert d'un milieu hydrophile (solution aqueuse) vers un milieu hydrophobe (coeur micellaire). On constate aussi que la concentration résiduelle augmente progressivement lorsque la concentration initiale en tensioactif hydrophile s'élève, ces résultats sont en bon accord avec quelques études faites sur les alcools polyéthoxylés (Lins de Barros Neto, 1999 ; Kimchuwanit, 2000 ; Haddou, 2003).

Même avec un tensioactif hydrophobe comme le NW342 il est important de vérifier que la concentration résiduelle est minime. Il ressort que cette concentration ne varie ni avec la concentration initiale en tensioactif ni avec la température.

Cette étude nous a permis de mettre en évidence le comportement des paramètres qui gouvernent l'efficacité de l'extraction par coacervat lorsqu'on augmente la concentration de tensioactif non ionique. Nous pourrions dire que les caractères hydrophobe et hydrophile du tensioactif non ionique ont une grande influence sur: la fraction volumique de coacervat, le facteur de concentration, le coefficient de partage, la concentration de tensioactif dans la phase diluée et par conséquent le pouvoir d'extraction. En résumé, cette étude montre que lorsque la concentration en oxo-C<sub>10</sub>E<sub>3</sub> ou en NW342 augmente, les micelles deviennent de plus en plus neutres, donc, de moins en moins chargées pour complexer les cations chromiques. De plus, à plus haute concentration en tensioactifs non ioniques (oxo-C<sub>10</sub>E<sub>3</sub> ou NW342) les micelles et leurs molécules d'eau d'hydratation conduisent à une fraction volumique plus importante ainsi qu'à des valeurs de concentration de chrome (III) dans le coacervat plus faibles. L'ensemble de ces observations nous amène à travailler avec des concentrations en oxo-C<sub>10</sub>E<sub>3</sub> de l'ordre de 2% massique et de l'ordre de 6% massique dans le cas du NW342.



## VI. 4. 2- Effet du tensioactif anionique (SDBS) sur l'extraction

### VI. 4. 2. 1- Pouvoir d'extraction

Après avoir choisi la concentration en oxo- $C_{10}E_3$ , en NW342 et la température optimale pour les expériences d'extraction ; nous allons à présent, étudier plus en détail la performance du tensioactif anionique (SDBS). Ce tensioactif va jouer un rôle de complexant des cations chromiques. Nous analyserons tout d'abord le pouvoir d'extraction.

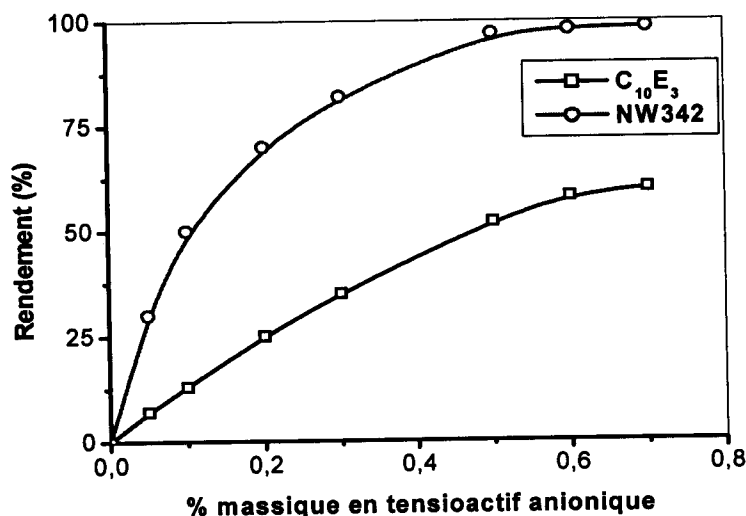


Figure-15- Rendement d'extraction en fonction de la concentration en tensioactif anionique ;  
 oxo- $C_{10}E_3$  = 2% ; NW342 = 6% ;  $[Cr^{3+}] = 1,5$  g/l ;  $T = 40^\circ C$ .

En premier lieu nous pouvons constater sur la figure ci-dessus qu'en absence de tensioactifs anioniques, les micelles neutres n'ont pas assez d'interaction avec les cations métalliques et sont donc incapables d'effectuer leur extraction. D'un point de vue électrostatique près d'une surface non chargée (ici la micelle) un ion voit d'un côté un environnement aqueux de charge opposée à la sienne, et d'un autre côté, des espèces non chargées, il y a donc très peu d'attraction du métal pour cette surface sauf s'il existe une forte affinité chimique entre les cations et la surface micellaire (Friedli, 2002).

Par ailleurs, en mettant en évidence l'influence de la concentration en tensioactif anionique pour une concentration en oxo- $C_{10}E_3$  et NW342 fixée, nous pouvons voir qu'elle est un paramètre clé permettant de moduler la densité de charge des micelles mixtes formées et par conséquent, favoriser les interactions électrostatiques attractives entre la surface chargée de la micelle et les cations du chrome (III). En réalité, lorsque la charge de la surface

augmente les cations  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cr}^{3+}$  sont attirés par la surface, mais, l'effet de corrélation répulsif réduit cette attraction : ils restent en grande partie dissociés dans le milieu aqueux. Lorsque la charge de la surface augmente encore l'effet répulsif est éliminé sauf pour les ions déjà en contact avec la surface. Pour les cations adjacents à la surface mais non en contact avec elle, la forte densité de charge donne lieu à une attraction électrostatique supplémentaire permettant de les adsorber et de les extraire ; en effet cette densité est plus forte et plus exposée.

En d'autres termes, aux faibles concentrations en tensioactif anionique (inférieur à 0,25 % massique) le nombre de monomères ajoutés au système est encore faible, cela signifie que la densité de charge n'est pas assez importante pour complexer les cations. Ce n'est que lorsqu'on augmente progressivement la concentration en SDBS que les micelles deviendront de plus en plus chargées et par conséquent capables de complexer le chrome par des interactions électrostatiques attractives. La facilité d'extraction augmente progressivement jusqu'à atteindre un seuil de précipitation représentant le pouvoir d'extraction maximale pour le chrome (III) (60% dans le cas du  $\text{C}_{10}\text{E}_3$  et 98,5% pour le NW342).

Si on compare l'extraction du chrome avec l'oxo- $\text{C}_{10}\text{E}_3$  seul (figure 15.a) et l'oxo- $\text{C}_{10}\text{E}_3$  en présence de SDBS (figure 15.b) on remarque que dans le premier cas, les micelles neutres n'arrivent pas à complexer le chrome (présence d'un coacervat limpide) tandis que dans le deuxième cas, le coacervat passe à une coloration bleue foncée traduisant une coloration forte en chrome. Ces résultats confirment que les interactions électrostatiques sont bien responsables de l'extraction et que le SDBS joue vraiment le rôle de complexant. Cette confirmation rejoint celle de plusieurs auteurs (Fillipi, 1999 ; Tung, 2002 ; Aoudia., 2003) qui ont utilisé l'ultrafiltration micellaire. Le même phénomène est observé lors de l'utilisation du NW342.



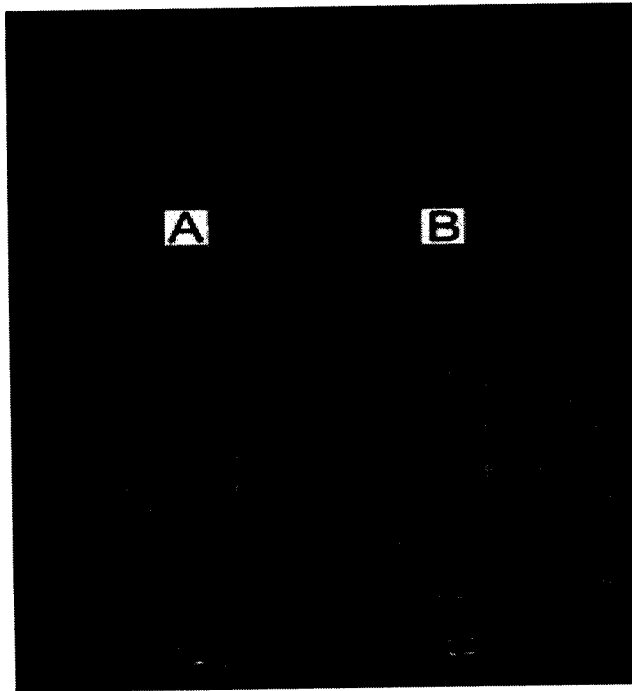


Figure -16- : Extraction du chrome (III) : (A) oxo-C<sub>10</sub>E<sub>3</sub>, (B) oxo-C<sub>10</sub>E<sub>3</sub> + SDBS :  
 oxo-C<sub>10</sub>E<sub>3</sub> = 2 %, SDBS = 0,2%, [Cr<sup>3+</sup>] = 1,5 g/l, T = 40°C.

Comme l'interaction avec l'ion chromique est due à la charge des tensioactifs anioniques, on suppose que l'extraction est d'autant meilleure que leur concentration résiduelle dans la phase diluée est faible. L'analyse de ces résultats révèle que la concentration résiduelle en oxo-C<sub>10</sub>E<sub>3</sub> dans ces phases est faible à savoir de l'ordre de 0,110% en masse et n'est influencée ni par les cations métalliques du chrome (III) ni par les tensioactifs anioniques. D'autre part nous avons également constaté que le SDBS se partage d'avantage dans le coacervat, sa concentration résiduelle moyenne dans la phase diluée est au maximum de 0,021 % massique mais en absence de métaux car ces derniers peuvent endommager le détecteur. Cependant on peut supposer que cet ordre de grandeur restera inchangé en présence de cations chromiques. Mais pour confirmer cette hypothèse il aurait fallu utiliser la technique de titrage de la matière active anionique dans les phases diluées.

#### VI. 4. 2. 2- Fraction volumique du coacervat

Après avoir évalué le pouvoir d'extraction des cations du chrome (III) en fonction des concentrations en tensioactif anionique (SDBS), passons maintenant à l'analyse de la fraction volumique du coacervat dans les mêmes conditions opératoires comme le montre la figure



(16). Rappelons qu'il est impératif de travailler dans les régions correspondantes à un compromis : E % maximal et le volume du coacervat ( $f_{vol}$ ) minimal.

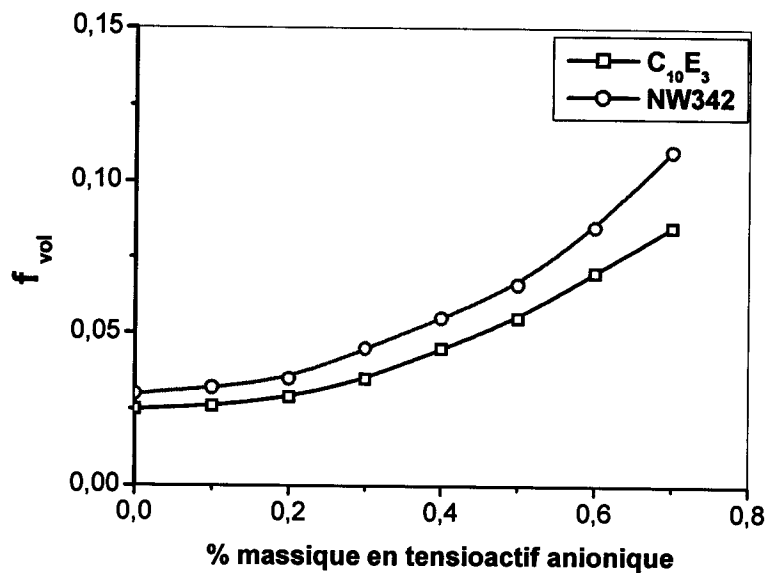


Figure-17- Fraction volumique en fonction de la concentration en tensioactif anionique ;  
 $oxo-C_{10}E_3 = 2\%$  ;  $NW342 = 6\%$  ;  $[Cr^{3+}] = 1,5 \text{ g/l}$  ;  $T = 40^\circ C$ .

D'après la figure (17) nous pouvons constater que la fraction volumique du coacervat augmente avec la densité de charge des micelles. A concentration plus grande en tensioactif anionique (point de trouble plus élevé) le point opératoire est plus proche de la courbe de démixtion : le volume de coacervat est alors trop grand et la séparation des phases plus difficile. D'autre part, on note que l'élévation la plus remarquable est observée en présence de NW342, ce qui nous mène à dire que le caractère hydrophobe plus accentué de ce dernier facilite la rétention des molécules d'eau d'hydratation en générant des volumes de coacervat plus faibles.

#### VI. 4. 3- Effet de la température sur l'extraction

Il est connu qu'une augmentation de la température provoque des effets inverses sur l'hydrophilie des tensioactifs selon leur classe. Pour un tensioactif ionique, elle défavorise la dissociation des contre-ions et accroît quelque peu l'hydrophilie, tandis que, pour un tensioactif non ionique elle tend à diminuer sensiblement l'hydrophilie en raison de la désolvatation des chaînons oxyde d'éthylène. Il est ainsi possible que, l'apport thermique influe sur la performance de l'extraction. Afin de vérifier cette possibilité nous avons décidé

d'évaluer l'effet de la température sur le pouvoir d'extraction ainsi que sur la fraction volumique du coacervat.

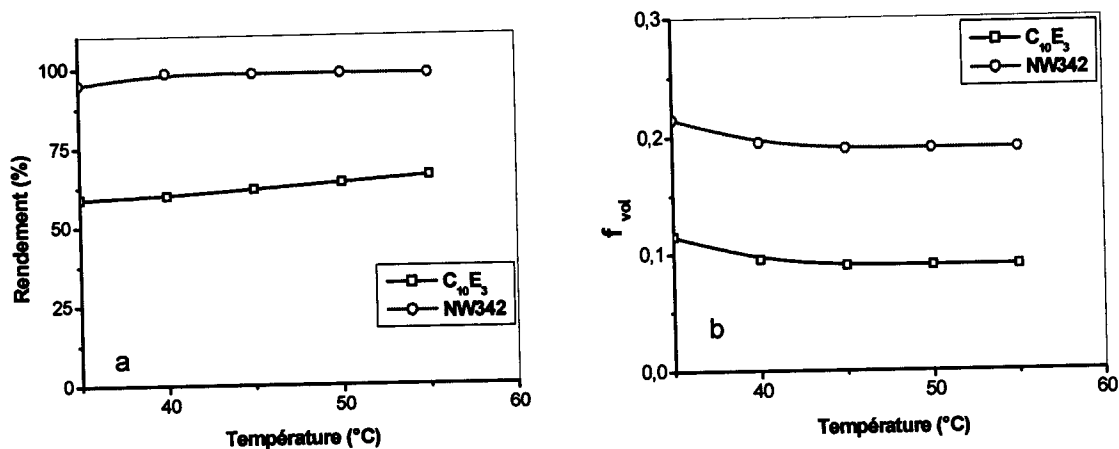


Figure-18- Effet de la température sur le rendement d'extraction et la fraction volumique :  
(a) E %, (b) f<sub>vol</sub> ; oxo-C<sub>10</sub>E<sub>3</sub> = 2% ; NW342 = 6% ; SDBS = 0,2% ; [Cr<sup>3+</sup>] = 1,5 g/l.

Une analyse des courbes présentées sur la figure (18-a) nous montre que lorsque la température passe de 35°C à 55°C le pouvoir d'extraction reste pratiquement inaltéré. Cela indique que l'attraction électrostatique entre le chrome (III) et la surface chargée de la micelle n'est pas influencée par l'apport thermique, même si celui-ci cause la déshydratation des micelles et empêche la dissociation des contre-ions sodium. Par ailleurs, la figure (18-b) nous révèle que dans les mêmes conditions la fraction volumique du coacervat décroît lorsque la température va de 0°C à 35°C puis se stabilise au-delà de cette température. Pour cela nous limiterons nos études à 40°C.

#### VI. 4. 4- Effet de NaCl sur l'extraction

La figure (19) montre l'évolution de la fraction volumique du coacervat en fonction de NaCl d'une solution H<sub>2</sub>O/ NW342/chrome (III). Le chlorure de sodium provoque alors une réduction de la fraction volumique du coacervat en raison de l'abaissement du point de trouble de la solution du tensioactif. A concentrations constantes en tensioactif et en chrome (III) et à température donnée, la présence de NaCl éloigne la partie droite de la courbe de démixtion (représentant la concentration du coacervat) du point représentant la composition globale du mélange. On obtient alors un volume du coacervat plus petit et un coacervat plus concentré en tensioactif. La partie en pointillé de la courbe (figure 19) représente une région

où les deux phases ne se séparent pas en raison de leurs masses volumiques très voisines, ces phases étant encore troubles après 24 heures dans l'étuve.

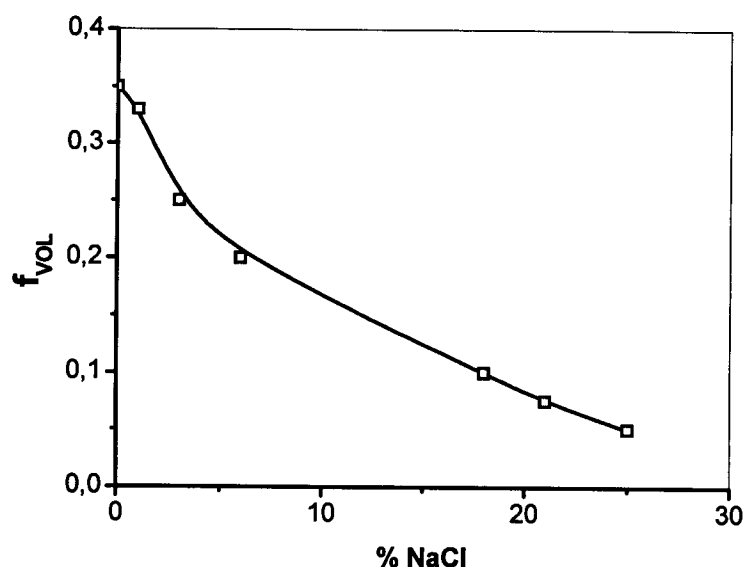


Figure-19- Effet de NaCl sur la fraction volumique du coacervat:

NW342 = 6%; SDBS = 0,2% ;  $[\text{Cr}^{3+}] = 1,5 \text{ g/l}$ ;  $T = 40^\circ\text{C}$

L'influence de la force ionique sur le rendement d'extraction du chrome (III) en utilisant 6% de NW342 a été étudiée en présence du NaCl. Nous avons remarqué qu'il n'y avait pas de différence significative sur les rendements d'extractions lorsque la quantité de chlorure de sodium ajoutée varie entre 0M et 0,17M, les rendements d'extractions dans ce cas précis vont de 95% à 100%. Ces résultats sont conformes à ceux fournis par (Haddou, 2006 ; Hang, 2007). Au delà de 0,17M en NaCl le chrome (III) n'a pas pu être extrait, cela est vraisemblablement dû à l'augmentation de la capacité de solubilisation du tensioactif non ionique en abaissant sa concentration micellaire critique. Cela peut résulter d'une augmentation du nombre micellaire dans cette zone de concentration. Nos résultats sur l'effet du « salting-out » et sur la capacité de solubilisation du tensioactif sont en accord avec ceux obtenus par (Haddou, 2006 ; Hang, 2007 ; Shariati, 2006).

#### VI. 4. 5- Effet du pH sur l'extraction

Il est bien connu que les interactions soluté-micelles sont fortement influencées par la dissociation d'un soluté ionique et par la charge des ions qui en sont issues. Ainsi la



distribution des chélates métalliques entre les deux phases (diluée et coacervat) varie énormément avec le pH des solutions de tensioactifs non ioniques.

Dans la figure ci-dessous la variation du pH initial de la solution aqueuse de chrome (III) en fonction du rendement d'extraction a été étudiée entre 1 et 5 en utilisant un mélange 6% NW342 + 0,2% SDBS, le tout est mis à l'étuve pendant 24 heures.

Les interactions entre le soluté et les micelles sont fortement influencées par l'ionisation du soluté. Par conséquent, le complexe métallique partagé entre la phase diluée et le coacervat varie avec la variation du pH initial de la solution du tensioactif non ionique (Shemirani, 2006). Après la déprotonation (avec du KOH) ou la protonation (avec l'acide nitrique;  $pK_a = 0,525$ ) de la solution aqueuse du chrome, des interactions différentes peuvent se produire avec le tensioactif. D'après la figure (20), le chrome extrait varie avec le pH et atteint 100% à un  $pH = 3$ . La précipitation du chrome (III) apparaît à  $pH = 5$ , ce qui entraîne une diminution du rendement d'extraction (72%). Sous ces conditions, différentes espèces de chrome peuvent être solubilisées et du coup différentes espèces de soluté peuvent être extraites (Shariati, 2006 ; Program for Calculating Chemical Equilibria in Aquatic Systems). Par conséquent, le soluté a plus d'interactions avec le groupement polaire du tensioactif d'où sa présence dans le coacervat et non dans les micelles (Shemirani, 2006).

Sous ces conditions d'extraction, la variation de pH entre le coacervat et la phase diluée n'est pas observée. Ceci a suggéré que le mécanisme d'extraction est basé sur la solvation des micelles formées par les espèces chromiques et le tensioactif non ionique (NW342). D'autre part, Cr (III) libre est présent en petites quantités (6,18%) et l'espèce majoritaire est le complexe  $Cr(III)_4(OH)_6^{6+}$  (93,82%). Cette prédominance d'espèce est estimée en utilisant CHEAQS V. L20.1 (Program for Calculating Chemical Equilibria in Aquatic Systems).



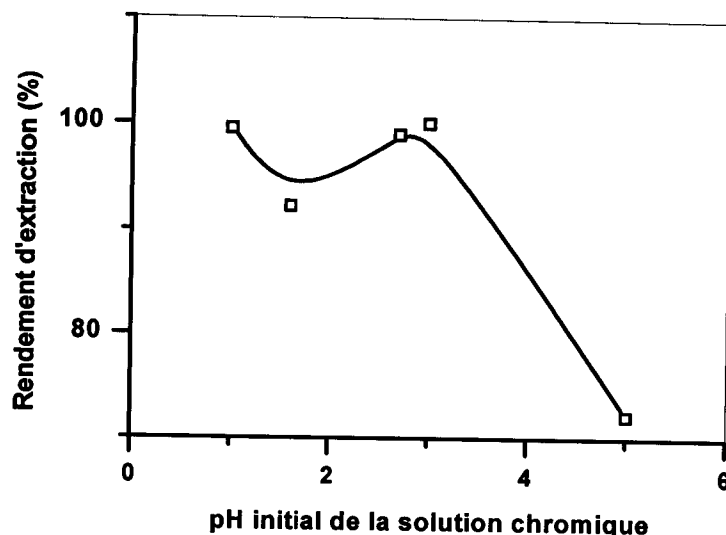


Figure-20- Effet du pH initial sur le rendement d'extraction du chrome pour le système H<sub>2</sub>O/NW342-SDBS/chrome (III) à 40°C.

La réextraction du chrome (III) a été réalisée sous les meilleures conditions d'extraction (6% NW342 + 0,2% SDBS), le coacervat obtenu est récupéré. À 1 ml de ce coacervat, 9 ml d'eau sont additionnés, le chrome (III) est réextrait dans la phase diluée, puis déterminé. Le pH du coacervat a été mesuré, car ce dernier est un paramètre clef pour la régénération du tensioactif, et la forme ionisée du soluté dépend du pH du milieu. Les résultats du tableau (2) montrent que la régénération du NW342 est possible lorsque le pH du coacervat varie entre 2,2 et 4. Par conséquent, 27,8% du chrome extrait à 40°C peut être relargué dans la phase diluée à un pH égale à 4. Ce pH est le maximum qui peut être atteint en utilisant le KOH (0,548 g/l) dans ces conditions opératoires (Sekkal, 2009).

Tableau -2- Condition de régénération du NW342

| pH du coacervat | Pourcentage de chrome relargué par le coacervat |
|-----------------|---|
| 2,2             | 0,00  |
| 2,9             | 7,78  |
| 3,1             | 1,06  |
| 3,6             | 0,51  |
| 4,0             | 27,80   |

## VI. 5- Cinétique de séparation de phases

Pour que le procédé soit viable d'un point de vue hydrodynamique, et donc faisable il est nécessaire que la cinétique de séparation de phases se passe dans des temps convenables. En jouant sur les paramètres opératoires classiques, à savoir, la concentration en tensioactif ou la température, la séparation des phases peut ne pas être une étape limitante dans le procédé (Lins de Barros Neto, 1999 ; Teixeira da Silva de La Salles, 2004, 2005). La force motrice de la séparation des phases est la différence entre leurs masses volumiques.

Afin de réaliser une analyse simplifiée de la séparation des phases de nos systèmes nous avons décidé de mélanger deux liquides d'alimentation (solution de chrome (III) et solution de tensioactif) à une température supérieure à la température de trouble du système. Après arrêt de l'agitation, nous avons suivi l'évolution des rendements d'extraction en fonction du temps pour les systèmes eau/ tensioactif/chrome (III) (figures 21 et 22).

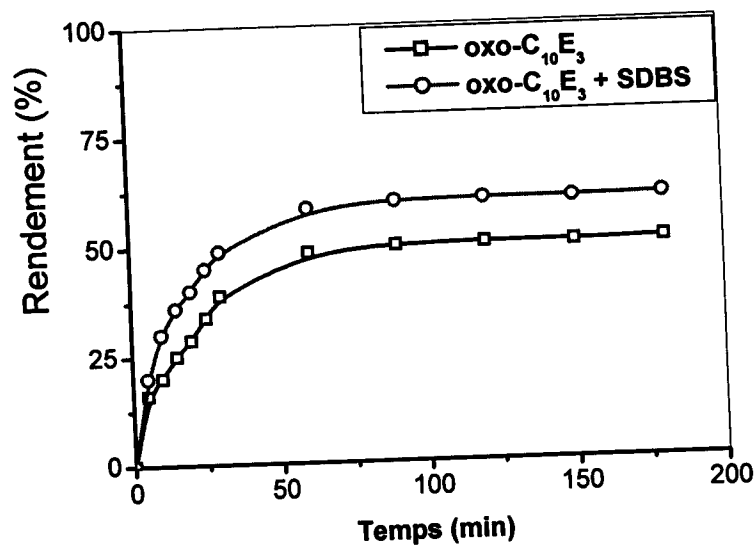


Figure-21- Rendement d'extraction du chrome (III) en fonction du temps ;  
 oxo-C<sub>10</sub>E<sub>3</sub> = 2% ; SDBS = 0,20% ; [Cr<sup>3+</sup>] = 1,5 g/l ; T = 40°C.

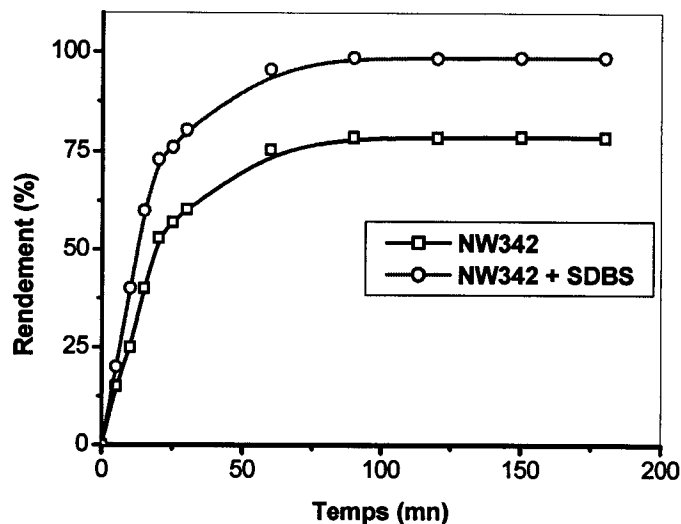


Figure-22- Rendement d'extraction du chrome (III) en fonction du temps ;  
 NW342 = 6% ; SDBS = 0,20% ;  $[Cr^{3+}] = 1,5 \text{ g/l}$  ;  $T = 40^{\circ}\text{C}$ .

Sur les figures (21 et 22) nous voyons nettement que l'évolution des rendements d'extraction est pratiquement la même dans tous les cas : à 15 minutes environ, les interfaces sont déjà formées, ce qui est très favorable hydrodynamiquement. Le coacervat est déjà limpide tandis que la phase diluée reste encore opaque en raison de la présence de quelques gouttes de coacervat.

Nous pouvons aussi remarquer que les valeurs des rendements de l'oxo- $C_{10}E_3$  et NW342 seul sont plus faibles que celles en présence de SDBS. Nous pouvons constater que par exemple pour le cas de l'utilisation du NW342 comme tensioactif, le rendement d'extraction du chrome (III) est de 78,5% pour NW342 seul et de 98,5% pour le mélange NW342 + SDBS.

Nous avons observé que l'évolution du rendement d'extraction du mélange SDBS + oxo- $C_{10}E_3$  et celle du mélange NW342 + SDBS n'est pas influencée par la concentration en SDBS c'est-à-dire qu'elle augmente au cours du temps jusqu'à atteindre un palier même si la concentration en SDBS est supérieure à 0,2% massique.

## VI. 5. 1- Ordre des réactions

L'extraction du chrome (III) par point de trouble à l'aide d'un mélange de tensioactif anioniques et non ioniques (NW342 et SDBS) a été étudiée en fonction du temps à  $40^{\circ}\text{C}$ .

L'extraction par coacervat doit être considérée comme réaction liquide-liquide qui inclut plusieurs étapes :

- la diffusion des ions métalliques de la phase diluée vers la surface micellaire ;
- la diffusion des ions métalliques dans le coacervat ;
- la réaction chimique entre les ions métalliques et les groupements fonctionnels du tensioactif (les micelles).

L'extraction du métal est régie par le plus lent de ces processus.

Les modèles cinétiques et les constantes d'équations pour les trois cas ci-dessus ont été établis. L'échange peut être décrit par les équations de Nerst-Planck qui s'appliquent à la diffusion de deux espèces dans des milieux presque homogènes (Alguacil, 2003).

Nous avons alors décidé d'utiliser un modèle mathématique illustré à l'aide de l'équation de Nerst-Planck. Ce modèle a été choisi d'une part pour sa simplicité et d'autre part par son application dans le domaine d'adsorption des composés métalliques sur différents adsorbants (Chanda, 1994 ; Alguacil, 2003 ; Helfferich, 1966)

### VI. 5. 1. 1- Diffusion des ions de la phase diluée vers la surface micellaire

Pour exprimer les résultats obtenus lors de l'extraction d'un métal en termes de fraction atteinte à l'équilibre, une équation simplifiée a été déterminée à l'aide d'approximations (Helfferich, 1966). Dans cette approche le procédé d'échange ionique est considéré comme une réaction chimique réversible du pseudo-premier ordre:



Avec  $\overline{M}$  : l'espèce métallique au sein du coacervat ;

M : le cation métallique ;

$K_f$  : constante d'équilibre lorsque le métal passe du coacervat à la phase diluée ;

$K_r$  : constante d'équilibre lorsque le métal passe de la phase diluée au coacervat.

En utilisant la relation de bilan de matière on aura :

$$C = [M] + [\overline{M}] \quad (10)$$

Où C est la concentration totale de l'ion métallique.

On aura alors :

$$\frac{d[\overline{M}]}{dt} = K_1 \cdot C - (K_f + k_{f'})[\overline{M}] \quad (11)$$

Après intégration aux conditions initiales  $[\overline{M}] = 0$  à  $t = 0$  et réarrangement on aura :

$$\ln\left(1 - \frac{(K_f + k_{f'}) \cdot [\overline{M}]}{K_f \cdot C}\right) = -(K_f + k_{f'}) \cdot t \quad (12)$$

On introduisant les conditions d'équilibres on obtient:

$$D = \frac{K_f}{K_{f'}} = \frac{[\overline{M}]_{eq}}{[M]_{eq}} \quad (13)$$

La fraction atteinte à l'équilibre est défini comme suit :

$$F = \frac{[\overline{M}]_t}{[\overline{M}]_{eq}} \quad (14)$$

En introduisant les équations (13) et (14) dans l'équation (12) on aura :

$$\ln(1 - F) = -(K_f + K_{f'}) \cdot t = -K \cdot t \quad (15)$$

Où K : la constante cinétique ou la constante de vitesse de l'extraction des métaux par coacervat ;

L'équation (15) est identique à la loi obtenue par boyd (1949) pour la diffusion d'ions d'une phase polluée vers une phase d'épuration pour un système donné. Cette loi a également



été utilisée par (boyd, 1949 ; Helfferich, 1962 ; Helfferich, 1966) pour la diffusion des ions à travers les résines. Pour ce dernier cas Helfferich (1962) a démontré que la constante cinétique de cette loi est la suivante :

$$K \propto \frac{D \cdot C}{r_0 \cdot \delta \bar{C}} \quad (16)$$

Avec D : le coefficient de diffusion ;

C : la concentration initiale des ions dans la solution ;

$r_0$  : rayon des particules ;

$\delta$  : l'épaisseur du film de diffusion ;

$\bar{C}$  : la concentration du contre ion en solution.

L'application de l'équation (15) pour l'extraction du chrome (III) par coacervat, lors de l'utilisation soit du NW342 soit du  $C_{10}E_3$ , a donné les résultats exposés dans la figure (23).

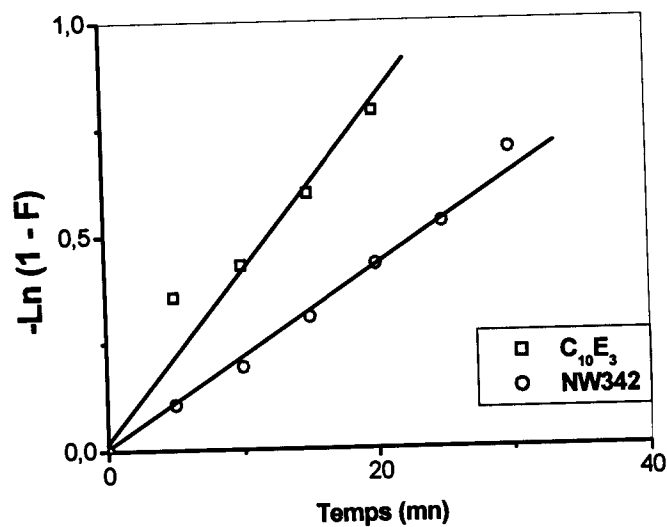
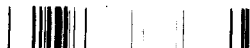


Figure-23- Courbe de l'équation  $-\ln(1-F) = k t$  de l'adsorption du chrome (III) en fonction du temps ;  $C_{10}E_3 = 2\%$  ; NW342 = 6% ; SDBS = 0,2 % ;  $[Cr^{3+}] = 1,5 \text{ g/l}$  ;  $T = 40^\circ C$ .



### VI. 5. 1. 2- Diffusion des ions dans le coacervat

D'autre part quand la diffusion à l'intérieur des particules contrôle le processus d'extraction, une loi plus complexe est utilisée (Helfferich, 1962). Cette loi qui est utilisable quelque soit les limites de  $F$  est donnée par la relation suivante :

$$- \text{Ln}(1 - F^2) = K \cdot t \quad (17)$$

Où la constante cinétique est exprimée comme suit :

$$K \propto \frac{\bar{D}}{r_0^2} \quad (18)$$

Avec  $\bar{D}$  le coefficient de diffusion dans le coacervat.

La figure qui donne l'application de cette équation pour l'extraction du chrome (III) par coacervat, pour les deux tensioactifs utilisés (NW342 et  $C_{10}E_3$ ), est la suivante.

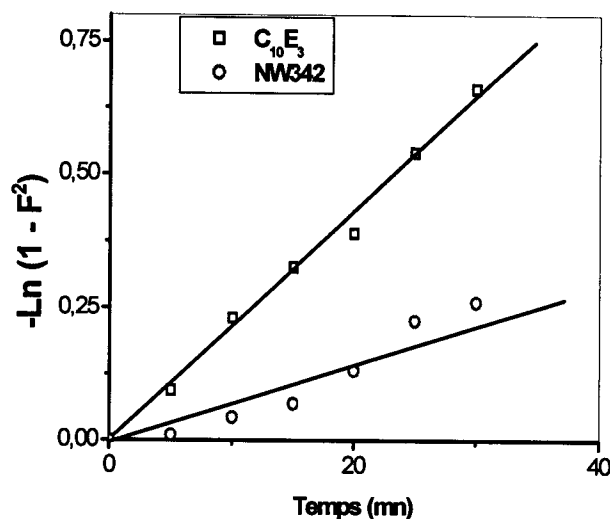


Figure-24- Courbe de l'équation  $-\text{Ln}(1 - F^2) = k t$  de l'adsorption du chrome (III) en fonction du temps ;  $C_{10}E_3 = 2\%$  ; NW342 = 6% ; SDBS = 0,2 % ;  $[\text{Cr}^{3+}] = 1,5 \text{ g/l}$  ;  $T = 40^\circ\text{C}$ .



### VI. 5. 1. 3- Transfert de masse par réaction chimique

Quand l'adsorption des ions métalliques implique un transfert de masse accompagné par une réaction chimique, le processus peut être expliqué par le modèle de frontière mobile. Ce modèle suppose une limite réelle qui sépare complètement la zone extérieure qui a réagi de la phase liquide qui n'a pas réagi avec l'avancement de l'adsorption (Alguacil, 2003). Dans ce cas-là, l'équation de la vitesse est donnée par la relation suivante:

$$3 - 3 \cdot (1 - F)^{2/3} - 2 \cdot F = K \cdot t \quad (19)$$

L'application de cette équation pour l'extraction du chrome (III) par coacervat, pour les deux tensioactifs utilisés (NW342 et C<sub>10</sub>E<sub>3</sub>), a donné les résultats exposés dans la figure ci-dessous.

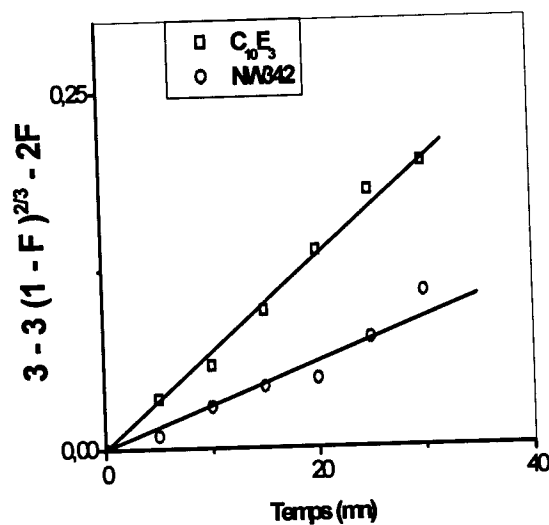


Figure-25- Courbe de l'équation  $3 - 3(1 - F)^{2/3} - 2F = k t$  de l'adsorption du chrome (III) en fonction du temps ; C<sub>10</sub>E<sub>3</sub> = 2% ; NW342 = 6% ; SDBS = 0,2 % ; [Cr<sup>3+</sup>] = 1,5 g/l ; T = 40°C.

Les constantes de vitesses ainsi que les coefficients de régression des trois modèles de diffusion sont résumés dans le tableau suivant :

Tableau -3- Les constantes de vitesses et les coefficients de régression

| Equation de diffusion               |                                       | C <sub>10</sub> E <sub>3</sub> | NW342   |
|-------------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------|---------|
| -ln.(1-F) = k. t                    | k (mn <sup>-1</sup> ).10 <sup>2</sup> | 4,30                           | 1,92    |
|                                     | r <sup>2</sup>                        | 0,98642                        | 0,99626 |
| -Ln.(1- F <sup>2</sup> ) = k. t     | k (mn <sup>-1</sup> ).10 <sup>3</sup> | 23,10                          | 4,70    |
|                                     | r <sup>2</sup>                        | 0,99662                        | 0,96744 |
| 3-3.(1-F) <sup>2/3</sup> -2.F= k. t | k (mn <sup>-1</sup> ).10 <sup>3</sup> | 5,80                           | 2,90    |
|                                     | r <sup>2</sup>                        | 0,99647                        | 0,97664 |

L'analyse du tableau (3) montre que c'est le modèle de diffusion d'ions dans le coacervat qui décrit le mieux l'extraction du chrome (III) par coacervat lors de l'utilisation du C<sub>10</sub>E<sub>3</sub> (r<sup>2</sup> = 0,99662) alors que c'est le modèle diffusion des ions de la phase diluée vers la surface micellaire qui régit l'extraction en présence du NW342 (r<sup>2</sup> = 0,99626).

## VI. 6- Formation du complexe métallique

Rappelons que les cations métalliques en solutions sont attirés vers les charges négatives de la surface des micelles par des forces électrostatiques de type Van Der Waals ou Coulombiennes. Il est ainsi permis de penser que le nombre préférentiel d'interactions entre un cation et les anions de la surface micellaire dépend en grande partie de la taille relative des ions, de leur enthalpie d'hydratation, des forces électrostatiques d'attraction entre ions de signes opposés et de répulsion entre ions de même signe.

Signalons également que la charge positive des cations doit être compensée par une quantité équivalente de charges négatives sur la surface micellaire (ions sulfonates). Dans le cas du chrome ce déficit est plus accentué : un Cr<sup>3+</sup> pour trois monomères (C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>ΦSO<sub>3</sub><sup>-</sup>). Il serait ainsi plus avantageux d'utiliser un tensioactif anionique de charge plus élevée pour compenser celle des cations.

L'adsorption des cations métalliques à la surface négative des micelles par interactions électrostatiques sans molécules d'eau interposées entre le groupe fonctionnel du tensioactif anionique et le cation aboutie à la formation de complexes liés directement aux agrégats micellaires. En contre partie, il est possible que le cation ne se lie pas par interaction électrostatique avec la surface chargée des micelles (C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>ΦSO<sub>3</sub><sup>-</sup>), en effet, il peut donc

former accompagné de sa sphère d'hydratation des complexes de sphères externes avec les molécules d'oxydes d'éthylène et (ou) avec les ions tensioactifs et (ou) autour de la double couche électrique. Il est donc possible qu'une partie des cations ne soit pas directement en contact avec la surface micellaire mais par l'intermédiaire des molécules d'eau d'hydratation. En résumé, l'hydratation des cations et des tensioactifs peut défavoriser l'attraction entre eux de façon à réduire la performance d'extraction.

D'après la loi de Coulomb, l'affinité d'échange augmente avec la valence de l'ion et à charge égale le cation ayant le plus grand rayon non hydraté (RI) est préférentiellement adsorbé à la surface. La différence d'affinité peut aussi être liée à l'énergie d'hydratation des cations, qui est beaucoup plus élevée dans le cas des ions de petite taille. On sait que l'hydratation d'un ion résulte des interactions qui s'établissent entre celui-ci et les dipôles formés par les molécules d'eau. En raison de la polarité de la molécule d'eau les cations interagissent avec l'atome d'oxygène de la molécule d'eau et les anions avec les atomes hydrogène.

Bien que la faible taille du chrome et sa forte enthalpie d'hydratation ( $\Delta_h H = -4402$  KJ/mol ;  $RH = 4,61 \text{ \AA}$ ) défavorisent l'attraction électrostatique vis-à-vis des agrégats micellaires mixtes, sa triple charge va jouer en faveur de son affinité pour la surface chargée des micelles, car selon la loi de Coulomb plus le cation est chargé, plus il sera attiré par les charges de signe opposé. La figure suivante représente le complexe métallique que peut former le chrome (III) avec les micelles présentes en solutions.

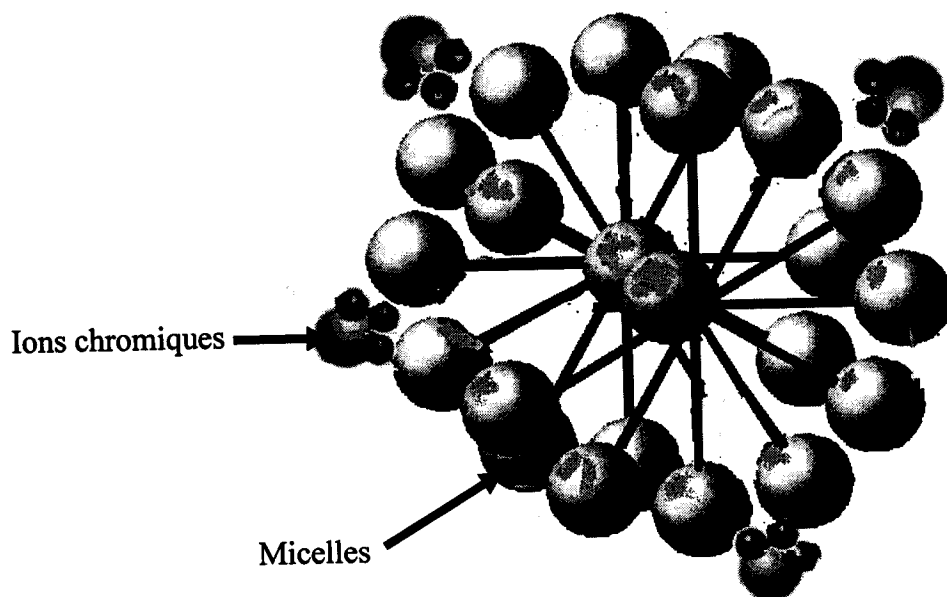


Figure-26- Représentation graphique du complexe chromique.

## VII- Extraction liquide-liquide

### VII. 1- Extraction liquide-liquide du chrome (III) par le D2EHPA

#### VII. 1. 1- Cinétique d'extraction du chrome (III)

La cinétique d'extraction est nécessaire pour la détermination du temps d'équilibre. La quantification du chrome (III) étant suivie par spectrométrie UV-Visible, le choix d'une longueur d'onde appropriée ( $\lambda = 579\text{nm}$ ) est donc essentiel pour la détermination des absorbances à différents temps et, par conséquent, de calculer les rendements d'extraction correspondants.

Les rendements d'extraction du chrome (III) sont calculés à l'aide de l'expression suivante :

$$R = \frac{A_i - A_f}{A_i} \times 100 \quad (20)$$

Avec  $A_i$  : concentration initiale du chrome (III) avant extraction;

$A_f$  : concentration finale du chrome (III) après extraction.

La figure (27) regroupe les rendements d'extraction liquide-liquide en fonction du temps en milieu HCl à pH = 2,05. Nous remarquons que la courbe augmente jusqu'à 90 minutes, puis elle se stabilise, au-delà de 90 minutes la même quantité de chrome (III) est toujours extraite, donc l'équilibre est atteint.

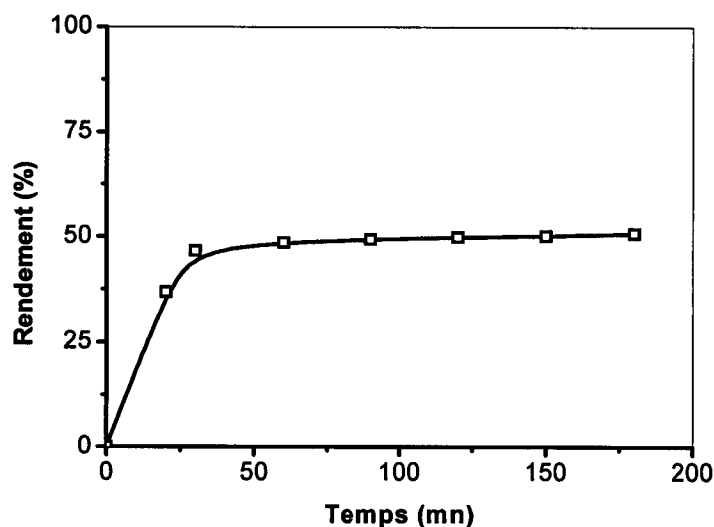


Figure-27- Cinétique d'extraction liquide- liquide du chrome (III) en fonction du temps en milieu HCl ; pH = 2,05 ; [D2EHPA] = 0,17M.

### VII. 1. 2- Extraction du chrome (III) en présence de KCl

Dans cette partie nous étudierons l'influence de la force ionique sur l'extraction liquide-liquide du chrome (III). Pour cela nous avons ajouté 2g puis 2,5g de KCl à la solution aqueuse et nous avons suivi l'évolution des rendements d'extraction en fonction du temps, toujours en milieu HCl et à un pH = 2,05. Les résultats obtenus sont regroupés dans le graphe suivant.

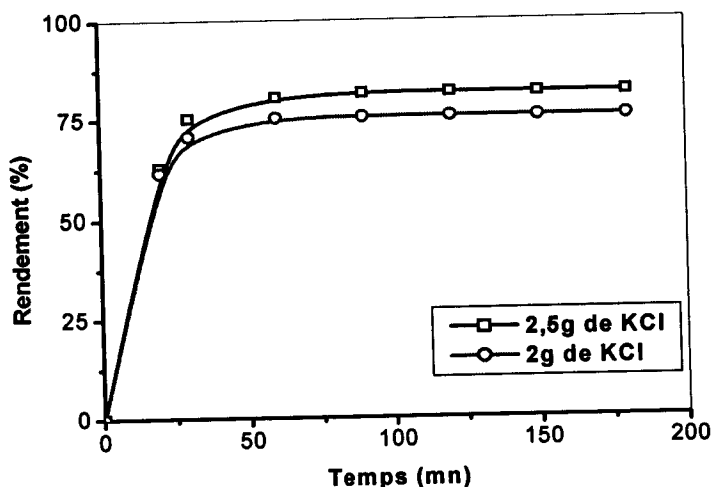


Figure-28- Cinétique d'extraction du chrome (III) en présence de KCl en fonction du temps, pH = 2,05 ; [D2EHPA] = 0,17M.

Sur la figure (28) nous remarquons que l'évolution des rendements d'extraction sont pratiquement les mêmes lors de l'ajout de KCl : à environs 90 minutes l'équilibre est atteint.

Afin d'écrire la réaction de l'extraction liquide-liquide du chrome (III) par le D2EHPA en présence de KCl on va procéder comme suit : (Cortina, 1997)

La variation du pH au sein de la solution aqueuse est la différence entre le pH initial de la solution et le pH de cette même solution à l'équilibre.

$$\Delta\text{pH} = \text{pH}_i - \text{pH}_e = 2,05 - 0,7 = 1,35$$

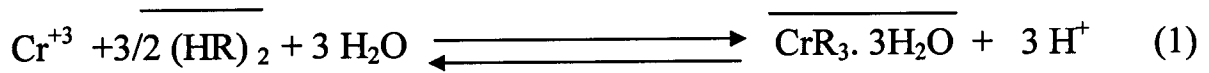
La concentration en  $\text{H}^+$  est alors de :

$$[\text{H}^+] = 10^{-\Delta\text{pH}} = 4,46 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

La concentration du chrome (III) est calculée comme suit :

$$[\text{Cr}^{3+}] = [\text{H}^+] / 3 = 14,8 \cdot 10^{-3} \text{ M.}$$

En divisant la concentration du chrome (III) extrait par celle du chrome initial, on aura  $2,82 \cong 3$ . A partir de ce calcul on peut conclure que le complexe chromique s'écrit sous la forme suivante  $\text{CrR}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .



Avec HR: c'est le D2EHPA.

## VII. 2- Extraction liquide-liquide du chrome (III) par le TOPO

### VII. 2. 1- Cinétique d'extraction du chrome (III)

Dans cette partie nous allons étudier l'influence de l'oxyde de trioctyl phosphine « TOPO » sur la cinétique d'extraction liquide-liquide du chrome (III). La, ci-dessous donne le rendement de l'extraction du chrome en fonction du temps en milieu HCl et à un pH de 2,05.

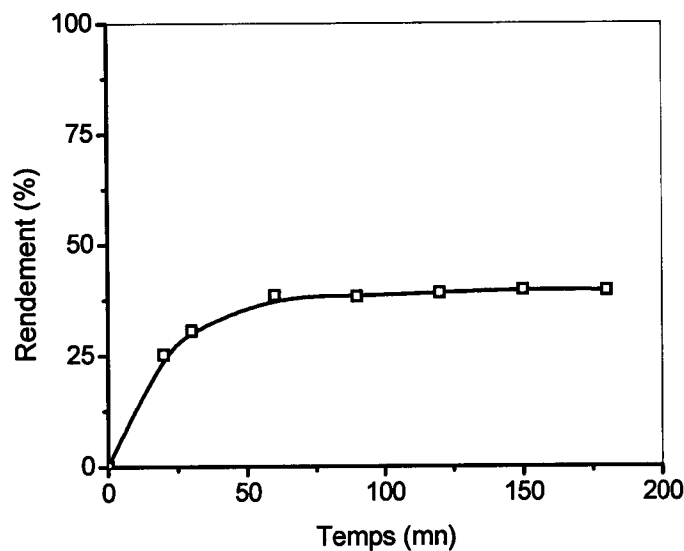
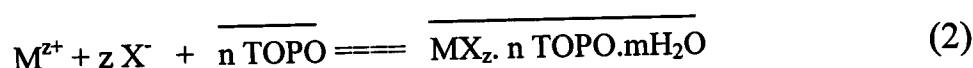


Figure-29- Cinétique d'extraction liquide-liquide du chrome (III) en fonction du temps en milieu HCl ; pH = 2,05 ; [TOPO] = 0,11M.

Nous constatons une augmentation de la courbe de 0 à 120 minutes puis elle se stabilise à un temps égal à 120 minutes, on conclut alors que le temps d'équilibre est de 120 minutes. Ce temps est différent du temps d'équilibre dans le cas de l'extraction du chrome (III) par le D2EHPA (120 minutes lors de l'utilisation du TOPO contre 90 minutes en utilisant le D2EHPA).

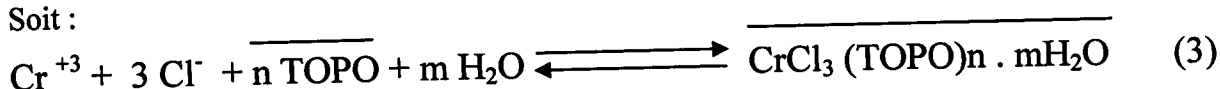
Le pouvoir complexant du TOPO est dû au groupement phosphoryle P=O qui, par le mécanisme de solvation, fixe divers métaux suivant la réaction décrite par l'équation (2).



Avec M: le cation métallique de charge z ;

X: l'anion du sel métallique (Barsch, 1996).

Soit :



### VII. 2. 2- Extraction du chrome (III) en présence de KCl

Nous avons étudié également dans le cas de l'utilisation du TOPO comme extractant l'influence de la force ionique sur l'extraction liquide-liquide du chrome (III). Pour cela nous avons ajouté 2,5g de KCl à la solution aqueuse et nous avons suivi l'évolution des rendements d'extractions en fonction du temps en milieu HCl et à un pH = 2,05. La figure ci-dessous est représentative de cela.

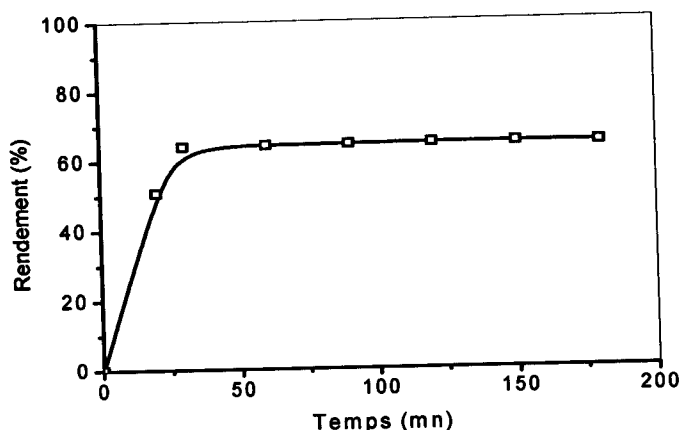


Figure-30- Cinétique d'extraction liquide-liquide du chrome (III) en fonction du temps en présence de 2,5g de KCl ; pH = 2,05 ; [TOPO] = 0,11M.

La figure (30) augmente de 0 à 60 minutes puis elle se stabilise ce qui nous mène à dire que le temps d'équilibre est de 60 minutes. Nous constatons que les temps d'équilibres lors de l'extraction du chrome (III) par le TOPO et par le D2EHPA sont identiques et égaux à 60 minutes.

### VII. 3- Extraction liquide-liquide du chrome (III) par le mélange D2EHPA/TOPO

Dans cette partie nous étudierons l'effet de la combinaison du TOPO avec le D2EHPA et nous comparerons ces résultats avec ceux obtenus avec le D2EHPA seul et le TOPO seul. Pour réaliser cela nous utiliserons les proportions suivantes : 15% de D2EHPA et 10% de TOPO dans le dichlorométhane (Soko, 2003). En effet, plusieurs études ont montré que l'ajout de TOPO à diverses familles d'extractants ont produit un effet synergique (Sato, 1988 ; Keisuke, 1997; Mathur, 1998 ; Verhaege, 1999 ; Jianmin, 2000 ; Singhet, 2004).

#### VII. 3. 1- Cinétique d'extraction du chrome (III)

La figure (31) donne le rendement de l'extraction liquide-liquide du chrome (III) lors de l'utilisation du mélange TOPO/D2EHPA (15% de D2EHPA et 10% de TOPO v/v) comme extractant en fonction du temps en milieu HCl à pH = 2,05:

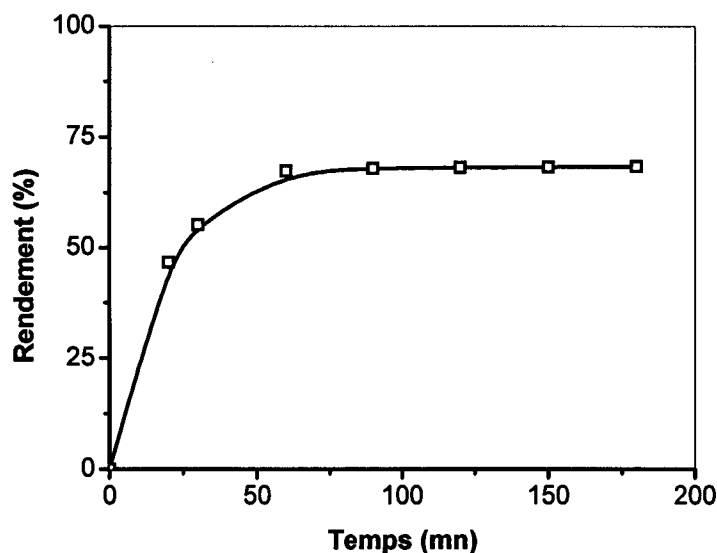


Figure-31- Cinétique d'extraction liquide-liquide du chrome (III) en fonction du temps en milieu HCl ; pH = 2,05 ; 15% de D2EHPA et 10% de TOPO (v/v).

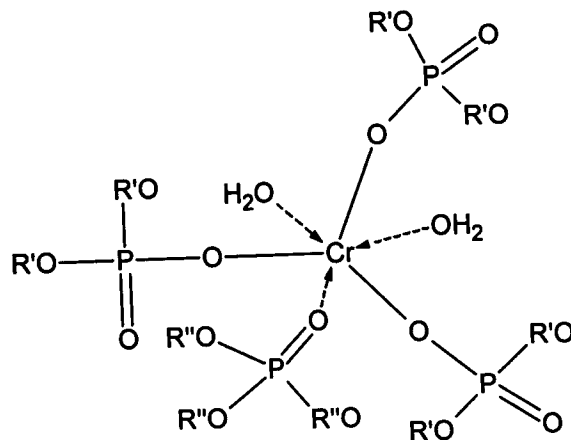


D'après la figure ci-dessus le temps d'équilibre est de 120 minutes. Nous avons remarqué que le temps d'équilibre lors de l'extraction liquide-liquide par le mélange 15% D2EHPA, 10% TOPO est identique au temps d'équilibre du TOPO seul mais plus long que le temps d'équilibre de D2EHPA seul (90mn).

La réaction d'équilibre s'écrit comme suit (Singhet, 2004) :



Le complexe formé entre les molécules du chrome (III) et celles des extractants TOPO et D2EHPA est le suivant :



R' = C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>  
R'' = n-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>

Figure-32- Structure du complexe CrR<sub>3</sub> (TOPO).2H<sub>2</sub>O

### VII. 3. 2- Extraction du chrome (III) en présence de KCl

L'influence de la force ionique sur les rendements d'extraction liquide-liquide du chrome (III) en utilisant un mélange d'extractants (15% D2EHPA et 10% TOPO v/v) a été étudiée en fonction du temps. La figure suivante donne l'évolution de ces rendements d'extraction en fonction du temps en milieu HCl à pH = 2,05.



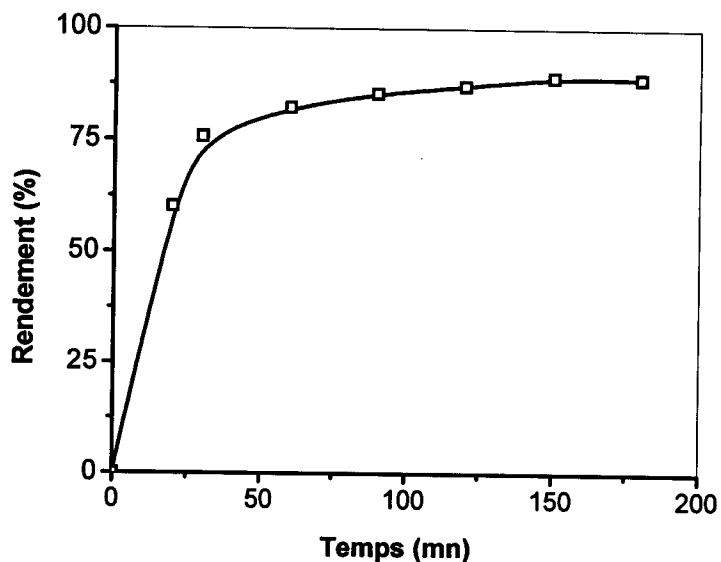
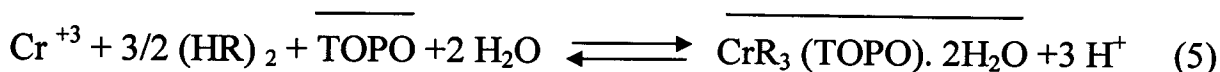


Figure-33- Cinétique d'extraction liquide-liquide du chrome (III) en présence de 2,5g de KCl en fonction du temps en milieu HCl ; pH = 2,05 ; 15% de D2EHPA et 10% de TOPO (v/v).

Le temps d'équilibre dans le cas de l'extraction liquide-liquide est de 150 minutes. Par contre dans le cas du TOPO et de D2EHPA le temps d'équilibre est atteint au bout de 60 minutes.

La réaction d'équilibre s'écrit alors comme suit (Singhet, 2004) :



Le complexe formé entre les molécules du chrome (III) et celles des extractants TOPO et D2EHPA est par conséquent identique à celui représenté sur la figure (32).

Afin de connaître les espèces majoritaire au sein de notre solution après l'extraction liquide-liquide du chrome (III) quelques soit l'extractant utilisés (D2EHPA, TOPO ou le mélange D2EHPA/TOPO) ou la quantité de sel ajouté nous avons décidé de faire une analyse des espèces présentes à l'aide du logiciel CHEAQS V. L20.1 (Program for Calculating Chemical Equilibria in Aquatic Systems). Cette analyse montre qu'en absence de KCl il n'y a que deux espèces dans notre solution : le Cr (III) libre, présent en petites quantités (17,99%) et le complexe  $\text{Cr(III)}_4(\text{OH})_6^{6+}$  (81,96%).

Par contre lors de l'ajout de sel, une troisième espèce voit le jour  $\text{CrCl}_2$  mais en quantité très infime (0,6%) contre 17,99% de Cr (III) libre et 81,96% du complexe  $\text{Cr(III)}_4(\text{OH})_6^{6+}$ .

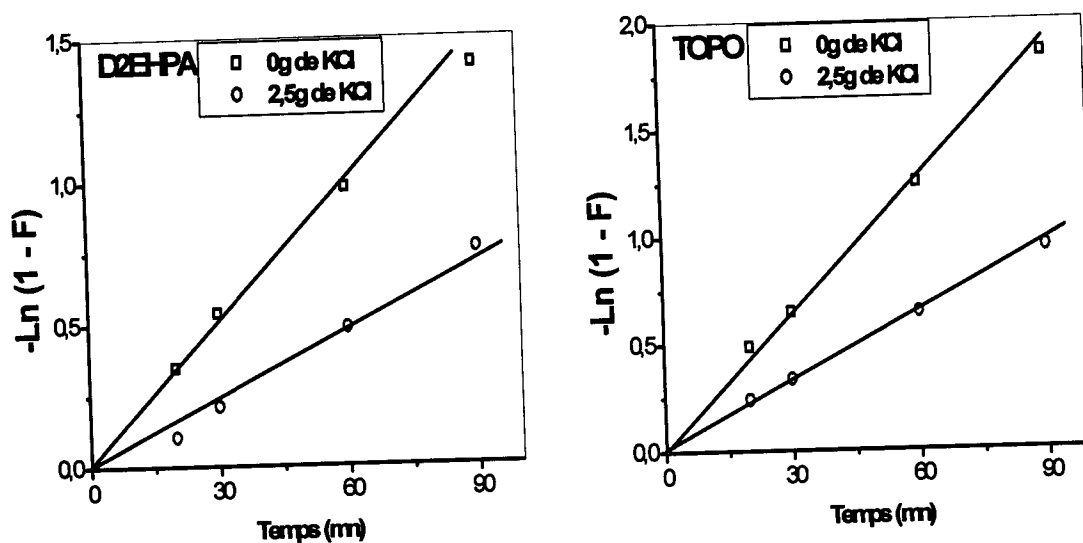
Cette prédominance d'espèce est estimée en utilisant CHEAQS V. L20.1 (Program for Calculating Chemical Equilibria in Aquatic Systems).

## VII. 4- Ordre des réactions

Nous allons à présent étudier le mode de diffusion qui gouverne les réactions d'extraction liquide-liquide du chrome (III) en absence et en présence de KCl, en utilisant soit le D2EHPA soit le TOPO, soit le mélange D2EHPA/TOPO. Cette étude sera menée à l'aide des équations sous les trois formes données par les relations (15), (17) et (19).

### VII. 4. 1- Diffusion des ions de la phase aqueuse vers la surface organique

L'application de l'équation (15) pour l'extraction liquide-liquide du chrome (III) a donné les résultats exposés dans la figure (34).



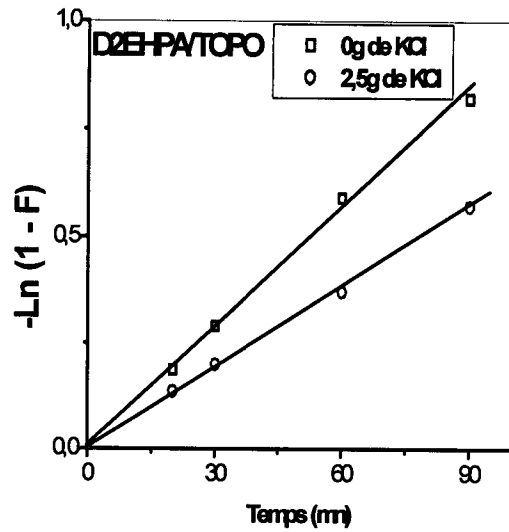
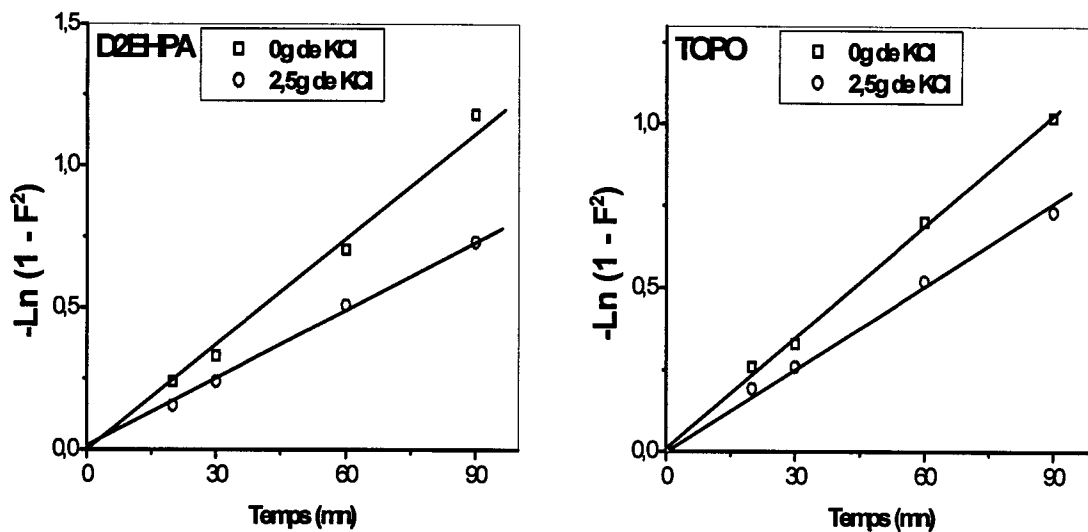


Figure-34- Courbe de l'équation  $-\ln(1-F) = k t$  de l'extraction liquide-liquide du chrome (III) en fonction du temps ;  $[Cr^{3+}] = 5,25 \cdot 10^{-3} M$  ;  $[D2EHPA] = 0,17M$  ;  $[TOPO] = 0,11M$  ;  $pH = 2,05$ .

### VII. 4. 2- Diffusion des ions dans la phase organique

L'application de l'équation (17) pour l'extraction liquide-liquide du chrome (III), pour les extractants utilisés (D2EHPA, TOPO ou le mélange D2EHPA/TOPO), donne la figure suivante.



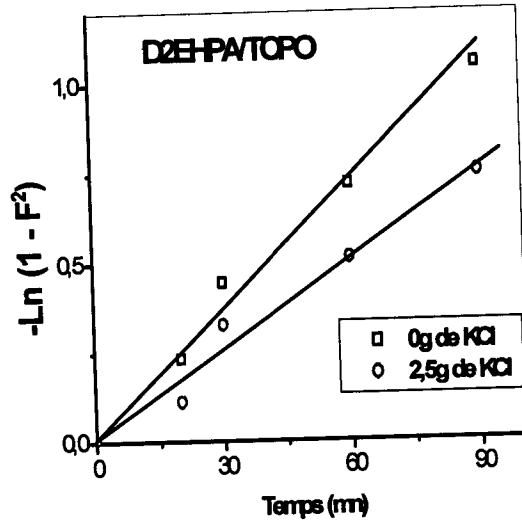
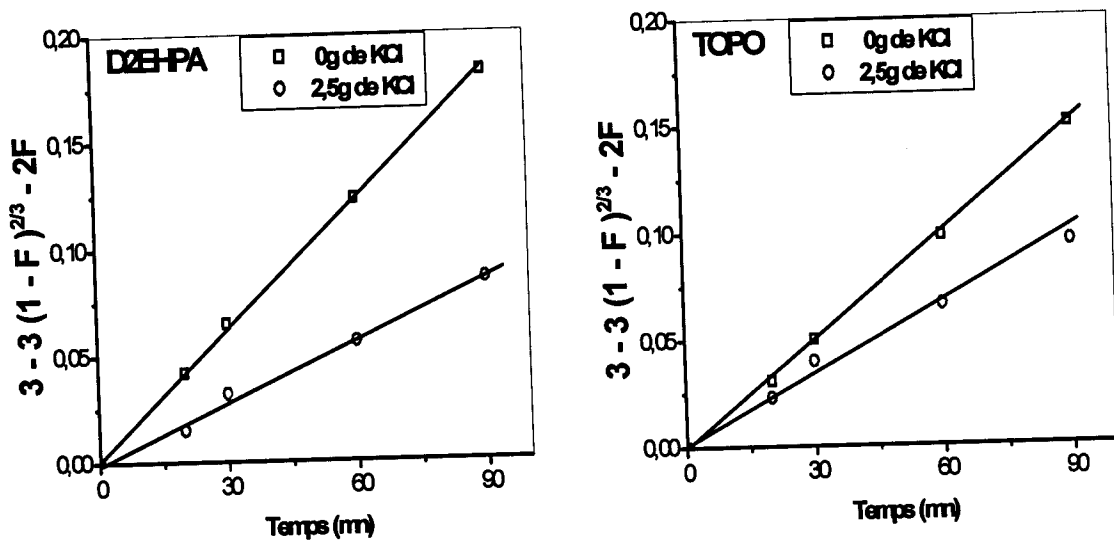


Figure-35- Courbe de l'équation  $-\ln(1 - F^2) = k t$  de l'extraction liquide-liquide du chrome (III) en fonction du temps ;  $[Cr^{3+}] = 5,25 \cdot 10^{-3} M$  ;  $[D2EHPA] = 0,17M$  ;  $[TOPO] = 0,11M$  ;  $pH = 2,05$ .

### VII. 4. 3- Transfert de masse par réaction chimique

La figure qui donne l'application de l'équation (19) sur l'extraction liquide-liquide du chrome (III) est représentée ci-dessous.



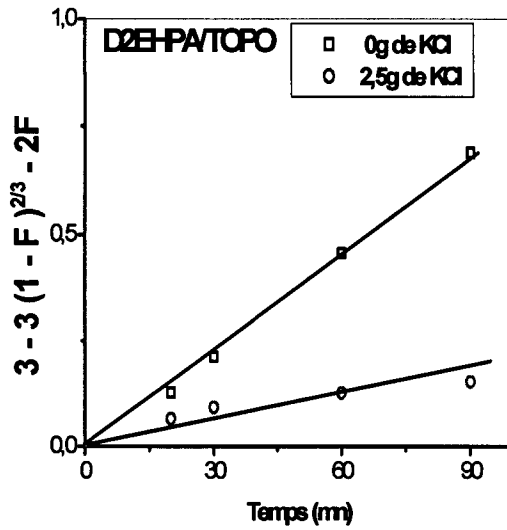


Figure-36- Courbe de l'équation  $(3 - 3(1 - F)^{2/3} - 2F = kt)$  de l'extraction liquide-liquide du chrome (III) en fonction du temps ;  $[Cr^{3+}] = 5,25 \cdot 10^{-3} M$  ;  $[D2EHPA] = 0,17M$  ;  $[TOPO] = 0,11M$  ;  $pH = 2,05$ .

Les constantes de vitesses déterminées ainsi que les coefficients de régression des trois modèles de diffusion lors de l'extraction liquide-liquide du chrome (III) sont résumées dans le tableau suivant :

Tableau -4- Les constantes de vitesses et les coefficients de régression

| Equation de diffusion |      | $-\ln (1-F) = kt$  |         | $-\ln (1- F^2) = k t$ |         | $3-3(1-F)^{2/3}-2F=kt$ |         |
|-----------------------|------|--------------------|---------|-----------------------|---------|------------------------|---------|
|                       |      | $k (mn^{-1}).10^3$ | $r^2$   | $k (mn^{-1}).10^3$    | $r^2$   | $k (mn^{-1}).10^4$     | $r^2$   |
| D2EHPA                | 0g   | 16,3               | 0,99854 | 11,7                  | 0,99664 | 2,05                   | 0,9997  |
|                       | 2,5g | 8,06               | 0,99629 | 8,46                  | 0,9994  | 0,933                  | 0,99684 |
| TOPO                  | 0g   | 20,83              | 0,99908 | 11,33                 | 0,99904 | 1,484                  | 0,99976 |
|                       | 2,5g | 10,73              | 0,99938 | 8,11                  | 0,99838 | 1,10                   | 0,99579 |
| D2EHPA/<br>TOPO       | 0g   | 9,83               | 0,99852 | 12,00                 | 0,99481 | 7,6                    | 0,99579 |
|                       | 2,5g | 6,16               | 0,99943 | 8,32                  | 0,98768 | 2,12                   | 0,99579 |

L'analyse du tableau ci-dessus montre que le modèle qui décrit le mieux l'extraction liquide-liquide du chrome (III) est :

➤ le modèle de transfert de masse par réaction chimique lors de l'utilisation du D2EHPA en absence de KCl ( $r^2 = 0,9997$ ) et le modèle de diffusion des ions dans la phase organique en présence de KCl ( $r^2 = 0,9994$ );

➤ le modèle de transfert de masse par réaction chimique en utilisant le TOPO en absence de KCl ( $r^2 = 0,99976$ ) et le modèle de diffusion d'ions de la phase aqueuse vers la surface organique en présence de sel ( $r^2 = 0,99938$ );

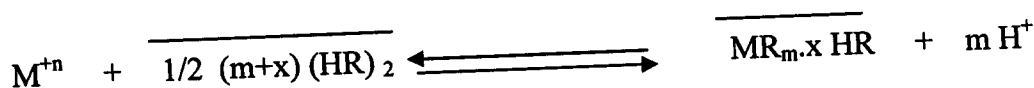
➤ le modèle de diffusion des ions de la phase aqueuse vers la surface organique lors de l'usage du mélange D2EHPA/TOPO en absence et en présence de KCl ( $r^2 = 0,99852$  et  $r^2 = 0,99943$  respectivement).

### VIII- Extraction par membrane liquide supportée

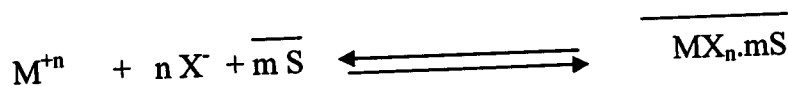
L'extraction par membrane liquide supportée des métaux est un procédé de transfert de matière d'une ou de plusieurs espèces métalliques dits « solutés », en jouant sur leur distribution inégale entre deux phases non miscibles.

Les différents équilibres d'extraction par membrane liquide supportée sont :

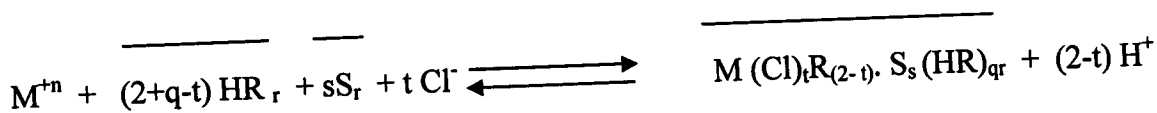
❖ Cas d'un extractant acide (HR) ; D2EHPA : (Meddour, 1993)



❖ Cas d'un extractant neutre (S) ; TOPO : (Cortina, 1997)



❖ Cas d'un mélange d'extractant acide et neutre, respectivement D2EHPA (HR) et TOPO (S) : (Barsch, 1996)



La barre indique que l'espèce se trouve dans la phase organique.



Lorsqu'on réalise une extraction par membrane liquide supportée, deux systèmes peuvent être utilisés :

- ❖ Système continu : les deux phases aqueuses (alimentation et épuration) sont mises en contact simultanément avec la membrane, dans ce cas chaque soluté métallique qui se fixe sur la membrane est aussitôt extrait par la solution acide (pas d'accumulation) ;

- ❖ Système discontinu : les phases d'alimentation et d'épuration sont en contact avec la membrane liquide supportée respectivement l'une après l'autre, dans ce cas de figure les cations métalliques sont fixés sur la membrane dans un premier temps puis extraits par la solution d'épuration après cela (accumulation des cations sur la membrane).

## VIII. 1- Extraction par membrane liquide supportée du chrome (III) par le D2EHPA

### VIII. 1. 1- Cinétique d'extraction du chrome (III)

#### VIII. 1. 1. 1- Système continu

L'évolution des rendements d'extraction du chrome (III) dans le système continu a été suivie en fonction du temps pour la phase d'épuration. La figure qui regroupe les résultats obtenus est la suivante.

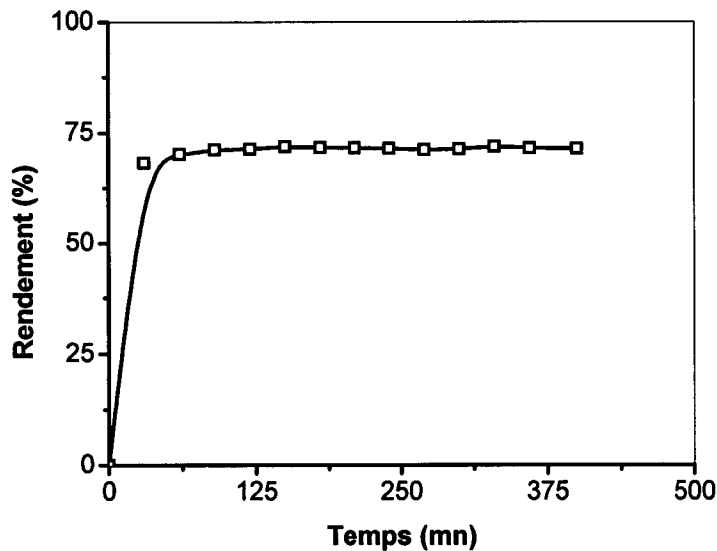


Figure-37- Cinétique d'extraction du chrome (III) par membrane liquide supportée en fonction du temps en milieu HCl ; pH = 2,05 ; [D2EHPA] = 0,17M.



On remarque que cette courbe augmente jusqu'à 90 minutes puis elle se stabilise, ce qui nous mène à conclure que le temps d'équilibre est de 90 minutes pour la phase d'épuration dans le cas de l'extraction du chrome (III). Donc, 90 minutes seront prises dans tout ce qui va suivre comme temps d'agitation pour la solution d'épuration.

Afin d'écrire la réaction d'extraction du chrome (III) par membrane liquide supportée pour un système continu en absence de KCl et en présence de D2EHPA on va procéder comme suit : (Cortina, 1997)

La variation du pH au sein de la solution d'alimentation est la différence entre le pH initial de cette solution et le pH de cette même solution à l'équilibre.

$$\Delta\text{pH} = \text{pH}_i - \text{pH}_e = 2,05 - 0,7 = 1,35$$

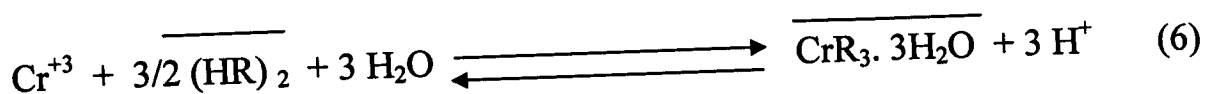
La concentration en  $\text{H}^+$  dans le milieu réactionnel est alors égale à :

$$[\text{H}^+] = 10^{-\Delta\text{pH}} = 4,46 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

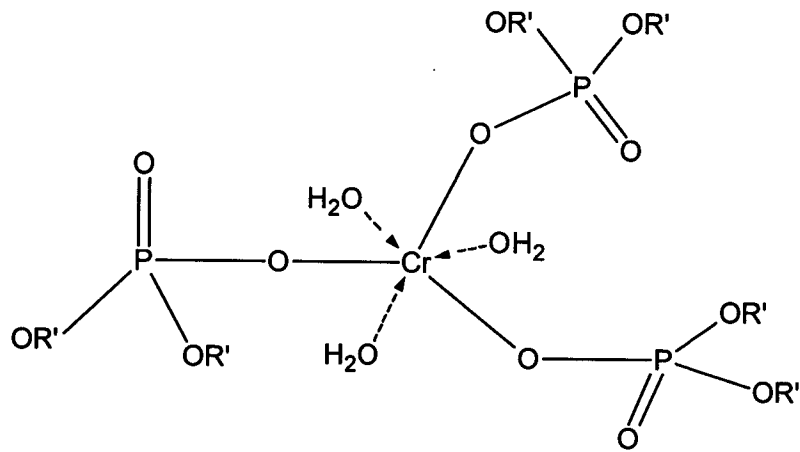
La concentration du chrome (III) est donc calculée comme suit :

$$[\text{Cr}^{3+}] = [\text{H}^+] / 3 = 14,8 \cdot 10^{-3} \text{ M.}$$

En divisant la concentration du chrome (III) calculée précédemment par celle du chrome (III) initial on aura  $2,82 \cong 3$ . La forme du complexe est alors la suivante  $\text{CrR}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .



A partir de cette forme de complexe la structure proposée est la suivante :



R' = C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>

Figure-38- Structure du complexe métallique CrR<sub>3</sub>.3H<sub>2</sub>O

Afin de mieux comprendre le comportement des membranes liquides supportées et d'étudier leur influence sur les rendements d'extraction des cations chromiques nous avons jugé utile de calculer la perméabilité de la membrane utilisée.

La perméabilité est donnée par la loi de diffusion décrite comme suit :

$$J = P \cdot C = -\frac{V}{A} \cdot \frac{dC}{dt} \quad (21)$$

Après intégration on aura la relation ci- dessous:

$$\ln \frac{C}{C_0} = -\frac{A \cdot P \cdot t}{V} \quad (22)$$

A partir de cette relation on aura l'expression suivante de la perméabilité:

$$P = -\frac{V}{A \cdot t} \times \ln \frac{C}{C_0} \quad (23)$$



Avec  $C$  : concentration du chrome (III) dans la phase donneur à un temps  $t$  ;  
 $C_0$  : concentration initiale du métal dans la phase donneur ;  
 $A$  : surface active de la membrane ;  
 $V$  : volume de la phase donneur ;  
 $t$  : temps ;  
 $P$  : perméabilité.

A partir de l'équation (15) nous avons calculé puis représenté la perméabilité en fonction du temps dans le cas de l'extraction par membrane liquide supportée pour un système continu (Figure 39).

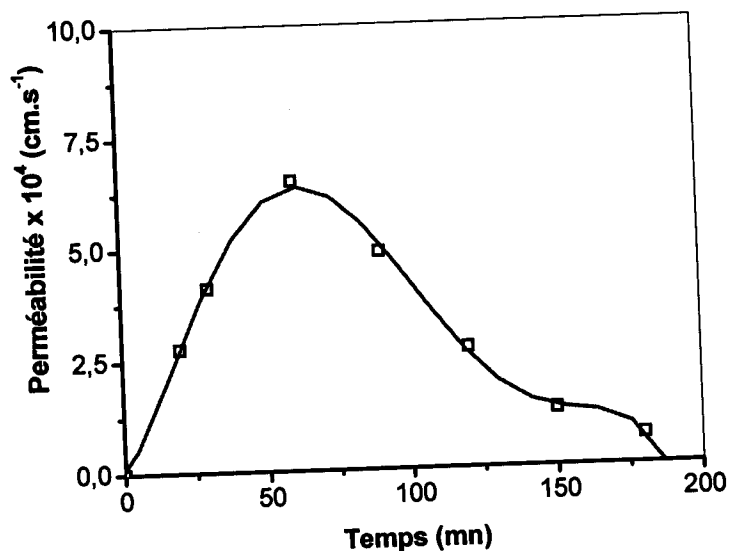


Figure-39- Perméabilité de la membrane en fonction du temps en milieu HCl ;  
 $\text{pH} = 2,05$  ;  $[\text{D2EHPA}] = 0,17\text{M}$  ; système continu.

Comme nous pouvons le voir sur cette figure la perméabilité de la membrane liquide supportée utilisée lors de l'extraction du chrome (III) augmente jusqu'à atteindre un maximum au bout de 60 minutes d'agitation, puis, elle diminue au-delà de ce temps pour frôler le zéro après 180 minutes d'agitation.

### VIII. 1. 1. 2- Système discontinu

La figure (40) qui représente les rendements d'extraction du chrome (III) des phases d'alimentation et d'épuration en fonction du temps en milieu HCl à pH = 2,05 est la suivante :

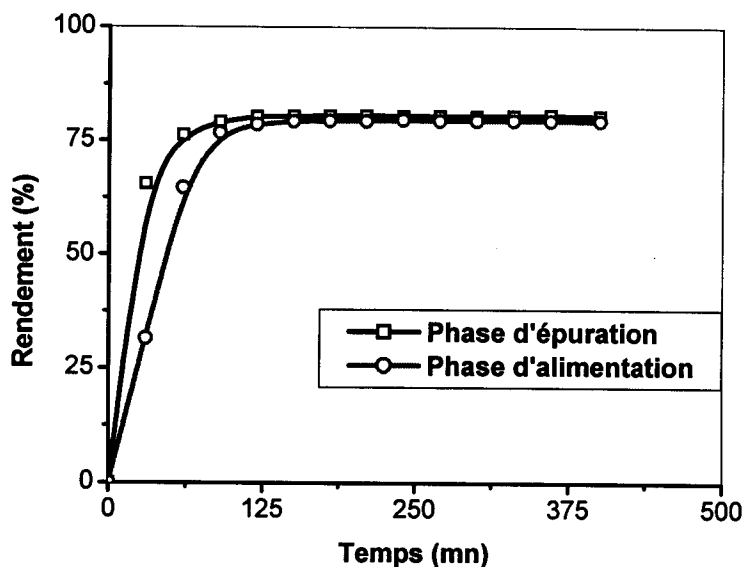


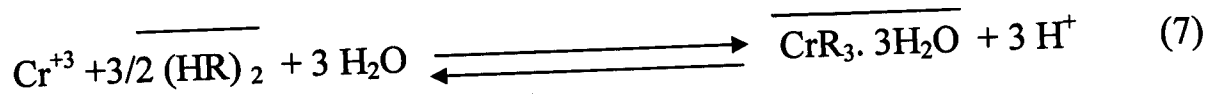
Figure-40- Cinétique d'extraction du chrome (III) par membrane liquide supportée en fonction du temps en milieu HCl ; pH = 2,05 ; [D2EHPA] = 0,17M.

La figure ci-dessus montre que l'évolution des rendements d'extraction est la même aussi bien pour la solution d'alimentation que pour la solution d'épuration, elle augmente linéairement jusqu'au temps d'équilibre puis elle se stabilise. Ceci nous mène à conclure que le temps d'équilibre est de 120 minutes pour la solution d'alimentation, et de 90 minutes pour la phase d'épuration dans le cas de l'extraction du chrome (III). Donc, dans tout ce qui va suivre 90 minutes seront prises comme temps d'agitation de la solution d'épuration.

L'étude cinétique du chrome (III) montre que le temps nécessaire pour l'extraction du chrome (III) est de 90 minutes pour la phase d'épuration et 180 minutes pour la phase d'alimentation pour un système discontinu, et 90 minutes pour les deux phases d'alimentation et d'épuration pour un système continu.

Pour écrire la réaction d'extraction du chrome (III) par membrane liquide supportée pour un système discontinu, nous allons raisonner de la même manière que dans le cas d'un

système continu. En divisant la concentration du chrome (III) calculée par celle du chrome (III) initial on aura alors  $2,82 \cong 3$ , donc la forme du complexe chromique est  $\text{CrR}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .



Etant donné que la forme du complexe chromique obtenue pour un système discontinu est la même que celle obtenue avec le système continu, alors la structure du complexe est, elle aussi identique (voir figure 38).

Nous allons dans le cas d'un système discontinu calculer également la perméabilité de notre membrane. Pour cela, cette dernière est donnée par la loi de diffusion de Fick décrite dans l'équation (15).

La figure (41) donne alors l'évolution de la perméabilité en fonction du temps pour le système discontinu lors de l'extraction du chrome (III) par membrane liquide supportée.

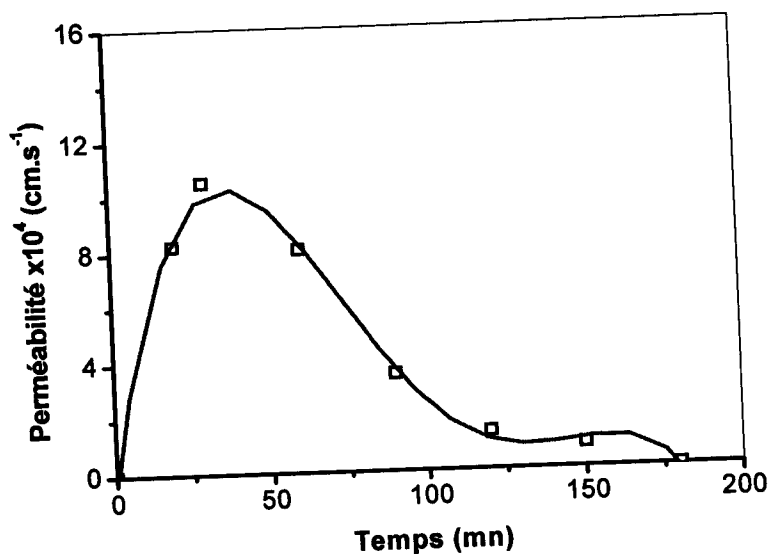


Figure-41 - Perméabilité de la membrane en fonction du temps en milieu HCl ;  
pH = 2,05 ; [D2EHPA] = 0,17M ; système discontinu.

La figure ci-dessus montre que la perméabilité de la membrane liquide supportée utilisée lors de l'extraction du chrome (III) augmente jusqu'à atteindre un maximum ( $t = 40$  mn) puis elle diminue jusqu'à devenir nulle après 180 minutes d'agitation. Donc le maximum de perméabilité est atteint au bout de 40 minutes.

## VIII. 1. 2- Extraction du chrome (III) en présence de KCl

Nous avons étudié l'influence de la force ionique sur l'extraction par membrane liquide supportée du chrome (III). Pour cela nous avons ajouté du KCl à la solution d'alimentation et nous avons suivi l'évolution des rendements d'extractions en fonction du temps en milieu HCl et à un pH = 2,05 pour les deux systèmes utilisés (continu et discontinu).

### VIII. 1. 2. 1- Système continu

La courbe représentative des rendements d'extraction du chrome (III) par membrane liquide supportée pour un système continu en présence de KCl en fonction du temps est la suivante :

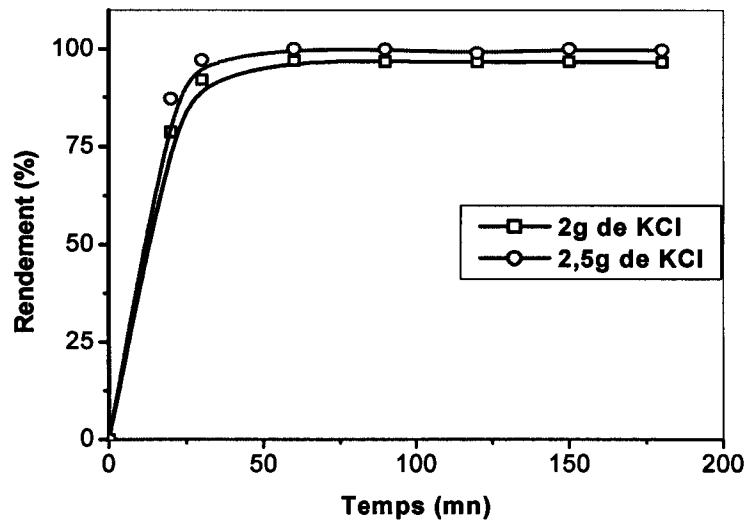


Figure-42- Cinétique d'extraction du chrome (III) par membrane liquide supportée en présence de KCl en fonction du temps en milieu HCl ; pH = 2,05 ; [D2EHPA] = 0,17M.

La figure (42) montre que les deux courbes d'extraction ont la même allure. On remarque que ces courbes augmentent jusqu'à 60 minutes, puis elles se stabilisent, ce qui nous mène à conclure que le temps d'équilibre est de 60 minutes pour un système continu en présence de KCl. Ce temps d'équilibre reste le même quelque soit la quantité de sel ajoutée (2g ou 2,5g). Cela nous mène à dire que la quantité de sel ajoutée n'a point d'influence sur le temps d'équilibre, mais, par contre elle influe sur les rendements d'extraction du chrome (III) (96,59% lors de l'ajout de 2g de sel contre 99,66% en présence de 2,5g de KCl).

Afin d'écrire la réaction d'extraction du chrome (III) par membrane liquide supportée pour un système continu et en présence de KCl on va procéder comme suit (Cortina, 1997) :

La variation du pH au sein de la solution d'alimentation est la différence entre le pH initial de cette solution et le pH de cette même solution à l'équilibre.

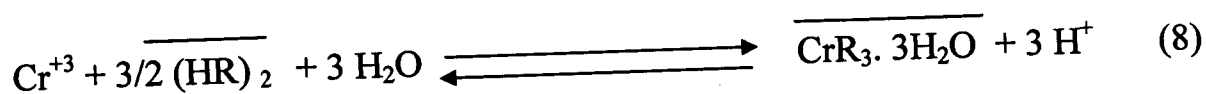
$$\Delta\text{pH} = \text{pH}_i - \text{pH}_e = 2,05 - 0,71 = 1,34$$

$$\text{Alors } [\text{H}^+] = 10^{-\Delta\text{pH}} = 4,57 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

La concentration du chrome (III) est calculée comme suit :

$$[\text{Cr}^{3+}] = [\text{H}^+] / 3 = 15,2 \cdot 10^{-3} \text{ M.}$$

En divisant la concentration du chrome à l'équilibre par celle du chrome initial on aura  $2,90 \cong 3$ . La forme du complexe formé est alors  $\text{CrR}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .



La structure du complexe formé est identique à celle représentée sur la figure (38).

La perméabilité de notre membrane liquide supportée en présence de sel est calculée à l'aide de l'équation (15). On trace par la suite la courbe qui donne la perméabilité en fonction du temps pour un système continu en présence et en absence de sel (figure 43).



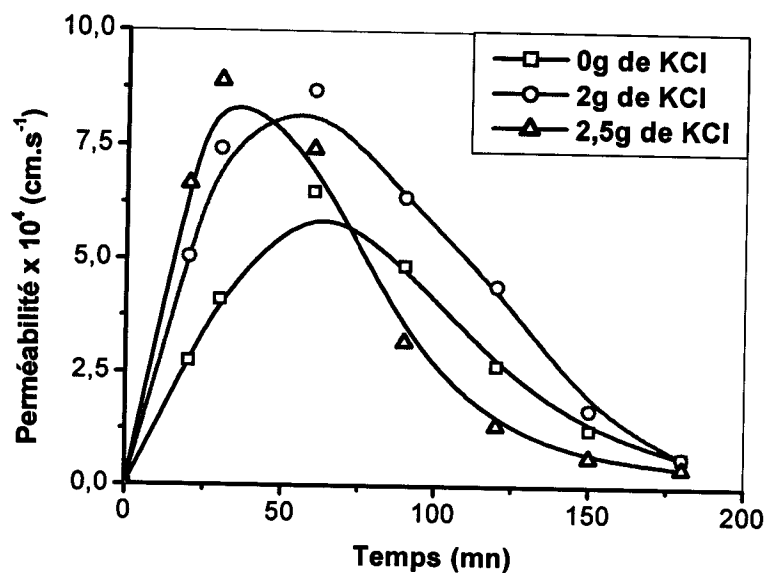


Figure-43- Perméabilité de la membrane en fonction du temps en milieu HCl en présence de KCl ; pH = 2,05 ; [D2EHPA] = 0,17M ; système continu.

La figure ci-dessus montre que la perméabilité augmente pour atteindre un maximum, puis elle diminue jusqu'au zéro et cela, quelque soit la quantité de sel ajouté. Nous avons remarqué que le temps nécessaire pour avoir un maximum de perméabilité est identique au temps d'équilibre pour le système continu lors de l'utilisation de 2g de sel, à savoir 50 minutes. Avec 2,5g de KCl le rendement obtenu est de 100%, nous pouvons alors conclure que l'addition de 2,5g de KCl est suffisante pour avoir un rendement maximal et cela au bout de 60 minutes ; avec un maximum de perméabilité atteint au bout de 35 minutes.

Cette figure montre également que le maximum de perméabilité correspond au temps d'équilibre lors de l'extraction du chrome (III) sans ajout de sel (60 minutes).

L'évolution de la constante de stabilité en fonction du temps lors de l'extraction du chrome (III) par membrane liquide supportée en système continu est donnée dans la figure (44).



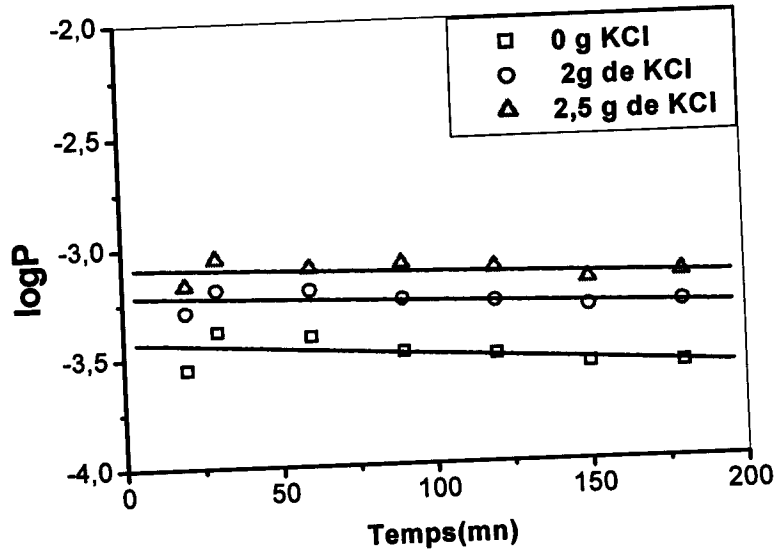


Figure-44- Constante de stabilité en fonction du temps ;  
 pH = 2,05 ; [D2EHPA] = 0,17M ; système continu

La figure (44) révèle que la constante de stabilité reste sensiblement constante, ce qui montre que les performances de la membrane ne sont pas affectées au cours de l'extraction (Gaikwad, 2003). Comme la force ionique augmente par ajout de KCl, la résistance au transfert de masse de la membrane vers le compartiment d'épuration diminue, diminuant ainsi la différence de pression établie entre les deux compartiments ; ce qui entraîne par conséquent une augmentation du coefficient de perméabilité.

La force ionique est déterminée suivant la formule de **D. Huckel** comme suit:

$$\mu = \frac{1}{2} \times \sum C_i \cdot Z_i^2 \quad (24)$$

La figure suivante donne l'évolution de la constante de stabilité en fonction de la force ionique de la solution d'alimentation lors de l'extraction du chrome (III) par membrane liquide supportée pour un système continu.

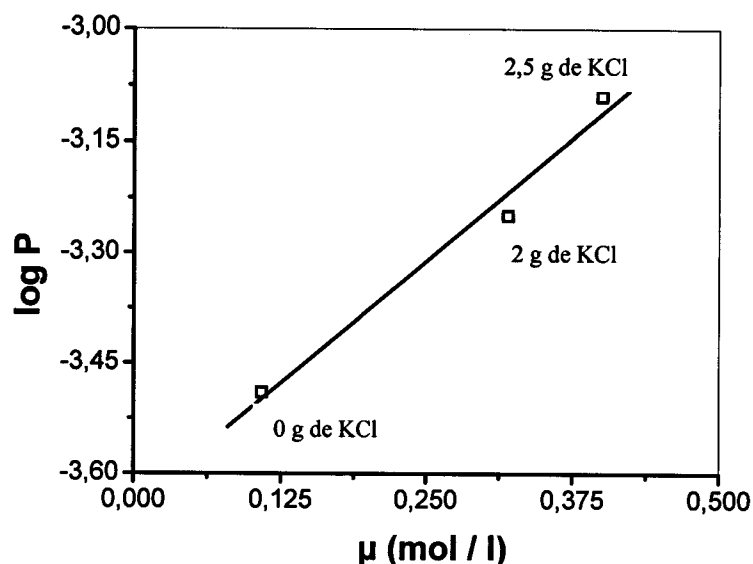


Figure-45- Evolution de la constante de stabilité en fonction de la force ionique de la solution d'alimentation ;  $t_e = 90\text{mn}$  ; système continu.

Nous avons remarqué d'après cette figure que la force ionique a effectivement un effet positif sur l'augmentation du coefficient de perméabilité et du rendement d'extraction. Le coefficient de perméabilité augmente avec la force ionique ce qui explique l'augmentation du rendement d'extraction par ajout de KCl.

### VIII. 1. 2. 2- Système discontinu

La figure suivante donne les rendements d'extraction du chrome (III) par membrane liquide supportée pour un système discontinu en présence de KCl en fonction du temps.

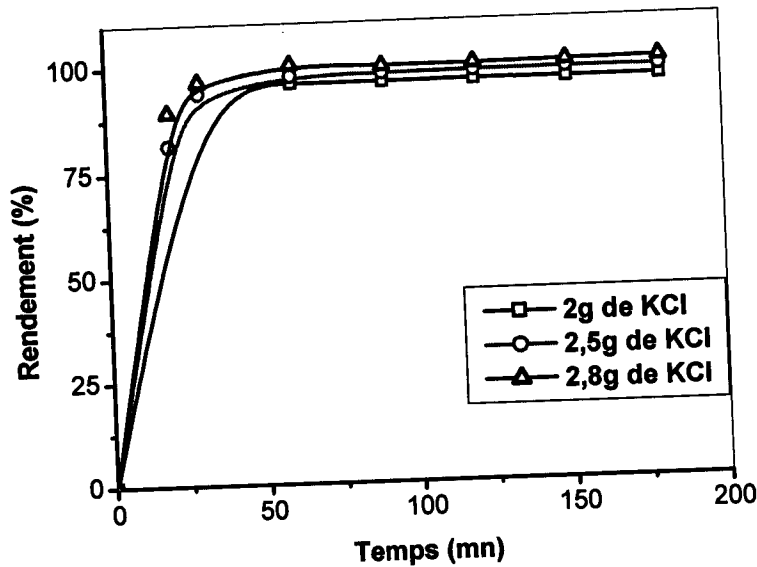
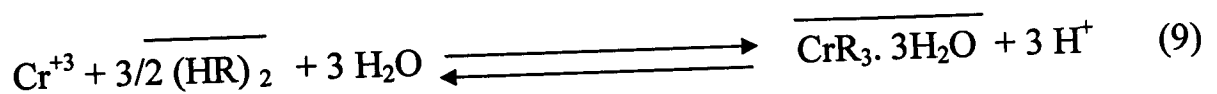


Figure-46- Cinétique d'extraction du chrome (III) par membrane liquide supportée en présence de KCl en fonction du temps en milieu HCl ; pH = 2,05 ; [D2EHPA] = 0,17M.

La figure (46) montre que les courbes des rendements d'extraction augmentent linéairement jusqu'à un certain temps, dit, temps d'équilibre puis elle se stabilise, quelle que soit la quantité de sel ajoutée. Cela nous mène à conclure que les temps d'équilibre lors de l'extraction du chrome (III) pour un système discontinu en présence de KCl sont de :

- ❖ 30 minutes en présence de 2,0g de KCl ;
- ❖ 60 minutes en présence de 2,5g de KCl ;
- ❖ 90 minutes lors de l'utilisation de 2,8g de KCl.

Afin d'écrire la réaction de l'extraction du chrome (III) par membrane liquide supportée pour un système discontinu en présence de KCl, on va utiliser la même méthode de calcul utilisée avec le système continu. Cette dernière nous donnera  $2,90 \cong 3$  donc la forme du complexe formé est  $CrR_3 \cdot 3H_2O$ , et par conséquent, la structure du complexe est identique à celle représentée sur la figure (38).



La perméabilité de la membrane est aussi calculée lors de l'utilisation d'un système discontinu à l'aide de l'équation (15). La figure (47) donnant la perméabilité en fonction du



temps lors de l'extraction du chrome (III) par membrane liquide supportée en présence et en absence de KCl est ci-dessous:

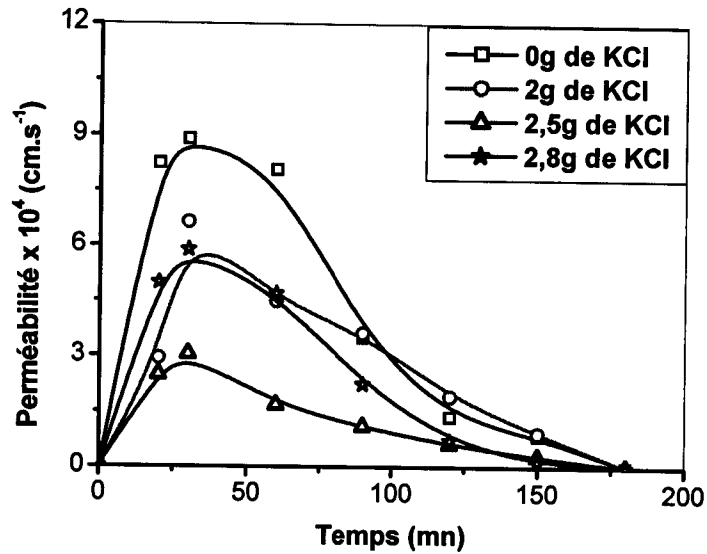


Figure-47- Perméabilité en fonction du temps en milieu HCl ; pH = 2,05 ; [D2EHPA] = 0,17M ; système discontinu.

La figure (47) montre que le maximum de perméabilité est atteint au bout de :

- ❖ 40 minutes lors de l'ajout de 2g de KCl ;
- ❖ 30 minutes en présence de 2,5g de KCl ;
- ❖ 30 minutes avec 2,8g de KCl ;
- ❖ 40 minutes lors de l'extraction sans ajout de sel.

Nous remarquons que le maximum de perméabilité ne correspond pas au temps d'équilibre quelque soit la quantité de sel ajoutée et même en absence de KCl.

L'évolution de la constante de stabilité en fonction du temps lors de l'extraction du chrome (III) par membrane liquide supportée en système continu est donnée dans la figure (48).

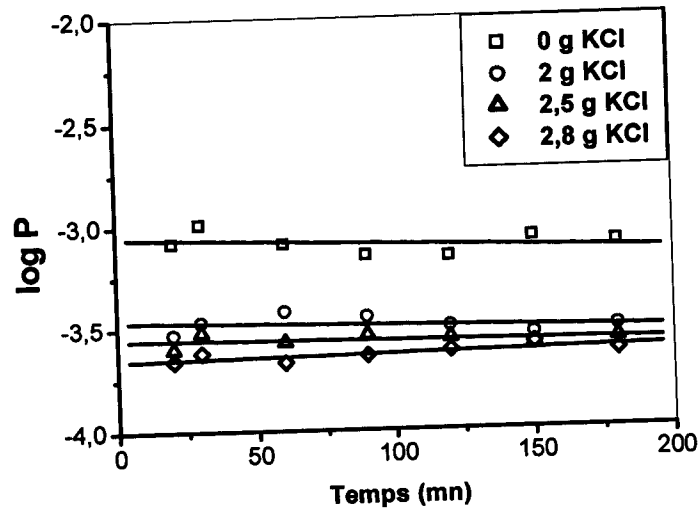


Figure-48- Constante de stabilité en fonction du temps ;  
 pH = 2,05 ; [D2EHPA] = 0,17M ; système discontinu

La figure (48) montre que la constante de stabilité reste sensiblement constante, ce qui montre que les performances de la membrane ne sont pas affectées au cours de l'extraction (Gaikwad, 2003).

La figure suivante donne l'évolution de la constante de stabilité en fonction de la force ionique de la solution d'alimentation lors de l'extraction du chrome (III) par membrane liquide supportée pour un système continu.

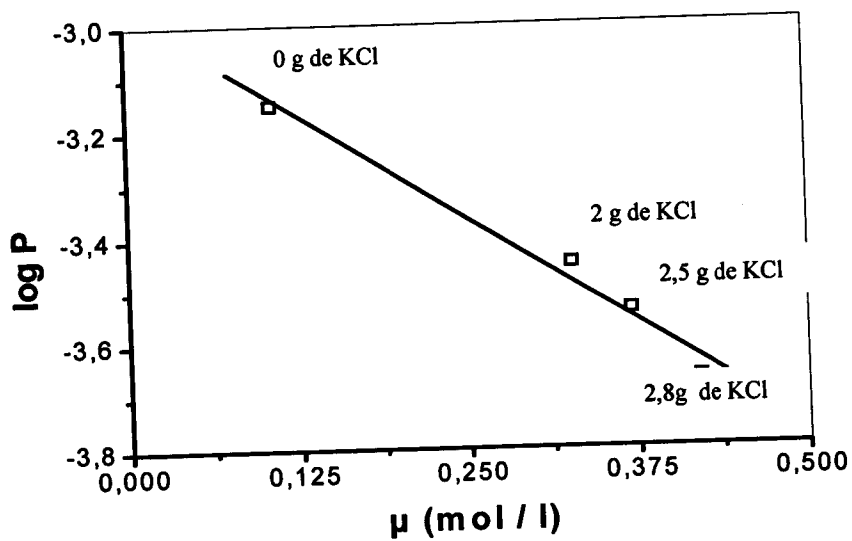


Figure-49- Evolution de la constante de stabilité en fonction de la force ionique de la solution d'alimentation ;  $t_e = 90mn$  ; système continu.

En discontinu, par contre, l'effet d'augmentation de KCl dans le compartiment d'alimentation produit une saturation de la membrane, ce qui entraîne une diminution du coefficient de perméabilité. Ceci est confirmé par le résultat observé sur la figure (49).

## VIII. 2- Extraction par membrane liquide supportée du chrome (III) par le TOPO

Nous allons reprendre les mêmes expériences réalisés lors de l'extraction du chrome (III) par membrane liquide supportée en présence du D2EHPA comme extractant avec un autre extractant dit « TOPO » afin de comparer et d'optimiser les deux extractants.

### VIII. 2. 1- Système continu

Nous avons étudié en premier, l'évolution des rendements d'extraction du chrome (III) par membrane liquide supportée pour un système continu en fonction du temps en milieu HCl. La figure représentative de cette évolution est la suivante :

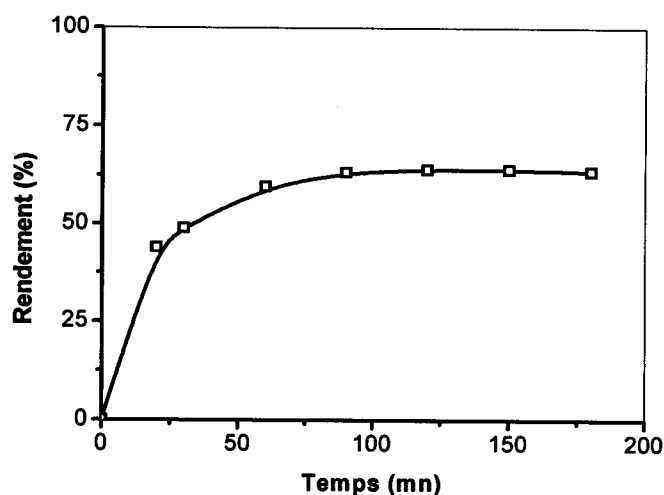
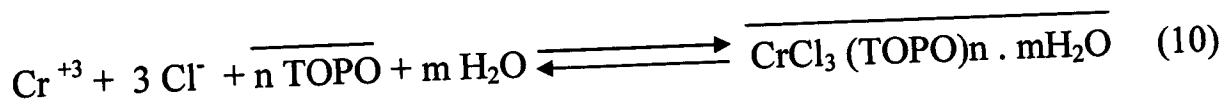


Figure-50- Cinétique d'extraction du chrome (III) par membrane liquide supportée en fonction du temps en milieu HCl ; pH = 2,05 ; [TOPO] = 0,11 M ; système continu.

La figure (50) montre une augmentation des rendements d'extraction jusqu'à atteindre un palier où elle se stabilise, ce qui nous mène à conclure, que le temps d'équilibre est de 120 minutes, temps différent de celui obtenu dans le cas du D2EHPA (90 minutes).

L'équation d'équilibre est la suivante :



Enfin, la perméabilité donnée par la relation (12) nous permet de tracer la courbe de perméabilité en fonction du temps dans le cas de l'extraction du chrome (III) par membrane liquide supportée pour un système continu (Figure 51).

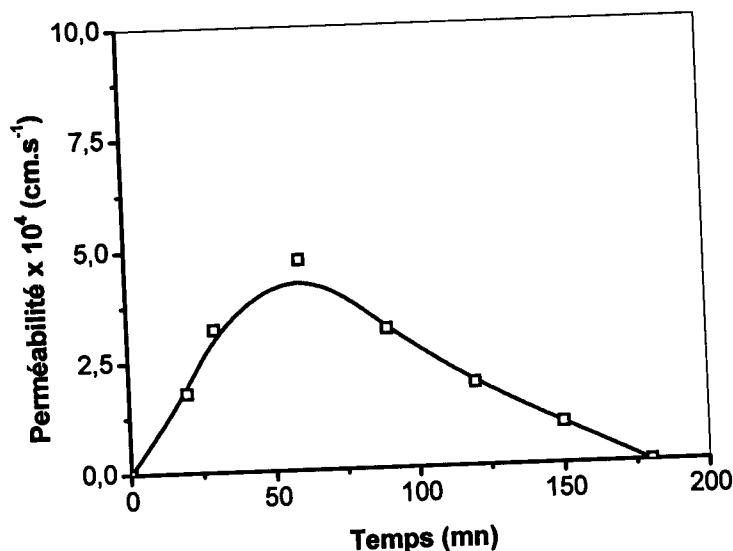


Figure-51- Perméabilité fonction du temps en milieu HCl ;  
pH = 2,05 ; [TOPO] = 0,11M ; système continu.

Cette figure nous révèle que le maximum de perméabilité est atteint au bout de 60 minutes, temps différent du temps d'équilibre qui est de 120 minutes.

### VIII. 2. 2- Système discontinu

Nous avons étudié ensuite l'évolution des rendements d'extraction du chrome (III) par membrane liquide supportée pour un système discontinu en fonction du temps en milieu HCl (figure 52).



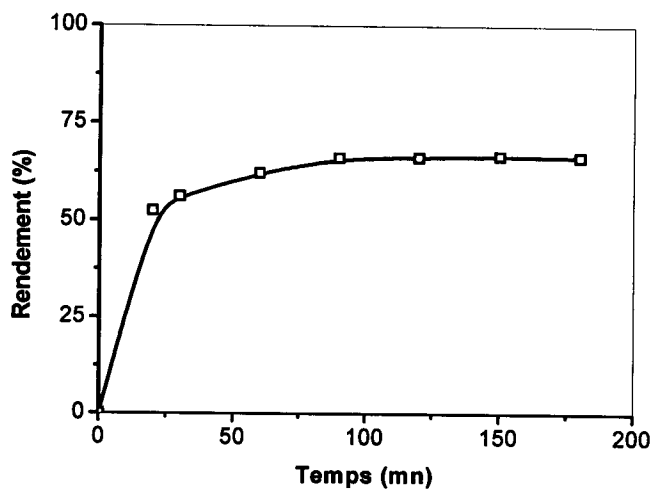
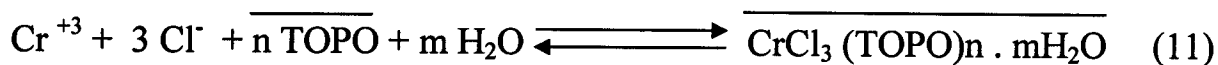


Figure-52- Cinétique d'extraction du chrome (III) par membrane liquide supportée en fonction du temps en milieu HCl ; pH = 2,05 ; [TOPO] = 0,11 M ; système discontinu.

Nous pouvons voir sur la figure (52) une augmentation des rendements d'extraction jusqu'à un certain temps (temps d'équilibre) puis elle se stabilise, ce qui nous mène à conclure que le temps d'équilibre est de 90 minutes, temps identique à celui obtenu lors de l'utilisation du D2EHPA (90 minutes).

L'équation d'équilibre est la suivante :



La figure ci-dessous donne l'évolution de la perméabilité en fonction du temps lors de l'extraction du chrome (III) par une membrane liquide supportée pour un système discontinu.



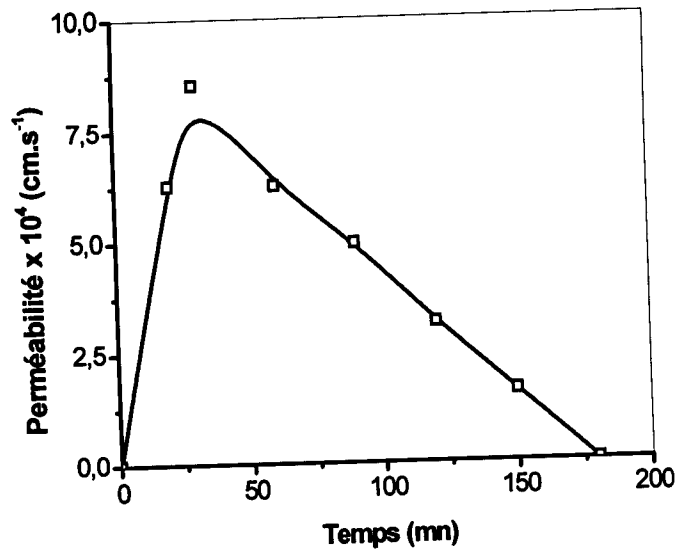


Figure-53- Perméabilité fonction du temps en milieu HCl ;  
 pH = 2,05 ; [TOPO] = 0,11M ; système discontinu.

Cette figure nous montre que la perméabilité augmente jusqu'à atteindre un maximum, puis elle diminue pour devenir nulle au bout de 180 minutes. Donc, on peut conclure que le maximum de perméabilité est atteint au bout de 35 minutes, temps différent du temps d'équilibre qui est de 90 minutes.

### VIII. 2. 3- Extraction du chrome (III) en présence de KCl

Nous allons étudier dans ce qui suit l'influence de la force ionique sur l'extraction par membrane liquide supportée du chrome (III). Pour cela nous avons ajouté du KCl à la solution d'alimentation et nous avons suivi l'évolution des rendements d'extraction en fonction du temps en milieu HCl et à un pH = 2,05 pour les deux systèmes utilisés (continu et discontinu).

#### VIII. 2. 3. 1- Système continu

La courbe qui donne les rendements d'extraction du chrome (III) par membrane liquide supportée pour un système continu en présence de 2,5g de KCl en fonction du temps est la suivante :

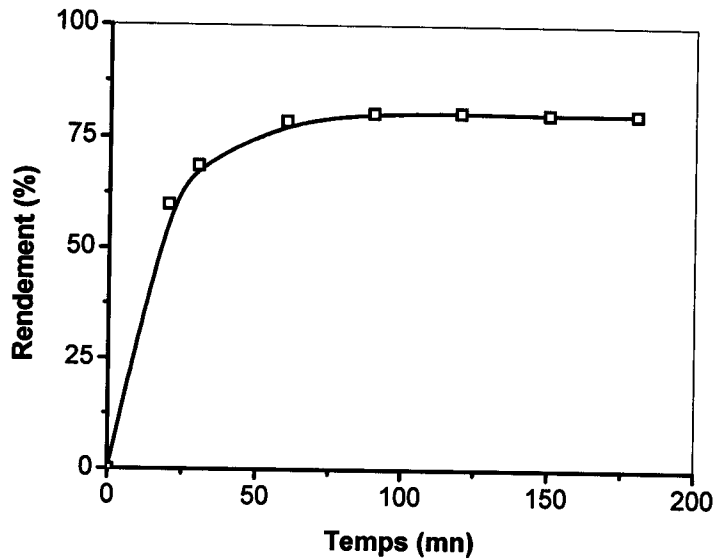
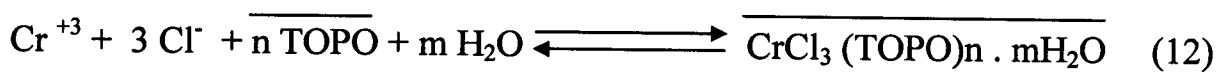


Figure-54- Cinétique d'extraction du chrome (III) par membrane liquide supportée en présence de 2,5g de KCl en fonction du temps en milieu HCl ; pH = 2,05 ; [TOPO] = 0,11M.

La figure (54) montre une augmentation de la courbe jusqu'à un certain temps (90 minutes) puis elle se stabilise. Donc le temps d'équilibre est de 90 minutes, temps différent du temps d'équilibre lors de l'utilisation du D2EHPA comme extractant (60 minutes).

L'équation d'équilibre est la suivante :



La figure qui donne l'évolution de la perméabilité en fonction du temps lors de l'extraction du chrome (III) par une membrane liquide supportée pour un système continu en présence et en absence de KCl est la suivante :

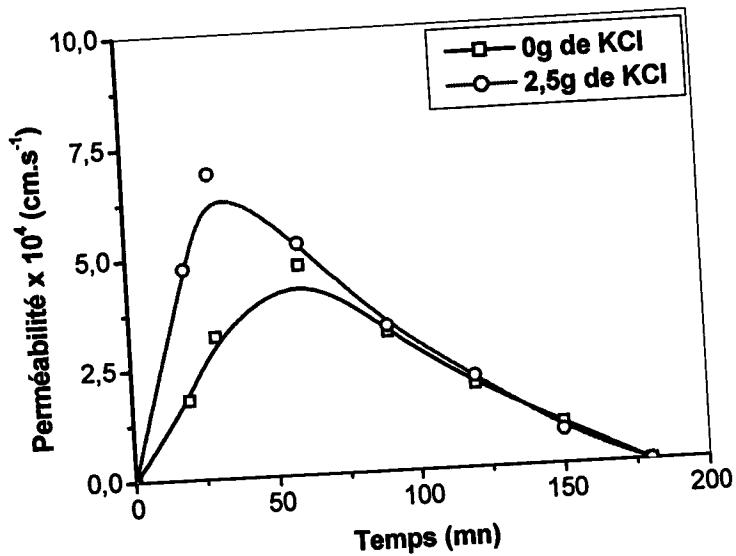


Figure-55- Perméabilité fonction du temps en milieu HCl ;  
 pH = 2,05 ; [TOPO] = 0,11M ; système continu.

Cette figure nous montre que la perméabilité augmente jusqu'à atteindre un maximum puis elle diminue pour devenir nulle au bout de 180 minutes. Donc, on peut conclure que le maximum de perméabilité est atteint au bout de 30 minutes en présence de KCl et au bout de 60 minutes en absence de sel, temps différent du temps d'équilibre qui est de 90 minutes lors de l'ajout de 2,5g de KCl et 120 minutes en absence de sel. On constate que l'ajout de 2,5g de sel fait diminuer le temps d'équilibre et augmente la perméabilité, ce qui est intéressant, industriellement car cela réduira l'énergie nécessaire pour réaliser l'extraction.

La figure (56) nous donne l'évolution de la constante de stabilité en fonction du temps lors de l'extraction du chrome (III) par membrane liquide supportée en système continu.

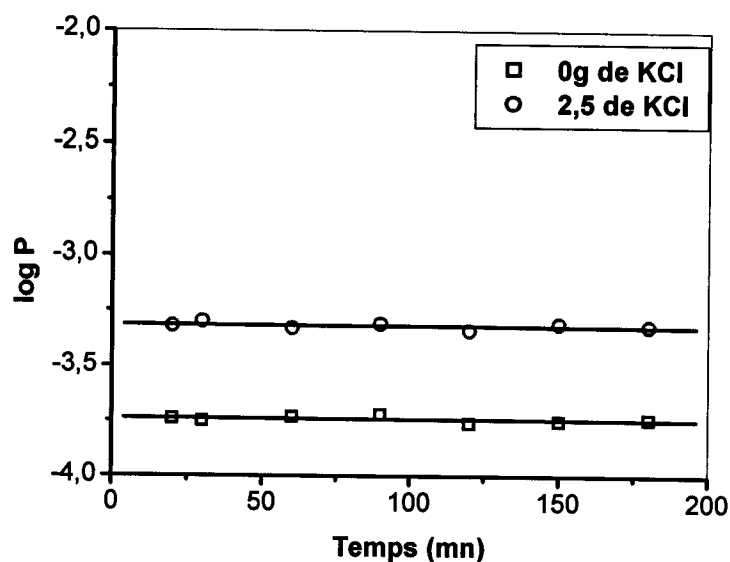


Figure-56- Constante de stabilité en fonction du temps ;  
 pH = 2,05 ; [TOPO] = 0,11M ; système continu

La figure (56) montre que la constante de stabilité reste sensiblement constante, ce qui montre que les performances de la membrane ne sont pas affectées au cours de l'extraction (Gaikwad, 2003). Comme la force ionique augmente par ajout de KCl, la résistance au transfert de masse de la membrane vers le compartiment d'épuration diminue, diminuant ainsi la différence de pression établie entre les deux compartiments ; ce qui entraîne par conséquent une augmentation du coefficient de perméabilité.

### VIII. 2. 3. 2- Système discontinu

La courbe qui donne les rendements d'extraction du chrome (III) par membrane liquide supportée pour un système discontinu en présence de 2,8g de KCl en fonction du temps est la suivante :

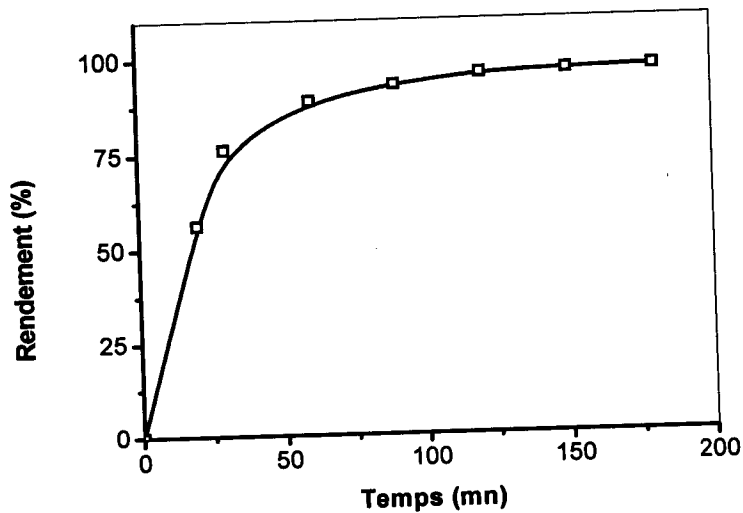
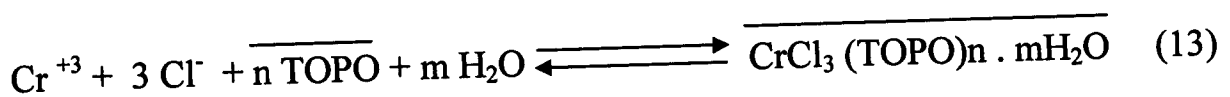


Figure-57- Cinétique d'extraction du chrome (III) par membrane liquide supportée en présence de 2,8g de KCl en fonction du temps en milieu HCl ; pH = 2,05 ; [TOPO] = 0,11M.

La figure (57) montre une augmentation de la courbe jusqu'à un certain temps (90 minutes) puis elle se stabilise. Donc le temps d'équilibre est de 120 minutes, temps différent du temps d'équilibre lors de l'utilisation du D2EHPA comme extractant (90 minutes).

L'équation d'équilibre est la suivante :



La figure ci-dessous donne l'évolution de la perméabilité en fonction du temps lors de l'extraction du chrome (III) par une membrane liquide supportée pour un système continu en présence et en absence de KCl.



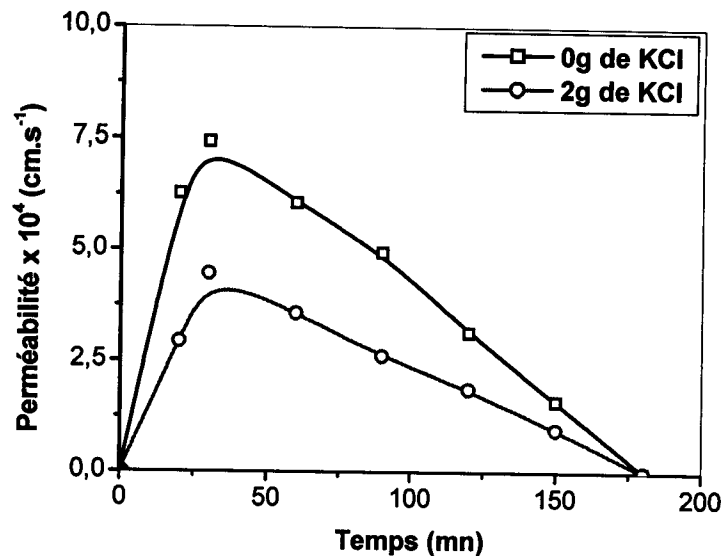


Figure-58- Perméabilité fonction du temps en milieu HCl ;  
pH = 2,05 ; [TOPO] = 0,11M ; système discontinu.

Cette figure nous montre que la perméabilité augmente jusqu'à atteindre un maximum puis, elle diminue pour devenir nulle au bout de 180 minutes. Donc, on peut conclure, que le maximum de perméabilité est atteint au bout de 35 minutes que se soit en absence ou en présence de KCl. Ce temps est différent du temps d'équilibre qui est de 120 minutes.

La figure (59) nous donne l'évolution de la constante de stabilité en fonction du temps lors de l'extraction du chrome (III) par membrane liquide supportée en système discontinu.

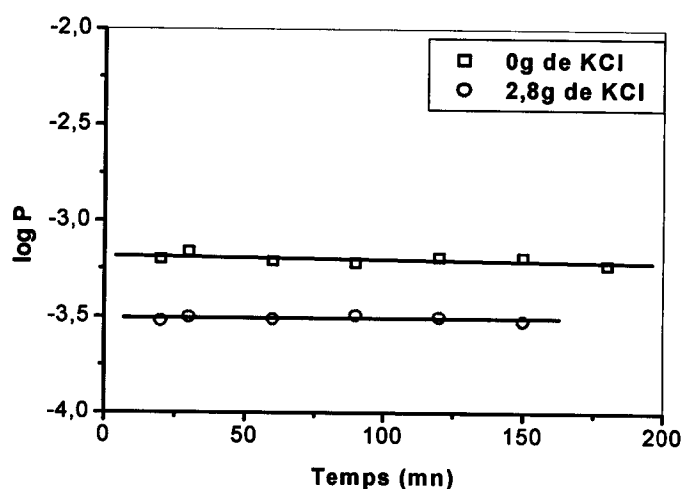


Figure-59- Constante de stabilité en fonction du temps  
; pH = 2,05 ; [TOPO] = 0,11M ; système discontinu

La figure (59) montre que la constante de stabilité reste sensiblement constante, ce qui montre que les performances de la membrane ne sont pas affectées au cours de l'extraction (Gaikwad, 2003). En discontinu par contre, l'effet d'augmentation de KCl dans le compartiment d'alimentation produit une saturation de la membrane, ce qui entraîne une diminution du coefficient de perméabilité.

### VIII. 3- Extraction par membrane liquide supportée du chrome (III) par le mélange D2EHPA/TOPO

Dans cette partie nous étudierons l'effet de la combinaison du TOPO avec le D2EHPA et nous comparerons ces résultats avec ceux obtenus avec le D2EHPA seul et le TOPO seul. Pour réaliser cela nous utiliserons les proportions suivantes : 15% de D2EHPA et 10% de TOPO dans le dichlorométhane (Soko, 2003). En effet, plusieurs études ont montré que l'ajout de TOPO à diverses familles d'extractants, ont produits un effet synergique (Sato, 1988 ; Keisuke, 1997 ; Mathur ; 1998 ; Verhaege, 1999 ; Jianmin, 2000 ; Singhet, 2004).

#### VIII. 3. 1- Système continu

Nous avons étudié l'évolution des rendements d'extraction du chrome (III) par membrane liquide supportée pour un système continu en fonction du temps en milieu HCl. La figure représentative de cette évolution est la suivante :

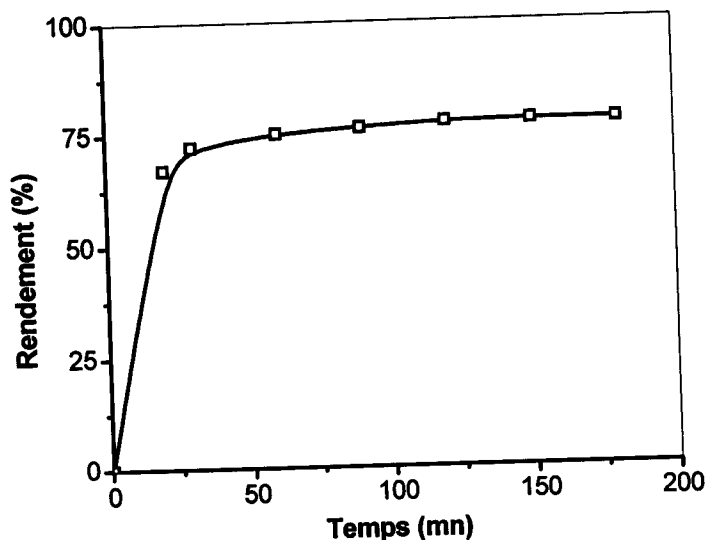
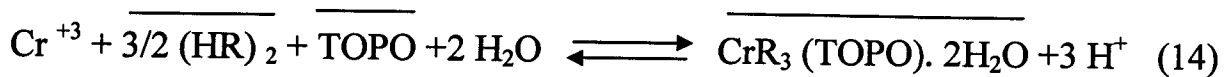


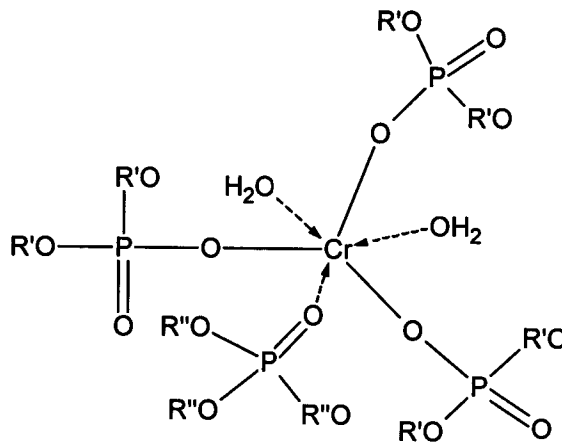
Figure-60- Cinétique d'extraction du chrome (III) par membrane liquide supportée en fonction du temps en milieu HCl ; pH = 2,05 ; 15% D2EHPA et 10% TOPO (v/v).

La figure (60) montre une augmentation des rendements d'extraction jusqu'à atteindre un palier où elle se stabilise, ce qui nous mène à conclure que le temps d'équilibre lors de l'extraction du chrome (III) par membrane liquide supportée pour un système continu est de 120 minutes. C'est le même temps nécessaire pour atteindre l'équilibre dans le cas du TOPO seul, mais ce temps, est différent du temps d'équilibre du D2EHPA seul qui est de 90 minutes.

L'équation d'équilibre est la suivante :



La structure du complexe métallique est donc la suivante :



R' = C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>  
R'' = n-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>

Figure-61- Structure du complexe CrR<sub>3</sub> (TOPO).2H<sub>2</sub>O

Enfin, la perméabilité donnée par la relation (15) nous permet de tracer la courbe de perméabilité en fonction du temps dans le cas de l'extraction du chrome (III) par membrane liquide supportée pour un système continu (Figure 62).



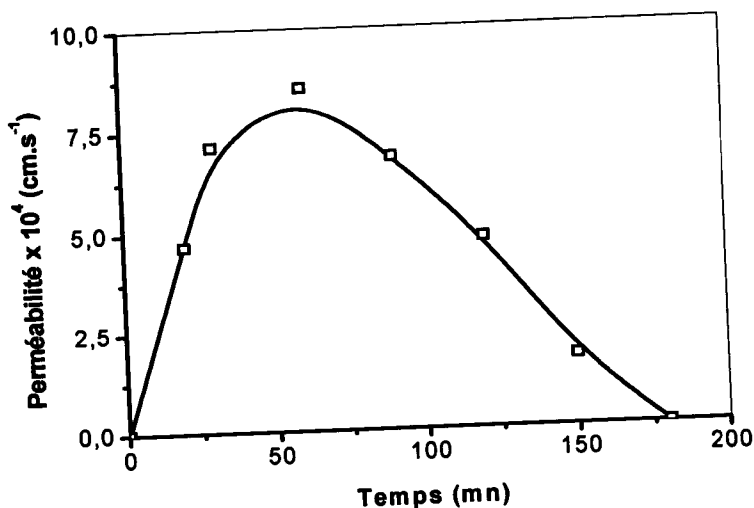


Figure-62- Perméabilité fonction du temps en milieu HCl ;  
pH = 2,05 ; 15% D2EHPA et 10% TOPO (v/v); système continu.

Cette figure nous révèle que le maximum de perméabilité est atteint au bout 60 minutes, temps identique à celui obtenu avec le TOPO seul et avec le D2EHPA seul.

### VIII. 3. 2- Système discontinu

Nous avons étudié l'évolution des rendements d'extraction du chrome (III) par membrane liquide supportée pour un système discontinu en fonction du temps en milieu HCl. La figure représentative de cette évolution est la suivante :

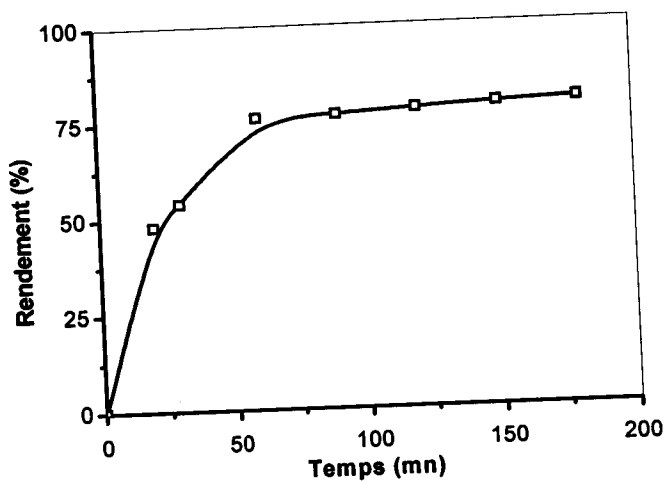
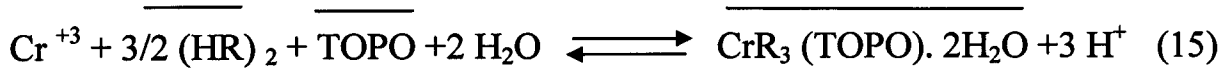


Figure-63- Cinétique d'extraction du chrome (III) par membrane liquide supportée en fonction du temps en milieu HCl ; pH = 2,05 ; 15% D2EHPA et 10% TOPO (v/v).

La figure (63) montre une augmentation des rendements d'extraction jusqu'à atteindre un palier où elle se stabilise, ce qui nous mène à conclure que le temps est de 120 minutes. Ce temps est différent du temps nécessaire pour atteindre l'équilibre dans le cas du TOPO seul et du D2EHPA seul (90 minutes pour les deux cas).

L'équation d'équilibre est la suivante :



La structure du complexe métallique est identique à celle représentée sur la figure (61).

La perméabilité donnée par la relation (15) nous permet de tracer la courbe de perméabilité en fonction du temps dans le cas de l'extraction du chrome (III) par membrane liquide supportée pour un système discontinu (Figure 64).

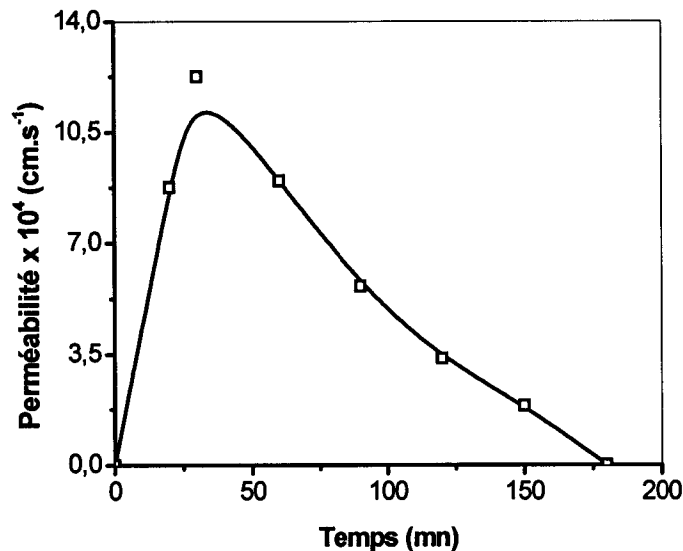


Figure-64- Perméabilité fonction du temps en milieu HCl ;  
pH = 2,05 ; 15% D2EHPA et 10% TOPO (v/v); système discontinu.

Cette figure nous révèle que le maximum de perméabilité est atteint pour un temps de 30 minutes, temps différent de celui de l'équilibre. Par contre, le maximum de perméabilité dans le cas du TOPO seul est de 35 minutes et pour le D2EHPA seul c'est 40 minutes.

### VIII. 3. 3- Extraction du chrome (III) en présence de KCl

Nous allons étudier dans ce qui suit l'influence de la force ionique sur l'extraction par membrane liquide supportée du chrome (III). Pour cela nous avons ajouté du KCl à la solution d'alimentation et nous avons suivi l'évolution des rendements d'extractions en fonction du temps en milieu HCl et à un pH = 2,05 pour les deux systèmes utilisés (continu et discontinu).

#### VIII. 3. 3. 1- Système continu

La courbe qui donne les rendements d'extraction du chrome (III) par membrane liquide supportée pour un système continu en présence de 2,5g de KCl en fonction du temps est la suivante :

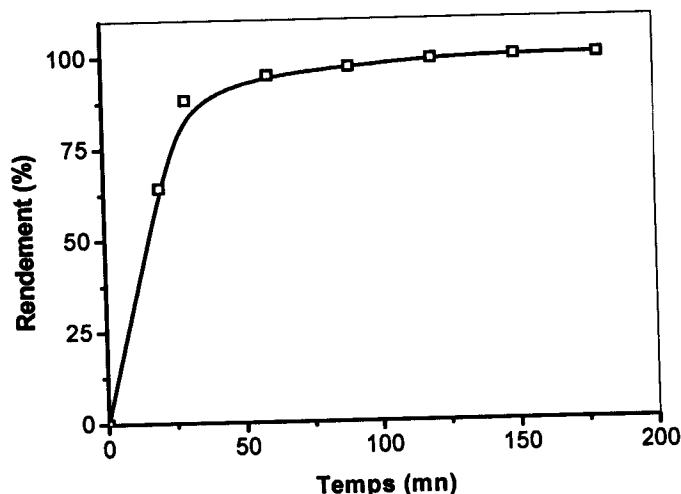
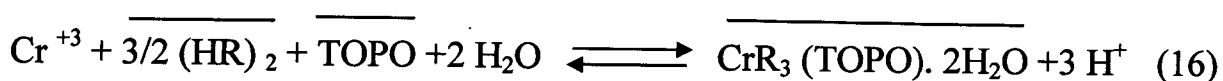


Figure-65- Cinétique d'extraction du chrome (III) par membrane liquide supportée en présence de 2,5g de KCl en fonction du temps en milieu HCl ; pH = 2,05 ; 15% de D2EHPA et 10% de TOPO (v/v).

La figure (65) montre une augmentation de la courbe jusqu'à un certain temps (150 minutes) puis elle se stabilise. Donc le temps d'équilibre dans le cas continu est de 150 minutes, temps différent de celui obtenu lors de l'utilisation du TOPO seul ( $t_e=60mn$ ) ou du D2EHPA seul ( $t_e= 90mn$ ). Nous avons obtenu le maximum de rendement d'extraction (100%) au bout de 150 minutes.

L'équation d'équilibre est la suivante :



La structure du complexe métallique est alors identique à celle représenté sur la figure (61).

La figure qui donne l'évolution de la perméabilité en fonction du temps lors de l'extraction du chrome (III) par une membrane liquide supportée pour un système continu en présence et en absence de KCl est la suivante, sachant que la perméabilité de la membrane est donnée par la relation (12) :

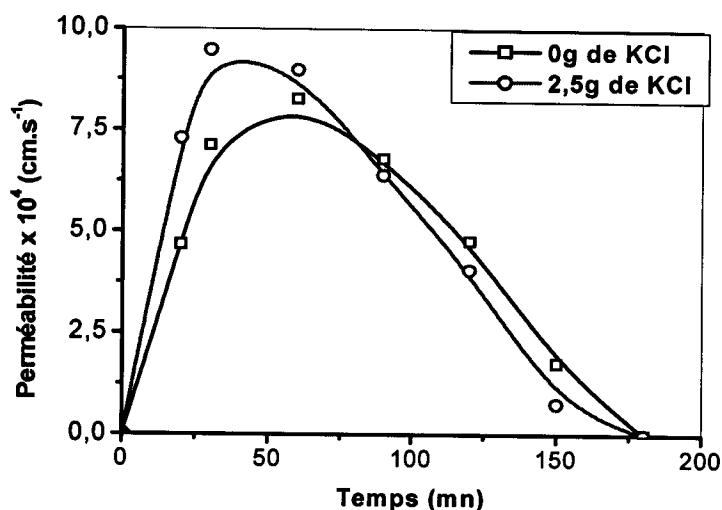


Figure-66- Perméabilité fonction du temps en milieu HCl ;  
pH = 2,05 ; 15% de D2EHPA et 10% de TOPO (v/v); système continu.

Cette figure nous montre que la perméabilité augmente jusqu'à atteindre un maximum puis, elle diminue pour devenir nulle au bout de 180 minutes. Donc, on peut conclure que le maximum de perméabilité est atteint au bout de 40 minutes en présence de KCl et au bout de 60 minutes en absence de sel. Par contre, lors de l'utilisation du TOPO seul, ce maximum est atteint au bout de 30 minutes et dans le cas de l'utilisation du D2EHPA seul, il est atteint après 60 minutes d'agitation.

Nous remarquons également que le maximum de perméabilité correspond au temps d'équilibre pour chacun des deux cas (40 minutes et 60 minutes) en présence et en absence de KCl respectivement.

La figure (67) nous donne l'évolution de la constante de stabilité en fonction du temps lors de l'extraction du chrome (III) par membrane liquide supportée en système continu.

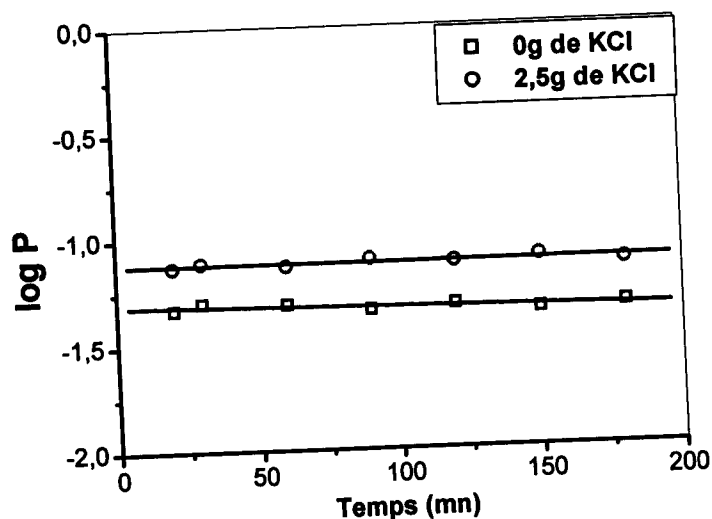


Figure-67- Constante de stabilité en fonction du temps ;  
pH = 2,05 ; 15% de D2EHPA et 10% de TOPO (v/v); système continu

La figure (67) montre que la constante de stabilité reste sensiblement constante, ce qui montre que les performances de la membrane ne sont pas affectées au cours de l'extraction (Gaikwad, 2003). Comme la force ionique augmente par ajout de KCl, la résistance au transfert de masse de la membrane vers le compartiment d'épuration diminue, diminuant ainsi la différence de pression établie entre les deux compartiments ; ce qui entraîne par conséquent une augmentation du coefficient de perméabilité.

### VIII. 3. 3. 2- Système discontinu

La courbe qui donne les rendements d'extraction du chrome (III) par membrane liquide supportée pour un système discontinu en présence de 2,8g de KCl en fonction du temps est la suivante :

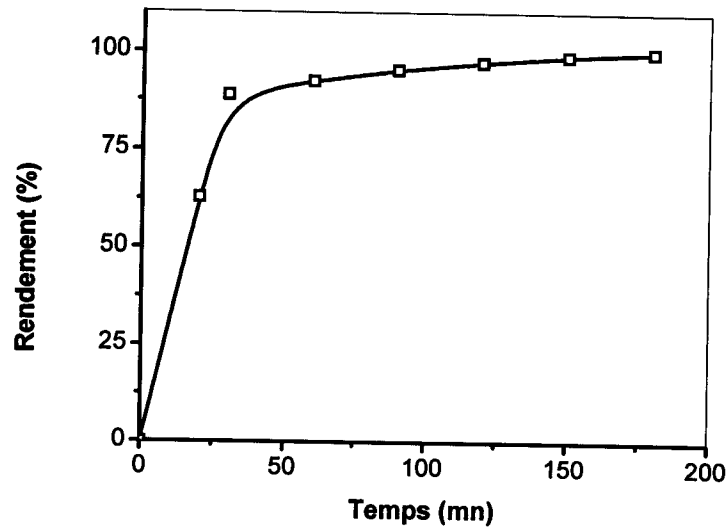
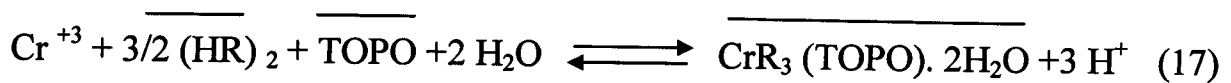


Figure-68- Cinétique d'extraction du chrome (III) par membrane liquide supportée en présence de 2,8g de KCl en fonction du temps en milieu HCl ; pH = 2,05 ; 15% de D2EHPA et 10% de TOPO (v/v).

Le temps d'équilibre pour le système discontinu est de 120 minutes, identique à celui obtenu en utilisant le TOPO seul, mais ce temps est différent dans le cas de D2EHPA seul où il est égal à 90 minutes.

L'équation d'équilibre est la suivante :



La structure du complexe métallique est alors identique à celle représentée sur la figure (61).

La figure ci-dessous donne l'évolution de la perméabilité (calculée à l'aide de la relation 15) en fonction du temps lors de l'extraction du chrome (III) par une membrane liquide supportée pour un système discontinu en présence et en absence de KCl.

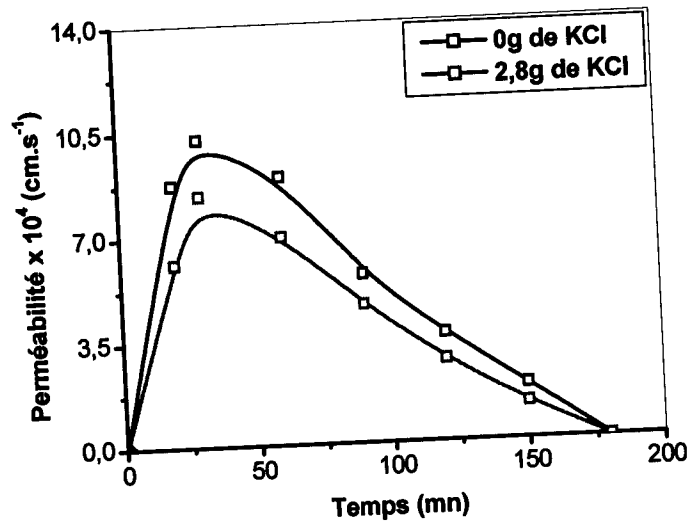


Figure-69- Perméabilité fonction du temps en milieu HCl ;  
 pH = 2,05 ; 15% de D2EHPA et 10% de TOPO (v/v); système discontinu.

Cette figure nous montre que le maximum de perméabilité est atteint au bout de 40 minutes lors de l'extraction du chrome (III) avec le mélange TOPO/D2EHPA comme extractant et cela en absence et en présence de KCl. Ce maximum est différent de celui obtenu lors de l'utilisation du D2EHPA seul (30 minutes) ou du TOPO seul (35 minutes).

La figure (70) nous donne l'évolution de la constante de stabilité en fonction du temps lors de l'extraction du chrome (III) par membrane liquide supportée en système discontinu.

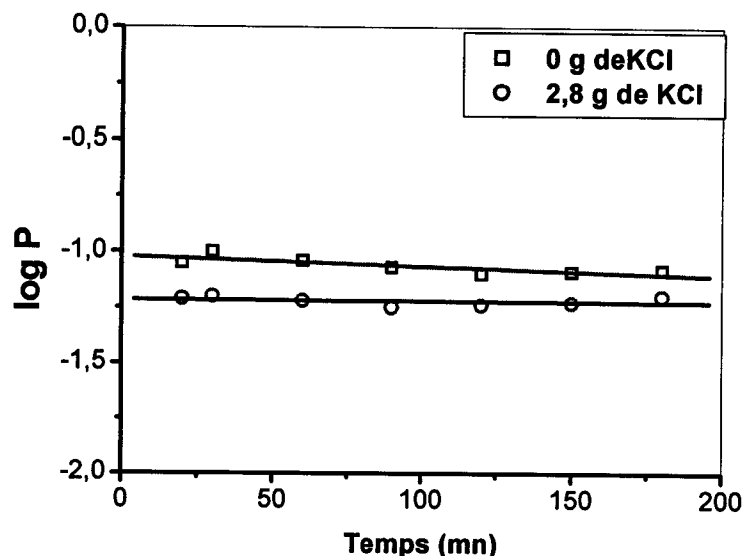


Figure-70- Constante de stabilité en fonction du temps ;  
pH = 2,05 ; 15% de D2EHPA et 10% de TOPO (v/v) ; système discontinu

La figure (70) montre que la constante de stabilité reste sensiblement constante, ce qui montre que les performances de la membrane ne sont pas affectées au cours de l'extraction (Gaikwad, 2003). En discontinu par contre, l'effet d'augmentation de KCl dans le compartiment d'alimentation produit une saturation de la membrane, ce qui entraîne une diminution du coefficient de perméabilité.

Dans nos solutions d'extractions le Cr (III) libre est présent en petites quantités (17,99%) et l'espèce majoritaire est le complexe  $\text{Cr(III)}_4(\text{OH})_6^{6+}$  (81,96%). En absence de KCl on ne rencontre que ces deux espèces au sein de notre solution, par contre, lors de l'addition de sel une autre espèce est rencontrée c'est le  $\text{CrCl}_2^+$  mais en quantité très petites (0,6%). Cette prédominance d'espèce est estimée en utilisant CHEAQS V. L20.1 (Program for Calculating Chemical Equilibria in Aquatic Systems) lors de l'extraction du chrome (III) par membrane liquide supportée à pH = 2,05 et en utilisant différents extractants ((D2EHPA, TOPO et un mélange D2EHPA/TOPO) (Sekkal, 2006).

#### VIII. 4- Ordre des réactions

Nous allons dans cette partie faire l'étude des modes de diffusion qui gouvernent les réactions d'extraction par membrane liquide supportée du chrome (III) en absence et en



présence de KCl, en utilisant, soit le D2EHPA, soit le TOPO, soit le mélange D2EHPA/TOPO. Cette étude sera menée à l'aide des équation sous les trois formes (relations 15, 17 et 19).

### VIII. 4. 1- Diffusion des ions à travers le film liquide autour de la membrane

L'application de l'équation (15) pour l'extraction par membrane liquide supportée du chrome (III) a donné les résultats représentés sur la figure (71).

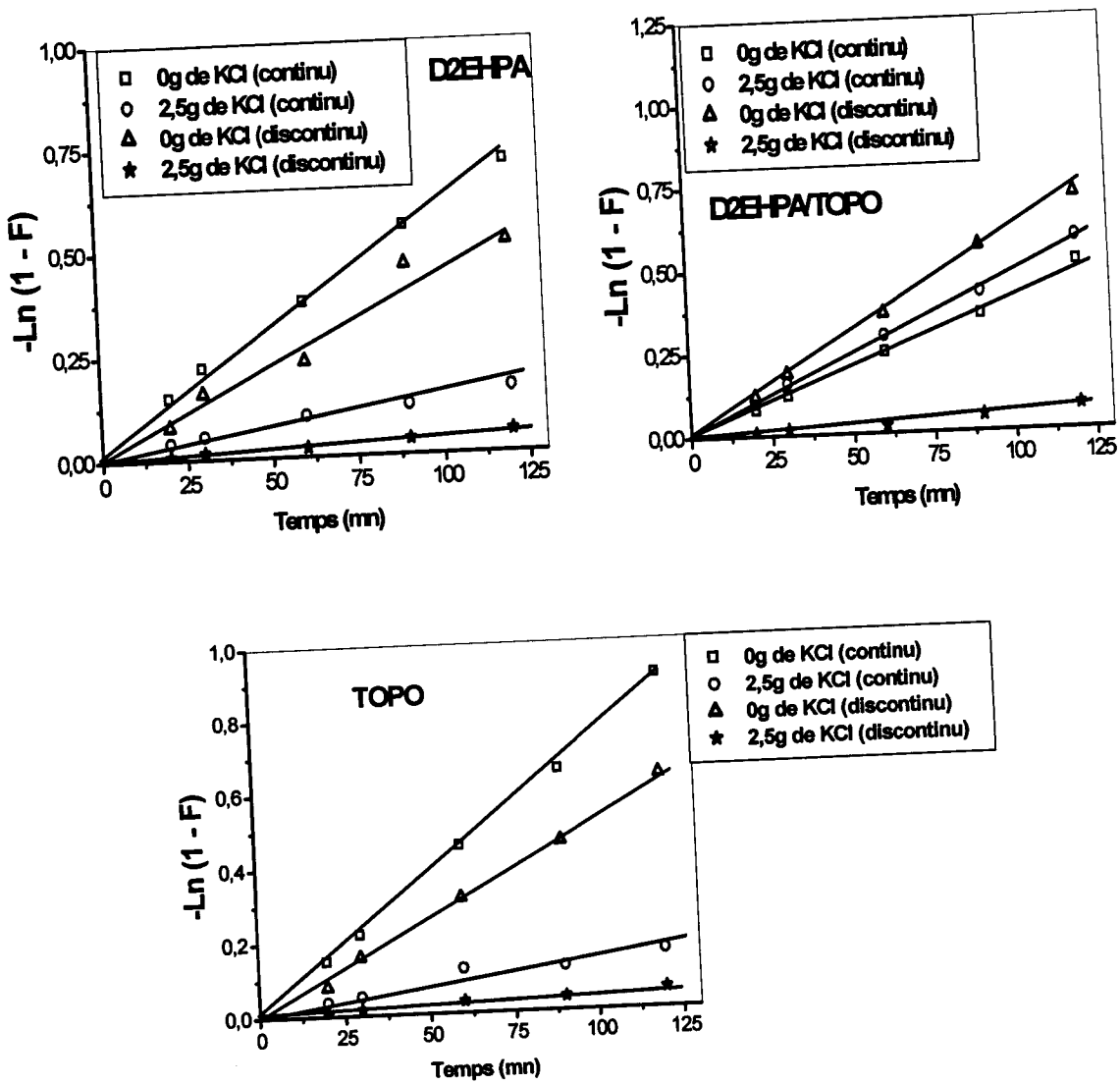


Figure-71- Courbe de l'équation  $-\ln(1-F) = k t$  de l'extraction par membrane liquide supportée du chrome (III) en fonction du temps ;  $[Cr^{3+}] = 5,25 \cdot 10^{-3} M$  ;  $[D2EHPA] = 0,17M$  ;  $[TOPO] = 0,11M$  ;  $pH = 2,05$ .

### VIII. 4. 2- Diffusion des ions dans la membrane

L'application de l'équation (17) pour l'extraction par membrane liquide supportée du chrome (III), pour les extractants utilisés (D2EHPA, TOPO ou le mélange D2EHPA/TOPO), donne la figure suivante.

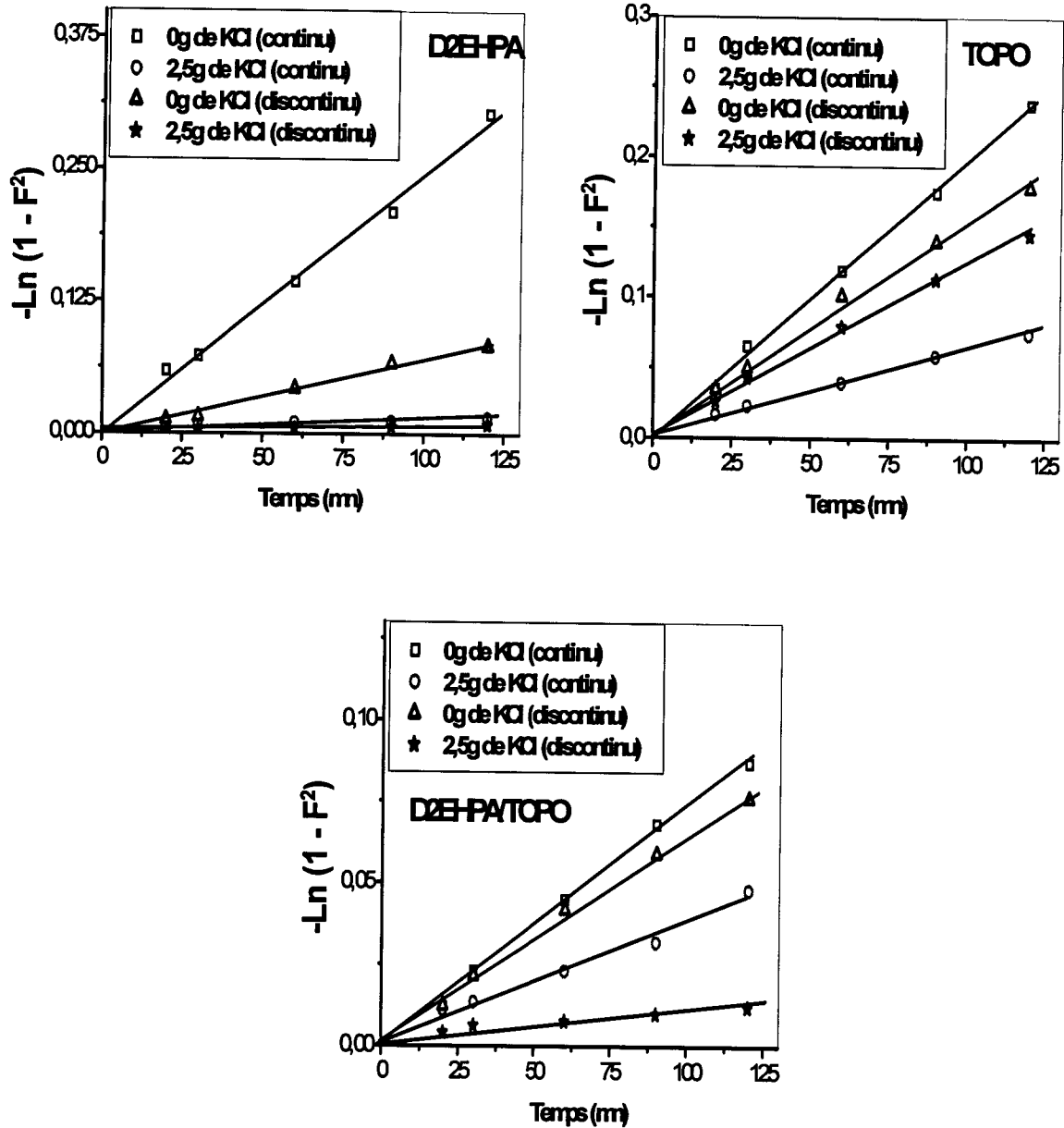


Figure-72- Courbe de l'équation  $-\ln(1 - F^2) = k t$  de l'extraction par membrane liquide supportée du chrome (III) en fonction du temps ;  $[Cr^{3+}] = 5,25 \cdot 10^{-3} M$  ;  $[D2EHPA] = 0,17M$  ;  $[TOPO] = 0,11M$  ;  $pH = 2,05$ .

### VIII. 4. 3- Transfert de masse par réaction chimique

La figure qui donne l'application de l'équation (19) sur l'extraction par membrane liquide supportée du chrome (III) est représentée ci-dessous.

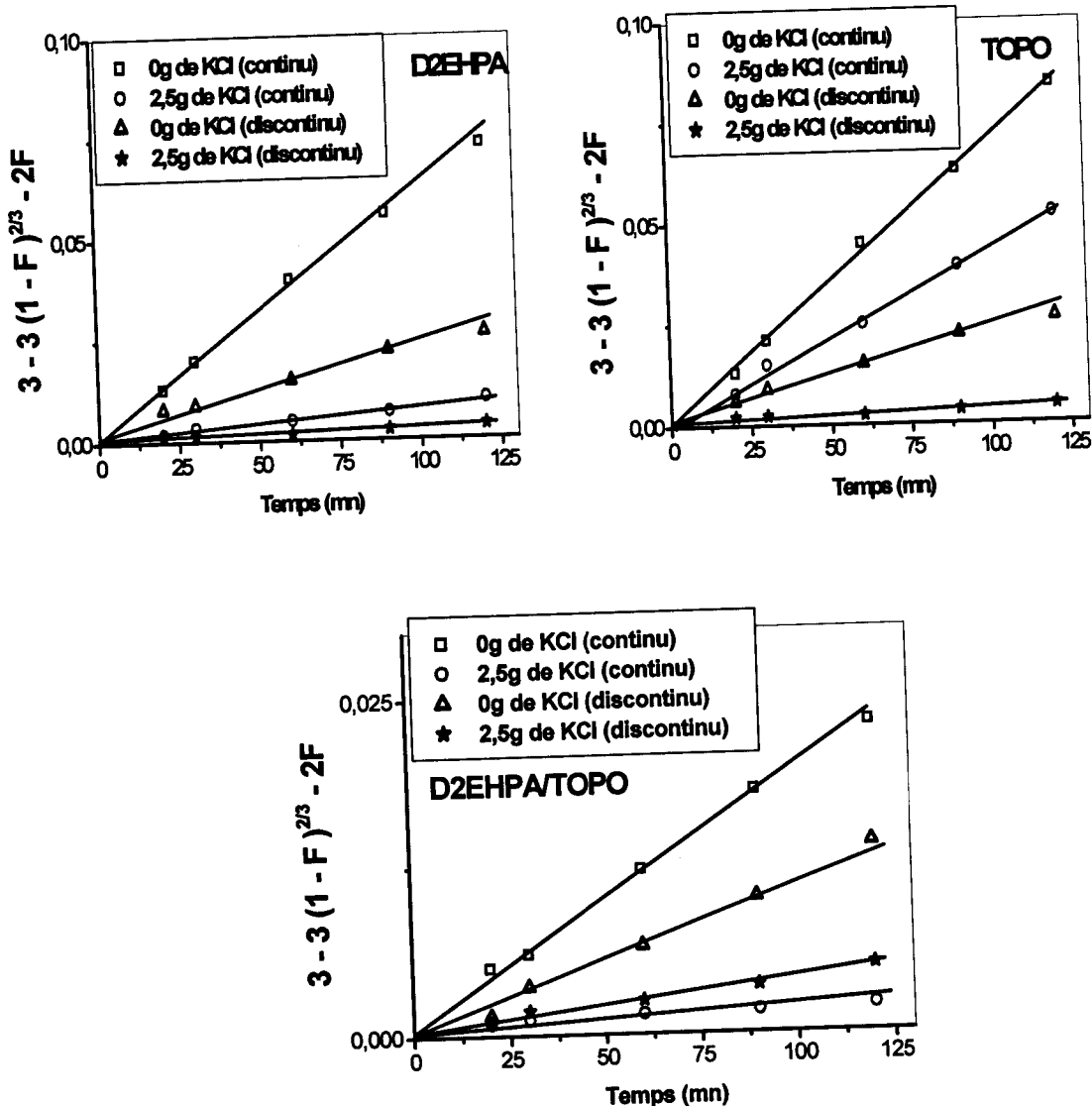


Figure-73- Courbe de l'équation  $(3 - 3(1 - F)^{2/3} - 2F = kt)$  de l'extraction membrane liquide supportée du chrome (III) en fonction du temps ;  $[Cr^{3+}] = 5,25 \cdot 10^{-3} M$  ;  $[D2EHPA] = 0,17M$  ;  $[TOPO] = 0,11M$  ;  $pH = 2,05$ .

Les constantes de vitesse déterminées ainsi que les coefficients de régression des trois modèles de diffusion par membrane liquide supportée du chrome (III) sont résumées dans le tableau (5) :

Tableau -5- Les constantes de vitesses et les coefficients de régression

| Equation de diffusion   |                        | $-\ln(1-F) = kt$             |         | $-\ln(1-F^2) = kt$           |         | $3-3(1-F)^{2/3}-2F=kt$       |         |
|-------------------------|------------------------|------------------------------|---------|------------------------------|---------|------------------------------|---------|
|                         |                        | $k \text{ (mn}^{-1}\text{)}$ | $r^2$   | $k \text{ (mn}^{-1}\text{)}$ | $r^2$   | $k \text{ (mn}^{-1}\text{)}$ | $r^2$   |
| <b>D2EHPA</b>           | <b>0g continu</b>      | 0,00625                      | 0,99794 | 0,00238                      | 0,99735 | $6,66 \cdot 10^{-5}$         | 0,99888 |
|                         | <b>0g discontinu</b>   | 0,00385                      | 0,98576 | $7,16 \cdot 10^{-4}$         | 0,99651 | 0,00025                      | 0,98829 |
|                         | <b>2,5g continu</b>    | 0,0016                       | 0,98832 | $1,76 \cdot 10^{-4}$         | 0,98742 | $8,33 \cdot 10^{-5}$         | 0,99176 |
|                         | <b>2,5g discontinu</b> | $3,66 \cdot 10^{-4}$         | 0,99285 | $7,83 \cdot 10^{-5}$         | 0,9977  | $2,5 \cdot 10^{-5}$          | 0,96523 |
| <b>TOPO</b>             | <b>0g continu</b>      | 0,00408                      | 0,99954 | 0,0019                       | 0,99923 | 0,00075                      | 0,99912 |
|                         | <b>0g discontinu</b>   | 0,006                        | 0,99903 | 0,00168                      | 0,9980  | 0,00025                      | 0,99299 |
|                         | <b>2,5g continu</b>    | 0,0049                       | 0,9644  | $6,66 \cdot 10^{-4}$         | 0,99771 | $4,16 \cdot 10^{-4}$         | 0,99861 |
|                         | <b>2,5g discontinu</b> | 0,00037                      | 0,98918 | 0,00132                      | 0,99844 | $4,16 \cdot 10^{-5}$         | 0,92181 |
| <b>D2EHPA/<br/>TOPO</b> | <b>0g continu</b>      | 0,0075                       | 0,9987  | 0,00075                      | 0,99881 | $2,04 \cdot 10^{-4}$         | 0,99855 |
|                         | <b>0g discontinu</b>   | 0,00535                      | 0,99939 | 0,0007                       | 0,99822 | $1,08 \cdot 10^{-4}$         | 0,99735 |
|                         | <b>2,5g continu</b>    | 0,00201                      | 0,99875 | $3,84 \cdot 10^{-4}$         | 0,9931  | $2,5 \cdot 10^{-4}$          | 0,92205 |
|                         | <b>2,5g discontinu</b> | $5,33 \cdot 10^{-4}$         | 0,97962 | $1,63 \cdot 10^{-4}$         | 0,96208 | $4,16 \cdot 10^{-5}$         | 0,99133 |

L'analyse du tableau ci-dessus montre que le modèle qui décrit le mieux l'extraction par membrane liquide supportée du chrome (III) est :

➤ le modèle de transfert de masse par réaction chimique lors de l'utilisation du D2EHPA en absence et en présence de KCl pour le système continu ( $r^2 = 0,99888$  et  $r^2 = 0,99176$  respectivement) et le modèle de diffusion des ions dans la membrane pour le système discontinu ( $r^2 = 0,99651$  et  $r^2 = 0,9977$  respectivement) ;

➤ le modèle de diffusion des ions à travers le film liquide autour de la membrane en utilisant le TOPO en absence de KCl pour les deux systèmes étudiés (continu avec un  $r^2 = 0,99954$  et discontinu avec un  $r^2 = 0,99903$ ) ;

➤ le modèle de transfert de masse par réaction chimique en utilisant le TOPO en présence de KCl pour le système continu ( $r^2 = 0,99861$ ) et le modèle de diffusion des ions dans la membrane pour le système discontinu ( $r^2 = 0,99881$ );

➤ le modèle de diffusion des ions à travers le film liquide autour de la membrane lors de l'utilisation du mélange D2EHPA/TOPO en absence de KCl pour le système discontinu ( $r^2 = 0,99939$ ) et en présence de KCl pour le système continu ( $r^2 = 0,99875$ );

➤ le modèle de diffusion des ions dans la membrane lors de l'utilisation du mélange D2EHPA/TOPO en absence de KCl pour le système continu ( $r^2 = 0,99881$ ) et le

modèle transfert de masse par réaction chimique en présence de KCl pour le système discontinu ( $r^2 = 0,99133$ ).

## **IX- Comparaison entre les différentes méthodes d'extraction du chrome (III)**

Dans cette partie nous allons comparer et optimiser les trois méthodes d'extraction : extraction liquide-liquide, extraction par membrane liquide supportée et l'extraction par coacervat dans le cas de l'extraction du chrome (III). Nous allons donner par la suite la meilleure méthode d'extraction et ce choix se fera suivant :

- ❖ Les quantités et la nature des solvants utilisés ;
- ❖ Les meilleurs rendements d'extraction ;
- ❖ Les moins coûteux.

En premier, nous comparerons les performances des différents extractants utilisés lors de l'extraction liquide-liquide du chrome (III) afin de choisir l'extractant le plus adéquat. Ensuite, nous donnerons le système d'extraction par membrane liquide supportée et les extractants utilisés pour cette technique qui donneront les meilleurs rendements. Enfin, nous allons comparer les trois méthodes d'extraction.

### **IX. 1- Comparaison lors de l'extraction liquide-liquide du chrome (III)**

Comme nous l'avons mentionné, nous allons dans cette partie étudier l'effet des différents extractants sur l'extraction liquide-liquide du chrome (III).

La figure donnant la comparaison entre les rendements d'extraction liquide-liquide du chrome (III) en fonction du temps pour tous les extractants utilisés (D2EHPA, TOPO et le mélange D2EHPA/TOPO) en absence et en présence de 2,5g de KCl est la suivante :

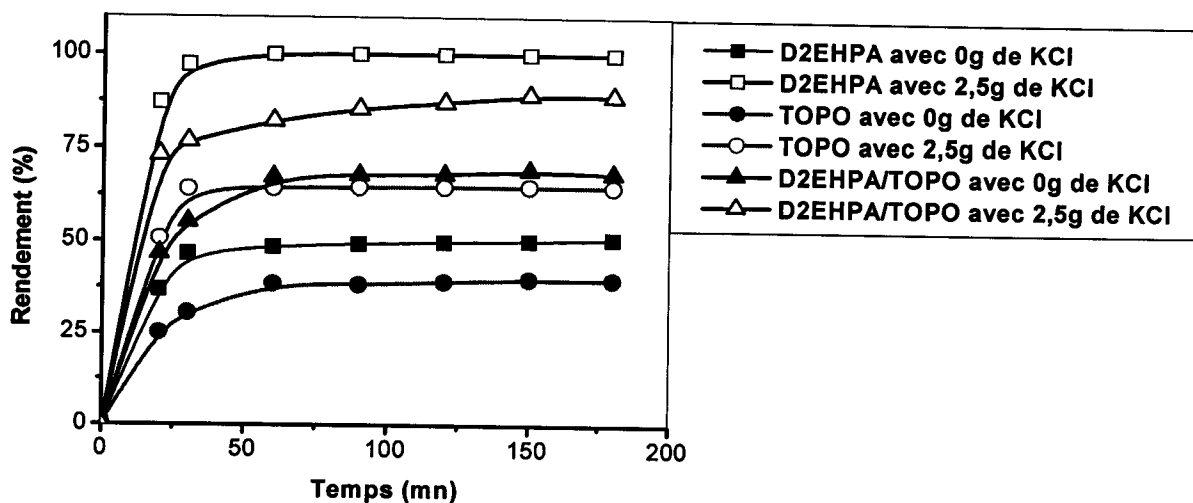


Figure-74- Cinétique d'extraction liquide-liquide du chrome (III) en fonction du temps en milieu HCl ; pH = 2,05.

A partir de la figure ci-dessus on peut tirer les conclusions suivantes :

- ◆ Les meilleurs rendements d'extractions sont obtenus lors de l'utilisation du mélange d'extractants (D2EHPA/TOPO) en absence de KCl. Le rendement passe de 40% lors de l'utilisation du TOPO seul, et de 50% pour le D2EHPA seul à 69% lors de l'utilisation du mélange d'extractants.
- ◆ Par contre, lors de l'ajout de 2,5g de KCl à la phase aqueuse, les meilleurs rendements sont ceux obtenus lors de l'utilisation du D2EHPA seul 100% contre 88% pour le mélange D2EHPA/TOPO et seulement 64% pour le TOPO seul.
- ◆ La présence de KCl fait augmenter les rendements de l'extraction liquide-liquide du chrome (III) et cela quelque soit l'extractant utilisé : la présence de 2,5g KCl fait augmenter le rendement d'extraction par le D2EHPA de 50% à 100%, le rendement d'extraction du TOPO de 40% à 64% et celui du mélange D2EHPA/TOPO de 68% à 89%.
- ◆ Le mélange D2EHPA/TOPO présente un effet synergique qu'en absence de KCl lors de l'extraction liquide-liquide du chrome (III).

L'analyse de cette figure nous permet de conclure que le meilleur extractant que nous pouvons utiliser lors de l'extraction liquide-liquide du chrome (III) est le D2EHPA, ce dernier peut donner des rendements d'extraction allant jusqu'à 100% si on ajoute 2,5g de KCl à la phase aqueuse.

## IX. 2- Comparaison lors de l'extraction par membranes liquides supportées du chrome (III)

La figure (75) donne la comparaison entre les rendements d'extraction par membrane liquide supportée (système continu et système discontinu) du chrome (III) en fonction du temps pour tous les extractants utilisés (D2EHPA, TOPO et le mélange D2EHPA/TOPO) en absence et en présence de KCl.

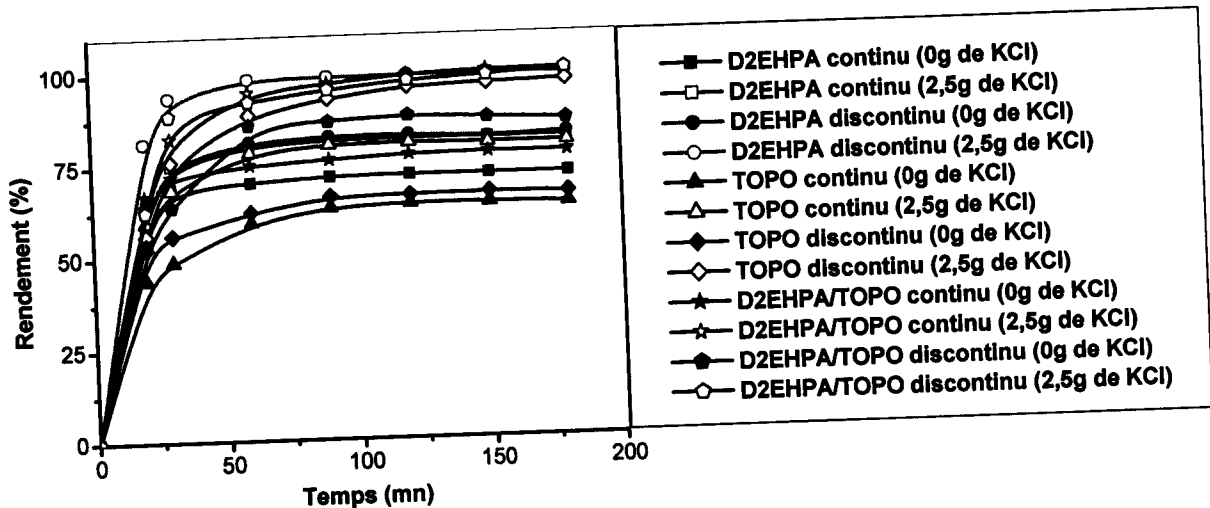


Figure-75- Cinétique d'extraction par membrane liquide supportée du chrome (III) en fonction du temps en milieu HCl ; pH = 2,05.

La figure ci-dessus montre que :

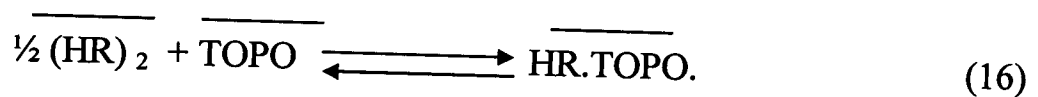
- ❖ L'extraction par le système discontinu donne de meilleurs rendements que par un système continu et cela en absence et en présence de KCl et quelque soit l'extractant utilisé. Par exemple, en absence de KCl les rendements sont de 81%, 63% ou 77% pour le système discontinu contre 71%, 66% ou 86% pour un système continu lors de l'extraction du chrome (III) par le D2EHPA, le TOPO ou le mélange D2EHPA/TOPO respectivement.
- ◆ La présence de KCl fait augmenter le rendement d'extraction et cela quelque soit l'extractant utilisé.
- ◆ La présence de 2,5g KCl fait augmenter le rendement de l'extraction pour un système continu de 71% à 100% lors de l'utilisation du D2EHPA, de 63% à 80% pour le TOPO et de 75% à 99% pour le mélange D2EHPA/TOPO.

♦ Pour le système discontinu la présence du sel fait augmenter les rendements de 81% à 100% dans le cas du D2EHPA, de 66% à 98% dans le cas du TOPO est de 86% à 100% pour le mélange D2EHPA/TOPO.

♦ Lors de l'utilisation du D2EHPA comme extractant on remarque que les deux systèmes (continu et discontinu) ont approximativement le même rendement : 99% pour le système discontinu contre 100% pour le système continu. On peut donc utiliser l'un des deux systèmes au choix pour l'extraction du chrome (III) en présence de 2,5g de KCl.

♦ Pour le TOPO la présence de 2,5g de KCl donne un plus grand rendement dans le cas discontinu 95% contre 80% pour le cas continu, donc on peut conclure que lors de l'utilisation du TOPO comme extractant dans l'extraction du chrome (III) il est préférable d'utiliser un système discontinu.

♦ Dans la cas de l'extraction du chrome (III) par le mélange D2EHPA/TOPO, la présence de KCl donne le même rendement d'extraction de 100% à  $t_e=120mn$ , aussi bien dans le cas discontinu que dans le cas continu. On peut donc utiliser l'un des deux systèmes au choix. Cela montre que le D2EHPA en présence du TOPO forme un produit combiné de la forme :



Ce qui explique que pour atteindre un rendement de 100%, le temps d'équilibre dans le cas du mélange est plus long.

D'après l'étude faite plus haut, les rendements d'extraction sont toujours presque identiques pour les deux systèmes étudiés (continu et discontinu) et pour les différents extractants utilisés (D2EHPA, TOPO ou le mélange D2EHPA/TOPO) donc pour mieux trancher quand aux choix des systèmes et des extractants nous avons décidé de faire l'étude suivante.

On représente en premier lieu les rendements d'extraction du chrome (III) par membrane liquide supportée pour les systèmes discontinu et continu en fonction de la concentration de KCl en utilisant le D2EHPA comme extractant.



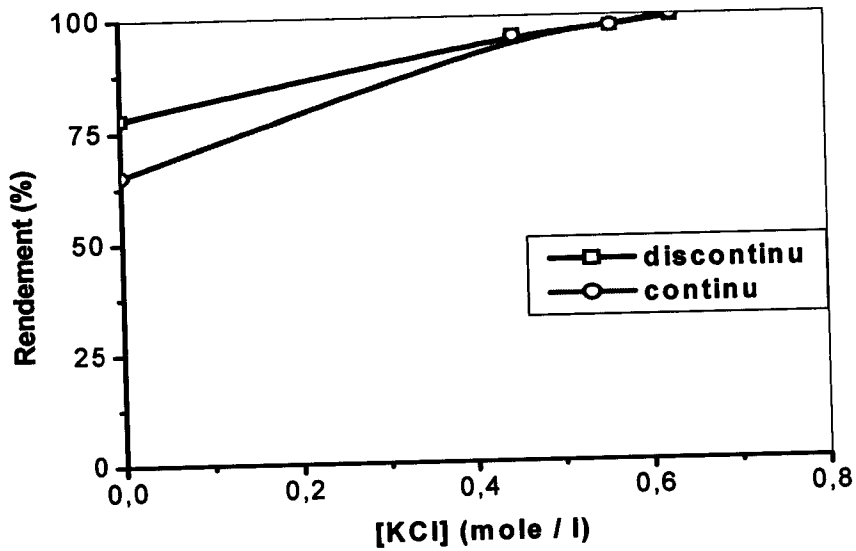
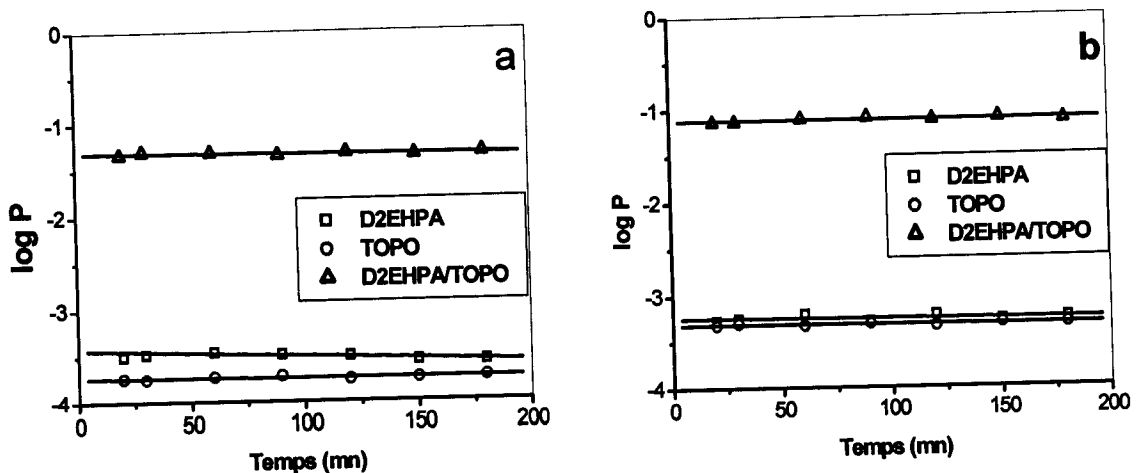


Figure-76- Rendement d'extraction en fonction de la concentration en KCl en milieu HCl ; pH = 2,05 ; [D2EHPA] = 0,17M .

La figure (76) montre qu'au-delà d'une concentration en KCl ajoutée égale à 0,5M, les deux systèmes se confondent, le rendement est de 100% pour une concentration en KCl de 0,64M.

Ensuite, on trace la constante de stabilité en fonction du temps pour les trois extractants utilisés (D2EHPA, TOPO et le mélange D2EHPA/TOPO), et cela, en absence et en présence de KCl pour les deux systèmes continu et discontinu. La figure suivante regroupe cela :



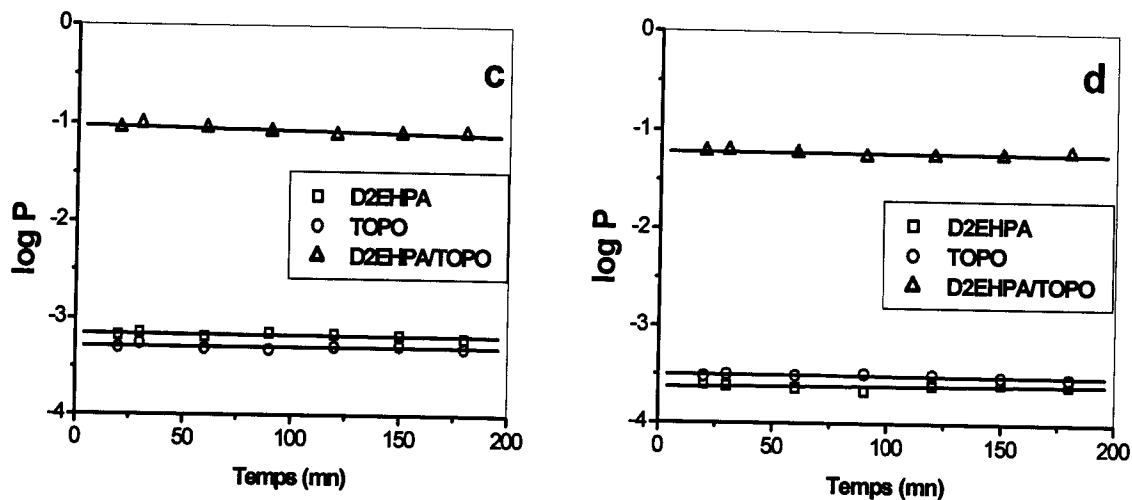


Figure-77- Constante de stabilité en fonction du temps ; pH = 2,05 ;

(a) système continu en absence de KCl ; (b) système continu en présence de 2,5g de KCl ;  
 (c) système discontinu en absence de KCl ; (d) système discontinu en présence de 2,5g de KCl.

La figure (77) montre la présence d'un effet de synergie dans le transport des ions du chrome (III) lors de l'utilisation du mélange D2EHPA/TOPO. L'effet de synergie est basé sur l'échange ionique entre l'espèce métallique, le complexe formé et sur la solvation. Ce système (D2EHPA/TOPO) peut présenter un effet synergique pour d'autres métaux présents dans d'autres solutions aqueuses (réelles ou synthétiques), cela se fait selon la nature du complexe formé et la solvation du milieu réactionnel (Van de Voorde, 2004).

On peut donc conclure, près cette étude que l'extraction par membrane liquide supportée est meilleure avec un système discontinu qu'avec un système continu. Par conséquent, on peut dire que l'extraction par membrane liquide supportée utilisant un système discontinu, le D2EHPA ou le mélange D2EHPA/TOPO comme extractant et 2,5g de KCl est la plus adéquate car elle mène à un rendement de 100%.

### IX. 3- Comparaison lors de l'extraction par coacervat du chrome (III)

Enfin dans cette partie nous allons étudier l'influence de tensioactif sur les rendements d'extraction du chrome (III). Pour cela nous avons tracé l'évolution des rendements d'extraction en fonction du temps (figure 78).

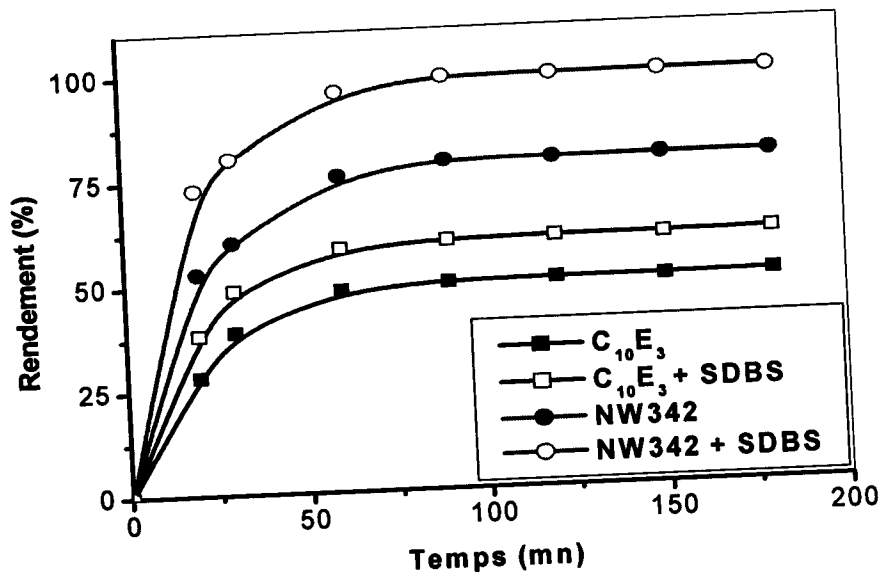


Figure-78- Cinétique d'extraction par coacervat du chrome (III) en fonction du temps ; pH = 2,05 ; 6% de NW342 ; 2% de  $C_{10}E_3$  ; 0,2% de SDBS.

L'analyse de cette figure nous permet de dire que :

- ◆ Les meilleurs rendements d'extractions sont obtenus lors de l'utilisation du NW342 comme tensioactif lors de l'extraction du chrome (III). Le rendement passe de 50% lors de l'utilisation du  $C_{10}E_3$  à 78,5% lors de l'utilisation du NW342.
- ◆ L'ajout du SDBS fait augmenter les rendements d'extraction et cela quelque soit le tensioactif utilisé. L'addition de 0,2% en masse de SDBS fait passer les rendements de 50% à 60% dans le cas du  $C_{10}E_3$  et de 78,5% à 98,5% dans le cas du NW342.

Cette comparaison nous permet alors de conclure que la combinaison entre le 6% de NW342 et 0,2% de SDBS est celle qui est recommandée lors de l'extraction du chrome (III) par coacervat, car elle peut aboutir à une extraction presque totale du chrome (III) (98,5%).

#### IX. 4- Comparaison entre les trois méthodes d'extraction

Nous allons dans ce qui suit comparer les trois méthodes d'extraction liquide-liquide, par membrane liquide supportée et par coacervat.

La figure suivante donne les rendements d'extraction du chrome (III) en fonction du temps dans le cas de l'extraction liquide-liquide, l'extraction par membrane liquide supportée et l'extraction par coacervat.

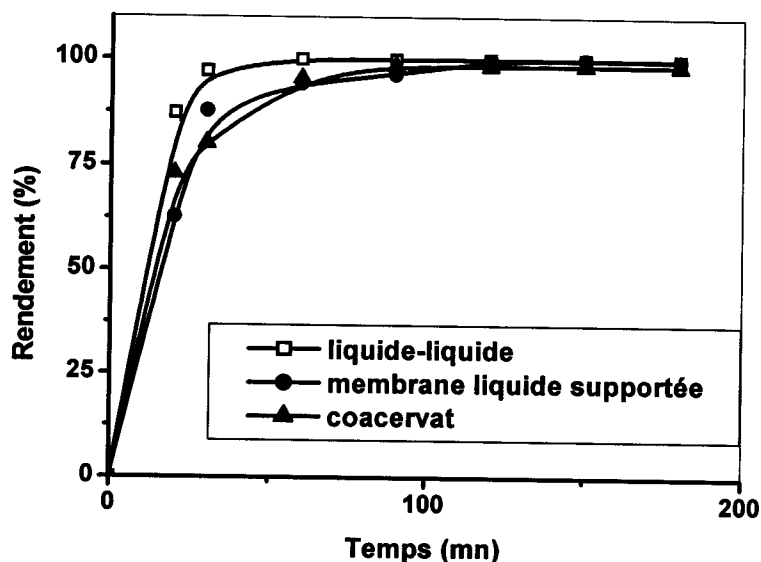


Figure-79- Rendement d'extraction du chrome (III) en fonction du temps.

Cette figure montre que les trois techniques d'extraction donnent de bons rendements, 98,5% lors de l'extraction par coacervat et 100% pour deux autres techniques (liquide-liquide et par membranes liquides supportées), donc on ne peut les comparer sur ce point. Par contre alors que les deux techniques donnant une extraction totale du chrome (III) utilisent des solvants à des quantités plus ou moins importantes, l'extraction par coacervat n'a besoin que d'eau comme solvant, ce qui est, à son avantage. De plus, l'extraction par point de trouble utilise des produits (tensioactifs) biodégradables ce qui la rend d'autant plus intéressante environnementalement.

Le tableau suivant regroupe les avantages ainsi que les inconvénients de ces trois techniques d'extraction, cela nous aidera à orienter notre choix sur l'une de ces techniques plus que sur les autres.

Tableau-6- Avantages et inconvénients des techniques d'extraction du chrome (III)

| Techniques d'extraction       | Avantages  | Inconvénients   |
|-------------------------------|--|---|
| Liquide-liquide               |  | <ul style="list-style-type: none"> <li>❖ Large consommation des produits purs</li> <li>❖ Coût élevé pour l'acquisition et la disposition des solvants</li> <li>❖ Utilisation des solvants qui dégradent l'environnement</li> <li>❖ Difficulté à la connexion directe aux instruments analytiques</li> </ul> |
| Membranes liquides supportées | <ul style="list-style-type: none"> <li>❖ Grande sélectivité</li> <li>❖ Puissance d'enrichissement élevée</li> <li>❖ Aptitude facile à l'automatisation</li> <li>❖ Diminution considérable du volume de la phase organique donc la possibilité d'employer des ligands chers</li> <li>❖ Grande efficacité (flux interfaciaux élevés)</li> <li>❖ Grande sélectivité des procédés de séparation</li> </ul>   | <ul style="list-style-type: none"> <li>❖ Pas de discrimination entre les différentes petites molécules</li> <li>❖ Coût élevé pour l'acquisition et la disposition des solvants</li> <li>❖ Utilisation des solvants qui dégradent l'environnement</li> </ul>   |
| Coacervat                     | <ul style="list-style-type: none"> <li>❖ Grande solubilité dans l'eau</li> <li>❖ Une faible sensibilité à la présence d'électrolytes</li> <li>❖ Une faible sensibilité aux pH</li> <li>❖ De bonnes propriétés toxicologiques</li> <li>❖ Une position avantageuse par rapport aux réglementations en vigueur</li> <li>❖ Une facilité d'approvisionnement</li> <li>❖ Un bon rapport coût/efficacité</li> <li>❖ Une large variété de produits disponible</li> <li>❖ biodégradabilité</li> </ul> |   |

Ce tableau permet de conclure que l'extraction par coacervat est la technique d'extraction la plus adéquate pour l'extraction du chrome (III).



## X- Conclusions

L'extraction par coacervat des cations chromiques a été réalisée à l'aide de micelles mixtes formées à partir de mélanges de tensioactifs non ionique et anionique. Alors que les tensioactifs non ioniques permettent l'obtention de deux phases, les tensioactifs anioniques jouent le rôle du complexant.

L'efficacité d'extraction a été évaluée par quatre paramètres : le pourcentage de chrome (III) extrait, concentration résiduelle en tensioactif dans la phase diluée et les proportions volumiques des phases.

Les résultats d'expériences réalisées sur des solutions polluées par du chrome (III) sont très prometteurs, les pourcentages d'extraction sont de 98,5% si on utilise un mélange de 6% de NW342 et 0,2% de SDBS.

Dans le cas du  $C_{10}E_3$  les rendements d'extraction sont de 60% seulement avec une concentration de 2% de  $C_{10}E_3$  et 0,2% de SDBS. Au delà d'une concentration de 2% en tensioactif non ionique on ne peut plus avoir d'extraction.

Alors qu'une quantité trop faible d'espèce anionique engendrerait des micelles insuffisamment chargées, un excès d'espèce anionique augmenterait fortement la densité de charge défavorisant ainsi la séparation de phases, donc la quantité adéquate qu'on peut utilisée est de 0,2%.

L'élévation de la température au-delà du point de trouble n'avait aucun effet sur le pouvoir d'extraction du chrome (III) par coacervat.

Lors de l'étude de l'effet de sel sur l'extraction par point de trouble du chrome (III) réalisée à l'aide de NaCl, nous avons remarqué qu'il n'y avait pas de différence significative sur les rendements d'extractions lorsque la quantité de chlorure de sodium ajoutée varie entre 0M et 0,17M, les rendements d'extractions dans ce cas précis vont de 95% à 100%. Mais au-delà de cette concentration en NaCl (0,17M) le chrome (III) ne peut plus être extrait.

La réextraction du chrome (III) a été réalisée en utilisant 6% de NW342 et 0,2% de SDBS. Les résultats obtenus montrent que la régénération du NW342 est possible lorsque le pH du coacervat varie entre 2,2 et 4 et que les meilleurs rendements de réextraction du chrome (III) (27,8%) sont obtenus à pH = 4.

Les conditions optimales utilisées pour l'extraction du chrome (III) par coacervat sont:

- ❖ une forte concentration en tensioactif non ionique dans le cas du NW342 (6% massique) ;

- ❖ une concentration moyenne en tensioactif non ionique dans le cas du  $C_{10}E_3$  (2% massique) ;
- ❖ une faible concentration en tensioactif anionique SDBS (0,2% massique) ;
- ❖ une température proche du point de trouble du mélange de tensioactifs utilisé (température ne dépassant pas 5°C au-dessus du point de trouble) ;
- ❖ des temps de décantation acceptables (24 heures).

L'étude cinétique nous a permis de conclure que c'est le modèle de diffusion d'ions dans le coacervat qui décrit le mieux l'extraction du chrome (III) par coacervat lors de l'utilisation du  $C_{10}E_3$  alors que c'est le modèle diffusion des ions de la phase diluée vers la surface micellaire qui régit l'extraction en présence du NW342.

L'extraction liquide-liquide du chrome (III) en utilisant différents extractants (D2EHPA, TOPO ou un mélange de 15% de D2EHPA et 10% de TOPO) montre que le meilleur extractant qu'on puisse utiliser dans ce cas est le D2EHPA, car il peut donner des rendements d'extraction allant jusqu'à 100% si on ajoute 2,5g de KCl à la phase aqueuse.

L'étude de la cinétique d'extraction prouve que le modèle qui décrit le mieux l'extraction liquide-liquide du chrome (III) est :

- le modèle de transfert de masse par réaction chimique lors de l'utilisation du D2EHPA en absence et en présence de KCl ;
- le modèle de transfert de masse par réaction chimique en utilisant le TOPO en absence de KCl et le modèle de diffusion d'ions de la phase aqueuse vers la surface organique en présence de sel ;
- le modèle de diffusion des ions de la phase aqueuse vers la surface organique lors de l'usage du mélange D2EHPA/TOPO, en absence et en présence de KCl.

Dans le cas de l'extraction par membrane liquide supportée du chrome (III) on obtient de meilleurs rendements avec un système discontinu qu'avec un système continu. En effet, lors de l'utilisation du D2EHPA ou du mélange D2EHPA/TOPO comme extractant pour un système discontinu en présence de 2,5g de KCl les rendements d'extraction atteignent les 100%.

L'ajout de KCl fait augmenter les rendements d'extraction et cela quelque soit les extractants utilisés (D2EHPA, TOPO ou le mélange D2EHPA/TOPO) lors de l'extraction liquide-liquide ou l'extraction par membrane liquide supportée du chrome (III).

Le modèle qui décrit le mieux l'extraction par membrane liquide supportée du chrome (III) est :

➤ le modèle de transfert de masse par réaction chimique lors de l'utilisation du D2EHPA en absence et en présence de KCl pour le système continu et le modèle de diffusion des ions dans la membrane pour le système discontinu;

➤ le modèle de diffusion des ions à travers le film liquide autour de la membrane en utilisant le TOPO en absence de KCl pour les deux systèmes étudiés (continu et discontinu);

➤ le modèle de transfert de masse par réaction chimique en utilisant le TOPO en présence de KCl pour le système continu et le modèle de diffusion des ions dans la membrane pour le système discontinu;

➤ le modèle de diffusion des ions à travers le film liquide autour de la membrane lors de l'utilisation du mélange D2EHPA/TOPO en absence de KCl pour le système discontinu et en présence de KCl pour le système continu ;

➤ le modèle de diffusion des ions dans la membrane lors de l'utilisation du mélange D2EHPA/TOPO en absence de KCl pour le système continu et le modèle transfert de masse par réaction chimique en présence de KCl pour le système discontinu.

L'extraction par point de trouble est la meilleure technique d'extraction du chrome (III). Cette dernière donne un rendement plus faible que celui obtenu par les deux autres techniques d'extraction (extraction liquide-liquide et extraction par membrane liquide supportée) 98,5% dans le cas de l'extraction par cocervat contre 100% pour les deux autres techniques mais elle n'a que des avantages ce qui la rend plus performante.



*Chapitre IV :*

ETUDE D'ELECTROLYTE :  
APPLICATION AUX METAUX  
DE TRANSITIONS



## Chapitre IV : *ETUDE D'ELECTROLYTE :* *APPLICATION AUX METAUX DE TRANSITION*

|   |     |
|---|-----|
| I. Introduction .....   | 221 |
| II. Mode opératoire.....  | 221 |
| II.1 Solutés... ..  | 221 |
| II.2 Réactifs et solvants .....   | 221 |
| II.3 Procédure d'extraction .....   | 221 |
| III. Caractéristiques des métaux lourds .....                                   | 222 |
| III.1 Choix des métaux à étudiés.....   | 222 |
| III.2 Propriétés.....   | 222 |
| IV. Choix du tensioactif à étudier.....   | 224 |
| V. Extraction de polluants métalliques .....                                    | 225 |
| V.1 Pourcentage d'extraction .....  | 226 |
| V.2 Fraction volumique du coacervat.....  | 228 |
| V.3 Facteur de concentration .....  | 229 |
| V.4 Coefficient de partage .....  | 230 |
| VI. Effet de la température sur l'extraction des métaux .....                   | 231 |
| VII. Influence des propriétés des métaux sur la facilité d'extraction .....     | 233 |
| VIII. Cinétique de séparation de phases .....                                   | 236 |
| VIII.1 Ordre des réactions .....  | 238 |
| VIII.1.1 Diffusion des ions de la phase diluée vers la surface micellaire ..... | 238 |
| VIII.1.2 Diffusion des ions dans le coacervat .....                             | 239 |
| VIII.1.3 Transfert de masse par réaction chimique.....                          | 239 |
| IX- Conclusions .....   | 241 |

## I- Introduction

Dans ce chapitre nous présenterons les résultats expérimentaux obtenus lors de l'extraction des métaux lourds (bismuth et zirconyl) par coacervat. Les grandeurs retenus pour caractériser l'efficacité de l'extraction sont : le pourcentage de soluté extrait, coefficient de partage des solutés ( $\log K_{C/D}$ ) et la fraction volumique du coacervat. Nous discuterons aussi l'influence de la nature et de la concentration du tensioactif ainsi que de la température sur ces résultats.

## II- Mode opératoire

### II. 1- Solutés

Nous avons choisi deux modèles de polluants métalliques dans ce chapitre le zirconium ( $\text{Cl}_2\text{OZr}\cdot 8\text{H}_2\text{O}$  ;  $M = 322,25 \text{ g/mol}$  ; Merck) et le bismuth ( $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ ;  $M = 394,99 \text{ g/mol}$ ; Biochem) : le premier est un métal divalent alors que le second est trivalent.

Le bismuth fait partie des polluants couramment rencontrés dans les eaux usées et les effluents industriels à cause de sa multiple utilisation dans plusieurs domaines. Le bismuth rentre dans la fabrication : de soudures de fonte et d'alliages de fusibles ; du verre ; de la céramique , des produits pharmaceutiques ; des biocides ; des cosmétiques ; de la plomberie ; des colorants ; des semi-conducteurs à propriétés thermoélectriques et des catalyseurs.

### II. 2- Réactifs et solvants

Les réactifs et les solvants employés dans ce qui suit sont: le chlorure de sodium ( $\text{NaCl}$ ), le thiosyanate de sodium ( $\text{NaSCN}$ ) et le sulfate de sodium ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) fournis par Merck ; le chlorure de potassium ( $\text{KCl}$ ) et l'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ) de marque Fluka. L'eau déminéralisée a été utilisée pour toutes les expériences réalisées.

### II. 3- Procédure d'extraction

Nous avons préparé une solution de métal à 0,15 % massique (1,5g/l) dans l'eau déminéralisée, à laquelle nous avons ajouté un tensioactif soit le  $\text{C}_{12}\text{E}_{10}$  soit le  $\text{C}_{13}\text{E}_{10}$  à des concentrations différentes (1%, 2%, 3%, 4%, 5%, 6%, 7%). Dans des éprouvettes de 25ml préalablement lavées et séchées on introduit 25ml de chaque solution de tensioactif renferment le soluté. Selon la température de trouble du tensioactif, les éprouvettes sont



ensuite chauffées dans une étuve de précision à la température désirée pendant 24 heures pour permettre une décantation complète. Après cette étape de décantation les volumes des deux phases sont relevés : cette information est nécessaire pour déterminer la fraction volumique de la phase de coacervat et le pourcentage de soluté extrait.

Les échantillons des métaux lourds ont été analysés par UV-Visible.

### **III- Caractéristiques des métaux lourds**

#### **III. 1-Choix des métaux à étudier**

Les éléments qui ont permis d'orienter le choix des métaux à étudier sont l'aspect toxicité et l'aspect quantitatif. Donc il nous a paru intéressant d'étudier l'extraction de deux cations métalliques à savoir le bismuth et le zirconyle. La concentration choisie pour simuler un rejet industriel est de 1,5g/l ce qui correspond environ 2500 fois la concentration permise. Les caractéristiques des métaux lourds (provenance : Aldrich) utilisés au cours de ce chapitre sont regroupés dans le tableau (1).

Tableau-1- Caractéristiques de sels de métaux utilisés

| <b>Métaux</b>         | <b>Formule chimique</b>                    | <b>Masse molaire (g/mol)</b> | <b>Pureté minimale (% massique)</b> |
|-----------------------|--|------------------------------|-------------------------------------|
| Nitrate de bismuth    | $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$                 | 394,98                       | 100                                 |
| Chlorure de zirconium | $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ | 322,25                       | 99,0                                |

#### **III. 2- Propriétés**

Le tableau (2) rassemble les propriétés les plus importantes des métaux lourds qui peuvent exercer une influence considérable sur les interactions entre les cations et les agrégats micellaires, c'est pourquoi une analyse simplifiée de quelques propriétés a fait l'objet de cette section.

Tableau-2- Propriétés physico-chimiques des métaux étudiés.



| Propriétés                                   | Bi  | Zr                              |
|--|---|---------------------------------|
| Classification périodique                    | V A   | IV B                            |
| Numéro atomique                              | 83  | 40                              |
| Masse volumique (g/cm <sup>3</sup> ) à 20°C  | 9,80  | 6,49                            |
| Masse atomique (g/mol)                       | 208,9805  | 91,22                           |
| Couche externe électronique                  | 4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>3</sup> | 4d <sup>2</sup> 5s <sup>2</sup> |
| Rayon ionique (nm)                           | 0,120   | 0,08                            |
| Volume molaire (cm <sup>3</sup> /mol) à 20°C | 21,44   | 14,02                           |
| Electronégativité de Pauling                 | 1,9   | 1,33                            |
| Energie de première ionisation (KJ/mol)      | 703   | 640,08                          |

Avant de nous intéresser aux expériences d'extraction de métaux lourds par coacervat nous allons dans ce qui suit décrire brièvement l'influence des métaux sur l'environnement et sur l'être humain.

Le zirconium a été découvert en 1789 par Martin Heinrich Klaproth, il tire son nom du minéral ZrSiO<sub>4</sub> dit zircon. Il a été identifié dans le soleil et les météorites. Il est utilisé en alliages et employé dans des applications nucléaires puisqu'il n'absorbe pas aisément des neutrons. En outre, il est utilisé dans les convertisseurs catalytiques, les chapeaux de percussion, les briques de four et pour le gainage des combustibles dans l'industrie nucléaire pour sa forte résistance à la corrosion.

Le zirconium et ses sels ont généralement une basse toxicité systémique. Le zirconium 95 est un des radionucléides impliqués dans l'essai atmosphérique des armes nucléaires. Il est parmi les radionucléides longévitaux qui ont produit et continueront à produire un risque accru de cancers pour les décennies et les siècles à venir.

Mais le zirconium est peu susceptible de présenter un risque pour l'environnement.

Le bismuth a été découvert en 1480 mais était confondu avec le plomb, l'étain ou l'antimoine pendant le moyen-âge. Il est présent en nature dans son état indigène comme : bismuthinite (Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>), bismite (Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) et sulfure de bismuth (Bi<sub>2</sub>Te<sub>2</sub>S). Il est le second métal plus mauvais conducteur de la chaleur après le mercure. Il a une résistance électrique élevée (pour un métal), et un effet de Hall le plus élevé par rapport aux autres métaux. Il est réputé d'être le moins toxique des métaux lourds, ou en tout cas, celui dont les effets sont les plus rapidement réversibles. 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). Son mode d'action physiopathologique a été peu étudié et n'est pas encore compris, mais en 1860, plus de 100 ans avant son interdiction presque totale (en 1974), Antoine Bechamp (Contemporain de Pasteur, Professeur à Montpellier), dans sa Thèse de médecine « Préparation et caractères du sous-nitrate de bismuth » mettait déjà en garde quand à la toxicité des sels de bismuth. Ces sels ont été testés aux humains contre la syphilis avait des effets secondaires graves liés à sa toxicité (gingivostomatite : taches noires sur les gencives, haleine fétide, salivation), dégâts sur le foie, les reins, et surtout des effets neurotoxiques affectant l'ensemble du système nerveux central. 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, pas plus que ses impacts sur les ouvriers qui y ont été exposés. Le bismuth ingéré n'est quasiment pas retrouvé dans le plasma ce qui montre qu'il est partiellement absorbé par le tube digestif. De grandes doses de bismuth peuvent être mortelles.

Industriellement, on le considère comme un des métaux lourds les moins toxiques. 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 insomnies, 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.

Le métal bismuth n'est pas considéré comme étant toxique et ne constitue pas une menace pour l'environnement 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.

## **IV- Choix du tensioactif à étudier**

Même si le principe de l'extraction par coacervat paraît simple, sa mise en œuvre exige le choix de tensioactifs convenables car ce choix est primordial et souvent délicat. Comme nous allons le préciser, il faut opter pour les tensioactifs qui donnent les meilleures performances en matière d'extraction. Bien évidemment, ils doivent assurer également un compromis entre les caractéristiques physico-chimiques, les aspects technico-économiques et



les aspects environnementaux. En résumé, le choix du tensioactif est essentiel pour permettre au procédé de se dérouler efficacement. Ainsi, l'étude de tous les paramètres intervenant dans l'efficacité de l'extraction par coacervat doit permettre une meilleure connaissance du pouvoir solubilisant des tensioactifs vis-à-vis des polluants métalliques (Shariati, 2006 ; Tatiane, 2007, Lemos, 2008 ; Afkhami, 2009).

Il est important de mentionner qu'entre les alcools polyéthoxylés existant on peut déjà éliminer les alcool éthoxylés à point de fusion très élevé ( $>C_{18}E_{10}$ ) dont le point de trouble est supérieure de  $100^{\circ}C$  (point de trouble identique au point d'ébullition du solvant), ce qui pour la mise en oeuvre du procédé d'extraction est défavorable du point de vue opérationnel car le solvant va s'évaporer. En contrepartie, les alcools oxo dont la chaîne linéaire varie entre  $C_{10}$  et  $C_{13}$  seront testés afin de choisir le tensioactif le plus performant.

Les tensioactifs en  $C_{10}$  ne donnant pas d'interactions suffisamment fortes avec les cations métalliques étudiés (bismuth et zirconyle) nous nous sommes orientés vers l'utilisation de tensioactifs en  $C_{12}$  et  $C_{13}$ . Nous avons opté pour l'utilisation de  $C_{12}E_{10}$  (fourni par SEPPIC) et de  $C_{13}E_{10}$  (fourni aussi par SEPPIC).

D'après notre corrélation empirique qui donne l'évolution de la température de trouble en fonction de la formule chimique des alcools polyéthoxylés (Chapitre II) le point de trouble du  $C_{13}E_{10}$  est de  $70^{\circ}C$  et celui du  $C_{12}E_{10}$  est de  $95^{\circ}C$ . Etant donné que ces températures sont particulièrement élevées surtout pour le  $C_{12}E_{10}$  dont la température de trouble frôle la température d'ébullition du solvant (l'eau) nous avons ajouté à ces solutions de tensioactif un sel (NaCl) afin de réduire leur point de trouble.

## V- Extraction de polluants métalliques

Afin de connaître les meilleurs performances des alcools polyéthoxylés choisis précédemment lors de l'extraction par coacervat nous avons jugé utile d'analyser les paramètres qui contrôlent l'efficacité de cette technique : c'est le cas du pourcentage d'extraction (E%), de la fraction volumique de coacervat ( $f_{VOL}$ ), du facteur de concentration du soluté ( $f_c$ ) ainsi du coefficient de partage du soluté entre les phases coacervat et diluée ( $\log K_{CD}$ ). L'analyse de ces paramètres fournira des informations importantes sur le choix de l'alcool polyéthoxylé le plus performant possible.

Pour que tous ces paramètres puissent être comparables, il faut évidemment travailler dans les mêmes conditions opératoires ; nous avons donc choisi les conditions suivantes : concentration initiale en tensioactif de 1% massique et température supérieure de  $5^{\circ}C$  au point de trouble du système. Il est important de préciser que la concentration en soluté est de



0,15% massique. Les conditions décrites peuvent ainsi être considérées comme des conditions standard pour évaluer l'effet de chaque alcool polyéthoxylé sur les paramètres qui gouvernent l'extraction.

### V. 1- Pourcentage d'extraction

Pour bien expliquer la performance du tensioactif non ionique lors de l'extraction par point de trouble, on calcul en premier lieu son pouvoir d'extraction « E% » (figure 1 et 2). L'efficacité d'extraction est donnée par la relation (5) (chapitre III).

Pour une concentration en sel variant entre 0% et 10% massique nous avons fait varier la quantité de tensioactif non ionique de 1 à 7 % massique. Les figures qui donnent l'évolution du pouvoir d'extraction en fonction du pourcentage massique en tensioactif dans le cas du  $C_{13}E_{10}$  et  $C_{12}E_{10}$  sont les suivantes.

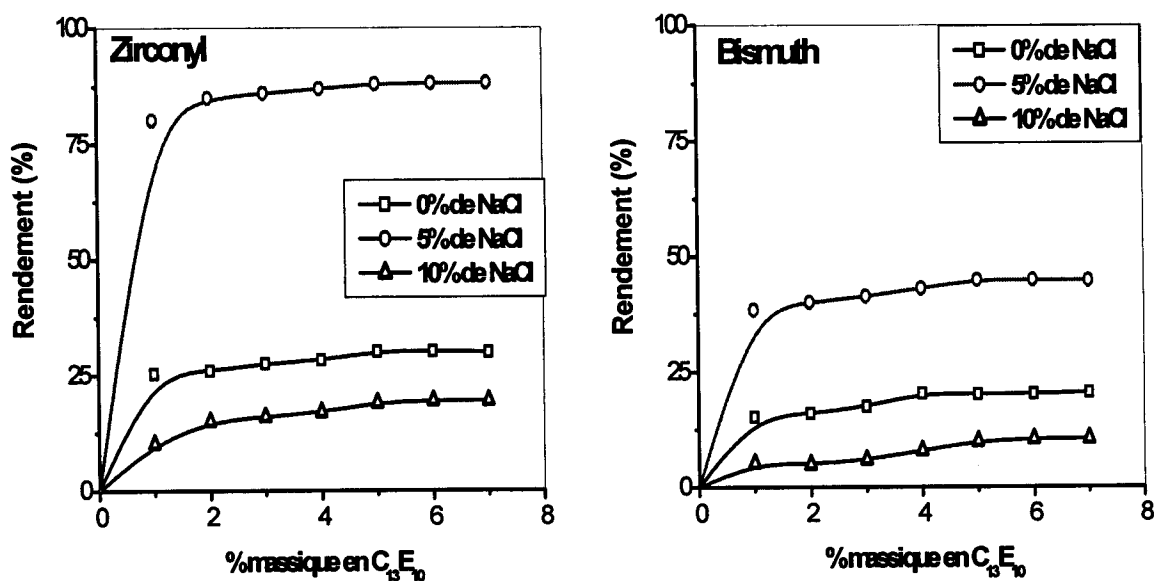


Figure-1- Pourcentage d'extraction en fonction du pourcentage massique en  $C_{13}E_{10}$  ;  $[Bi^{3+}] = 1,5 \text{ g/l}$  ;  $[ZrO^{2+}] = 1,5 \text{ g/l}$ .



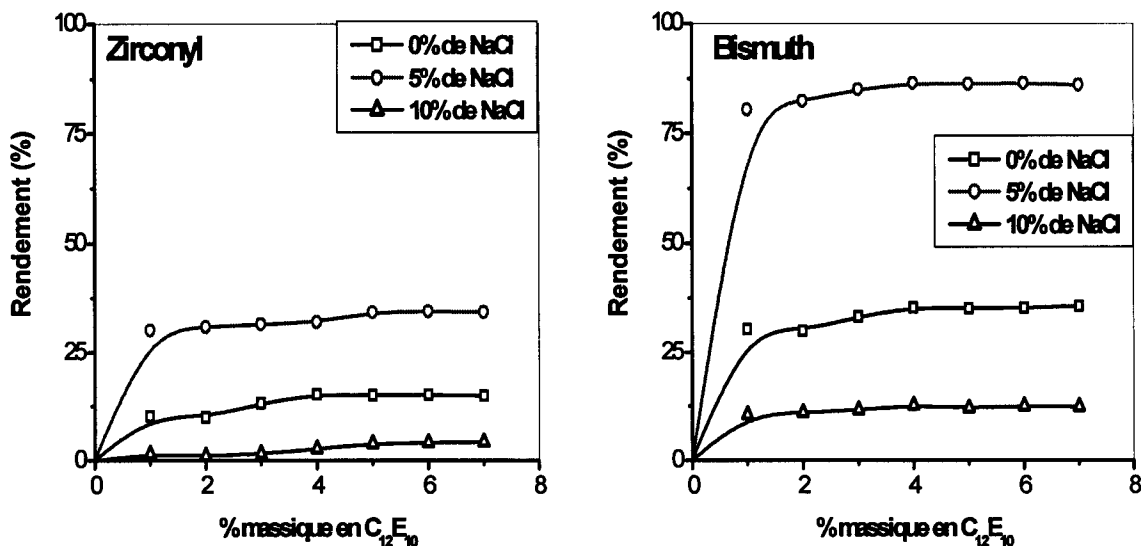


Figure-2- Pourcentage d'extraction en fonction du pourcentage massique en C<sub>12</sub>E<sub>10</sub> ; [Bi<sup>3+</sup>] = 1,5 g/l ; [ZrO<sup>2+</sup>] = 1,5 g/l.

En premier lieu, les figures (1) et (2) montrent que les meilleurs rendements d'extraction sont obtenus lors de l'ajout de 5% de NaCl et cela quelque soit le tensioactif utilisé. Nous pouvons constater également sur la figure (2) qu'en présence de 10% de NaCl les rendements d'extraction frôlent le zéro, ceci peut être expliqué par le fait que les micelles n'ont pas assez d'interaction avec les cations métalliques et sont donc incapables d'effectuer leurs extractions.

La facilité d'extraction augmente progressivement jusqu'à atteindre un pallier pour les cations divalents (zirconyle) ou un seuil de précipitation pour les cations trivalents (bismuth) représentant le pouvoir d'extraction maximale pour chaque cation métallique. Cette remarque a aussi été notée dans les études réalisées par De Jong (2005), Lemos (2007) et Priya (2007) lors de l'extraction d'autres métaux. Les pourcentages d'extraction maximale pour chaque cation sont rassemblés dans le tableau (3).

A première vue il ressort de cette analyse que l'ordre d'extraction des cations décroît comme suit :  $E_{\text{ZrO}^{2+}}^0 > E_{\text{Bi}^{3+}}^0$  dans le cas du C<sub>13</sub>E<sub>10</sub> et  $E_{\text{Bi}^{3+}}^0 > E_{\text{ZrO}^{2+}}^0$  dans le cas du C<sub>12</sub>E<sub>10</sub>. Cet ordre reste le même en absence ou en présence (5% ou 10%) de NaCl. Ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus par Liang (2006) lors de l'extraction du manganèse (II) et le fer (III) par le Triton X-100

Tableau-3- Pourcentage d'extraction maximale des métaux

| Tensioactifs                              | Bismuth (Bi <sup>3+</sup> ) |           |            | Zirconyl (ZrO <sup>2+</sup> ) |           |            |
|---|-----------------------------|-----------|------------|-------------------------------|-----------|------------|
|   | 0% de sel                   | 5% de sel | 10% de sel | 0% de sel                     | 5% de sel | 10% de sel |
| E %<br>(C <sub>12</sub> E <sub>10</sub> ) | 35                          | 86        | 12         | 15                            | 34        | 4          |
| E %<br>(C <sub>13</sub> E <sub>10</sub> ) | 20                          | 45        | 10         | 30                            | 88        | 19         |

Passons maintenant à la performance de l'extraction en fonction de la quantité de sel ajouté. Nous constatons que E% (5% de NaCl) > E% (0% de NaCl) > E% (10% de NaCl). Bien que lors de l'ajout de 10% de NaCl le point de trouble diminue considérablement, par exemple le point de trouble passe de 95°C sans présence de sel à 63°C pour le C<sub>12</sub>E<sub>10</sub>, le rendement de l'extraction dans ce cas est seulement de 4%. Ceci nous mène à opter pour l'utilisation de 5% de NaCl lors de l'extraction de nos cations métalliques.

Enfin, nous avons remarqué lors de l'analyse des figures (1) et (2) et du tableau (3) que les deux tensioactifs utilisés sont sélectifs pour l'un ou l'autre des métaux. Si l'extraction est réalisée à l'aide du C<sub>12</sub>E<sub>10</sub> le bismuth est extrait à 86% alors que la quantité du zirconyl extraite est seulement de 34%. L'effet inverse est observé lors de l'utilisation du C<sub>13</sub>E<sub>10</sub> (45% bismuth extrait contre 88% de zirconyle).

## V. 2- Fraction volumique du coacervat

Après avoir évalué le pouvoir d'extraction des cations métalliques en fonction des concentrations en tensioactifs non ioniques, passons maintenant à l'analyse de la fraction volumique du coacervat dans les mêmes conditions opératoires comme le montre la figure (3). Rappelons qu'il est impératif de travailler dans les régions correspondant à un compromis : « E % » maximal volume de coacervat « f<sub>vol</sub> » minimal où la fraction volumique de coacervat, « f<sub>VOL</sub> » est donnée par la relation (6 ; chapitre III).



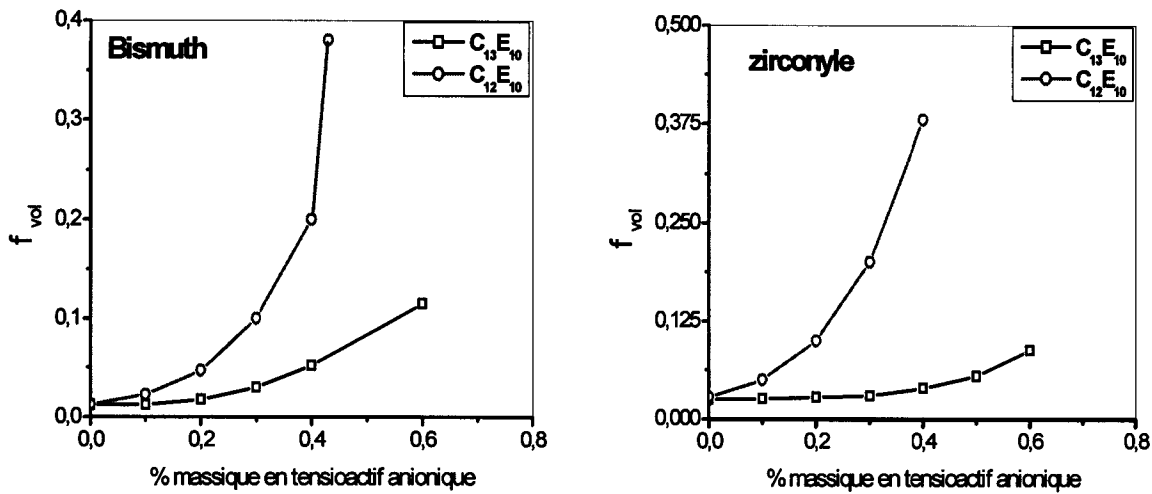


Figure-3- Fraction volumique en fonction du pourcentage massique en C<sub>13</sub>E<sub>10</sub>;  
NaCl = 5% ; [Bi<sup>3+</sup>] = 1,5 g/l ; [ZrO<sup>2+</sup>] = 1,5 g/l; T (C<sub>13</sub>E<sub>10</sub>)= 50°C ; T (C<sub>12</sub>E<sub>10</sub>)= 70°C.

On remarque sur ces courbes que la fraction volumique du coacervat reste presque constante lorsque la concentration en tensioactif non ionique varie entre 0,0 et 0,2% massique, au-delà de cette concentration (entre 0,2% et 0,6% massique) on sera en présence d'une forte élévation de la fraction volumique. Ceci peut être expliqué par le fait que la densité de charge des micelles augmente avec l'ajout du tensioactif non ionique ce qui provoque l'augmentation de la fraction volumique du coacervat en raison de l'enrichissement progressif de ce dernier en micelles ainsi qu'en molécules d'eau d'hydratation.

On remarque aussi que lorsque le point de trouble est plus élevé (cas du C<sub>12</sub>E<sub>10</sub>) le point opératoire est plus proche de la courbe de démixtion : le volume de coacervat est alors trop grand et la séparation des phases plus difficile. D'autre part on note que l'élévation la plus remarquable est observée en présence du tensioactif le moins hydrophobe (C<sub>12</sub>E<sub>10</sub>) ce qui nous laisse envisager que le caractère hydrophobe plus accentué du (C<sub>13</sub>E<sub>10</sub>) empêche la rétention des molécules d'eau d'hydratation en générant des volumes de coacervat plus faibles.

### V. 3- Facteur de concentration

La figure suivante donne l'évolution de la concentration des métaux étudiés (bismuth et zirconyl) dans le coacervat en fonction de la concentration initiale en tensioactifs non

ioniques ( $C_{13}E_{10}$  et  $C_{12}E_{10}$ ) (figure 4). Le facteur de concentration est donné par la relation (7, Chapitre III).

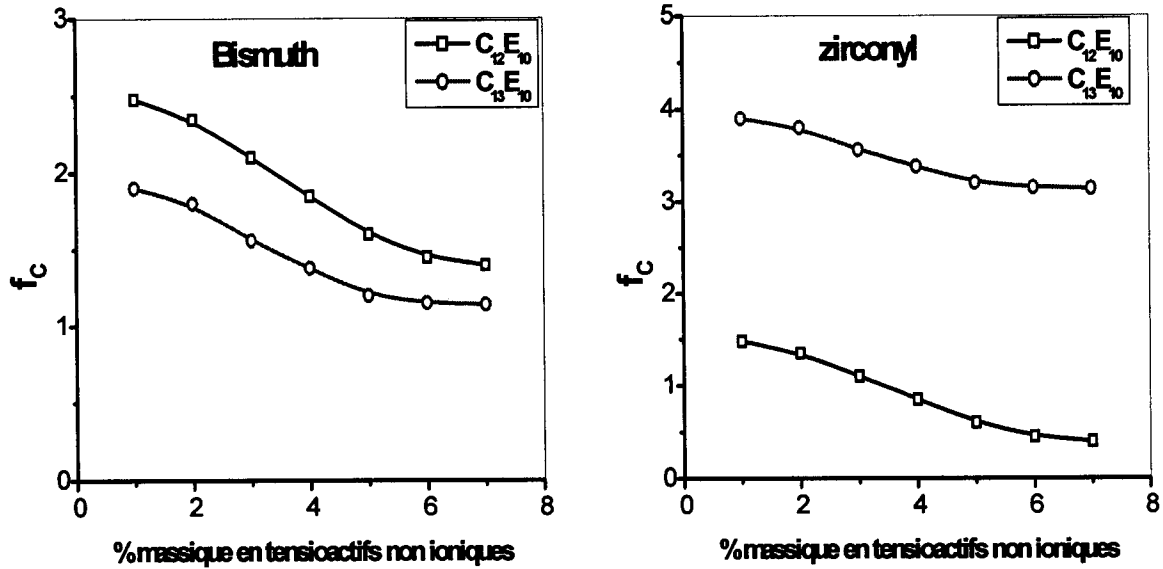


Figure-4- Concentration en métal dans le coacervat en fonction du pourcentage massique en tensioactif non ioniques ; NaCl = 5% ;  $[Bi^{3+}] = 1,5 \text{ g/l}$  ;  $[ZrO^{2+}] = 1,5 \text{ g/l}$  ; T ( $C_{13}E_{10}$ )= 50°C ; T ( $C_{12}E_{10}$ )= 70°C.

L'analyse de cette figure mène à conclure que l'élévation de la concentration initiale en tensioactifs non ioniques ( $C_{13}E_{10}$  et  $C_{12}E_{10}$ ) engendre une augmentation du volume du coacervat ce qui cause une diminution considérable du métal dans le coacervat. Les résultats obtenus sont cohérents en sens inverse avec ces obtenus lors de l'analyse de la fraction volumique.

#### V. 4- Le coefficient de partage

La figure (5) montre l'influence de la nature du tensioactif sur les valeurs du coefficient de partage des solutés. Ce coefficient de partage est calculé à l'aide de la relation (8, Chapitre III).

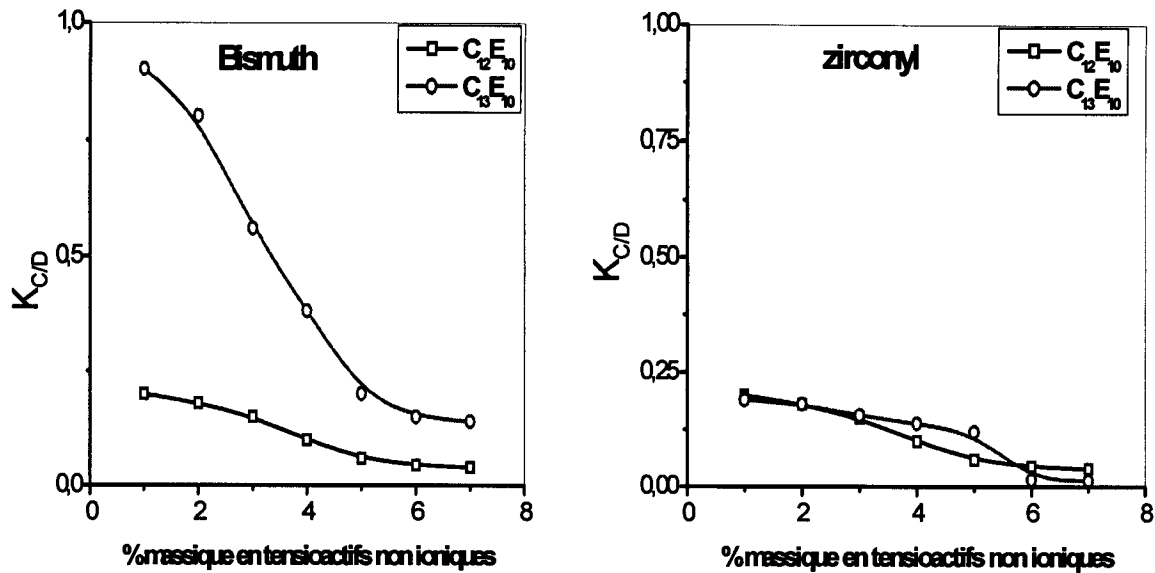


Figure-5- Coefficient de partage du métal dans le coacervat en fonction du pourcentage massique en tensioactifs non ioniques ; NaCl = 5% ;  $[Bi^{3+}] = 1,5 \text{ g/l}$  ;  $[ZrO^{2+}] = 1,5 \text{ g/l}$  ; T ( $C_{13}E_{10}$ ) =  $50^{\circ}C$  ; T ( $C_{12}E_{10}$ ) =  $70^{\circ}C$ .

Nous observons que le coefficient de partage présente un comportement similaire au facteur de concentration, c'est-à-dire que, plus le tensioactif est hydrophobe, plus la valeur de  $\log K_{C/D}$  est importante. On note également que les valeurs du coefficient de partage suit lui aussi l'ordre inverse de la fraction volumique de coacervat, en raison des volumes du coacervat et de la phase diluée.

## VI- Effet de la température sur l'extraction des métaux

Pour un tensioactif non ionique la température fait diminuer sensiblement l'hydrophilie en raison de la désolvatation des chaînons oxyde d'éthylène ; donc il est possible que l'apport thermique influe sur la performance de l'extraction. Afin de vérifier cette possibilité nous avons décidé d'évaluer l'effet de la température sur le pouvoir d'extraction ainsi que sur la fraction volumique du coacervat.

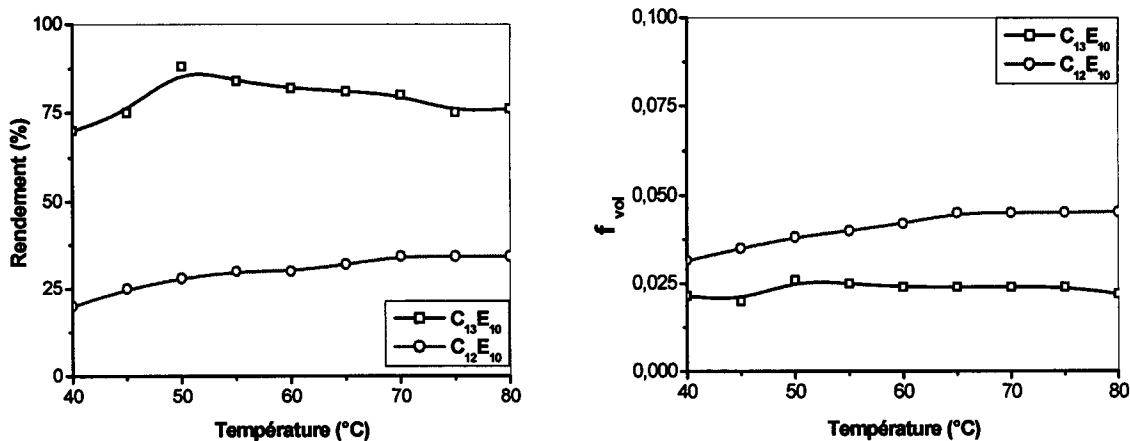


Figure-6- Effet de la température sur le rendement d'extraction et la fraction volumique :

oxo-C<sub>13</sub>E<sub>10</sub> = 1% ; oxo-C<sub>12</sub>E<sub>10</sub> = 1% ; NaCl = 5% ; [ZrO<sup>2+</sup>] = 1,5 g/l.

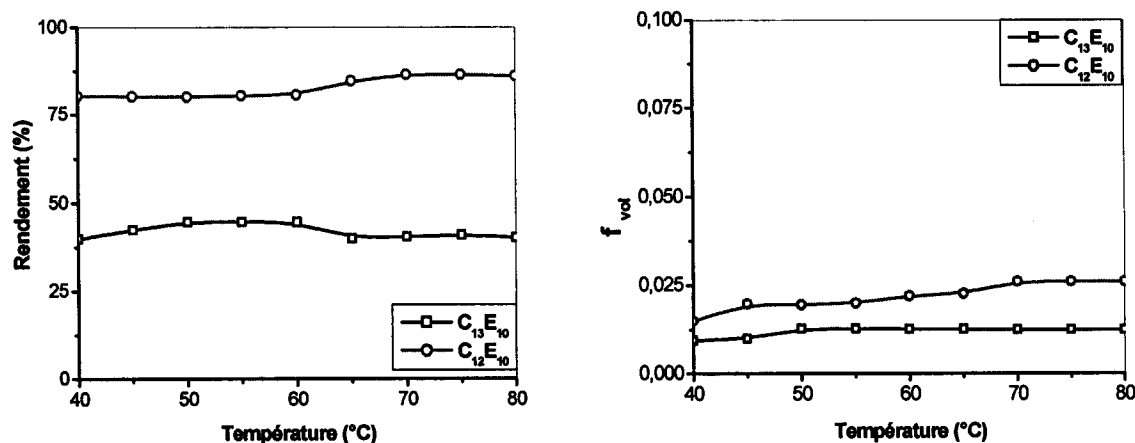


Figure-7- Effet de la température sur le rendement d'extraction et la fraction volumique :

oxo-C<sub>13</sub>E<sub>10</sub> = 1% ; oxo-C<sub>12</sub>E<sub>10</sub> = 1% ; NaCl = 5% ; [Bi<sup>3+</sup>] = 1,5 g/l.

Les figures ci-dessus montrent que :

- Dans le cas du zirconium le rendement d'extraction augmente de 40°C à 50°C ensuite il se stabilise entre 50°C et 70°C pour diminuer au-delà de cette température lors de l'utilisation du C<sub>13</sub>E<sub>10</sub> comme tensioactif.
- Par contre pour le C<sub>12</sub>E<sub>10</sub> le rendement d'extraction du zirconium augmente avec la température jusqu'à 55°C puis ils se stabilisent.



- lorsque la température passe de 40°C à 60°C le pouvoir d'extraction reste pratiquement inaltéré dans le cas du bismuth puis il augmente légèrement pour le C<sub>13</sub>E<sub>10</sub> et diminue lors de l'utilisation du C<sub>12</sub>E<sub>10</sub> comme tensioactif.

Ces résultats peuvent être expliqués par le fait que l'attraction électrostatique entre le métal et la surface chargée de la micelle n'est pas fortement influencée par l'apport thermique même si celui-ci cause la déshydratation des micelles et empêche la dissociation des contre-ions sodium.

En plus les figures (6) et (7) nous révèlent que dans les mêmes conditions de travail, la fraction volumique du coacervat décroît lorsque la température va de 0°C à 40°C puis se stabilise au-delà de cette température pour le C<sub>13</sub>E<sub>10</sub>, par contre avec le C<sub>12</sub>E<sub>10</sub> la fraction volumique augmente de 0°C à 65°C puis elle se stabilise. Donc nous limiterons nos études à 50°C dans le cas du C<sub>13</sub>E<sub>10</sub> et à 70°C pour le C<sub>12</sub>E<sub>10</sub>.

## VII- Influence des propriétés des métaux sur la facilité d'extraction

Rappelons que les cations métalliques en solutions sont attirés vers les charges négatives de la surface des micelles par des forces électrostatiques de type Van Der Waals ou Coulombiennes. Il est ainsi permis de penser que le nombre préférentiel d'interactions entre un cation et les anions de la surface micellaire dépend en grande partie de la taille relative des ions, des forces électrostatiques d'attraction entre ions de signe opposé et de répulsion entre ions de même signe.

Signalons également que la charge positive des cations doit être compensée par une quantité équivalente de charges négatives sur la surface micellaire (ions chlorures). Nous avons ici un handicap car les cations métalliques de charge positive (zirconyl) sont divalent tandis que les ions du sel NaCl de charge négative sont monovalents : il y a donc un déficit de charge locale. Dans le cas du bismuth ce déficit est encore plus accentué : un Bi<sup>3+</sup> pour trois ions Cl<sup>-</sup>.

L'adsorption des cations métalliques à la surface négative des micelles par interactions électrostatiques sans molécules d'eau interposées entre le groupe fonctionnel du tensioactif non ionique et le cation abouti à la formation de complexes liés directement aux agrégats micellaires. En résumé l'hydratation des cations et du tensioactif peut défavoriser l'attraction entre eux de façon à réduire la performance d'extraction.



Il est important de comprendre comment et pourquoi certains cations métalliques s'adsorbent plus facilement que d'autres. Pour cela nous comparons la facilité d'extraction de couple de cations pour chaque tensioactif comme le montre la figure (8).

Une différence de comportement entre les divers cations a ainsi pu être mise en évidence par la figure (8). D'après la loi de Coulomb l'affinité d'échange augmente avec la valence de l'ion et à charge égale le cation ayant le plus grand rayon est préférentiellement adsorbé à la surface, on observe ainsi que l'ordre d'affinité diminuera comme suit :  $\text{Bi}^{3+} > \text{ZrO}^{2+}$ . Selon nos résultats nous confirmons que cet ordre coïncide ou pas avec l'ordre de facilité d'extraction.

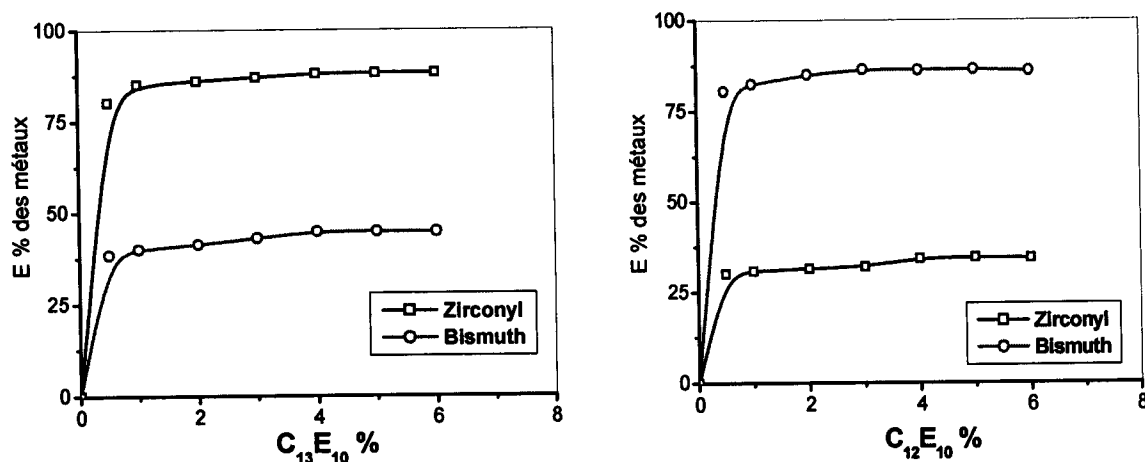


Figure-8- Rendement d'extraction en fonction de la concentration en tensioactif non ionique ;  $[\text{Bi}^{3+}] = 1,5 \text{ g/l}$  ;  $[\text{ZrO}^{2+}] = 1,5 \text{ g/l}$  ;  $\text{NaCl} = 5\%$  ;  $T(\text{C}_{13}\text{E}_{10}) = 50^\circ\text{C}$  ;  $T(\text{C}_{12}\text{E}_{10}) = 70^\circ\text{C}$ .

Cette figure montre que les courbes augmentent jusqu'à atteindre un maximum puis elles se stabilisent. L'ordre de facilité d'extraction est le suivant:  $E_{\text{ZrO}^{2+}} \% > E_{\text{Bi}^{3+}} \%$  dans le cas de l'utilisation du  $\text{C}_{13}\text{E}_{10}$  comme tensioactif ; ordre qui concorde avec l'ordre d'affinité d'échange des ions. Mais lors de l'emploi du  $\text{C}_{12}\text{E}_{10}$  comme tensioactif l'ordre d'affinité d'échange d'ions coïncide inversement avec l'ordre de la facilité d'extraction :  $E_{\text{Bi}^{3+}} \% > E_{\text{ZrO}^{2+}} \%$ .

La différence d'affinité peut aussi être liée à l'énergie d'hydratation des cations qui est beaucoup plus élevée dans le cas des ions de petite taille. On sait que l'hydratation d'un ion résulte des interactions qui s'établissent entre celui-ci et les dipôles formés par les



molécules d'eau. En raison de la polarité de la molécule d'eau les cations interagissent avec l'atome d'oxygène de la molécule d'eau et les anions avec les atomes hydrogène.

La figure (9) illustre le degré d'hydratation des cations les plus gros (le bismuth) et des cations les plus petits tel le zirconyl. Nous pouvons ainsi affirmer que les cations les plus désolvatés sont plus facilement attirés vers la surface chargée grâce à leur faible sphère d'hydratation tandis que les petits ions conservant leur grande sphère d'hydratation interagissent plus faiblement avec la surface chargée. Il est important de mentionner que les tensioactifs ont ainsi une sphère d'hydratation laquelle peut défavoriser l'approche des cations à la surface micellaire. Dans les deux cas il est même impossible qu'il existe une force répulsive d'hydratation défavorisant l'attraction électrostatique.

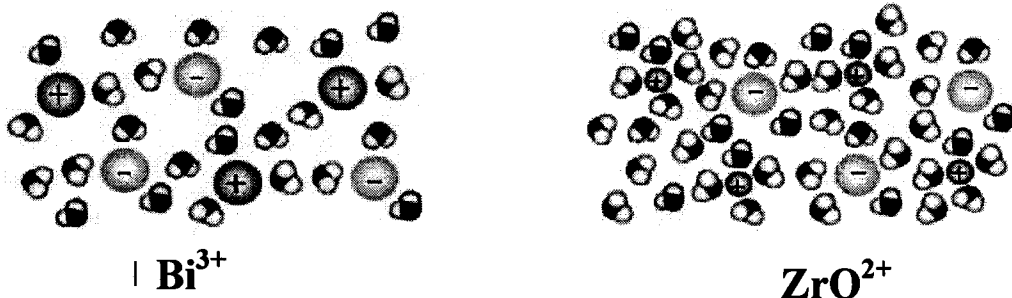


Figure-9- Représentation schématique de l'hydratation des ions en solution aqueuse

Outre l'enthalpie d'hydratation des cations, d'autres propriétés pourraient expliquer la facilité d'extraction des cations. Malgré l'analyse détaillée de quelques-unes de leurs propriétés (électronégativité, énergie d'ionisation, etc) nous n'avons pas trouvé un ordre logique qui suit l'ordre du pouvoir d'extraction. D'autre part nous pouvons suggérer que l'extraction dépend de plusieurs paramètres liés non seulement aux propriétés individuelles des cations métalliques mais aussi à celles des tensioactifs non ioniques (nature de la tête polaire, longueur de la queue hydrocarbonée, etc).

Lorsqu'on compare à titre indicatif l'évolution de l'extraction des cations de zirconyle à celle du bismuth on voit effectivement que pour une même densité de charge micellaire la quantité de cations divalents extraits (zirconyl) est plus importante que la quantité de bismuth dans le cas du  $\text{C}_{13}\text{E}_{10}$ . Bien que sa charge favorise l'attraction il semble que sa taille, son hydratation et le déficit de charge local des micelles se présentent comme

les effets prépondérants qui limitent la quantité de bismuth adsorbé à la surface. L'effet inverse est observé lors de l'utilisation du  $C_{12}E_{10}$  comme tensioactif.

La figure suivante donne la représentation graphique des complexes que peuvent former le bismuth et le zirconyl avec les micelles des tensioactifs.

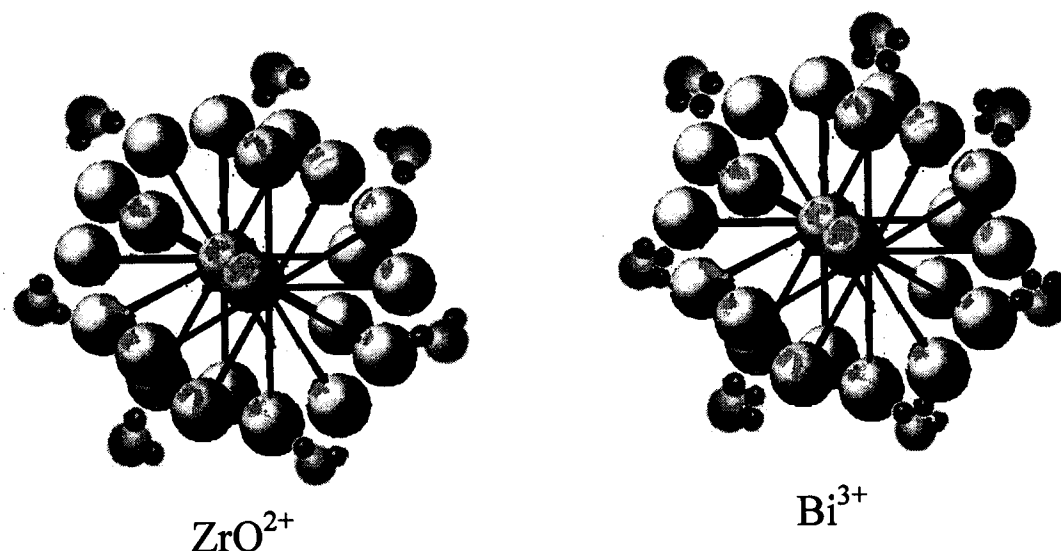


Figure-10- Représentation graphique des complexes du bismuth et du zirconyl.

## VIII- Cinétique de séparation de phases

Afin de réaliser notre étude cinétique nous avons mélangé la solution du tensioactif avec une solution contaminée en métal (soit le bismuth soit le zirconyl) à une température supérieure de  $5^{\circ}C$  à la température de trouble du système. Après arrêt de l'agitation nous avons suivi l'évolution de la fraction volumique du coacervat en fonction du temps pour les systèmes eau/ tensioactif/électrolyte (figures 11 et 12).

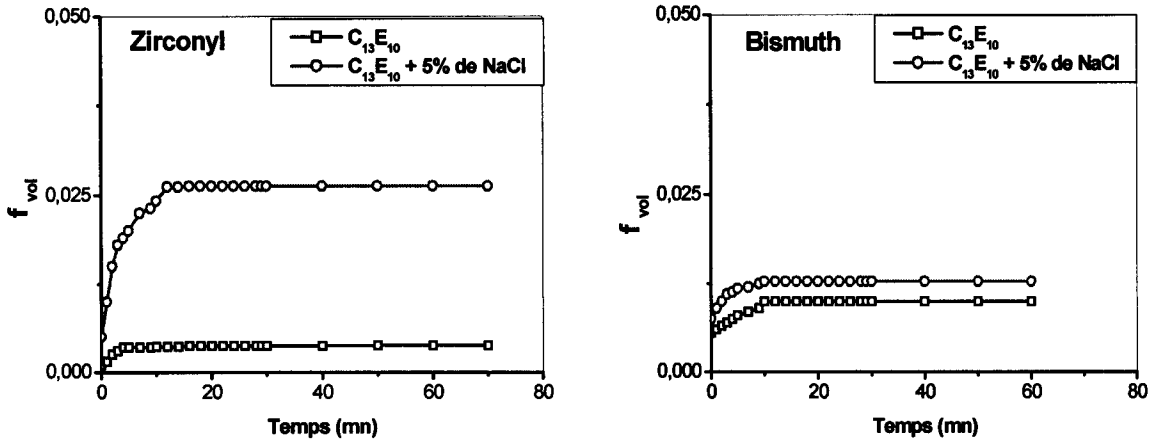


Figure-11- Evolution de la fraction volumique du coacervat en fonction du temps ;

$oxo-C_{13}E_{10} = 1\%$  ;  $[Bi^{3+}] = 1,5 \text{ g/l}$  ;  $[ZrO^{2+}] = 1,5 \text{ g/l}$  ;  $T = 55^\circ C$ .

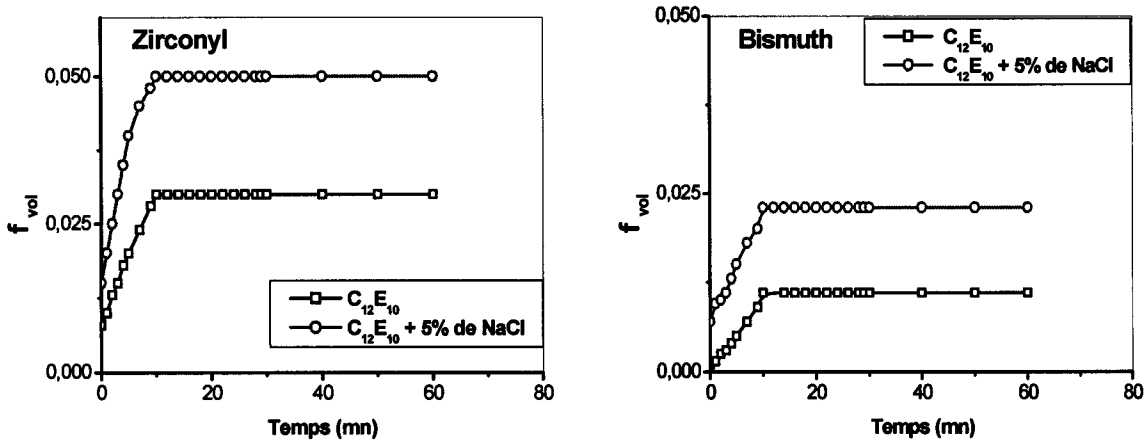


Figure-12- Evolution de la fraction volumique du coacervat en fonction du temps ;

$C_{12}E_{10} = 1\%$  ;  $[Bi^{3+}] = 1,5 \text{ g/l}$  ;  $[ZrO^{2+}] = 1,5 \text{ g/l}$  ;  $T = 75^\circ C$ .

Sur les figures (11) et (12) nous voyons nettement que l'évolution de la fraction volumique de coacervat est pratiquement la même dans tous les cas : aux environs de 10 minutes les interfaces sont déjà formées ce qui est très favorable du point de vue hydrodynamique. Le coacervat est déjà limpide tandis que la phase diluée reste encore opaque en raison de la présence de quelques gouttelettes de coacervat.

Nous pouvons aussi remarquer que les valeurs de  $f_{vol}$  avec  $C_{13}E_{10}$  et  $C_{12}E_{10}$  seuls sont plus faibles que celles en présence de NaCl. Si nous prenons à titre d'exemple le système avec le zirconium nous pouvons constater que la fraction volumique du coacervat  $f_{vol}$  est de



0,03 pour  $C_{12}E_{10}$ ; 0,05 pour le mélange  $C_{12}E_{10} + NaCl$ ; 0,026 pour le  $C_{13}E_{10}$  et 0,037 pour le mélange  $C_{13}E_{10} + NaCl$ . Même si la concentration en  $C_{13}E_{10}$  est la même que celle du  $C_{12}E_{10}$ , les valeurs de  $f_{vol}$  en présence de  $C_{13}E_{10}$  sont plus faibles qu'en présence de  $C_{12}E_{10}$ : ceci confirme que le caractère hydrophobe plus accentué du  $C_{13}E_{10}$  joue un rôle décisif sur la fraction volumique du coacervat. Dans le cas du bismuth nous remarquons que les valeurs de fraction volumique sont plus faibles qu'avec le zirconyl: en fait la triple charge de ce dernier en exigeant plus de charges des micelles neutralise davantage les répulsions électrostatiques entre les têtes chargées se qui favorise la séparation de phases.

## VIII. 1- Ordre des réactions

Nous allons dans ce qui suit étudié l'ordre des réaction d'extraction du bismuth et du zirconyle et cela en utilisant les différentes formes de l'équation de Nernt-Planck (9-11 chapitre III), ainsi que le mode de diffusion des micelles.

### VIII. 1. 1- Diffusion des ions de la phase diluée vers la surface micellaire

L'application de l'équation (9) pour l'extraction du bismuth (III) et du zirconyl (II) par coacervat, a donné les résultats exposés dans la figure (13).

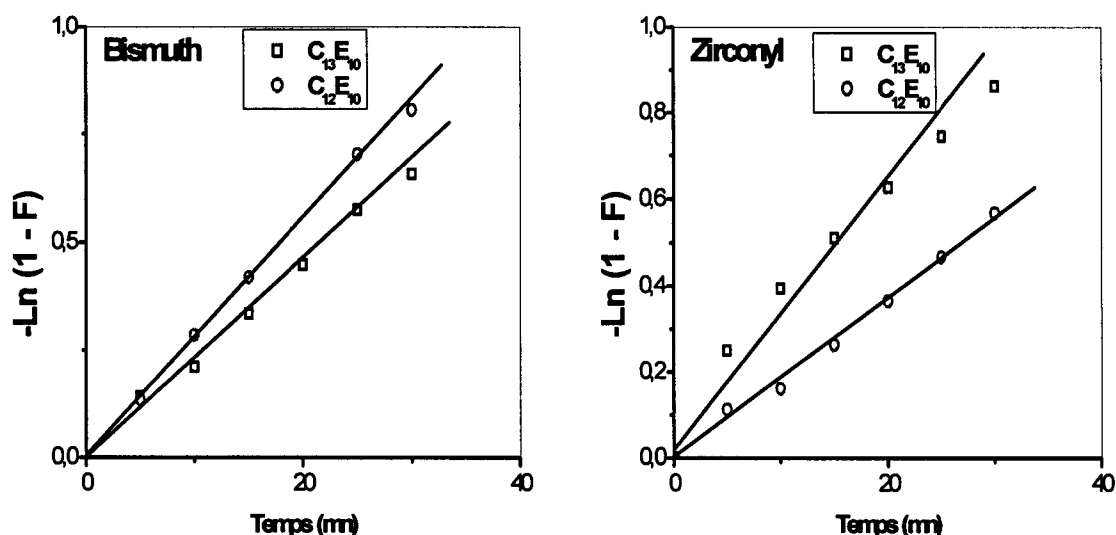


Figure-13- Droites de l'équation  $-\ln(1-F) = k t$  de l'extraction des métaux lourds en fonction du temps ;  $C_{12}E_{10} = 1\%$  ;  $[Bi^{3+}] = 1,5 \text{ g/l}$  ;  $[ZrO^{2+}] = 1,5 \text{ g/l}$  ;  $C_{13}E_{10} = 1\%$  ;  $NaCl = 5\%$  ;  $T(C_{13}E_{10}) = 50^\circ C$  ;  $T(C_{12}E_{10}) = 70^\circ C$ .

### VIII. 1. 2- Diffusion des ions dans le coacervat

L'application de l'équation (10) pour l'extraction du bismuth et du zirconyl par coacervat, pour les deux tensioactifs, donne la figure (14).

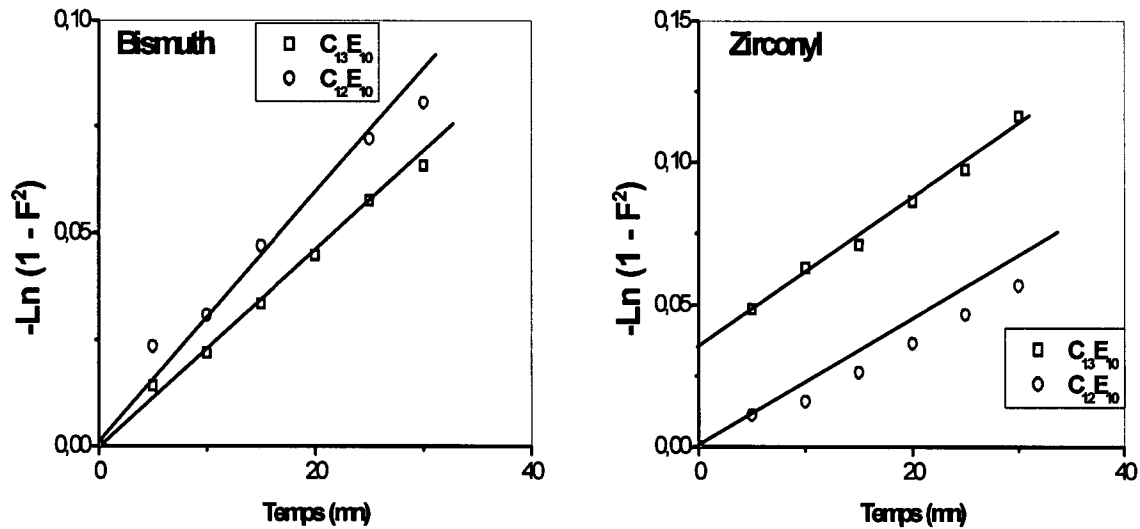


Figure-14- Droites de l'équation  $-\text{Ln} (1 - F^2) = k t$  de l'extraction des métaux lourds en fonction du temps ;  $C_{12}E_{10} = 1\%$  ;  $[Bi^{3+}] = 1,5 \text{ g/l}$  ;  $[ZrO^{2+}] = 1,5 \text{ g/l}$  ;  $C_{13}E_{10} = 1\%$  ;  $NaCl = 5\%$  ;  $T (C_{13}E_{10}) = 50^\circ C$  ;  $T (C_{12}E_{10}) = 70^\circ C$ .

### VIII. 1. 3- Transfert de masse par réaction chimique

La figure qui donne l'application de l'équation (11) sur l'extraction du bismuth et du zirconyl par coacervat est la suivante :

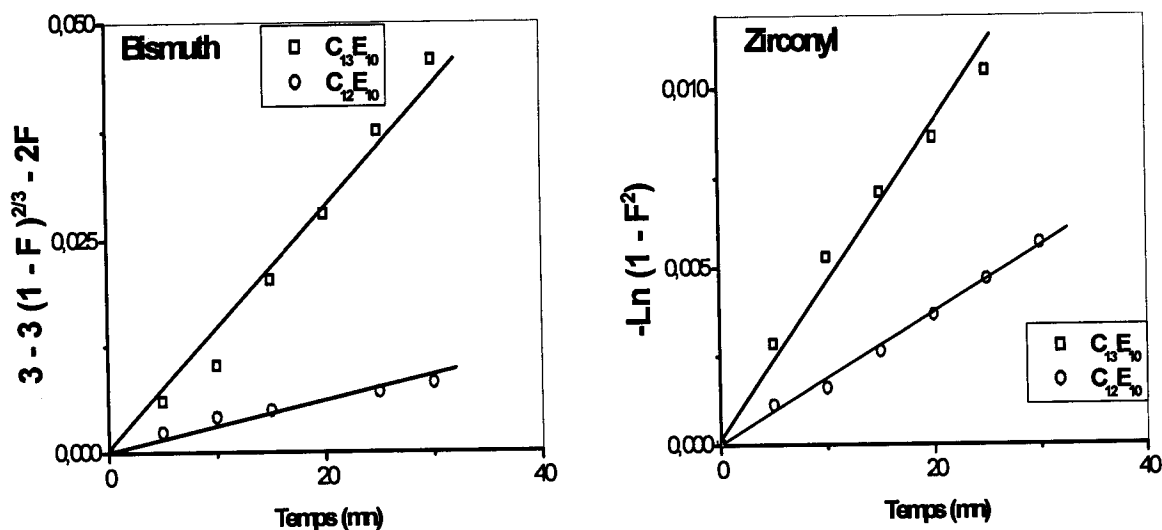


Figure-15- Courbe de l'équation  $(3 - 3(1 - F)^{2/3} - 2F = kt)$  de l'extraction des métaux lourds en fonction du temps ;  $C_{12}E_{10} = 1\%$  ;  $[Bi^{3+}] = 1,5 \text{ g/l}$  ;  $[ZrO^{2+}] = 1,5 \text{ g/l}$  ;  $C_{13}E_{10} = 1\%$  ;  $NaCl = 5\%$  ;  $T(C_{13}E_{10}) = 50^\circ C$  ;  $T(C_{12}E_{10}) = 70^\circ C$ .

Les constantes de vitesses déterminées en utilisant l'équation de Nernst-Planck et les graphes ci-dessus (13, 14 et 15) ainsi que les coefficients de régression des trois modèles de diffusion sont résumés dans le tableau suivant :

Tableau -4- Les constantes de vitesses et les coefficients de régression

| Equation de diffusion  |                    | $C_{13}E_{10}$ |          | $C_{12}E_{10}$ |          |
|------------------------|--------------------|----------------|----------|----------------|----------|
|                        |                    | Bismuth        | Zirconyl | Bismuth        | Zirconyl |
| $-\ln(1-F) = kt$       | $k (mn^{-1}).10^2$ | 2,11           | 3,94     | 4,19           | 1,60     |
|                        | $r^2$              | 0,9981         | 0,98563  | 0,98627        | 0,99654  |
| $-\ln(1-F^2) = k t$    | $k (mn^{-1}).10^3$ | 2,20           | 6,60     | 4,11           | 1,70     |
|                        | $r^2$              | 0,99837        | 0,95972  | 0,98275        | 0,99717  |
| $3-3(1-F)^{2/3}-2F=kt$ | $k (mn^{-1}).10^4$ | 1,02           | 5,3      | 3,26           | 1,75     |
|                        | $r^2$              | 0,99454        | 0,97931  | 0,98275        | 0,99771  |

L'analyse du tableau ci-dessus montre que c'est le modèle de diffusion d'ions dans les micelles qui décrit le mieux l'extraction du bismuth par coacervat lors de l'utilisation du  $C_{13}E_{10}$  comme tensioactif. Quand au zirconyl c'est le modèle de transfert de masse par réaction chimique qui décrit le mieux son extraction par point de trouble en utilisant le  $C_{12}E_{10}$ .

## IX- Conclusions

Les résultats d'expériences réalisées sur des solutions polluées par du bismuth ou du zirconium sont très prometteurs, les pourcentages d'extraction variant de 34% à 86% et les meilleures performances étant obtenues pour le bismuth lors de l'utilisation du  $C_{12}E_{10}$  et pour le zirconyle lors de l'emploi du  $C_{13}E_{10}$ . D'autre part, nous avons mis en évidence que les cations de rayons ioniques les plus faibles, retiennent beaucoup mieux les molécules d'eau que ceux de rayon le plus important. De cette analyse, nous pouvons donc suggérer que la facilité d'extraction des cations est liée à leur taille intrinsèque ainsi qu'à leurs propriétés d'hydratation. Il serait significatif de vérifier cet ordre sur l'échelle molaire.

Les deux tensioactifs utilisés dans ce chapitre ( $C_{12}E_{10}$  et  $C_{13}E_{10}$ ) présentent une propriété très intéressante industriellement : le premier extrait préférentiellement le bismuth (86% de bismuth contre 34% de zirconyle extrait) alors que le second extrait en majeure partie le zirconyle (88% de zirconyle contre 44% de bismuth).

Lors de l'étude de l'effet de sel sur les rendements d'extraction par point de trouble du bismuth et du zirconyle réalisée à l'aide de NaCl, nous avons remarqué que lors de l'ajout de 0% à 5% massique de sel, le point de trouble de la solution diminue et son rendement augmente jusqu'à atteindre 5% massique en NaCl entre 86% (bismuth en présence de  $C_{12}E_{10}$ ) et 88% (zirconyle en présence de  $C_{13}E_{10}$ ). Mais au-delà de cette concentration en NaCl (5% massique) les rendements d'extraction des métaux chutent rapidement pour atteindre 19% dans le cas du zirconium et 12% dans le cas du bismuth.

L'élévation de la température au-delà du point de trouble n'a presque pas d'effet sur le pouvoir d'extraction des métaux (bismuth et zirconyle) par coacervat.

Les conditions optimales qu'on peut utiliser lors de l'extraction du bismuth (III) par coacervat sont:

- ❖ l'utilisation du tensioactif  $C_{12}E_{10}$  ;
- ❖ une concentration moyenne en tensioactif non ionique (1% massique) ;
- ❖ une concentration en NaCl de 5% massique ;



- ❖ une température proche du point de trouble du tensioactif utilisé (température ne dépassant pas 5°C au-dessus du point de trouble)  $T = 70^{\circ}\text{C}$ ;
- ❖ des temps de décantation de 24 heures.

Pour le zirconyl les conditions optimales sont comme suit :

- ❖ l'utilisation du  $\text{C}_{13}\text{E}_{10}$  comme tensioactif;
- ❖ une concentration moyenne en tensioactif non ionique (1% massique) ;
- ❖ une concentration en  $\text{NaCl}$  de 5% massique ;
- ❖ une température proche du point de trouble du tensioactif utilisé (température ne dépassant pas 5°C au-dessus du point de trouble)  $T = 50^{\circ}\text{C}$ ;
- ❖ des temps de décantation de 24 heures.

L'étude cinétique montre que pour le bismuth c'est le modèle de diffusion d'ions dans les micelles qui gouverne l'extraction alors que c'est le modèle de transfert de masse par réaction chimique qui décrit le mieux l'extraction du zirconyl.



*Chapitre V:*

*ETUDE DU PLAN FACTORIEL.*



## Chapitre V : *ETUDE DUPLAN FACTORIEL*

|  |     |
|--|-----|
| I. Introduction .....                              | 243 |
| II. Modélisation des essais d'extraction.....      | 243 |
| II.1 Généralités.....                              | 243 |
| II.2 Notion de modélisation mathématique.....      | 244 |
| II.3 Choix des facteurs d'étude.....               | 244 |
| II.4 Domaine d'étude.....                          | 245 |
| III. Modélisation de l'extraction des solutés..... | 246 |
| IV. Test Student et test de Fisher .....           | 252 |
| V. Lissage du modèle.....                          | 254 |
| V.1 Lissage des résultats .....                    | 254 |
| V.2 Lissage du modèle .....                        | 256 |
| VI. Modèle réel .....                              | 258 |
| VII. Réponses de surface.....                      | 261 |
| VIII. Conclusion.....                              | 271 |



## I- Introduction

L'étude statistique des expériences est une méthode qui continue à donner ces preuves par l'accroissement de son utilisation dans les procédés industriels chimiques (CPI). L'utilisation du modèle du plan factoriel donne une vision globale et multidimensionnelle du processus étudié. Dans cette méthode, les valeurs expérimentales peuvent être employées pour déterminer les constantes du modèle polynomiale qui sont ajustées sur les variations des propriétés étudiées (Silou, 2004 ; Tosi, 2009 ; Chad, 2009 ; Davies, 2009).

Donc, afin d'obtenir le maximum de renseignements à partir d'un nombre restreint d'essais, nous allons, pour chaque grandeur étudiée (température, pourcentage massique en métal et pourcentage massique en tensioactif) et pour chaque métal (chrome, bismuth et zirconyl) lisser nos résultats à l'aide d'une corrélation empirique (Sado, 1991 ; Sado, 2000). Cette approche devrait nous permettre d'obtenir des représentations mathématiques et graphique des résultats expérimentaux afin d'en faciliter l'exploitation et l'interprétation et de déterminer les zones d'intérêts.

## II- Modélisation des essais d'extraction

### II. 1- Généralité

Les plans d'expériences sont applicables à partir du moment où l'on recherche le lien qui existe entre une grandeur « Y » et des variables « Xi », qui peuvent modifier la valeur de « Y ». La méthode des plans d'expériences sert à optimiser l'organisation des essais expérimentaux pour obtenir le maximum de renseignements avec le minimum d'expériences tout en conservant la meilleure précision possible sur les réponses calculées avec le modèle (Azzouz, 2001). Ajoutons que cette méthode apporte à l'expérimentateur un puissant outil de réflexion et d'analyse qui lui permettra de conduire son expérimentation avec sûreté et précision. Cet objectif est atteint si l'on suit des règles établies mathématiquement et si l'on adopte une démarche logique et rigoureuse dont la mise en oeuvre est de la responsabilité de l'expérimentateur (Montgomery, 1991).

Il existe de nombreux types de plans d'expériences adaptés à tous les cas rencontrés par un expérimentateur. Parmi eux, nous avons opté pour un plan qui dérive du système du plan factoriel (Lins De Barros Neto, 1999 ; Sado, 2000 ; Haddou, 2003). Ce plan est facile à mettre en oeuvre et possède la propriété de séquentialité. Sa compréhension s'appuie sur deux notions essentielles : l'espace expérimental et la modélisation mathématique des grandeurs étudiées.



## II. 2- Notion de modélisation mathématique

En l'absence de toute information sur la fonction qui relie la grandeur « Y » aux variables « Xi », il est toujours possible d'écrire :

$$Y = f(X_1, X_2, X_3, \dots, X_n) \quad (1)$$

Cette fonction est trop générale et il est d'usage d'en prendre un développement limité de Taylor. Si les dérivées du développement de Taylor peuvent être considérées comme des constantes, le développement précédent prend la forme d'un polynôme de degré plus ou moins élevé :

$$Y = a_0 + \sum a_i X_i + \sum a_{ij} X_i X_j + \sum a_{ii} X_i^2 + \dots \quad (2)$$

Où : Y est la réponse ;

$X_i, X_j$  représentent les niveaux attribués aux facteurs « i » et « j » ;

$a_i, a_{ij}$  et  $a_{ii}$  sont les coefficients du modèle mathématique postulé.

Chaque point expérimental apporte une valeur de la réponse. Or cette réponse est modélisée par un polynôme dont les coefficients sont les inconnues qu'il faut déterminer. On dispose donc d'un système de « n » équations à « p » coefficients inconnus. Sa résolution ne peut être menée à bien que si l'on a au minimum autant d'équations que de coefficients. L'application d'une corrélation empirique consiste ainsi à établir un système d'équations mathématiques afin de déterminer les constantes d'un polynôme qui s'ajustent le mieux aux variations d'une propriété étudiée « Y ».

## II. 3- Choix des facteurs d'étude

La préparation de l'expérimentation consiste d'abord à rechercher tous les facteurs pouvant influencer sur le processus étudié, puis les domaines d'étude de chacun des facteurs. Dans le cas de l'extraction par coacervat, les facteurs dominants semblent être la concentration initiale en tensioactif, la concentration initiale en métal et la température. Signalons que nous étudierons un plan d'expériences à trois variables : (la température, T



(°C); le pourcentage massique du métal, X et le pourcentage massique du tensioactif,  $X_{TA}$  avec un polynôme quadratique postulé qui comporte 11 coefficients.

$$Y = a_0 + a_1T + a_2X + a_3X_{TA} + a_{12}TX + a_{13}TX_{TA} + a_{23}XX_{TA} + a_{11}T^2 + a_{22}X^2 + a_{33}X_{TA}^2 + a_{123}TXX_{TA} \quad (3)$$

A présent, il convient de déterminer avec soin les réponses qui seront enregistrées à chaque essai. Il faut rappeler que l'efficacité de l'extraction sera évaluée selon le pourcentage d'extraction (E) qui est représenté bien sûr en fonction de la concentration initiale en tensioactif ( $X_{TA}$ ), de la concentration du métal (X) et de la température (T). Le choix des conditions opératoires optimales résultera d'un compromis entre ces paramètres.

Etant sûr de la qualité des résultats, l'expérimentateur va pouvoir procéder, grâce aux modèles mathématiques, aux calculs et à l'interprétation. En fonction des conclusions, il saura envisager les conditions opératoires optimales qui constitueront un compromis entre tous les paramètres étudiés.

## II. 4- Domaine d'étude

Avant d'organiser les essais d'extraction qui nous permettront de répondre aux questions qui restent pendantes, il est impératif de définir le domaine d'étude de chacun des facteurs. Compte tenu de nos résultats, nous avons été conduits à choisir la région d'étude expérimentale qui s'étend sur un domaine :

- de température de 40°C à 60 °C dans le cas du chrome, de 60°C à 80°C dans le cas du bismuth et de 50°C à 70°C dans le cas du zirconyl ;
- de concentrations en tensioactif allant de 1,1% à 2,5% dans le cas du chrome et allant de 0,5% à 2% pour les deux autres métaux ;
- de concentrations en métal de 0,5% à 2% dans le cas du chrome et de 1% à 2% pour le bismuth et le zirconyl.

Il faut rappeler que la concentration du SDBS a été fixée à 0,20 % en masse (pour le chrome) et que la concentration de NaCl est de 2,5 % massique (pour le bismuth et le zirconyl).

La disposition des points expérimentaux dépend des caractéristiques de l'étude et des objectifs à atteindre. D'autre part, l'intérêt de modéliser la réponse par un polynôme est de

pouvoir utiliser un certain nombre de points afin de résoudre le système d'équations. A cet égard, l'emplacement des meilleurs points expérimentaux se situe aux extrémités du domaine et au milieu des arêtes. Nous ajoutons des points supplémentaires au domaine d'étude pour vérifier la fiabilité du modèle empirique. Il convient de signaler que la représentation des réponses calculées en fonction des réponses observées s'avère utile pour vérifier la fiabilité du modèle.

L'application de ce plan d'expériences requiert la réalisation de 30 essais expérimentaux. Par conséquent, c'est à partir de 30 équations que nous allons déterminer les équations de modèle et, par conséquent, tracer les courbes d'isoreponses et déterminer ainsi les zones d'intérêt, autrement dit les domaines le plus favorables pour l'extraction.

La représentation géométrique d'un plan d'expériences et des réponses associées nécessite un espace ayant trois dimensions: une pour la réponse, deux pour deux facteurs influençant le troisième étant fixe. A l'ensemble de tous les points du domaine d'étude correspondra un ensemble de réponses qui se localiseront sur une surface appelée « la surface de réponse ».

### III- Modélisation de l'extraction des solutés

Le modèle quadratique est constitué de 30 équations associées aux points qui se situent aux extrémités du domaine et au milieu des arêtes.

Pour plus de commodité, il est préférable que l'équation qui lie les trois paramètres (température, pourcentage massique en tensioactif et pourcentage massique en métal), dite « de régression », soit adimensionnelle. Pour cela, il sera nécessaire de transformer chaque variable réelle « T », « X » et « X<sub>TA</sub> », en variables réduites « X<sub>1</sub> », « X<sub>2</sub> » et « X<sub>3</sub> » en utilisant les relations de conversions suivantes:

$$\begin{aligned}
 X_1 &= \frac{T - (T_{\max} + T_{\min})/2}{(T_{\max} - T_{\min})/2} \\
 X_2 &= \frac{X - (X_{(\max)} + X_{(\min)})/2}{(X_{(\max)} - X_{(\min)})/2} \\
 X_3 &= \frac{X_{TA} - (X_{TA(\max)} + X_{TA(\min)})/2}{(X_{TA(\max)} - X_{TA(\min)})/2}
 \end{aligned} \tag{4}$$

Où :  $T_{max}$ ,  $T_{min}$ ,  $X_{max}$ ,  $X_{min}$ ,  $X_{TA(max)}$  et  $X_{TA(min)}$  sont les valeurs extrêmes entre lesquelles chaque paramètre doit varier ; et on ajoute une valeur moyenne qui constitue le milieu de chaque paramètre:

- -1 pour la valeur minimale du paramètre réduit
- 0 pour la valeur moyenne du paramètre réduit
- +1 pour la valeur maximale du paramètre réduit.

Le tableau (1) regroupe les valeurs minimums, maximums et moyennes utilisées au cours de cette étude pour les trois métaux étudiés.

Tableau-1- Différents paramètres utilisés pour la conception du plan factoriel.

| Métaux           | Paramètres                   | Symbole | Valeur minimum (-1) | Valeur moyenne (0) | Valeur maximum (+1) |
|------------------|------------------------------|---------|---------------------|--------------------|---------------------|
| <b>Chrome</b>    | Température (°C)             | $X_1$   | 40                  | 50                 | 60                  |
|                  | % massique du chrome         | $X_2$   | 0,50                | 1,25               | 2,00                |
|                  | % massique du NW342          | $X_3$   | 1,10                | 1,80               | 2,50                |
| <b>Bismuth</b>   | Température (°C)             | $X_1$   | 67                  | 75                 | 80                  |
|                  | % massique du Bismuth        | $X_2$   | 1,0                 | 1,5                | 2,0                 |
|                  | % massique du $C_{12}E_{10}$ | $X_3$   | 0,5                 | 1,0                | 2,0                 |
| <b>Zirconyle</b> | Température (°C)             | $X_1$   | 53                  | 60                 | 70                  |
|                  | % massique du zirconium      | $X_2$   | 1,0                 | 1,5                | 2,0                 |
|                  | % massique du $C_{13}E_{10}$ | $X_3$   | 0,5                 | 1,0                | 2,0                 |

Ainsi, cela revient à effectuer 30 expériences (Tableau 2) pour le cas de l'extraction des métaux (chrome, bismuth et zirconyl) par coacervat en utilisant le mélange de tensioactifs NW342/SDBS dans le cas de l'extraction du chrome et un mélange tensioactif/NaCl lors de l'extraction des deux autres métaux.

L'équation du modèle utilisant les variables réduites est alors sous la forme suivante:



$$Y = a_0 + a_1X_1 + a_2X_2 + a_3X_3 + a_{12}X_1X_2 + a_{13}X_1X_3 + a_{23}X_2X_3 + a_{11}X_1^2 + a_{22}X_2^2 + a_{33}X_3^2 + a_{123}X_1X_2X_3 \quad (5)$$

Les valeurs obtenues après calcul à l'aide de l'équation (5) sont représentées dans les tableaux ci-dessous (2, 3 et 4).

Tableau-2- Valeurs des paramètres et leurs réponses lors de l'extraction du chrome

| Expérience<br>N° | Paramètres |       |                     | Valeurs<br>réduites |                |                | Réponses       |
|------------------|------------|-------|---------------------|---------------------|----------------|----------------|----------------|
|                  | T (°C)     | X (%) | X <sub>TA</sub> (%) | X <sub>1</sub>      | X <sub>2</sub> | X <sub>3</sub> | Rendement (E%) |
| 1                | 40         | 0,50  | 1,1                 | -1                  | -1             | -1             | 58,60          |
| 2                | 40         | 0,50  | 1,8                 | -1                  | -1             | 0              | 59,64          |
| 3                | 40         | 0,50  | 2,5                 | -1                  | -1             | 1              | 98,50          |
| 4                | 40         | 1,25  | 1,1                 | -1                  | 0              | -1             | 89,99          |
| 5                | 40         | 1,25  | 1,8                 | -1                  | 0              | 0              | 74,14          |
| 6                | 40         | 1,25  | 2,5                 | -1                  | 0              | 1              | 86,03          |
| 7                | 40         | 2,00  | 1,1                 | -1                  | 1              | -1             | 60,23          |
| 8                | 40         | 2,00  | 1,8                 | -1                  | 1              | 0              | 90,45          |
| 9                | 40         | 2,00  | 2,5                 | -1                  | 1              | 1              | 75,32          |
| 10               | 50         | 0,50  | 1,1                 | 0                   | -1             | -1             | 60,13          |
| 11               | 50         | 0,50  | 1,8                 | 0                   | -1             | 0              | 90,12          |
| 12               | 50         | 0,50  | 2,5                 | 0                   | -1             | 1              | 75,27          |
| 13               | 50         | 1,25  | 1,1                 | 0                   | 0              | -1             | 80,22          |
| 14               | 50         | 1,25  | 1,8                 | 0                   | 0              | 0              | 70,3           |
| 18               | 50         | 1,25  | 2,5                 | 0                   | 0              | 1              | 77,28          |
| 19               | 50         | 2,00  | 1,1                 | 0                   | 1              | -1             | 65,39          |
| 20               | 50         | 2,00  | 1,8                 | 0                   | 1              | 0              | 66,22          |
| 21               | 50         | 2,00  | 2,5                 | 0                   | 1              | 1              | 75,82          |
| 22               | 60         | 0,50  | 1,1                 | 1                   | -1             | -1             | 70,13          |
| 23               | 60         | 0,50  | 1,8                 | 1                   | -1             | 0              | 80,57          |
| 24               | 60         | 0,50  | 2,5                 | 1                   | -1             | 1              | 90,19          |
| 25               | 60         | 1,25  | 1,1                 | 1                   | 0              | -1             | 82,88          |
| 26               | 60         | 1,25  | 1,8                 | 1                   | 0              | 0              | 91,31          |
| 27               | 60         | 1,25  | 2,5                 | 1                   | 0              | 1              | 79,38          |
| 28               | 60         | 2,00  | 1,1                 | 1                   | 1              | -1             | 88,27          |
| 39               | 60         | 2,00  | 1,8                 | 1                   | 1              | 0              | 80,48          |
| 30               | 60         | 2,00  | 2,5                 | 1                   | 1              | 1              | 60,28          |



Les observations préliminaires prouvent que les rendements d'extraction du chrome (III) changent de manière significative selon les paramètres d'expérience, atteignant des valeurs de 58,6 à 98,5 % dans certaines conditions de fonctionnement (tableau 2).

Tableau-3- Valeurs des paramètres et leurs réponses lors de l'extraction du bismuth

| Expérience<br>N° | Paramètres |       |                     | Valeurs<br>réduites |                |                | Réponses       |
|------------------|------------|-------|---------------------|---------------------|----------------|----------------|----------------|
|                  | T (°C)     | X (%) | X <sub>TA</sub> (%) | X <sub>1</sub>      | X <sub>2</sub> | X <sub>3</sub> | Rendement (E%) |
| 1                | 67         | 1,0   | 0,5                 | -1                  | -1             | -1             | 86,41          |
| 2                | 67         | 1,0   | 1,0                 | -1                  | -1             | 0              | 75,72          |
| 3                | 67         | 1,0   | 2,0                 | -1                  | -1             | 1              | 82,24          |
| 4                | 67         | 1,5   | 0,5                 | -1                  | 0              | -1             | 44,77          |
| 5                | 67         | 1,5   | 1,0                 | -1                  | 0              | 0              | 45,28          |
| 6                | 67         | 1,5   | 2,0                 | -1                  | 0              | 1              | 46,38          |
| 7                | 67         | 2,0   | 1,0                 | -1                  | 1              | -1             | 60,28          |
| 8                | 67         | 2,0   | 1,5                 | -1                  | 1              | 0              | 61,98          |
| 9                | 67         | 2,0   | 2,0                 | -1                  | 1              | 1              | 61,52          |
| 10               | 75         | 1,0   | 1,0                 | 0                   | -1             | -1             | 70,12          |
| 11               | 75         | 1,0   | 1,5                 | 0                   | -1             | 0              | 71,64          |
| 12               | 75         | 1,0   | 2,0                 | 0                   | -1             | 1              | 71,82          |
| 13               | 75         | 1,5   | 1,0                 | 0                   | 0              | -1             | 80,22          |
| 14               | 75         | 1,5   | 1,5                 | 0                   | 0              | 0              | 81,79          |
| 18               | 75         | 1,5   | 2,0                 | 0                   | 0              | 1              | 82,64          |
| 19               | 75         | 2,0   | 1,0                 | 0                   | 1              | -1             | 55,12          |
| 20               | 75         | 2,0   | 1,5                 | 0                   | 1              | 0              | 57,38          |
| 21               | 75         | 2,0   | 2,0                 | 0                   | 1              | 1              | 59,88          |
| 22               | 80         | 1,0   | 1,0                 | 1                   | -1             | -1             | 75,72          |
| 23               | 80         | 1,0   | 1,5                 | 1                   | -1             | 0              | 74,36          |
| 24               | 80         | 1,0   | 2,0                 | 1                   | -1             | 1              | 71,77          |
| 25               | 80         | 1,5   | 1,0                 | 1                   | 0              | -1             | 68,12          |
| 26               | 80         | 1,5   | 1,5                 | 1                   | 0              | 0              | 68,34          |
| 27               | 80         | 1,5   | 2,0                 | 1                   | 0              | 1              | 67,73          |
| 28               | 80         | 2,0   | 1,0                 | 1                   | 1              | -1             | 80,12          |
| 39               | 80         | 2,0   | 1,5                 | 1                   | 1              | 0              | 80,42          |
| 30               | 80         | 2,0   | 2,0                 | 1                   | 1              | 1              | 82,01          |

Les observations préliminaires du tableau (3) montrent que les rendements d'extraction du bismuth (III) changent de manière significative selon les paramètres d'expérience, atteignant des valeurs de 44,77 à 86,41 % selon les conditions opératoires.

Tableau-4- Valeurs des paramètres et leurs réponses lors de l'extraction du zirconyl

| Expérience<br>N° | Paramètres |       |                     | Valeurs<br>réduites |                |                | Réponses       |
|------------------|------------|-------|---------------------|---------------------|----------------|----------------|----------------|
|                  | T (°C)     | X (%) | X <sub>TA</sub> (%) | X <sub>1</sub>      | X <sub>2</sub> | X <sub>3</sub> | Rendement (E%) |
| 1                | 53         | 1,0   | 0,5                 | -1                  | -1             | -1             | 88,14          |
| 2                | 53         | 1,0   | 1,0                 | -1                  | -1             | 0              | 75,34          |
| 3                | 53         | 1,0   | 2,0                 | -1                  | -1             | 1              | 80,75          |
| 4                | 53         | 1,5   | 0,5                 | -1                  | 0              | -1             | 54,12          |
| 5                | 53         | 1,5   | 1,0                 | -1                  | 0              | 0              | 52,01          |
| 6                | 53         | 1,5   | 2,0                 | -1                  | 0              | 1              | 55,37          |
| 7                | 53         | 2,0   | 1,0                 | -1                  | 1              | -1             | 70,92          |
| 8                | 53         | 2,0   | 1,5                 | -1                  | 1              | 0              | 72,16          |
| 9                | 53         | 2,0   | 2,0                 | -1                  | 1              | 1              | 71,27          |
| 10               | 60         | 1,0   | 1,0                 | 0                   | -1             | -1             | 34,29          |
| 11               | 60         | 1,0   | 1,5                 | 0                   | -1             | 0              | 40,17          |
| 12               | 60         | 1,0   | 2,0                 | 0                   | -1             | 1              | 42,69          |
| 13               | 60         | 1,5   | 1,0                 | 0                   | 0              | -1             | 63,73          |
| 14               | 60         | 1,5   | 1,5                 | 0                   | 0              | 0              | 64,56          |
| 18               | 60         | 1,5   | 2,0                 | 0                   | 0              | 1              | 66,10          |
| 19               | 60         | 2,0   | 1,0                 | 0                   | 1              | -1             | 50,42          |
| 20               | 60         | 2,0   | 1,5                 | 0                   | 1              | 0              | 51,87          |
| 21               | 60         | 2,0   | 2,0                 | 0                   | 1              | 1              | 52,09          |
| 22               | 70         | 1,0   | 1,0                 | 1                   | -1             | -1             | 80,12          |
| 23               | 70         | 1,0   | 1,5                 | 1                   | -1             | 0              | 81,74          |
| 24               | 70         | 1,0   | 2,0                 | 1                   | -1             | 1              | 82,28          |
| 25               | 70         | 1,5   | 1,0                 | 1                   | 0              | -1             | 70,16          |
| 26               | 70         | 1,5   | 1,5                 | 1                   | 0              | 0              | 71,35          |
| 27               | 70         | 1,5   | 2,0                 | 1                   | 0              | 1              | 70,96          |
| 28               | 70         | 2,0   | 1,0                 | 1                   | 1              | -1             | 88,01          |
| 39               | 70         | 2,0   | 1,5                 | 1                   | 1              | 0              | 87,75          |
| 30               | 70         | 2,0   | 2,0                 | 1                   | 1              | 1              | 86,43          |

Les observations préliminaires du tableau (4) montrent que les rendements d'extraction du zirconyl (II) changent de manière significative selon les paramètres d'expérience, atteignant des valeurs allant de 34,29 % à 88,14 % selon les conditions opératoires.

Les tableaux (2), (3) et (4) montrent que la valeur du rendement d'extraction la plus élevée est de :

➤ 98,5 % a été obtenue pour la valeur minimale de la température, la concentration minimale du chrome (III) et la concentration maximale en tensioactif ;



➤ 86,41 % a été obtenue pour la valeur minimale de la température, la concentration minimale du bismuth (III) et la concentration minimale en tensioactif ;

➤ 88,14 % a été obtenue pour la valeur minimale de la température, la concentration minimale du zirconyle (II) et la concentration minimale en tensioactif.

Suite aux résultats donnés sur les tableaux (2, 3 et 4), un système d'équation est déduit afin de déterminer les coefficients de l'équation (5), en utilisant la méthode de régression linéaire (Antonio, 2008). La résolution de ce système permet d'aboutir aux équations (6), (7) et (8) qui devraient régir le processus d'extraction du chrome (III), du bismuth (III) et du zirconyl (II) respectivement.

Le tableau (5) récapitule les valeurs des coefficients du modèle, censées décrire les différents effets des paramètres, dans le cas de l'extraction par coacervat du chrome, du bismuth et du zirconyl.

Tableau -5- Coefficients du modèle utilisé

| Variable réduite | Coefficient | Valeurs |         |          |
|------------------|-------------|---------|---------|----------|
|                  |             | Chrome  | Bismuth | Zirconyl |
|                  | $a_0$       | 74,844  | 65,582  | 47,559   |
| $X_1$            | $a_1$       | 2,144   | 5,774   | 5,484    |
| $X_2$            | $a_2$       | -1,594  | -4,501  | 1,411    |
| $X_3$            | $a_3$       | 3,013   | 0,288   | 0,446    |
| $X_1X_2$         | $a_{12}$    | -2,427  | 6,768   | 3,995    |
| $X_1X_3$         | $a_{13}$    | -5,872  | -0,100  | 0,597    |
| $X_2X_3$         | $a_{23}$    | -5,797  | 1,198   | -0,227   |
| $X_1^2$          | $a_{11}$    | 5,735   | -1,555  | 22,613   |
| $X_2^2$          | $a_{22}$    | -6,062  | 6,003   | 5,540    |
| $X_3^2$          | $a_{33}$    | -1,345  | 0,728   | 0,775    |
| $X_1X_2X_3$      | $a_{123}$   | -1,905  | 0,045   | -1,435   |

Les équations obtenues sont les suivantes :

$$E_{Cr} (\%) = 74,844 + 2,144X_1 - 1,594X_2 + 3,013X_3 - 2,426X_1X_2 - 5,871X_1X_3 - 5,797X_2X_3 + 5,735X_1^2 - 6,062X_2^2 - 1,345X_3^2 - 1,905X_1X_2X_3 \quad (6)$$



$$E_{Bi} (\%) = 65,582 + 5,774X_1 - 4,501X_2 + 0,287X_3 + 6,768X_1X_2 - 0,1X_1X_3 + 1,198X_2X_3 - 1,555X_1^2 + 6,003X_2^2 + 0,728X_3^2 + 0,045X_1X_2X_3 \quad (7)$$

$$E_{Zr} (\%) = 47,559 + 5,484X_1 + 1,411X_2 + 0,446X_3 + 3,994X_1X_2 + 0,597X_1X_3 - 0,227X_2X_3 + 22,614X_1^2 + 5,54X_2^2 + 0,775X_3^2 - 1,435X_1X_2X_3 \quad (8)$$

#### IV- Test de student et de Fisher

L'adéquation du modèle dépend fortement de l'exactitude de l'expérience. Au cours des expériences, les erreurs principales résultent souvent des mesures de volume et du poids. A cette fin, quatre expériences additionnelles du point central (0.0.0) sont exigées pour estimer la valeur de l'erreur moyenne sur chaque coefficient. Les calculs effectués sont récapitulés dans le tableau (6).

Tableau-6- Conditions des quatre expériences répétées

| N°       |                          | 1     | 2     | 3     | 4     |
|----------|--------------------------|-------|-------|-------|-------|
| Chrome   | T (°C)                   | 50    | 50    | 50    | 50    |
|          | %massique du chrome      | 1,25  | 1,25  | 1,25  | 1,25  |
|          | %massique en tensioactif | 1,8   | 1,8   | 1,8   | 1,8   |
|          | E (%)                    | 70,29 | 70,41 | 70,5  | 70,2  |
| Bismuth  | T (°C)                   | 73    | 73    | 73    | 73    |
|          | %massique du bismuth     | 1,5   | 1,5   | 1,5   | 1,5   |
|          | %massique en tensioactif | 1,25  | 1,25  | 1,25  | 1,25  |
|          | E (%)                    | 81,79 | 80,30 | 81,26 | 80,99 |
| Zirconyl | T (°C)                   | 61    | 61    | 61    | 61    |
|          | %massique du zirconyl    | 1,5   | 1,5   | 1,5   | 1,5   |
|          | %massique en tensioactif | 1,25  | 1,25  | 1,25  | 1,25  |
|          | E (%)                    | 64,36 | 65,12 | 64,44 | 64,75 |

De plus, pour assurer une meilleure reproductibilité, on doit examiner si ce modèle décrit exactement le processus étudié, en déterminant les coefficients qui pourraient être négligés en utilisant le test student et le test de Fisher (Azzouz, 2001 ; Bergonzini, 1995).

Le test Student est donné par l'expression suivante :



$$\Delta a_i = t_{\nu, 1-\alpha/2} \frac{\sigma}{\sqrt{N}} \quad (9)$$

Avec  $n$  : nombre de manipulation,

$\Delta a_i$  : coefficient de Student,

$\sigma$  : variance aléatoire calculée pour les quatre expériences répétées

Sachant que la variance est donnée par la relation :

$$\sigma^2 = \sum [y_{0i} - y_0]^2 / \nu \quad (10)$$

Ainsi, avec une confiance de 95% ( $\alpha = 0.05$ ), et pour une variance de 3 (pour quatre expériences au point central), on a estimé la valeur de  $t_{\nu, 1-\alpha/2}$  comme étant égale à 4,3 (Bergonzini, 1995). Par conséquent, au niveau  $(1-\alpha)$ , la confiance pour tous les coefficients estimés en utilisant 30 expériences ( $N = 34$ ), sera  $\Delta a_i = \pm 0,163$  ;  $\pm 0,625$  et  $\pm 0,346$  ; pour le chrome, le bismuth et le zirconyl respectivement (voir le tableau 7).

En utilisant le test student, on obtient  $|a_i| < |\Delta a_i|$  (Abderrahim, 2009) :

- pour aucun coefficient de l'équation (6) ;
- pour  $X_3$ ,  $X_1X_3$  et  $X_1X_2X_3$  de l'équation (7) ;
- pour  $X_2X_3$  de l'équation (8).

Le tableau (7) nous donne l'ensemble des coefficients qui ont été négligés pour les équations (6, 7 et 8) ; les valeurs de ces coefficients déterminent l'attribution de chaque facteur sur l'extraction par coacervat des métaux.



Tableau-7- Coefficients de l'équation (6), (7) et (8) dans le système réduit avant et après le test student

| Variables réduites | Coefficient de l'équation (6), (7) et (8) avant le test student |               |               | Coefficient de l'équation (6), (7) et (8) après le test student |          |          |
|--------------------|---|---------------|---------------|---|----------|----------|
|                    | Eq (6)  | Eq (7)        | Eq (8)        | Eq (6)  | Eq (7)   | Eq (8)   |
|                    | 74,844  | 65,582        | 47,559        | 74,844  | 65,582   | 47,559   |
| $X_1$              | 2,144   | 5,774         | 5,484         | 2,144   | 5,774    | 5,484    |
| $X_2$              | -1,594  | -4,501        | 1,411         | -1,594  | -4,501   | 1,411    |
| $X_3$              | 3,013   | <b>0,288</b>  | 0,446         | 3,013   | <b>0</b> | 0,446    |
| $X_1X_2$           | -2,427  | 6,768         | 3,994         | -2,427  | 6,768    | 3,994    |
| $X_1X_3$           | -5,872  | <b>-0,100</b> | 0,597         | -5,872  | <b>0</b> | 0,597    |
| $X_2X_3$           | -5,797  | 1,198         | <b>-0,227</b> | -5,797  | 1,198    | <b>0</b> |
| $X_1^2$            | 5,735   | -1,556        | 22,613        | 5,735   | -1,556   | 22,613   |
| $X_2^2$            | -6,062  | 6,003         | 5,540         | -6,062  | 6,003    | 5,540    |
| $X_3^2$            | -1,345  | 0,728         | 0,775         | -1,345  | 0,728    | 0,775    |
| $X_1X_2X_3$        | -1,905  | <b>0,045</b>  | -1,435        | -1,905  | <b>0</b> | -1,435   |

L'équation (6) restera alors inchangée :

$$E(\%) = 74,844 + 2,144X_1 - 1,594X_2 + 3,013X_3 - 2,426X_1X_2 - 5,871X_1X_3 - 5,797X_2X_3 + 5,735X_1^2 - 6,062X_2^2 - 1,345X_3^2 - 1,905X_1X_2X_3 \quad (11)$$

Les équations (7) et (8) seront alors comme suit :

$$E(\%) = 65,582 + 5,774X_1 - 4,501X_2 + 6,768X_1X_2 + 1,198X_2X_3 - 1,555X_1^2 + 6,003X_2^2 + 0,728X_3^2 \quad (12)$$

$$E(\%) = 47,559 + 5,484X_1 + 1,411X_2 + 0,446X_3 + 3,994X_1X_2 + 0,597X_1X_3 + 22,614X_1^2 + 5,54X_2^2 + 0,775X_3^2 - 1,435X_1X_2X_3 \quad (13)$$

## V- Lissage du modèle

### V. 1- Lissage des résultats

Lorsque l'on possède les résultats des essais d'extraction, il faut s'assurer, avant d'entreprendre les interprétations, que les modèles mathématiques retenus représentent convenablement ces résultats. Pour cela, il nous faut réaliser une simple comparaison entre les réponses mesurées et les réponses prédites par les modèles mathématiques (figure 1). A première vue, les polynômes quadratiques représentent bien tous les paramètres pour tous les solutés étudiés. Cependant, pour confirmer notre première impression, il est nécessaire de déterminer les coefficients indiquant la qualité du lissage : le coefficient de corrélation et la pente des droites des moindres carrés.

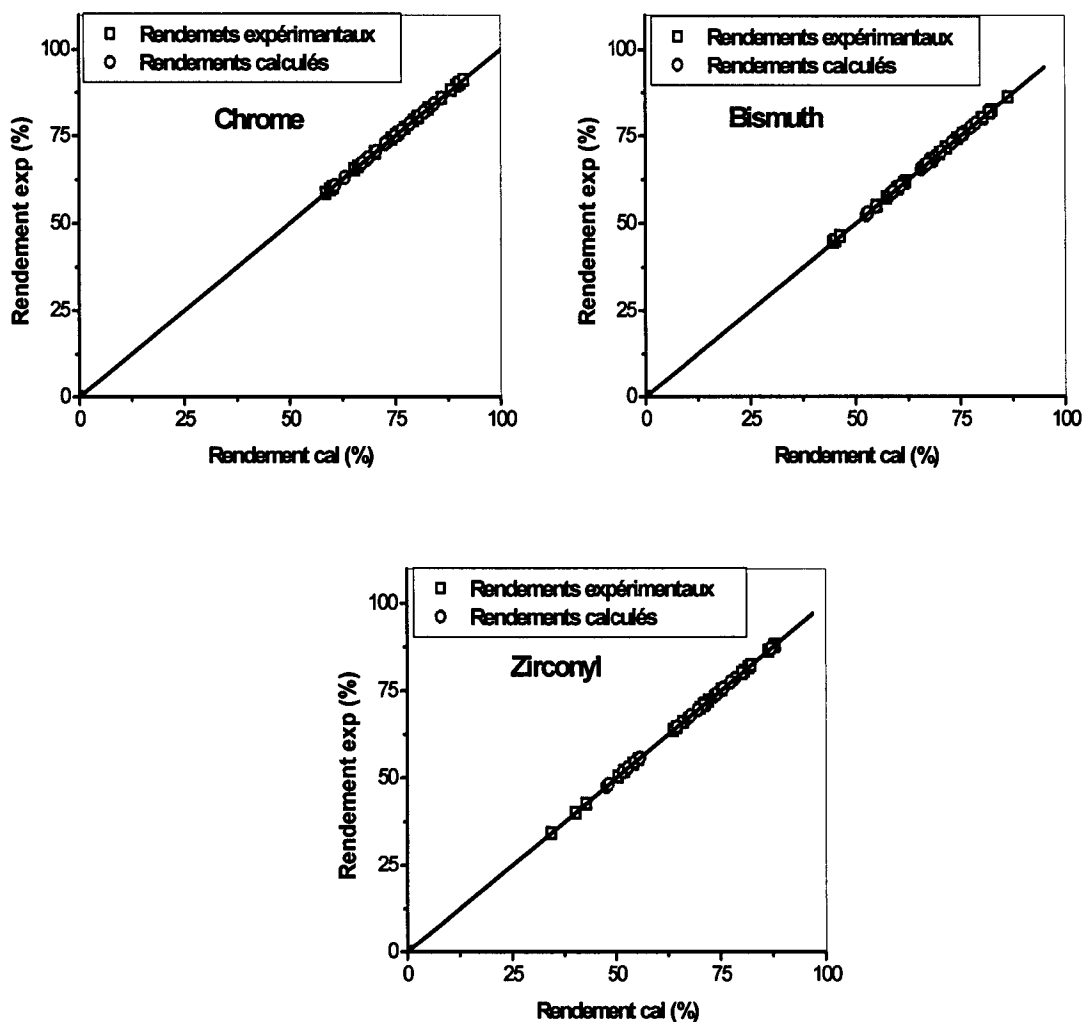


Figure-1- Comparaison des réponses mesurées et prédites par les équations (11), (12) et (13).

Ainsi, afin de vérifier la fiabilité des modèles, nous avons déterminé les constantes de corrélation «  $r^2$  » et les pentes des droites des moindres carrés «  $\alpha$  », comme le montre le tableau (8). Une analyse attentive permet de vérifier l'excellence des modèles. Plus précisément, nous constatons que les pentes de droites les plus éloignées de celles de la première bissectrice s'en écartent au maximum d'environ 1,6 %. Enfin, pour terminer sur cette analyse, nous pouvons constater que les coefficients de corrélation sont tous supérieurs à 0,9997, cette valeur minimale étant obtenue avec le pouvoir d'extraction du zirconium.

Tableau-8- Pentes des droites des moindres carrés ( $\alpha$ ) et coefficients de corrélations ( $r^2$ ) pour chacun des métaux étudiés.

| Métaux    | $\alpha$ | $r^2$  |
|-----------|----------|--------|
| Chrome    | 0,99452  | 0,9999 |
| Bismuth   | 0,99451  | 0,9998 |
| Zirconium | 0,9767   | 0,9997 |

## V. 2- Lissage du modèle

Afin de vérifier si le modèle utilisé est valide dans l'intervalle de travail un test de Fisher a été effectué. Les résultats obtenus ont prouvé que le modèle peut être appliqué dans la zone étudiée. Les tableaux ci-dessous regroupent les tests de Fisher et de Student pour les trois métaux étudiés.





Tableau-9- Test Student et test de Fisher dans le cas du chrome

| Dispositif                                       | Symbole/Équation   | Valeur                             |
|--|--|------------------------------------|
| Nombre de paramètre                              | P  | 3                                  |
| Nombre de niveau                                 | L  | 3                                  |
| Nombre d'expériences                             | N  | 27                                 |
| Nombre d'expériences au point (0.0.0)            | n  | 4                                  |
| Variance   | v  | 3                                  |
| Rendement moyen au point (0.0.0)                 | $E_0 = \Sigma E_{0i} / 4$  | 70,35                              |
| Variance aléatoire                               | $\sigma^2 = \Sigma [E_{0i} - E_0]^2 / v$   | 0,039                              |
| Racine carrée de la variance                     | $\sigma$   | 0,197                              |
| Coefficient de confiance (arbitrairement choisi) | $\alpha$   | 0,05 (95%) <sup>a</sup>            |
| Test student                                     | $t_{v, 1-\alpha/2}$  | 4,3                                |
| Erreur sur la valeur des coefficients            | $\Delta a_i = \pm t_{v, 1-\alpha/2} S / N^{0,5}$                                     | +/- 0,163                          |
| Nombre de coefficient restant                    | R  | 6                                  |
| Rendement d'extraction au point (0.0.0)          | $E(0.0.0) = a_0$   | 74,844                             |
| Rendement moyen au point (0.0.0)                 | $d = E_0 - E(0,0,0) = E_0 - a_0$   | 4,494                              |
| Erreur sur le rendement moyen au point (0.0.0)   | $\Delta d = \pm t_{v, 1-\alpha} S \cdot (1 / N + 1 / n)^{0,5}$<br>avec N=27 et n = 4 | 0,362                              |
| Rendement moyen                                  | $Z_m = \Sigma Z_i / 27$  | 73,57                              |
| variance résiduelle                              | $S_r^2 = \Sigma (Z_i - Z_m)^2 / (N-R)$   | 435,99                             |
| Degrés de liberté                                | $v_1$  | 3                                  |
| Degré de liberté résiduel                        | $v_2$  | 4                                  |
| Test de Fisher                                   | $F = S_r^2 / S^2$  | 11179,231 <sup>c</sup>             |
| Loi de Fisher-Snedecor                           | $F_{\alpha, v_1, v_2}$   | $F_{0,95,3,4} = 8,89$ <sup>c</sup> |

Tableau-10- Test Student et test de Fisher dans le cas du bismuth

| Dispositif                                       | Symbole/Équation   | Valeur                             |
|--|--|------------------------------------|
| Nombre de paramètre                              | P  | 3                                  |
| Nombre de niveau                                 | L  | 3                                  |
| Nombre d'expériences                             | N  | 27                                 |
| Nombre d'expériences au point (0.0.0)            | n  | 4                                  |
| Variance   | v  | 3                                  |
| Rendement moyen au point (0.0.0)                 | $E_0 = \Sigma E_{0i} / 4$  | 81,12                              |
| Variance aléatoire                               | $\sigma^2 = \Sigma [E_{0i} - E_0]^2 / v$   | 0,57044                            |
| Racine carrée de la variance                     | $\sigma$   | 0,75527                            |
| Coefficient de confiance (arbitrairement choisi) | $\alpha$   | 0,05 (95%) <sup>a</sup>            |
| Test student                                     | $t_{v, 1-\alpha/2}$  | 4,3                                |
| Erreur sur la valeur des coefficients            | $\Delta a_i = \pm t_{v, 1-\alpha/2} S / N^{0,5}$                                     | +/- 0,625                          |
| Nombre de coefficient restant                    | R  | 6                                  |
| Rendement d'extraction au point (0.0.0)          | $E(0.0.0) = a_0$   | 65,58                              |
| Rendement moyen au point (0.0.0)                 | $d = E_0 - E(0,0,0) = E_0 - a_0$   | 15,534                             |
| Erreur sur le rendement moyen au point (0.0.0)   | $\Delta d = \pm t_{v, 1-\alpha} S \cdot (1 / N + 1 / n)^{0,5}$<br>avec N=27 et n = 4 | 1,796                              |
| Rendement moyen                                  | $Z_m = \Sigma Z_i / 27$  | 69,032                             |
| variance résiduelle                              | $S_r^2 = \Sigma (Z_i - Z_m)^2 / (N-R)$   | 828,082                            |
| Degrés de liberté                                | $v_1$  | 3                                  |
| Degré de liberté résiduel                        | $v_2$  | 4                                  |
| Test de Fisher                                   | $F = S_r^2 / S^2$  | 1451,67 <sup>c</sup>               |
| Loi de Fisher-Snedecor                           | $F_{\alpha, v_1, v_2}$   | $F_{0,95,3,4} = 8,89$ <sup>c</sup> |

Tableau-11- Test Student et test de Fisher dans le cas du zirconyl

| Dispositif                                       | Symbole/Équation   | Valeur                             |
|--|--|------------------------------------|
| Nombre de paramètre                              | P  | 3                                  |
| Nombre de niveau                                 | L  | 3                                  |
| Nombre d'expériences                             | N  | 27                                 |
| Nombre d'expériences au point (0.0.0)            | n  | 4                                  |
| Variance   | v  | 3                                  |
| Rendement moyen au point (0.0.0)                 | $E_0 = \Sigma E_{0i} / 4$  | 64,64                              |
| Variance aléatoire                               | $\sigma^2 = \Sigma [E_{0i} - E_0]^2 / v$   | 0,1744                             |
| Racine carrée de la variance                     | $\sigma$   | 0,4167                             |
| Coefficient de confiance (arbitrairement choisi) | $\alpha$   | 0,05 (95%) <sup>a</sup>            |
| Test student                                     | $t_{v, 1-\alpha/2}$  | 4,3                                |
| Erreur sur la valeur des coefficients            | $\Delta a_i = \pm t_{v, 1-\alpha/2} S / N^{0,5}$                                     | +/- 0,346                          |
| Nombre de coefficient restant                    | R  | 6                                  |
| Rendement d'extraction au point (0.0.0)          | $E(0.0.0) = a_0$   | 47,55                              |
| Rendement moyen au point (0.0.0)                 | $d = E_0 - E(0,0,0) = E_0 - a_0$   | 17,0811                            |
| Erreur sur le rendement moyen au point (0.0.0)   | $\Delta d = \pm t_{v, 1-\alpha} S \cdot (1 / N + 1 / n)^{0,5}$<br>avec N=27 et n = 4 | 1,0928                             |
| Rendement moyen                                  | $Z_m = \Sigma Z_i / 27$  | 66,84                              |
| variance résiduelle                              | $S_r^2 = \Sigma (Z_i - Z_m)^2 / (N-R)$   | 1074,36                            |
| Degrés de liberté                                | $v_1$  | 3                                  |
| Degré de liberté résiduel                        | $v_2$  | 4                                  |
| Test de Fisher                                   | $F = S_r^2 / S^2$  | 6160,33 <sup>c</sup>               |
| Loi de Fisher-Snedecor                           | $F_{\alpha, v_1, v_2}$   | $F_{0,95,3,4} = 8,89$ <sup>c</sup> |

<sup>a</sup>  $\alpha = 5\%$  était arbitrairement choisi. Dans ce cas-ci, on a considéré qu'une confiance de 95% peut être satisfaisante.

<sup>b</sup> les tables de Student avec 3 degrés de liberté à une confiance de 95%,  $t_{crit}(3; 0.05)$ .

<sup>c</sup> voir les tables de Fisher-Snedecor,  $F_{crit} = 8,89$

En conclusion, on peut affirmer que la comparaison entre les réponses prédites et mesurées et l'étude des tableaux (9), (10) et (11) montre bien que les prévisions sont excellentes et que le modèle utilisé peut être validé. Le modèle est alors adapté pour l'interprétation des essais et bien entendu pour l'établissement des surfaces de réponse.

## VI- Modèle réel

Dans ce qui suit nous allons transformer les équations à variables réduites (11), (12) et (13) en équations à variables réelles (14), (15) et (16) cela en utilisant les relations représentées dans le tableau (12); les coefficients du système réel sont représentés dans le tableau (13).



Tableau-12- Passage du système réduit vers le système réel

| Métaux    | Variables                                     | Moyenne | Rang | $X_i = 2(\text{variable} - \text{moyenne}) / \text{rang}$ |
|-----------|---|---------|------|---|
| Chrome    | Température (°C)                              | 50      | 10   | $X_1 = 2(T - 50) / 10$                                    |
|           | % massique en chrome                          | 1,25    | 0,75 | $X_2 = 2(X - 1,25) / 0,75$                                |
|           | % massique en NW342                           | 1,80    | 0,7  | $X_3 = 2(X_{TA} - 1,8) / 0,7$                             |
| Bismuth   | Température (°C)                              | 73,5    | 6,5  | $X_1 = 2(T - 73,5) / 6,5$                                 |
|           | % massique en bismuth                         | 1,5     | 0,5  | $X_2 = 2(X - 1,5) / 0,5$                                  |
|           | % massique en C <sub>12</sub> E <sub>10</sub> | 1,25    | 0,75 | $X_3 = 2(X_{TA} - 1,25) / 0,75$                           |
| Zirconium | Température (°C)                              | 61,15   | 8,50 | $X_1 = 2(T - 61,15) / 8,5$                                |
|           | % massique en zirconyl                        | 1,5     | 0,5  | $X_2 = 2(X - 1,5) / 0,5$                                  |
|           | % massique en C <sub>13</sub> E <sub>10</sub> | 1,25    | 0,75 | $X_3 = 2(X_{TA} - 1,25) / 0,75$                           |

Tableau-13- Coefficients des équations (11), (12) et (13) dans le système réel

| Variables réelles            | Coefficients     | Valeurs  |           |          |
|------------------------------|------------------|----------|-----------|----------|
|                              |                  | Chrome   | Bismuth   | Zirconyl |
|                              | a <sub>0</sub>   | 322,327  | 335,731   | 562,199  |
| T                            | a <sub>1</sub>   | - 21,387 | 10,85     | - 16,428 |
| X                            | a <sub>2</sub>   | - 13,575 | - 917,014 | - 76,438 |
| X <sub>TA</sub>              | a <sub>3</sub>   | 89,529   | - 32,098  | - 36,529 |
| TX                           | a <sub>12</sub>  | 3,93     | 8,311     | 0,825    |
| TX <sub>TA</sub>             | a <sub>13</sub>  | 0,273    | 0         | 0,577    |
| XX <sub>TA</sub>             | a <sub>23</sub>  | 100,945  | 12,775    | 21,989   |
| T <sup>2</sup>               | a <sub>11</sub>  | 0,229    | - 0,146   | 0,124    |
| X <sup>2</sup>               | a <sub>22</sub>  | - 43,082 | 9,604     | 8,864    |
| X <sub>TA</sub> <sup>2</sup> | a <sub>33</sub>  | - 10,937 | 5,174     | 0,551    |
| TXX <sub>TA</sub>            | a <sub>123</sub> | - 2,901  | 0         | - 0,359  |

Les équations seront alors comme suit :

$$E_{Cr} = 322,327 - 21,387T - 13,757X + 89,529X_{TA} + 3,93TX + 0,273TX_{TA} + 100,945XX_{TA} + 0,229T^2 - 43,082X^2 - 10,937X_{TA}^2 - 2,901TXX_{TA} \quad (14)$$



$$E_{Bi} = 335,731 + 10,85T - 917,014X - 32,098X_{TA} + 8,311TX + 12,775XX_{TA} - 0,146T^2 + 96,048X^2 + 5,174X_{TA}^2 \quad (15)$$

$$E_{Zr} = 562,199 - 16,428T - 76,483X - 36,529X_{TA} + 0,825TX + 0,577TX_{TA} + 21,989XX_{TA} + 0,124T^2 + 8,864X^2 + 0,551X_{TA}^2 - 0,359TXX_{TA} \quad (16)$$

Les effets individuels et les interactions des paramètres lors de l'extraction des métaux (chrome, bismuth et zirconyle) par coacervat ont été discutés sur la base du signe et de la valeur absolue de chaque coefficient (tableau 8). Ces coefficients définiront la force de l'effet impliqué et la manière par laquelle il agit sur les rendements d'extraction (favorable ou défavorable), respectivement. Cela nous a mené à dire que :

- La grande capacité d'extraction du tensioactif doit être obtenu dans des domaines fixes, justifiant par là un choix approprié des limites ;
- L'effet individuel défavorable de la température est deux fois plus grand que celui de la concentration en chrome (III), alors que la concentration en tensioactif semble jouer un rôle fortement positif dans les zones étudiées ;
- Excepté entre la température, la concentration du tensioactif et la concentration en chrome (III), toutes les interactions sont favorables ;
- Le maximum de concentration en NW342 et en chrome (III), provoque une augmentation des valeurs de ces paramètres ;
- Alors que l'effet individuel de la température est faiblement positif, l'effet défavorable de la concentration en bismuth (III) est vingt huit fois plus grand que celui de la concentration en tensioactif dans les zones étudiées ;
- Toutes les interactions sont favorables qu'elles soient entre la température et la concentration en bismuth ou encore entre cette dernière et la concentration en tensioactif ;



- Le maximum de concentration en  $C_{12}E_{10}$  et en bismuth (III), provoque une augmentation des valeurs de ces paramètres ;
- Tous les effets individuels sont défavorables dans les zones étudiées et toutes les interactions sont favorables lors de l'extraction du zirconyl;
- Le maximum de concentration en  $C_{13}E_{10}$  et en zirconyl (II), provoque une augmentation des valeurs de ces paramètres ;
- Aucune synergie n'est impliquée par les trois paramètres quelque soit le métal étudié;

Les équations (14) et (15) montrent que les coefficients  $a_0$ ,  $a_2$ ,  $a_{12}$ ,  $a_{23}$  ont le même effet aussi bien dans le cas de l'extraction du chrome (III) que pour l'extraction du bismuth (III) :

- un effet favorable : presque identique dans le cas de  $a_0$  ; trois fois plus grand pour le bismuth dans le cas de  $a_{12}$  et huit fois plus important avec le chrome pour  $a_{23}$  ;
- un effet défavorable : deux fois plus grand pour le chrome dans le cas de  $a_1$  et 70 fois plus important avec le bismuth pour  $a_2$  ;

Alors que  $a_3$ ,  $a_{11}$ ,  $a_{22}$ ,  $a_{33}$  exercent des effets inverses sur l'extraction du chrome (III) et du bismuth (III), cela est dû probablement au fait que les deux métaux ont été extraits avec deux tensioactifs différents. Les effets sont en générale deux fois plus importants dans le cas du chrome sauf pour  $a_{22}$  qui est deux fois plus grand pour le bismuth.

## VII- Réponses de surface

Afin de voir l'effet combiné des facteurs ( $T$ ,  $X$  et  $X_{TA}$ ) sur l'extraction par coacervat des métaux étudiés (chrome, bismuth et zirconyl), nous nous sommes intéressés à la représentation à trois dimensions du rendement d'extraction en fonction : soit de ( $T$ ,  $X$ ), soit de ( $T$ ,  $X_{TA}$ ) ou encore de ( $X$ ,  $X_{TA}$ ) et cela afin de mieux observer l'influence simultanée de deux facteurs sur les rendements d'extraction. Les équations ainsi que les figures obtenues sont représentées ci-dessous.



Tableau-14- Equations des rendements d'extraction en fonction de (T, X), de (T, X<sub>TA</sub>) et de (X, X<sub>TA</sub>) du chrome (III)

| Valeurs constantes       | Valeurs Maximales (T=60, X=2, X <sub>TA</sub> =2,5)                                    | Valeurs Moyennes (T=50, X=1,25, X <sub>TA</sub> =1,8)                                  | Valeurs Minimales (T=40, X=0,5, X <sub>TA</sub> =1,1)                                  |
|--------------------------|--|--|--|
| T constante              | $E = -136,493 + 222,225X + 105,909X_{TA} - 73,005XX_{TA} - 43,082X^2 - 10,937X_{TA}^2$ | $E = -174,524 + 182,734X + 103,179X_{TA} - 44,055XX_{TA} - 43,082X^2 - 10,937X_{TA}^2$ | $E = -166,753 + 146,625X + 100,449X_{TA} - 15,005XX_{TA} - 43,082X^2 - 10,937X_{TA}^2$ |
| X <sub>M</sub> constant  | $E = 122,849 - 29,24T + 219,419X_{TA} - 5,527TX_{TA} + 0,229T^2 - 10,937X_{TA}^2$      | $E = 238,026 - 26,299T + 215,71X_{TA} - 3,352TX_{TA} + 0,229T^2 - 10,937X_{TA}^2$      | $E = 403,77 - 23,352T + 140,001X_{TA} - 1,177TX_{TA} + 0,229T^2 - 10,937X_{TA}^2$      |
| X <sub>TA</sub> constant | $E = 477,793 - 22,069T + 238,787X - 3,32TX + 0,229T^2 - 43,082X^2$                     | $E = 448,044 - 21,878T + 168,1287X - 1,29TX + 0,229T^2 - 43,082X^2$                    | $E = 407,512 - 21,687T + 97,464X + 0,74TX + 0,229T^2 - 43,082X^2$                      |

Tableau-15- Equations des rendements d'extraction en fonction de (T, X), de (T, X<sub>TA</sub>) et de (X, X<sub>TA</sub>) du bismuth (III)

| Valeurs constantes       | Valeurs Maximales (T=80, X=2, X <sub>TA</sub> =2)                                  | Valeurs Moyennes (T=75, X=1,5, X <sub>TA</sub> =1)                                  | Valeurs Minimales (T=67, X=1, X <sub>TA</sub> =0,5)                                 |
|--------------------------|--|---|---|
| T constante              | $E = 269,331 - 252,134X - 32,098X_{TA} + 12,755XX_{TA} + 6,048X^2 + 5,174X_{TA}^2$ | $E = 328,231 - 293,689X - 32,098X_{TA} + 12,755XX_{TA} + 96,048X^2 + 5,174X_{TA}^2$ | $E = 407,287 - 360,177X - 32,098X_{TA} + 12,755XX_{TA} + 96,048X^2 + 5,174X_{TA}^2$ |
| X <sub>M</sub> constant  | $E = -1114,105 + 27,472T - 6,548X_{TA} - 0,146T^2 + 5,174X_{TA}^2$                 | $E = -823,682 + 23,316T - 12,936X_{TA} - 0,146T^2 + 5,174X_{TA}^2$                  | $E = -485,235 + 19,161T - 19,323X_{TA} - 0,146T^2 + 5,174X_{TA}^2$                  |
| X <sub>TA</sub> constant | $E = 298,305 + 10,85T - 891,464X + 8,311TX - 0,146T^2 + 96,048X^2$                 | $E = 308,807 + 10,85T - 904,239X + 8,311TX - 0,146T^2 + 96,048X^2$                  | $E = 320,975 + 10,85T - 910,634X + 8,311TX - 0,146T^2 + 96,048X^2$                  |

Tableau-16- Equations des rendements d'extraction en fonction de (T, X), de (T, X<sub>TA</sub>) et de (X, X<sub>TA</sub>) du zirconyl (II)

| Valeurs constantes       | Valeurs Maximales (T=70, X=2, X <sub>TA</sub> =2)                               | Valeurs Moyennes (T=60, X=1,5, X <sub>TA</sub> =1)                              | Valeurs Minimales (T=53, X=1, X <sub>TA</sub> =0,5)                             |
|--------------------------|---|---|---|
| T constante              | $E = 19,839 - 18,688X + 3,861X_{TA} - 3,232XX_{TA} + 8,864X^2 + 0,551X_{TA}^2$  | $E = 22,919 - 26,938X - 1,909X_{TA} + 0,4492XX_{TA} + 8,864X^2 + 0,551X_{TA}^2$ | $E = 39,813 - 32,713X - 5,948X_{TA} + 2,962XX_{TA} + 8,864X^2 + 0,551X_{TA}^2$  |
| X <sub>M</sub> constant  | $E = 444,779 - 14,778T + 7,449X_{TA} - 0,141TX_{TA} + 0,124T^2 + 0,551X_{TA}^2$ | $E = 467,486 - 15,191T - 3,546X_{TA} + 0,039TX_{TA} + 0,124T^2 + 0,551X_{TA}^2$ | $E = 494,625 - 15,603T - 14,54X_{TA} + 0,218TX_{TA} + 0,124T^2 + 0,551X_{TA}^2$ |
| X <sub>TA</sub> constant | $E = 491,345 - 15,275T - 32,46X + 0,107TX + 0,229T^2 - 43,082X^2$               | $E = 526,221 - 15,851T - 54,54X + 0,466TX + 0,229T^2 - 43,082X^2$               | $E = 544,072 - 16,14T - 65,444X + 0,646TX + 0,229T^2 - 43,082X^2$               |

Les figures (2), (3) et (4) représentent les réponses de surface lors de l'extraction par coacervat du chrome (III).

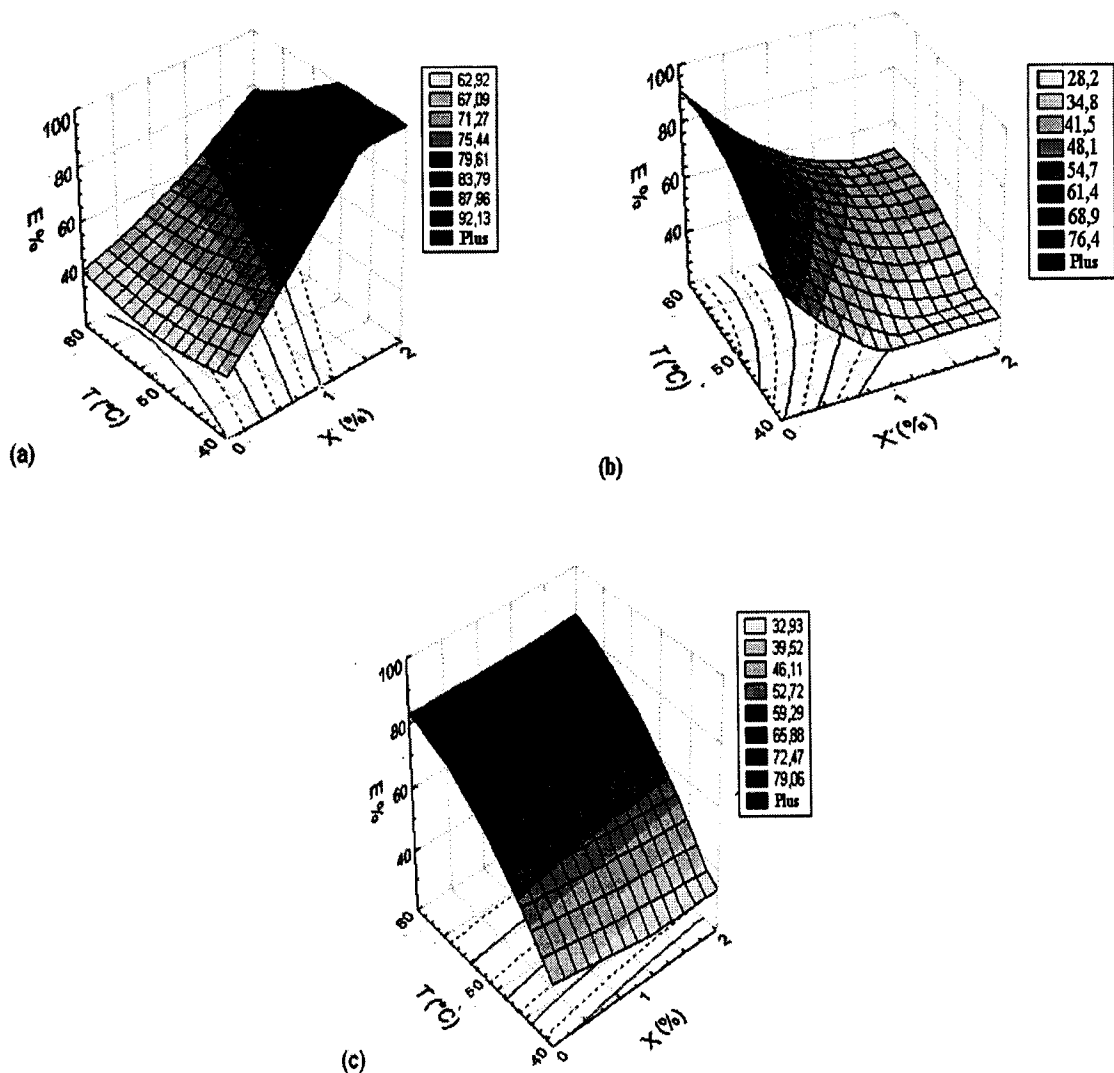
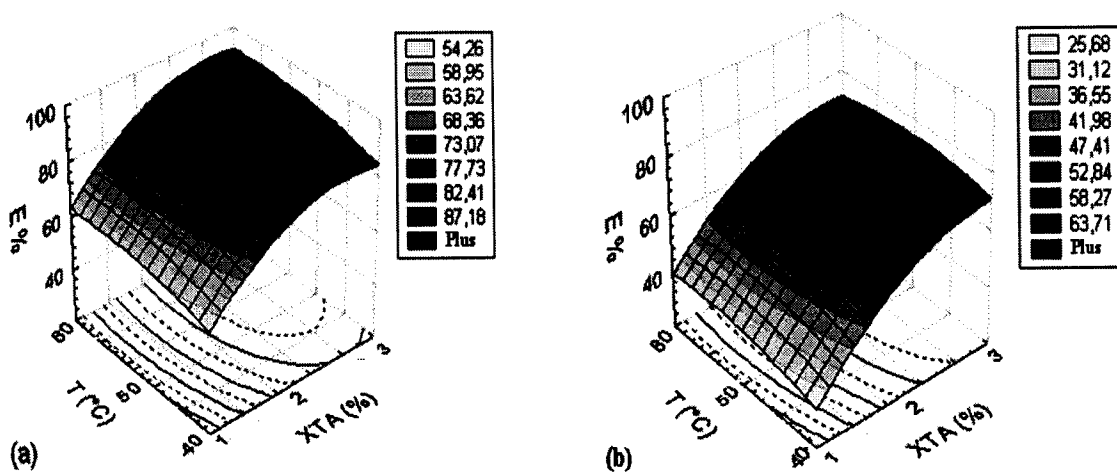


Figure-2- Surfaces de réponses pour l'extraction par coacervat du chrome (III) avec le pourcentage massique en NW342 constant ; SDBS = 0,2%;

(a) :  $X_{TA}=1,1$  ; (b) :  $X_{TA}=1,8$  ; (c)  $X_{TA}=2,5$ .



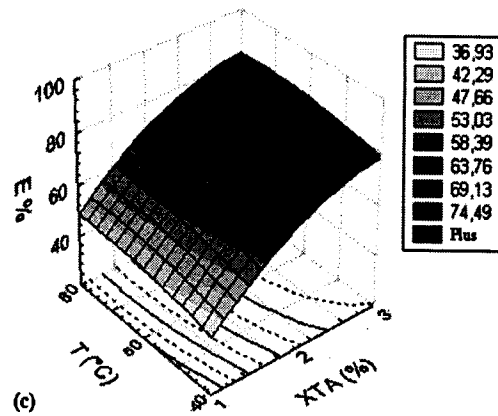


Figure-3- Surfaces de réponses pour l'extraction par coacervat du chrome (III) avec le pourcentage massique du chrome (III) constant ; SDBS = 0,2% ;  
 (b) : X=0,5 ; (b) : X=1,25 ; (c) X=2.

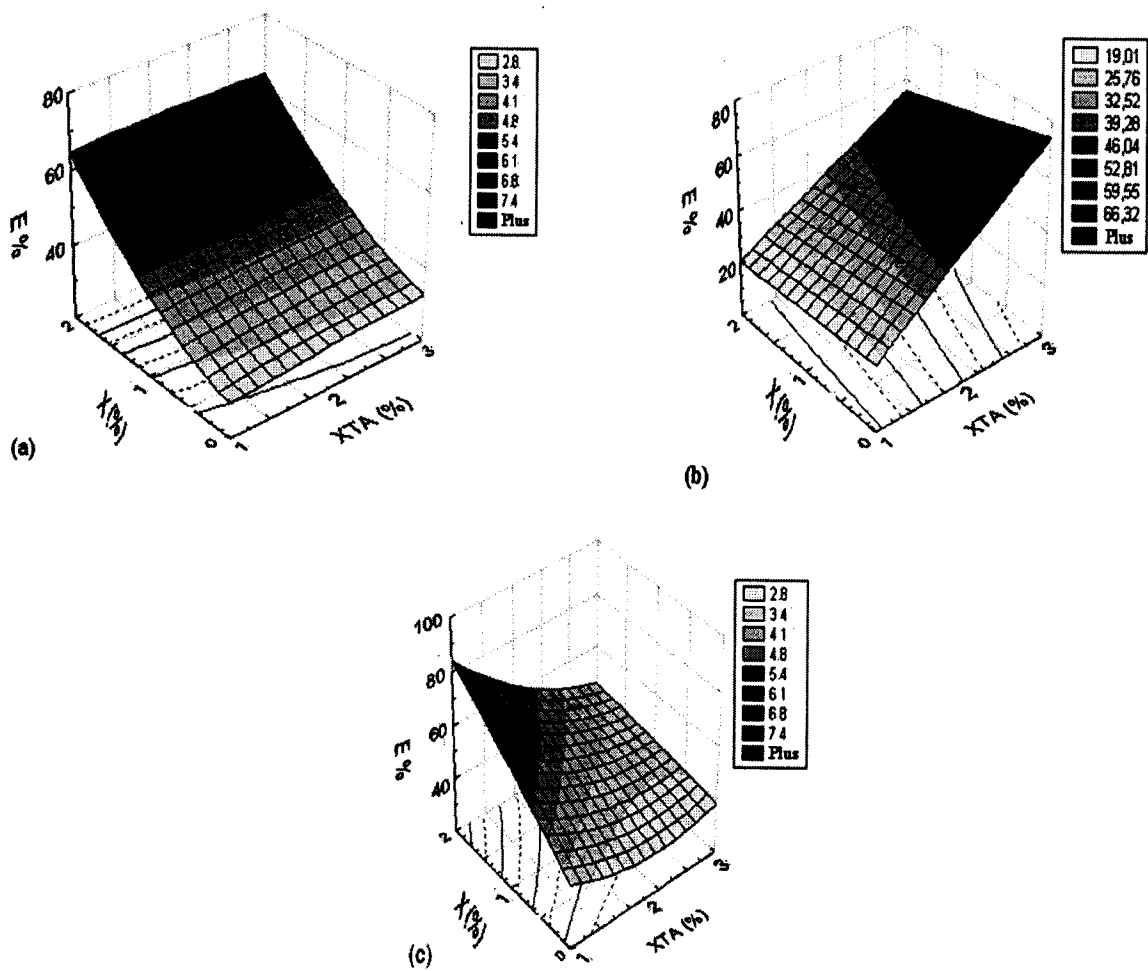


Figure-4- Surfaces de réponses pour l'extraction par coacervat du chrome (III) avec le point de trouble constant ; SDBS = 0,2% ; (a) T = 40°C ; (b): T = 50°C ; (c) T = 60°C.





Les figures (5), (6) et (7) représentent les réponses de surface lors de l'extraction par coacervat du bismuth (III).

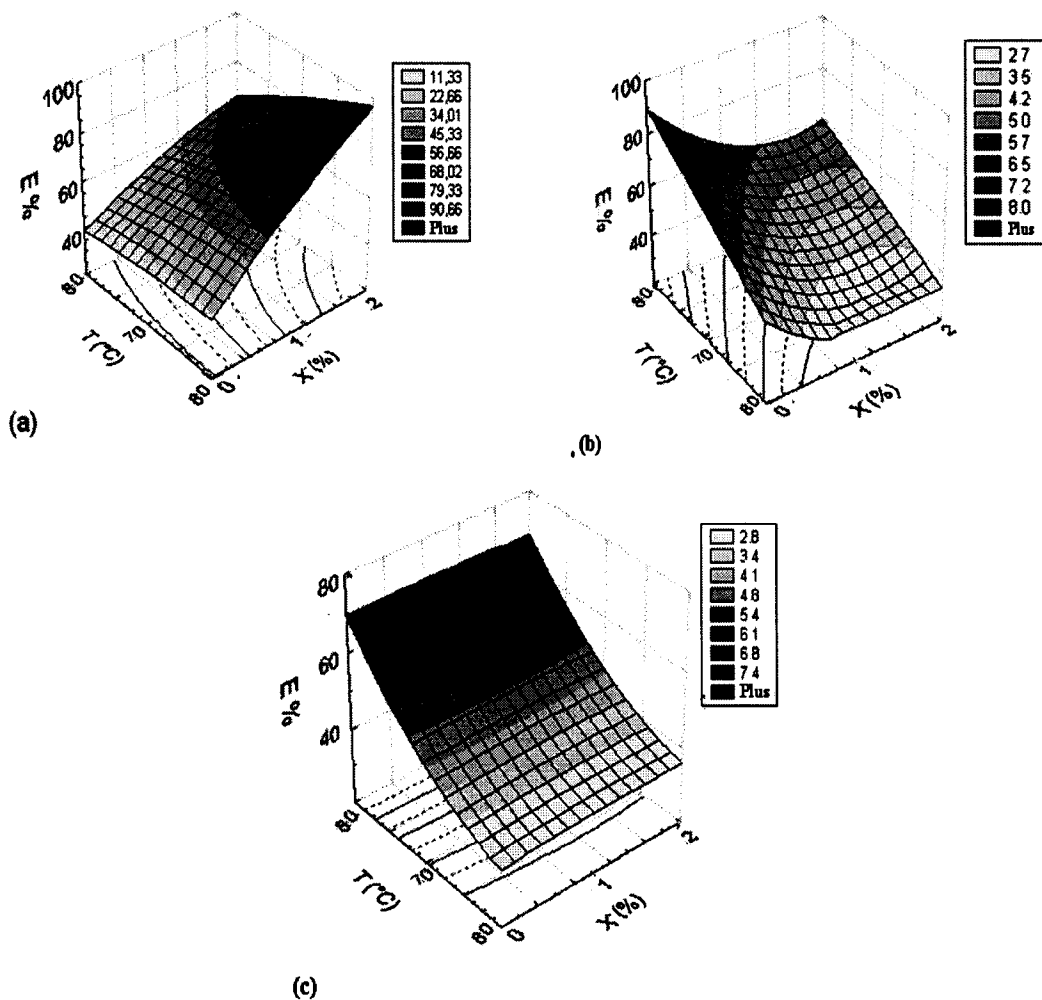


Figure-5- Surfaces de réponses pour l'extraction par coacervat du bismuth (III) avec le pourcentage massique en  $C_{12}E_{10}$  constant ; NaCl = 2,5%;

(a):  $X_{TA}=0,5$  ; (b) :  $X_{TA}=1$  ; (c)  $X_{TA}=2$ .



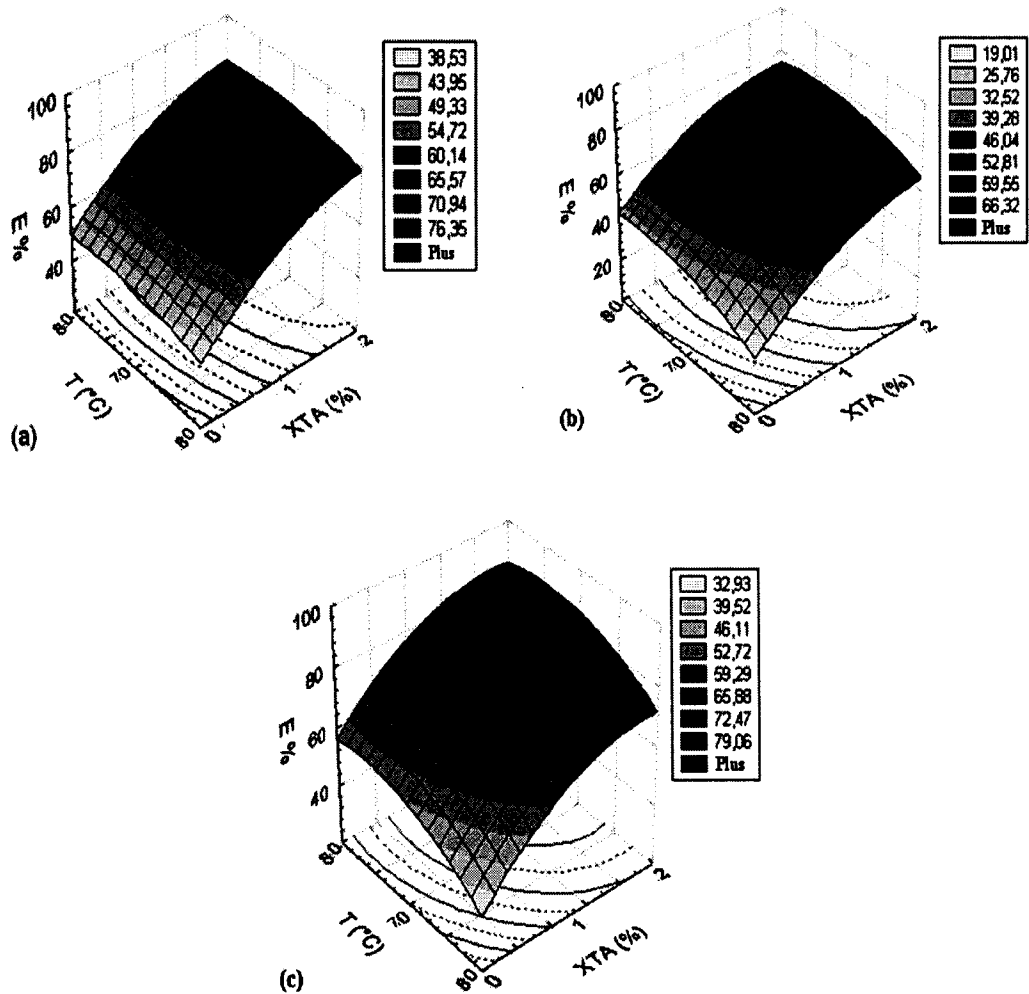


Figure-6- Surfaces de réponses pour l'extraction par coacervat du bismuth (III) avec le pourcentage massique du bismuth (III) constant ; NaCl = 2,5% ;  
 (a) : X=1; (b): X=1,5 ; (c) X=2.



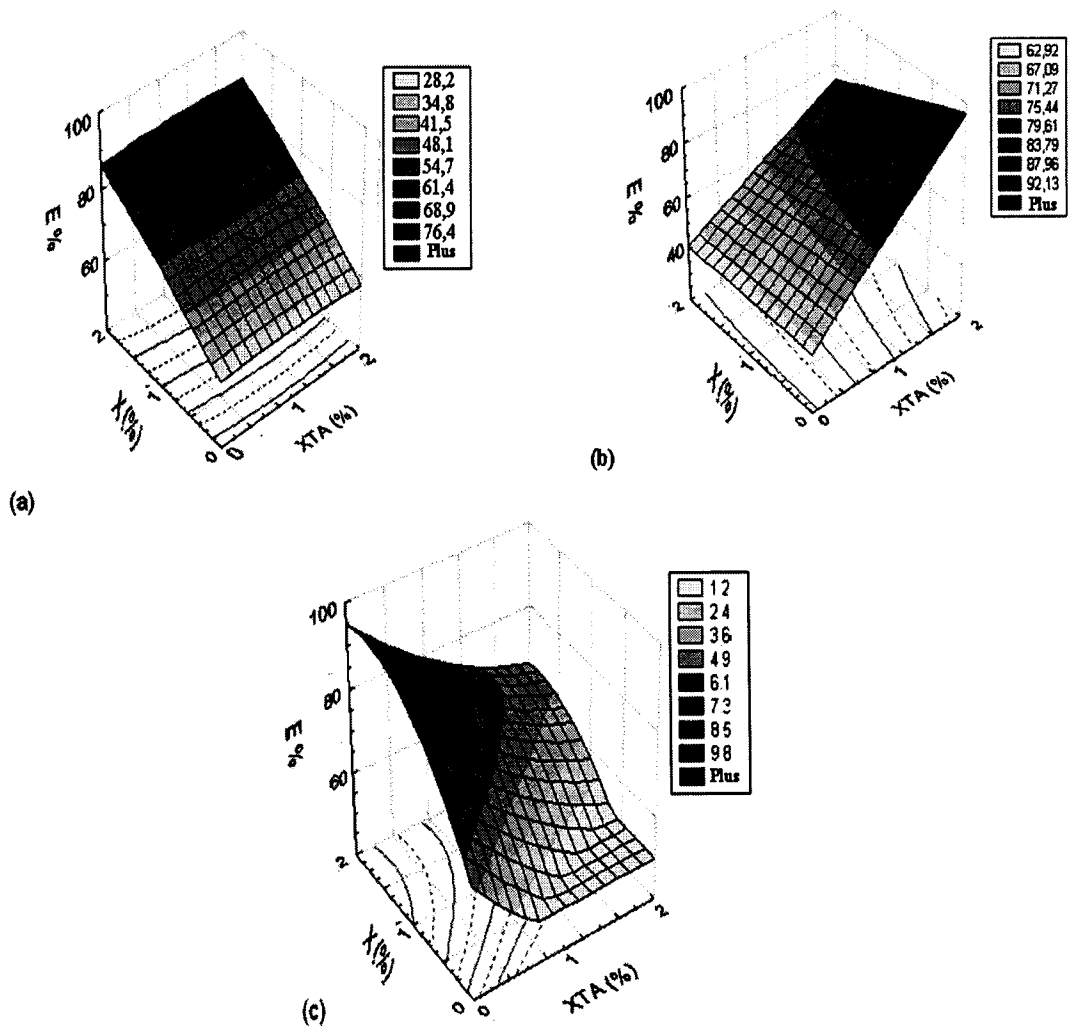


Figure-7- Surfaces de réponses pour l'extraction par coacervat du bismuth (III) avec le point de trouble constant ; NaCl = 2,5% ; (a): T=67°C ; (b) : T=75°C ; (c) T=80°C.

Les figures (8), (9) et (10) représentent les réponses de surface lors de l'extraction par coacervat du zirconyl (II).



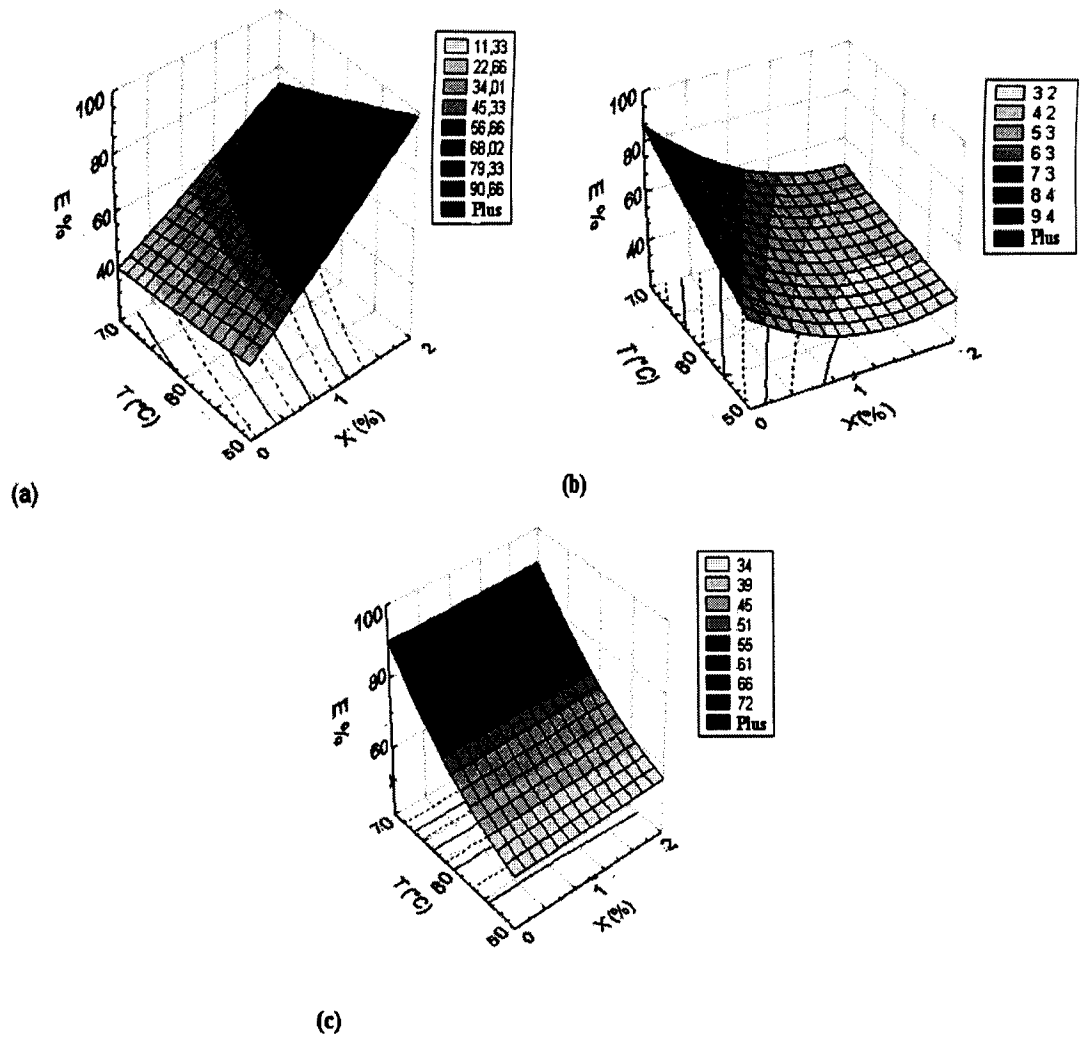
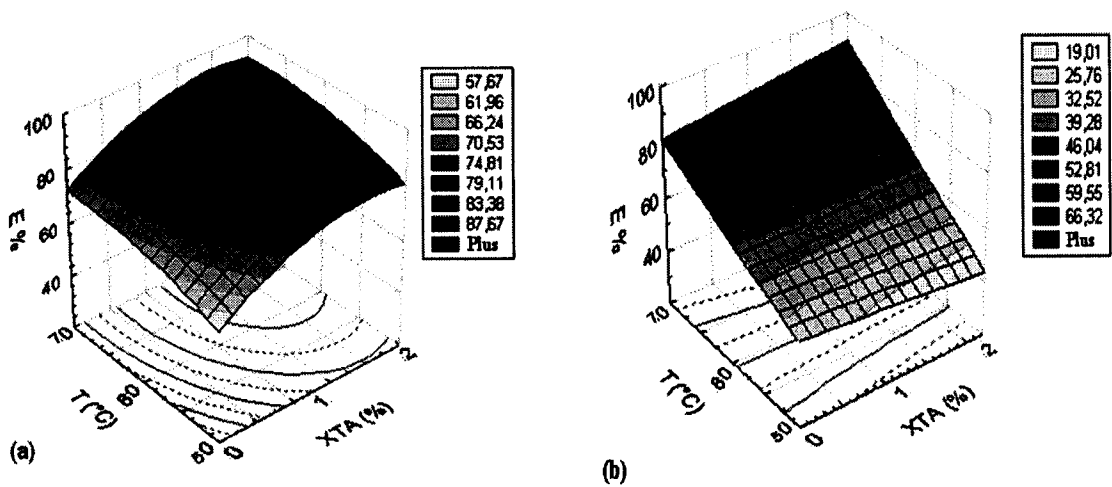


Figure-8- Surfaces de réponses pour l'extraction par cocervat du zirconyl (II) avec le pourcentage massique en  $C_{13}E_{10}$  constant ;  $NaCl = 2,5\%$ ; (a):  $X_{TA}=0,5$  ; (b) :  $X_{TA}=1$ ; (c)  $X_{TA}=2$ .



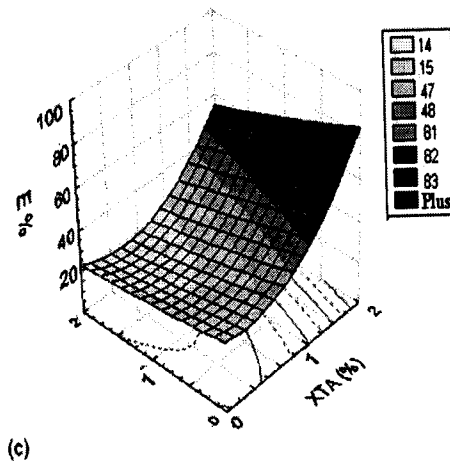


Figure-9- Surfaces de réponses pour l'extraction par coacervat du zirconyl (II) avec le pourcentage massique du zirconyl (II) constant ; NaCl = 2,5% ;  
 (a): X=0,5 ; (b) : X=1,25 ; (c) X=2.

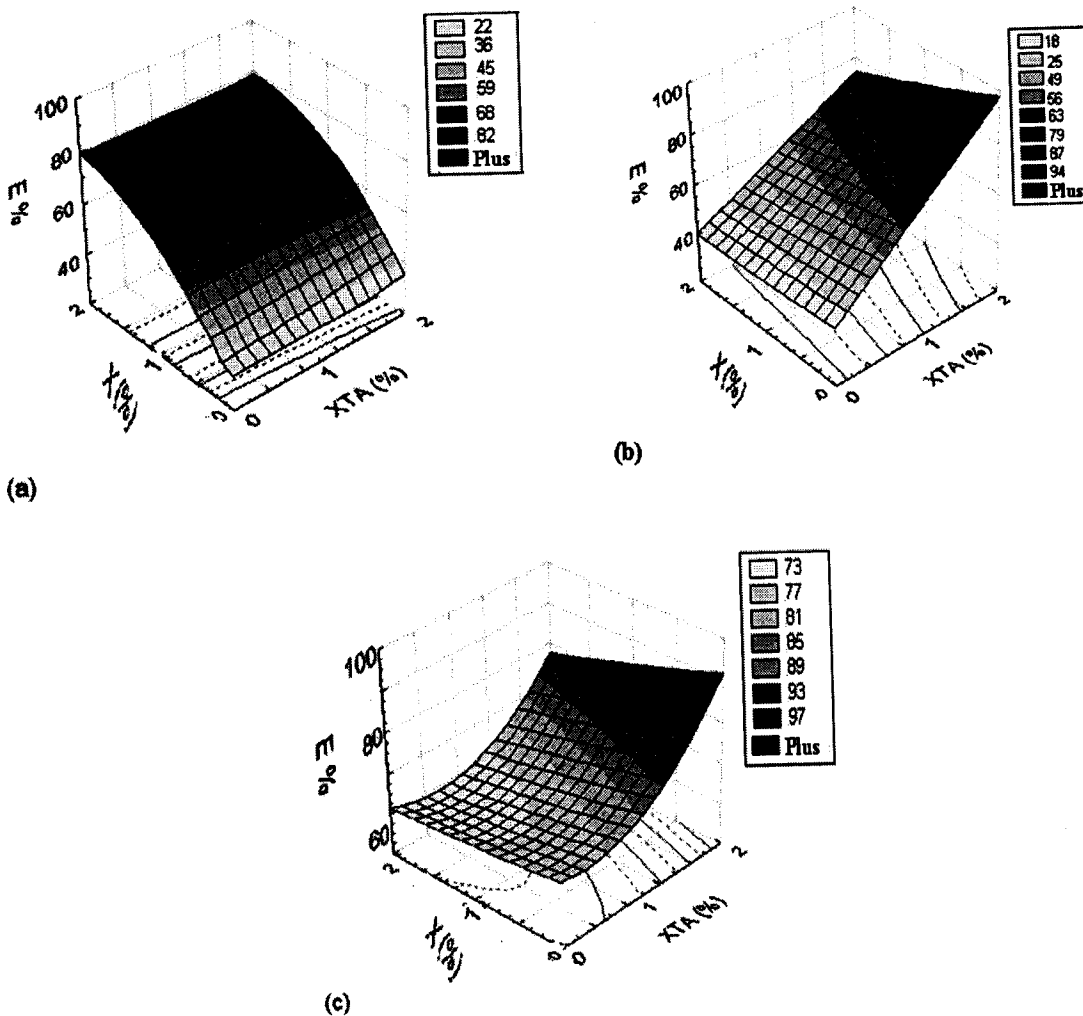


Figure-10- Surfaces de réponses pour l'extraction par coacervat du zirconyl (II) avec le point de trouble constant ; NaCl = 2,5% ; (a): T=53°C ; (b) : T=60°C ; (c) T=70°C.



Une analyse détaillée des figures (2) à (10) nous conduit aux commentaires ci-dessous :

➤ Tout d'abord, nous pouvons constater sur les figures (3a), (3b), (3c), (6a), (6b), (6c) et (9a) que le pouvoir d'extraction (E%) augmente considérablement lorsque  $X_{TA}$  augmente. Cette tendance a également été observée par Lins De Barros Neto (1999), Materna (2002) et Haddou (2003) sur d'autres systèmes d'extraction. La région d'extraction la plus favorable est donc la région de plus grande concentration en tensioactif. Cependant, à ce stade de l'étude, il est encore trop tôt pour tirer de conclusions plus précises sur la performance du procédé en fonction de la quantité initiale en tensioactif ; il est ainsi préférable d'attendre l'analyse des autres graphes.

D'autre part, nous pouvons voir aussi un très léger accroissement de l'affinité du soluté pour les agrégats micellaires avec l'élévation de la température. En effet, l'apport thermique provoque des effets simultanés et inverses : il augmente la concentration de soluté dans les agrégats micellaires en raison de la diminution de la fraction volumique du coacervat, ce qui fait que les valeurs de (E%) ne varient pratiquement pas. Ceci a aussi été décrit par Trakultamupatan (2002) lors de l'extraction du benzène par un alkylphénol polyéthoxylé commercial.

➤ Sur les figures (2a), (5a) et (8a) nous pouvons observer que l'élévation de la température abaisse le pouvoir d'extraction. En effet, l'apport thermique tend à éliminer les molécules d'eau d'hydratation retenues dans le coacervat par des liaisons hydrogène avec la tête polaire de l'alcool polyéthoxylé (déshydratation). D'autre part, lorsque la concentration en métal augmente (4b, 7b et 10b), (E%) décroît linéairement en raison de l'enrichissement progressif du coacervat en micelles. Notons également que l'augmentation de volume du coacervat est associée aussi à la rétention des molécules d'eau par les groupes hydrophiles du tensioactif. Il convient de signaler que cette remarque a aussi été notée dans les études réalisées par Gullickson (1989), Lins de Barros Neto (1999) et Haddou (2003) sur d'autres systèmes micellaires. Cela étant confirmé, on a donc intérêt à utiliser moins de tensioactif afin d'avoir un volume moindre de coacervat, même si le rendement d'extraction diminue.

➤ D'une manière générale, nous pouvons voir nettement sur les figures (2b), (4c), (7c), (9c) et (10c) que, lorsque la concentration initiale en tensioactif augmente, nous avons une forte réduction du pouvoir d'extraction. En contrepartie, nous voyons aussi que (E%) diminue d'une façon moins importante en fonction de la concentration initiale en métal pour les figures (5b) et (8b). En résumé, le rendement d'extraction est plus important dans la région à faible concentration en tensioactif et à concentration en métal élevée. Ceci est en bon accord

avec les remarques décrites dans les travaux de Carabias-Martinez (2003) sur l'extraction de diverses triazines par le Triton X-114.

➤ Pour terminer l'analyse des surfaces de réponses, analysons maintenant les valeurs du rendement d'extraction pour le reste des figures. Donc sur les figures (2c), (5c), (8c) et (9b), nous pouvons voir que (E%) augmente rapidement avec l'apport thermique ; rappelons que l'élévation de la température diminue le contenu en eau du coacervat, ce qui favorise l'élévation de la concentration en soluté et, par conséquent, l'augmentation des valeurs de E%. Par ailleurs, il ressort aussi que la concentration en métal fait elle aussi augmenter les rendements de l'extraction, ce qui a aussi été observé par Akita (1996), Trakultamupatam (2002) et Li (2003) sur des composés organiques et d'autres systèmes micellaires.

## VIII- Conclusion

L'application d'un plan d'optimisation de type plan factoriel nous a conduit à la détermination des équations d'un modèle mathématique permettant une analyse plus aisée de l'effet de trois facteurs (température, concentration en métal et concentration initiale en tensioactif) sur les réponses étudiées. La fiabilité des équations a été vérifiée par comparaison des valeurs expérimentales à celles calculées par les modèles mathématiques. À partir de ces résultats, on peut affirmer que les régressions multilinéaires, obtenues à partir de données expérimentales, fournissent des équations à variables multiples présentant des coefficients de corrélation de l'ordre de 0,999 qui permettent ainsi des interpolations sûres. C'est pourquoi cette étude a pu apporter un gain de temps appréciable à l'étude de l'évolution des "réponses" (E%) en fonction des conditions opératoires. D'autre part, on peut suggérer que le choix des conditions optimales nécessite un compromis entre tous ces paramètres. Une analyse attentive des surfaces d'isoreponses, nous amène à conseiller comme conditions opératoires les plus favorables une température de 5°C au-dessus du point de trouble du système avec une concentration initiale en métal égale à 1,5g/l et une concentration initiale en tensioactif qui ne dépasse pas les 6 % massique.



*CONCLUSION GENERALE*





D'après une étude bibliographique sur l'extraction par coacervat et les résultats des travaux antérieurs, tels que la mise en oeuvre d'un procédé sur des solutions phénoliques utilisant des alkylphénols éthoxylés (Lins de Barros Neto, 1999) et le traitement de solutions de phénol, d'alcool benzylique, d'effluents d'huiles de coupe minérales et d'encres de sérigraphie par des alcools éthoxylés (Haddou, 2003), nous avons décidé de développer l'application de cette technique au traitement d'autres types de pollutions solubles (électrolytes : sels de chrome, de bismuth et de zirconyle) à l'aide d'alcools oxo éthoxylés ou de mélanges de ces derniers avec des tensioactifs anioniques. Les alkylphénols polyéthoxylés ont été écartés de cette étude en raison de la législation actuelle qui en interdit l'usage.

Du fait d'avoir déjà présenté des conclusions partielles à la fin de chaque chapitre, nous nous proposons de résumer dans ce qui suit les résultats les plus significatifs obtenus au cours de cette thèse.

Dans un premier temps, nous avons proposé des régressions multilinéaires, obtenues à partir des données de la littérature, et permettant d'établir des interpolations sûres entre la structure des alcools éthoxylés (espèces pures) et certaines de leurs propriétés : concentration micellaire critique et point de trouble.

Comme point de départ de la mise en oeuvre de l'extraction par coacervat, nous avons étudié les propriétés thermodynamiques superficielles de quelques alcools oxo polyéthoxylés (dont l'un renfermant des chaînons oxyde de propylène) commerciaux. Nous avons également calculé les paramètres thermodynamiques associés à l'adsorption liquide-liquide ( $\Delta G_{ads}$ ,  $\Delta H_{ads}$ ,  $\Delta S_{ads}$ ) et à la micellisation ( $\Delta G_{mic}$ ,  $\Delta H_{mic}$ ,  $\Delta S_{mic}$ ) de ces espèces éthoxylés. De cette étude, il ressort que le processus de micellisation est spontané ( $\Delta G_{mic} < 0$ ), endothermique ( $\Delta H_{mic} > 0$ ) et que l'entropie est donc la force motrice de la micellisation. Signalons aussi que l'adsorption à l'interface eau-air, nettement exoénergétique, est plus favorable que la micellisation.

Par la suite, nous avons étudié l'effet d'additifs variés sur le point de trouble de ces alcools éthoxylés. De cette analyse, il découle que les anions structurants ont tendance à déshydrater les unités oxyde d'éthylène et à relarguer le tensioactif, abaissant ainsi son point de trouble. Au contraire, les ions destructurants renforcent les interactions avec les groupes hydrophiles.

En ce qui concerne la compréhension des isothermes d'équilibre, il a été montré que le coefficient de partage et la constante de solubilisation croissent dans le même ordre, ce qui montre bien que le caractère hydrophobe du soluté est la propriété qui gouverne l'extraction. Il



est important d'ajouter qu'il existe une forte influence de la nature chimique (degré d'hydrophobie) des solutés, de la formule chimique des tensioactifs et de la température sur les valeurs des constantes d'équilibre.

En utilisant un plan d'expériences qui dérive du plan factoriel et un lissage empirique des courbes tridimensionnelles, nous avons cherché le meilleur compromis entre les paramètres qui gouvernent l'efficacité de l'extraction en fonction de la concentration initiale en tensioactif, la concentration initiale du métal et de la température. Cette étude met ainsi en évidence l'évolution du pourcentage de soluté extrait (parfois supérieur à 90% en un seul contact).

Le choix des conditions opératoires optimales résultera donc d'un compromis entre ces paramètres. Ainsi, on a intérêt à utiliser moins de tensioactif afin d'avoir un volume moindre de coacervat même si le rendement d'extraction et les constantes d'équilibre diminuent dès le premier contact. D'un point de vue industriel, il serait fortement conseillé d'envisager un procédé multi-étagé.

Enfin, étant donné les besoins des industries en techniques dépolluantes concernant les métaux lourds (notamment chrome, bismuth et zirconyle), notre résultat le plus important consiste à appliquer l'extraction par coacervat pour extraire des métaux toxiques. L'idée maîtresse est d'utiliser soit des micelles mixtes formées à partir de mélanges de tensioactifs non ioniques et anioniques dans le cas du chrome, soit des micelles directes pour les deux autres métaux. Alors que les tensioactifs non ioniques permettent l'apparition du point de trouble, les tensioactifs anioniques jouent le rôle du complexant des cations métalliques grâce aux interactions électrostatiques. Lors des expériences réalisées sur des solutions contaminées par ces métaux, nous avons obtenu des pourcentages d'extraction très prometteurs variant de 60% à 98% en un seul contact.

Pour conclure, l'extraction par point de trouble est la méthode la plus performante pour l'extraction du chrome (III) à condition d'utiliser un mélange de 6% de NW342 et 0,2% de SDBS. Sachant que nous avons comparé trois méthodes d'extraction (extraction liquide-liquide, extraction par membrane liquide supportée et extraction par point de trouble) lors de l'extraction du chrome (III). Alors que c'est l'utilisation de 1% de  $C_{12}E_{10}$  + 5% de NaCl et 1% de  $C_{13}E_{10}$  + 5% de NaCl qui donne les meilleurs rendements lors de l'extraction du bismuth et du zirconyl respectivement.



# REFERENCES



## Références

- Abe. M, Kubota. T, Uchiyama. H, Ogino. K, Solubization of Oleyl Alcohol by Pure Mixtures of Surfactants; *Colloid Polym, Sci*; 257; 365-370 (1989)
- Abderrahim. O, Didi. M. A, Villemin. D, A New Sorbent for Uranium Extraction: Polyethyleniminephenylphosphonamidic Acid. *Journal of radioanalytical and nuclear chemistry*, Vol. 279, No. 1, 237-244 (2009)
- Abdullah. A. M; Naser. E. A; Effect of Oilfield Chemicals on the Cloud Point of Non-ionic Surfactants; *Colloids and Interfaces*, 125; 5-18, (1996)
- Adamson. A. W; A Model for Micellar Emulsion; *J; Colloid Interface Sci*, 29, 261 (1969)
- Adamczac. H, Materna. K, Urbanski. R, Szymanowski. J, Ultrafiltration of Micellar Solutions Containing Phenols. *J. Colloid Interface Sci.*, 218, 359-368 (1999).
- Afkhami. A, Norooz-Asl. R, Cloud Point Extraction for the Spectrophotometric Determination of Phosphorus(V) in Water Samples; *Journal of Hazardous Materials* (2009)
- Akita. S, Takeuchi. H, Equilibrium Distribution of Aromatic Compounds Between Aqueous Solution and Coacervate of Non-ionic Surfactant; *Sep, Sci Technol*; 31(3) 401-412 (1996)
- Akita. S, Takeuchi. H, Cloud Point Extraction of Organic Compounds from Aqueous Solution with Non-ionic Surfactant; *Sep, Sci Technol*; 30; 833-835 (1995)
- Akita. S, Yang. L, Takeuchi. H, Micellar-enhanced Ultrafiltration of Gold (III) With Non-ionic Surfactant. *J. Membrane Science*, 133, 189-194 (1997)



Alguacil. F. J, Lopez-Delgada. A, Alonso. M, Sastre. A. M, Chemosphere 57; 813-819 (2004)

Alguacil. F. J, Alonso. M, Environement Science Technology ; 37, 1043-1047 (2003)

Al Sabag. A. M, Surface and Thermodynamic Properties of p-Alkylbenzene Polyethoxylated and Glycerated Sulfonate Derivative Surfactants. Colloids and Surfaces A: Phys. Eng. Asp, 134, 313-320 (1998)

Al Sabag. A. M, Kandil. N. G, Badawi. A. M, El-Sharkawy. H, Surface Ativity and Thermodynamic of Mcellization and Asorption for Iooctylphenol Ehoxylates, Posphate Eters and Teir Mxtures Wth N-diethoxylated Prfluorooctanamide. Colloids and Surfaces A: Phys. Eng. Asp, 170, 127-136 (2000)

Anthony. J, Ward. I; Ionic Effect on the Cloud Temperature of Aqueous Non-ionic Surfactants; J; Pharm; Pharmacol; 34; 612-613 (1982)

Antonio. R, Eunice. F. S, Jackeline. A, The Removal of An Anionic Red Dye from Aqueous Solutions Using Chitosan Beads: The Role of Experimental Factors on Adsorption Using a Full Factorial Design; Journal of Hazardous Materials, Volume 160, 337-343 (2008)

Araki. T, Tsukube. H, Liquid Membranes, Chemical Applications ; CRC Press: Boca Raton (1990)

Aoudia. M, Allal. N, Djennet. A, Toumi. L, Dynamic Micellar Enhanced Ultrafiltration: Use of Anionic (SDS) Non-ionic (NPE) System to Rremove Cr<sup>3+</sup> at Low Surfactant Concentration. J. Membrane Science, 217, 181-192 (2003)

ASPAs; Fascicule, Paris (1990)



Assaad. E, Azzouz. A, Nistor. D, Ursu. A. V, Sajin. T, Miron. D. N, Monette. F, Niquette. P, Hausler. R. Metal Removal Through Synergic Coagulation–flocculation Using an Optimized Chitosan–montmorillonite System. *Applied Clay Science* 37; 258 (2007)

Attwood. D, Florence. A. T, *Surfactant Systems: Their Chemistry, Pharmacy and Biology*. 1a Ed., Chapman and Hall, London; (1983)

Audunsson. G. A, *Anal. Chem.*, 58; 2714 (1986)

Bai. D, Li. J, Chen. S. B, Chen. B. H, A Novel Cloud Point Extraction Process for Preconcentration Selected Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Aqueous Solution; *Env, Sci Tech*; 35 3936-3940 (2001)

Balson. T. G; *Industrial Applications of Surfactants IV*, Karsa D. R. ed., Royal Society of Chemistry, Cambridge, 175-192 (1999)

Bartsch. R. A, Way. J. D, *Chemical Separations With Liquid Membranes*. ACS Symposium series. Vol : 642; ACS Symposium series 642, ACS, Washington (1996)

Berthod. A, Tomer. S, Dorsey. J. G, *Polyoxyethylene Alkyl Non-ionic Surfactants: Physicochemical Properties and Use for Cholesterol Determination in Food*. *Talanta*, 55, 69-83 (2001)

Bergouzini. J. C, Duby. C, *Analyse et Planification des Expériences : les Dispositifs En Blocs*. Masson, Paris, France (1995)

Bezerra. M. A, Maeda. S. M. N, Oliveira. E. P, Carvalh. M. F. B, Santelli. R. E, Internal Standardization for the Determination of Cadmium, Cobalt, Chromium and Manganese in Saline Produced Water From Petroleum Industry by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry after Cloud Point Extraction. *Spectrochimica Acta Part B* 62; 985–991 (2007)



Bingjia. Y, Li. Y, Qiong. H, Akita. Cloud Point Extraction of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Aqueous Solution with Silicone Surfactants. *Chi. J. Chem. Eng* 15(4) 468-473 (2007)

Blankschtein. D, Thurston. G. M, Benedek. G. B, Theory of Phase Separation in Micellar Solutions. *Physical Review Letters*, 54 (9), 955-958; (1985)

Blankschtein. D, Thurston. G. M, Benedek. G. B, Phenomenological theory of equilibrium thermodynamic properties and phase separation of micellar solution. *J. Chem. Phys*, 85, 7268-7288 (1986)

Bliefert. C, Perraud. R ; *Chimie de l'Environnement : Air, Eau, Sols, Déchets. De Boeck* (2003)

Boeglin. J. C, *Lutte Contre la Pollution de L'eau : Inventaire des Traitements. Techniques de l'ingénieur, Paris, G1250* (2001)

Brejza. G. E. P, Ortiz. E. S. P, Phenomena Affecting the Equilibrium of Al(III) and Zn(II) Extraction With Winsor II Microemulsions. *J. Colloid Interface Sci.*, 227, 244-246 (2000)

Broze. G; *Solubilization and Detergency : Solubilization in Surfactant Aggregates, Cristian. S. D et Scamerhorn. J. F, éd Surfactant Sciences Series, vol 55; 493-516; Marcel Dekker; New York* (1995)

Bodo. R, Ahmanache. K, Hausler. R, Azzouz. A, Optimized Extraction of Total Proteic Mass from Water Hyacinth Dry Leaves. *Journal of Environmental Engineering& Science*, 3, 529-536 (2004)

Bognolo. G, *Nonionic Surfactants : Lipid Technologies and Applications, éd. Gunstone. F. D. et Padley. F. B, Marcel Dekker, New York, 633-694* (1997)

Bognolo. G, *Tensioactifs Non-ioniques : Mise En Oeuvre Industrielle. Techniques de l'ingénieur, Paris, J2265 ;* (2004).



Bongen. R. H, Sawyer. C. N, Sewage in Wastes; 27; 917 (1955)

Bongen. R. H, Sawyer. C. N, Simpson. J. R; Ind, Eng, Chem; 42; 236 (1956)

Bordier. C, Phase Separation of Integral Membrane Proteins in Triton X-114 Solution; J, Biol Chem; 256, 1604-1607 (1981)

Boyd. G. E; Adamson. A. W; Myers. L. S, Amer. J; Chem Sco 69, 2836 (1949)

Bowcott. J. E. C, Schlman. J. H; Z. Electrochem, 59; 2-83 (1955)

Broze.G; Solubilisation and Detergency dans Olubilization in Surfactant Aggregats Christian. S. D and Scamehorn. J. F éd; Surfactant Science Series, vol 55, 493-516; Marcel Dekker; New York (1995)

Calzado. J. A, Palet. C, Jönsson. J. Å, Valiente. M, Anal. Chim. Acta, 417 ;159 (2000)

Canselier. J. P, Chemat. F, Petrissans. M, Gautier. F, Model Dishwasher Rinse Aid Including an Anionic Polymer and Non-ionic Surfactants; Tenside surfactant Detergents; 34 (4); 272-277 (1997)

Carabias-Martinez. R, Rodriguez-Gonzalo. E, Moreno-Cordero. B, Perez-Pavon. J. L, Garcia-Pinto. C, Laespada. E. F, Surfactant Cloud Point Extraction and Preconcentration of Organic Compounds Prior to Chromatography and Capillary Electrophoresis. J. Chromatography A, 902, 251-265 (2000)

Carabias-Martinez. R, Rodriguez-Gonzalo. E, Dominguez-Alvarez. J, Garcia-Pinto. C, Hernandez-Mendez. J, Prediction of the Behavior of Organic Polluants Using Cloud Point Extraction; J. Chromatography A 1005; 23-34 (2003)





Carnero-Ruiz. C, Molina-Bolivar. J. A, Aguiar. J, Thermodynamic and Structural Studies of Triton X-100 Micelles in Ethylene Glycol-water Mixtures Solvents; Langmuir, 17 6831-6840 (2001)

Garrido. M, Di Nezio. M. S, Lista. A. G, Palomeque. M, Fernanez Band. B. S; Cloud Point Extraction/Preconcentration On-line Flow Injection Methode for Mercury Determination; Anal, Chim, Acta; 502; 173-177 (2004)

Castillo. E, Granados. M, Cortina. J. L, Analytica Chimica Acta 464 ; 197-208 (2002)

Castro Dantas. T. N, Dantas Neto. A. A, Moura. M. C. A. P, Barros Neto. E. L, Forte. K. R, Leite. R. H. L, Heavy Metals Extraction by Microemulsions. Water Research, 37, 2709-2717 (2003)

Chad. R, Patel. V, Shih. J, Macaraeg. C, Wu.Y, Thway. T, Ma. M, Lee. J. W, DeSilva. B, Application of Multi-factorial Design of Experiments to Successfully Optimize Immunoassays for Robust Measurements of Therapeutic Proteins; Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, Volume 49; 311-318 (2009)

Chai. J. L, Mu. J. H, The Effects of Various Additives on the Cloud Point of Dodecyl Polyoxyethylene Polyoxypropylene Ether. Tens. Surf. Det., 39, 42-46; (2002)

Chen. J., Teo. C. K; Determination of Cadmium, Copper, Lead and Zinc in Water Samples by Flame Adsorption Spectrometry after Cloud Point Extraction; Anal, Chim, Acta 450, 215-222 (2001)

Chimuka. L, Megersa. N, Norberg. J, Mathiasson. L, Jönsson. J. Å, Anal. Chem, 70 ; 3906 (1998)

Christian. S. D, Scamehorn. J. F; Solubilization in Surfactant Aggregates Surfactant Sciences Series, Vol 55; Marcel Dekker, New York (1995)



Corkill. J. M, Goodman. J. F; Adv; Colloid Interface Sci; 2 297; (1969)

Corti. M, Minero. C, Degiorgio. V; Cloud Point Transition in Non-ionic Micellar Solutions. J. Phys. Chem., 88, 309-317 (1984)

Cortina. J. L, al Reactive and Functional Polymers 32 ; 221-229 (1997)

Cote. G, Extraction liquide-liquide : Bases physico-chimiques des procédés. Techniques de l'Ingénieur, Paris, J2761 (1998)

Cotton. F. A, Wilkinson. G, Advanced Inorganic Chemistry. 5a Edition, John Wiley Sons (1988)

Cui. Z. G, Canselier. J. P; Solubilization in Some Anionic-cationic Surfactant Binary Systems; Polym, Int, 52; 548-552 (2003)

Creagh. A. L, Hasenack. B. B. E, Van Der Padt. A, Sudholter. E. J. R, Van't Riet. K; Separation of Amino-Acid Enantiomers Using Micellar-Enhanced Ultrafiltration. Biotechnology and Bioengineering, 44, 690-698 (1994)

Crook. E. H, Fordyce. D. B, Trebbi. G. F; Thermodynamic Properties of Solutions of Homogeneous t-Octylphenoxyethoxyethanols (OP1-10). J. Phys. Chem; 68, 3592-3599 (1964)

Davies. J. T, Proceedings of the 2nd International Congress on Surface Activity, Butterworth, London (1957)

Davies. M. I, Anal. Chim. Acta, 379 ;227 (1999)

Davies. G. L, Barry. A, Gun'ko. Y. K, Preparation and Size Optimisation of Silica Nanoparticles Using Statistical Analyses Chemical Physics Letters, Volume 468, 239-244 (2009)



De Bruin. T. J. M, Marcelis. A. T. M, Zuilhof. H, Rodenburg. L. M, Niederlander. H. A. G, Koudijs. A, Overdeest. P. E. M, Van Der Padt. A, Sudholter. E. J. R; Separation of Amino-Acid Enantiomers by Micelle-Enhanced Ultrafiltration. *Chirality*, 12, 627-636 (2000)

De Jong. N, Draye. M, Favre-Réguillon. A, LeBuzit. G, Cote. G, Foos. J; Lanthanum(III) and Gadolinium(III) Separation by Cloud Point Extraction. *Journal of Colloid and Interface Science* 291; 251-255 (2005)

Degiorgio. V; *Physics of Amphiphiles: Micelles, Vesicles, and Microemulsions*. 5a ed., ed. Corti, M. and Degiorgio, V, North-Holland, Amsterdam, 303-335 (1985)

Di Modugno. R, Monterisi. F, Verzellino. R, New Family of Non-ionic Surfactants for NPE Replacement. 35a Jornadas des Comité Español de la Detergencia, 163-172 (2005)

Donati. G. L, Nascentes. C. C, Nogueira. A. A; Acid Extraction and Cloud Point Preconcentration as Sample Preparation Strategies for Cobalt Determination in Biological Materials by Thermospray Flame Furnace Atomic Absorption Spectrometry. *Microchemical Journal* 82; 189-195 (2006)

Doroschuk. V. O, Kulichenko. S. A, Lelyushok. S. O, The Influence of Substrate Charge and Molecular Structure on Interphase; Transfer in Cloud Point Extraction Systems. *Journal of Colloid and Interface Science* 291; 251-255 (2005)

Duarte. L. J. N, Estudo de sistemas microemulsionados para evitar sais de cálcio em incrustações industriais. Mestrado, PPGEQ, UFRN, Natal, Brasil (2001)

Dunn. R. O, Scamehorn. J. F, Christian. S. D, *Sep. Sci. Technol*, 20, 257-265 (1985)

El Bachiri. A, Hagège. A, Burgard. M, *J,Membrane Sci.* 121, 159 (1996)



- Evans. D. F, Wennerström. H, The Colloidal Domain. Where Physics, Chemistry, Biology and Technology Meet. 2ed, Wiley-VCH, New York (1999)
- Falbe. J, Surfactants in Consumer Products: Theory, Technology and Applications, Springer-Verlag, Berlin; (1986)
- Ferrera. Z. S, Sanz. C. P, Santana. C. M, Rodriguez. J. J. S, The Use of Micellar Systems in the Extraction and Preconcentration of Organic Pollutants in Environmental Samples, Trends Anal, Chem 23(7) 479-489 (2004)
- Ferreira. S. L. C, Pereira. M. G, Lemos. V. A, Review of Procedures Involving Separation and Preconcentration for the Determination of Cadmium Using Spectrometric Techniques. Journal of Hazardous Materials 145; 358-367 (2007)
- Ferreira. H. S, Bezerra. M. A, Ferreira. S. L. C, A Pre-Concentration Procedure Using Cloud Point Extraction for the Determination of Uranium in Natural Water. Microchim Acta, 154; 163-167 (2006)
- Fillipi. B. R, Brant. L. W, Scamehorn. J. F, Christian. S. D, Use of Micellar-Enhanced Ultrafiltration at Low Surfactant Concentrations and with Anionic-Non-ionic Surfactant Mixtures. J. Colloid Interface Sci., 213, 68-80 (1999)
- Fernández Laespada. E, Calvo Seronero. L, Pérez Pavón. J. L, García Pinto. C, Moreno Cordero. B, J, Sep. Sci., 24 ; 526 (2001)
- Forte. K. R, Extração de Metais Pesados Utilizando Microemulsão. Mestrado, PPGEQ, UFRN, Natal, Brasil (1998)
- Frankewich. R. P, Hinze. W. L, Evaluation and Optimization of the Factors Affecting Nonionic Surfactant-Mediated Phase Separation . Anal Chem 66; 944-954 (1994)



Francisco. M, Soledad. R, Dolores. P. B, Acidi-induced Cloud Point Extraction and Preconcentration of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons From Environmental Solid Samples; *Journal of Chromatography A*, 962; 1-8 (2002)

Friedli. C. K. W, *Chimie Générale pour ingénieur*. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, Suisse (2002)

Fritz. J. S, *Analytical Solid-Phase Extraction*, Wiley, New York, (1999)

Gaikwad. A. G, *Chem. biochem. Eng. Q.* 17 (4) 327-334 (2003)

Garrido. M, Di Nezio. M. S, Lista. A. G, Palomeque. M, Fernandez Band. B. S, Cloud point extraction/preconcentration on-line flow injection method for mercury determination. *Anal. Chim. Acta*, 502, 173-177 (2004)

Gerschel. A, *Liaisons intermoléculaires : Les forces en jeu dans la matière condensée*. Savoirs Actuels, CNRS Editions (1995)

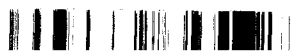
Gode. F, Pehlivan. E, *Journal of Hazardous Materials B* 119 ; 178-182 (2005)

Goel. S. K, Critical Phenomena in the Clouding Behavior of Nonionic Surfactants Induced by Additives. *J. Colloid Interface Sci.*, 212, 604-606; (1999)

Golken. K. E, Hatton. T. A, Protein Extraction Using Reverse Micelles; *Biotechnol; Prog*, 1, 69-74 (1985)

Goloub. T. P, Pugh. R. J, Zhmud. B. V, Micellar Interactions in Nonionic/Ionic Mixed Surfactant Systems. *Journal of Colloid Interface Sciences* 229; 72-81 (2000)

Griffin. W. C, *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 3rd ed, Grayson. M, ed., vol: 8, 900-930, J. Wiley & Sons, New York (1979)



- Gu. M. Z, Wan. D. T, Lin. N, Liquid Surfactant membranes for Metal Extractions and Surfactant in Chemical Process Engineering; Wasan. D. T, Ginn. M. E; Shah. D. O éd; Surfactant Sciences Series, vol 28, 127-168; Marcel Dekker; New York (1988)
- Gu. T, Sjöblom. J, Surfactant structure and its relation to the Krafft point, cloud point and micellization: some empirical relationships, Colloids and Surfaces, 64, 39-46 (1992)
- Gu. T, Galera-Gomez. P. A, Clouding of Triton X-114: The Effect of Added Electrolytes on the Cloud Point of Triton X-114 in the Presence of Ionic Surfactants; Colloid Surf; 104; 307 (1995)
- Gullickson N. D, Seamehorn. J. F, Harwell. J. H, Liquid-Coacervat Extraction in Surfactant-Based Separation Processes; ed Scamehorn, J.F, and Harwell, J.H; Surfactant Sciences Series Vol 33; Marcel Dekker New York 139-153 (1989)
- Gusi. F, Auguet. A. C, Gaillard. F. X, Emulsion and Microemulsions in Metalworking Process dans Industrial Applications of Microemulsions, Solans. C; Kunieda. H; Surfactant Sciences Series, Vol 66, 389-400; Marcel Dekker; New York (1995)
- Haddou. B, Canselier. J. P, Gourdon. C, Cloud Point Extraction of Phenol and Benzyl Alcohol from Aqueous Stream. Separation and Purification Technology 50; 114-121 (2006)
- Haddou. B, Canselier. J. P, Gourdon. C, Purification of Effluents by Two-Aqueous Phase Extraction, Trans, I ChemE; 81, 1185-1192 (2003)
- C. Hammerton, Observation on the Decay of Synthetic Anionic Detergent in Natural Water; J, Appl, Chem ; 5; 517 (1955)
- Hatton. T. A; Reversed Micellar Extraction of Proteins in Surfactant-Based Separation Processes; ed Scamehorn, J.F, and Harwell, J.H; Surfactant Sciences Series Vol 33; Marcel Dekker New York 55-89 (1989)



Hang. K., Chen B., Yu. L. E.; Cloud Point Extraction of Selected Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by Nonionic Surfactants. *Separation and Purification Technology* 57; 1-10 (2007)

Hartley. G. S, *Aqueous Solutions of Paraffin Chain Salts*; Hermann: Paris (1936)

Helfferich. F, *Ion- exchange*, Mc Graw - Hill, New York (1992)

Helfferich. F, *Ion- exchange Kinetics in ion-exchange*, J. A, Marinsky, éd, vol, 1 chap 2; Marcel Dekker, New York (1996)

Hinze. W. L, Pramauro. E, *A Critical Review of Surfactant-Mediated Phase Separation- (Cloud Point Extraction): Theory and Applications*, *Crit. Rev Anal. Chem.*, 24(2) 133-177 (1993)

Hiratani. K, Kasuga K, *Chemical Separations With Liquid Membranes*", ACS Symposium Series 642, R.A. Barsch and J.D. Way Eds, Washington DC, (1996)

Ho Tan Tai, L. *Détergents et Produits de Soins Corporels*, Dunod, Paris (1999)

Ho. S. V, *Environ. Progr* ; 18 , 273 (1999)

Hoar. T. P, Schulman. J. H, *Nature*; 329-309 (1943)

Holmberg. K, *Handbook of Applied Surface and Colloid Chemistry*. John Wiley & Sons Ltd, Vol 1 and 2. (2002)

Holmberg. K, Jonsson. B, Kronberg. B, Lindman. B, *Surfactants and Polymers in Aqueous Solution*. 2a Ed., John Wiley & Sons Ltd; (2003)

A. J. Holden, in A. J. Handley (Ed.), *Extraction Methods in Organic Analysis*, Sheffield Academic Press, Sheffield, p. 5 (1999)



- Huddleston. J. G, Willauer. H. D, Griffin. S. T, Rogers. R. D, Aqueous Polymeric Solutions as Environmentally Bening Liquid-liquid Extraction Media, *Ind Eng Chem Res* 38 2523-2539 (1999)
- Huibers. P. D. T, Shah. D. O, Katritzky. A. R, Predicting Surfactant Cloud Point from Molecular Structure. *J. Colloid Interface Sci.*, 193, 132-136 (1997)
- Inoue. T, Ohmuka. H, Murata. D, Cloud Point Temperature of Polyoxyethylenetype Non-ionic Surfactants and Their Mixtures. *J. Colloid Interface Sci.*, 258, 374-382; (2003).
- Israelachvili. J, *Intermolecular and Surfaces Forces*. 2a Ed., Academic Press Ltd (1992)
- Jianmin. Y, Qiwei. L, Jing. C, Kunming Institute of Precious Metals, Kunming, Peop. Rep. China. *Chemical Journal on Internet* 2(8), No pp. given. CODEN: CJIHAC ISSN: 1523-1623 (2000)
- Jimenez. R. S, Bosco. S. M. D, Carvalho. W. A. Remoção de Metais Pesados de Efluentes Aquosos pela Zéolita Natural Escolocita – Influência da Temperatura e do pH na Adsorção em Sistemas Monoelementares. *Quím. Nova*, 27(1), 1-5 (2004)
- Jönsson. J. Å, Mathiasson. L, *Trends Anal. Chem.*, 11, 106 (1992)
- Jönsson. J. Å, Mathiasson. L, Brown. P, Grushka. E, Editor, *Advances in Chromatography*, vol 41, Marcel Dekker, Inc., New York. p. 53 (2001)
- Jönsson. J. Å, Mathiasson. L, *Trends Anal. Chem.*, 18 ; 325 (1999)
- Jönsson. J. Å, Mathiasson. L. J, *Chromatogr. A*, 902 ; 205 (2000)
- Jönsson. J. Å, Mathiasson. L. J. *Separation Sci.*, 24, 495 (2001)





Kaler. E. W, Prager. S, A Model of Dynamic Scattering by Microemulsions; J Colloid interface Sci; 86; 359-369 (1982)

Kahlweit. M, Strey. R, Busse. G, Effect of Alcohols on the Phase Behavior of Microemulsions. J. Phys. Chem., 95, 5344-5352 (1991)

Keck. G, Vernus. E, Déchets et Risques pour la Santé. Techniques de l'Ingénieur, Paris, G2450 (2000)

Keisuke. O, Shigenobu. F, Takaaki. S, Department of Applied Chemistry, Faculty of Science and Engineering, Saga University, Saga, Japan. Solvent Extr. Res. Dev., Jpn. 4 199-212 (1997)

Kimchuwaniit. W, Osuwan. S, Scamehorn. J. F, Harwell. J. H, Haller. K. J, Use of a Micellar-rich Coacervate Phase to Extract Trichloroethylene from Water; Sep Sci Technol 35(1) 1991-2002 (2000)

Komaromy-Hiller. G, Wandruska. R. V, Decontamination of Oil-Polluted Soil by Cloud Point Extraction; Talanta 42(1) 83-88 (1995)

Kontturi. A. K, Kontturi. K, Niinikoski. P, Sundholm. G, Progr. Colloid Polym. Sci., 88 ; 90 (1992)

Lang. J. C, Morgan. R. D , Nonionic Surfactant Mixtures I; Phase Equilibrium in  $C_{10}E_4$ -H<sub>2</sub>O and Closed-loop Coexistence; J. Chem; Phys; 73; 5849 (1980)

Larpent. C, Tensioactifs. Techniques de l'Ingénieur, Paris, K342 ; (1995)

Lee. C. K, Su. W. D, Separation of Phenylacetic Acid from 6-aminopenicilacic Acid Via Cloud Point Extraction with N-decyltetra(ethylene oxide) Non-ionic Surfactant; Sep, Sci Techn; 33 (7); 1003-1012 (1988)



Lemois. V. A, Da França. R. S, moreira. B. O, Cloud Point Extraction for Co and Ni Determination in Water Samples by Flame Atomic Absorption Spectrometry. Pages 349-354. Separation and Purification Technology 54 ; 349-354 (2007)

Lemos. V. A, Santos. M. A, David. G. T, Maciel. M. G, Bezerra. M. A, Development of a Cloud-point Extraction Method for Copper and Nickel Determination in Food Samples; Journal of Hazardous Materials 159 ; 245-251 (2008)

Li. J. L, Chen. B. H, Solubilization of Model Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by Non-ionic Surfactants. Chem. Eng. Sci., 57, 2825-2835 (2002)

Li. Y, Hu. B, Jiang. Z, On-line Cloud Point Extraction Combined with Electrothermal Vaporization Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry for the Speciation of Inorganic Antimony in Environmental and Biological Samples. Analytica Chimica Acta 576 ; 207-214 (2006)

Liang. P, Sang. H, Sun. Z, Cloud Point Extraction and Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry Determination of Manganese (II) and Iron (III) in Water Samples. Journal of Colloid and Interface Science 304; 486-490 (2006)

Lins De Barros Neto. Z, Canselier. J. P, Gourdo. C, Organic Solvent-free Extraction of Phenol Through Liquid-Coacervat Systems: Solvent Extrction for the 21<sup>st</sup> Century, SCI, Londres, 1; 171-176 (2001)

Lins De Barros Neto. Z, Canselier. J. P, Gourdon. C, Extraction Liquide-liquide à Deux Phases Aqueuses: système phénol/tensioactif polyéthoxylés thèse de doctorat ; (1999)

Lindman. B, Wennerstrom. H, J; Phys, Chem, 95, 6053 (1991)



Lu. J. R, Marrocco. A. Su. T. J, Thomas. R. K, Penfold. J, Adsorption of Dodecyl Sulfate Surfactants with Monovalent Metal Counterions at the Air-Water Interface Studied by Neutron Reflection and Surface Tension. *J. Colloid Interface Sci.*, 158, 303-316 (1993)

Lu. C, Song. G, Lin. J, Huie. C. W , Enhancement in Sample Preconcentration by the on Line Incorporation of Cloud Point Extraction to Flow Injection Analysis Inside the Chemiluminescence Cell and the Determination of Total Serum Bilirubin. *Analytica Chimica Acta* 590 ; 159-165 (2007)

Mackay. R. A, Solubilization, in *Nonionic Surfactants: Physical Chemistry*; Shick, M. J; ed. par *Surfactant Science Series 23*; Marcel Dekker: New York, chap. 6 (1987)

Madrakian. T, Ghazizadeh. F, Cloud Point Preconcentration and Spectrophotometric Determination of Trace Amounts of Molybdenum (VI) in Steels and Water Samples. *Journal of Hazardous Materials* 153; 695-700 (2008)

McBain. J. W, Salamon. C. S.; *J. Amer, Chem, Soc*; 62 2855 (1920)

McBain. M. E. L, Hutchinson. E, *Solubilization and Related Phenomena*; Academic Press; New York (1955)

Manzoori. J. L, Tabrizi. A. B, Cloud Point Preconcentration and Flame Atomic Adsorption Spectrometric Determination of Cd and Pb in Human Hair; *Anal, Chim Acta* 470, 215-221 (2002)

Mansoori. J. L, Abdolmohammad-Zedeh. H, Amjadi. M, Ultra-trace Determination of Silver in Water Samples by Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry After Preconcentration with a Ligand-less Cloud Point Extraction Methodology. *Journal of Hazardous Materials* 144 ; 458-463 (2007)

Maniasso. N, *Ambientes Micelares em Química Analítica. Quím. Nova*, 24(1), 87-93 (2001)



Marszall. L, The Effect of Electrolytes on the Cloud Point on Non-ionic Surfactant Solutions ; Colloid and Surfaces 25; 279-285 (1988)

Materna. K, Szymanowski. J, Separation of Phenols from Aqueous Micellar Solutions by Cloud Point Extraction. J. Colloid Interface Sci., 255, 195-201 (2002)

Materna. K, Goralska. E, Sobczynska. A, Szymanowski. J, Recovery of Various Phenols and Phenylamines by Micellar Enhanced Ultrafiltration and Cloud Point Separation. Green. Chemistry, 6(3), 176-182 (2004)

Mathur. J. N, Choppin. G. R, Department of Chemistry, Florida State University, Tallahassee, FL, USA. Solvent Extr. Ion Exch. 16(3), 739-749 (1998)

Mitchell. D. J, Tiddy. G. J. T, Waring. L, Bostock. T, McDonald. M. P, J. Colloid, Soc; Faraday Trans; I; 79; 975-1000 (1983)

Miquel. G, Les Effets des Métaux Lourds sur L'environnement et la Santé. Rapport 2979, Assemblée Nationale, Sénat (2001)

Montgomery. D. C, Design and Analysis of Experiments. 3a Ed., John Wiley & Sons. (1991)

Moura. M. C. P. A, Utilização de microemulsões como agentes modificadores de superfícies para remoção de íons metálicos. Tese de Doutorado, PPGEQ, UFRN, Natal, Brasil (2001)

Myers. D, Surfaces, Interfaces and Colloids. Principles and Applications ; 2 Ed, Willey-VCH , New York. (1999).

Nakagawa. T, Nonionic Surfactant; M. J. Schick, éd ; Marcel Decker ; New York (1966)

Nardello-Rataj, V, Ho Tan Tai, L, Aubry, J. M, L'Actualité Chimique, p 3. (2003)



Nascentes. C. C, Arruda. M. A. Z, Cloud Point Formation Based on Mixed Micelles in the Presence of Electrolytes for Cobalt Extraction and Preconcentration ; *Talanta*, 61; 759-768 (2003)

Naylor. C. G, Alkylphenol ethoxylates: Science, regulatory status and future outlook. *Chimica Oggi*, 28-30 (2000)

Nogueira. D. L. J, Extraction à Deux Phases Aqueuses à L'aide D'alcools Polyéthoxylés en Vue de L'élimination de Polluants Organiques et D'ions Métalliques; Thèse de doctorat , Université Paul Sabatier Toulouse (2005)

Ogino. K, Kakihara. T, Uchiyama. H, Abe. M, Solution Properties of Mixed System. Sodium Dodecyl Sulfate and Alkyl Polyoxyethylene Ether System. *JAOCS*, 65(3), 405-411 (1998)

Overjero-Escudero. F. J, Casamatta. G, Angelino. H, Microemulsions as Adaptive Solvents for Hydrometallurgical Purposes : a Preliminary Report ; *J ; Disp, Sci ; Technol ; 8 ; 89-108 (1987)*

Overdevest. P. E. M, Van Der Padt. A, Optically pure compounds from ultrafiltration. *J. Chemetch*, 17-22 (1999)

Overdevest. P. E. M, De Bruin. T. J. M, Sudholter. E. J. R, Van't Riet. K, Langmuir isotherm for enantioselective complexation of (D/L)-phenylalanine by cholesteryl-Lglutamate in nonionic micelles. *Colloids and Surfaces A: Phys. Eng. Asp.*, 163, 209-224 (2000)

Overdevest. P. E. M, De Bruin. T. J. M, Sudholter. E. J. R, Van't Riet. K, Keurentjes. J. T. F, Van Der Padt. A, Separation of Racemic Mixture by Ultrafiltration of Enantioselective Micelles. Effect of pH on Separation and Regeneration. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40, 5991-5997 (2001).

Paleologos. E. K, Vlessidis. A. G, Karayannis. M. I, Evmiridis. N. P, On-line Sorption Preconcentration of Metals Based on Mixed Micelles Cloud Point Extraction Prior to their Determination with Micellar Chemiluminescence : Application to the Determination of Chromium et ng 1-1 Levels ; *Anal, Chim , Acta*; 477; 223-231 (2003)



Patist. A, Oh. S. G, Leung. R, Shah. D. O, Kinetics of micellization: its significance to technological processes. *Colloids and Surfaces A: Phys. Eng. Asp.*, **176**, 3-16 (2001)

Penfold. J, Staples. E, Tucker. I, Neutron Small Angle Scattering Studies of Micellar Growth in Mixed Anionic-Non-ionic Surfactants, Sodium Dodecyl Sulfate, SDS, and Hexaethylene Glycol Monododecyl Ether, C12E6, in the presence and absence of solubilized alkane, hexadecane. *J. Phys. Chem B* 106 ; 8891-8897 (2002)

Pramauro. E, Prevot. A. B, Solubilization in Micellar Systems. Analytical and Environmental Applications. *Pure Appl. Chem.*, **67**(4), 551-556 (1995)

Priya. B. K, Chiranjeevi. P, Cloud Point Extraction of Palladium in Water Samples and Alloy Mixtures Using New Synthesized Reagent with Flame Atomic Absorption Spectrometry (FAAS). *Journal of Hazardous Materials* 144; 152-158 (2007)

Program for Calculating Chemical Equilibria in Aquatic Systems. RIVM, Bilthoven, the Netherlands -2004 (<http://home.tiscali.nl/cheaqs>).

Puvvada. S, Blankschtein. D, Molecular-thermodynamic Approach to Predict Micellization, Phase Behavior and Phase Separation of Micellar Solutions. I. Application to Non-ionic Surfactants. *J. Chem. Phys.*, **92**(6), 3710-3724 (1990)

Quina. F. H, Hinze. W. L, Surfactant-Mediated Cloud Point Extractions: An Environmentally Benign Alternative Separation Approach. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **38**, 4150- 4168. (1999)

Raghavarao. K. S. M. S, Ranganathan. T. V, Srinivas. N. D, Barhate. R. S, Aqueous two Phase Extraction an Environmentally Benign Technique. *Clean Technol. Environ. Policy*, **5**(2), 136-141 (2003)



Ranisio. O, Etude des Interactions Membrane/Tensioactifs: Application a la Séparation des Tensioactifs Non ioniques. Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier, Toulouse (1998)

Raghavaro. K. S. M. S, Ranganathan. T. V, Srinivas. N. D, Barhate. R. S, Aqueous Two Phase Extraction in an environmentally benign technique. Clean Technol Environ Policy 5(2) 136-141 (2003)

Ravey. J. V, Gherbi. A, Stebe, M. J, Comparative Study of Fluorinated and Hydrogenated Non-ionic Surfactants. I. Surface Activity Properties and Critical Concentrations. Progr. Colloid Polym. Sci, 76, 234-241 (1988)

Rosen. M. J, Surfactants and Interfacial Phenomena. 2a Ed., John Wiley & Sons (1989)

Rosen. M. J, Predicting Synergism in Binary Mixtures of Surfactants. Progr. Colloid Polym. Sci., 95, 39-47. (1994)

Rosen. M. J, Dahanayake. M, Industrial Utilization of Surfactants: Principles and Practice, AOCS Press, Champaign ; (2000)

Rupert. L. A. M, A Thermodynamic Model of Clouding in Water/Alcohol Ethoxylate Mixtures. J. Colloid Interface Sci., 153, 92-105 (1992)

Sakulwongyai. S, Trakultamupatam. P, Scamehorn. J. F, Osuwan. S, Christian. S. D, Use of Surfactant Coacervate Phase To Extract Chlorinated Aliphatic Compounds from Water: Extraction of Chlorinated Ethanes and Quantitative Comparison to Solubilization in Micelles. Langmuir, 16, 8226-8230 (2000)

Salager. J. L, Anton. R, Anderez. J. M, Aubry. J. M, Formulation des Microémulsions par la Méthode du HLD. Techniques de l'Ingénieur, Paris, J2157 (2001)



Sado. G, Sado. M. C, Les Plans d'Expériences. De l'Expérimentation à l'Assurance Qualité. Nouvelle Edition AFNOR ; 101-111 (2000)

Saito. H, Shinodak. K, The Solubilisation of Hydrocarbons in Aqueous Solution of Non-ionic Surfactant; J. Colloid Interface Sci., 24, 10-15; (1967)

Sadaghiana. A. S, Khan. A, Clouding of a Nonionic Surfactant: The Effect of Added Surfactants on the Cloud Point. J. Colloid Interface Sci., 144, 191-195; (1991)

Sastre. A. M, Kumar. A, Shukla. J. P, Singh. R. K, Sep. Purific. Meth., 27 ; 213 (1998)

Sato. T, Ban. S, Kingston Lab, Alcan Int., Kingston, ON, Can. Proc. Symp. Solvent Extr. ;49-54 (1988)

Scamehorn. J. F, Harwell. J. H, Surfactant-based Treatment of Aqueous Process Stream dans Surfactant in Chemical Process Engineering; Wasan. D. T, Ginn. M. E; Shah. D. O éd; Surfactant Sciences Series, vol 28; 77-125, Marcel Dekker; New York (1988)

Schäfer. A, Hossain. M. M., Bioprocess Eng., 16 ; 25 (1996)

Scarma. K. D, Sudha. G, Suri. S. K, Randhawa. H. S, Studies on Mixed Surfactant Systems: Effect of Some Anionic Surfactant on the Cloud Point of Poly(nona)oxyethylated Nonylphenol; J; Am; Oil Chem; Sco; 66 (7); 1015-1017 (1989)

Schick. M, Non-ionic Surfactants: Physical Chemistry, Surfactants Sciences Series, vol. 23, Marcel Dekker, New York. (1986)

Shigehara. K, Studies of the Aqueous Solution of a Surface-active Substance by Means of an Ultrasonic Interferometer; Bull; Chem; Sco; Jap; 38; 1700-1711 (1965)





Schott. H, Royce. A. E, Hans. S. K, Effect of Inorganic Additives on Solutions Non-ionic Surfactants. VI. Further Cloud Point Relations. *J. Pharm. Sci.*, **73**(6), 793-799; **(1984)**

Schott. H, Royce. A. E, Han. S. K, Effect of Inorganic Additives on Solutions Non-ionic Surfactants. VII. Cloud Point Shift Values of Individual Ions. *J. Colloid Interface Sci.*, **98**(1), 196-201**(1984)**

Schott. H, Alan. R. E, Hans. S. K, Effect of Inorganic Additives on Solutions Nonionic Surfactants. *J. Colloid Interface Sci.*, **98**(1), 196-2001; **(1985)**

Schott. H, Comments on hydrophile-lipophile balance systems, *J. Colloid Interface Sci.*, **133**, 527-529. **(1990)**

Schott. H, Effect of Inorganic Additives on Solutions Non-ionic Surfactants. X. Micellar Properties. *J. Colloid Interface Sci.*, **173**, 265-277**(1995)**.

Schubert. K. V, Strey. R; Kahlweit. M; J; *Colloid interface Sci*; **141**; 21-29 **(1991)**

Schwuger. M. J, Stickdorn, K. Microemulsions in Technical Process. *Chem. Rev.*, **95**, 849-864 **(1995)**

Sekkal. A. R, Didi. M. A, Villemin. D, Procédés de Pollution par Extractions sur Membranes Liquides Supportées et Liquide-liquide du Chrome (III) en Milieu Chlorure avec L'acide di-2-Ethylhexyl Phosphorique et l'Oxyde de Trioctyl-phosphine Basé sur leur Mélange Synergique ; *Scientifique Study & Reseach* ; vol VII(2) ; 1582-540X ; 349-361 **(2006)**

Sekkal. A. R, Didi. M. A, Belkhouche. N, Canselier. J. P, Removal of Chromium (III) by Two Aqueous Phases Extraction; *Journal of Hazardous Materials*, **(2009)** doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.01.087



Shah. S. S, Awan. M. A, Ashraf. M, Idris. S. A, Solubilization of Phenol and Benzyl Alcohol by Cationic and Anionic Surfactant Micelles. *Colloids and Surfaces A: Phys. Eng. Asp.* **105**, 319-323 (1995)

Shariati. S, Yamini. Y, Cloud Point Extraction and Simultaneous Determination of Zirconium and Hafnium using ICP-OES. *Journal of Colloid and Interface Science* **298** ; 419-425 (2006)

Shemirani. F, Shokoufi. N, Laser Induced Thermal Lens Spectrometry for Cobalt Determination After Cloud Point Extraction. *Analytica Chimica Acta* **577** ; 238-243 (2006)

Shemirani. F, Rahnama Kozani. R, Reza Jamali. M, Assadi. Y, Reza Milani. M, Cloud Point Extraction, Preconcentration, and Spectrophotometric Determination of Palladium in Waters Samples. *Intern. J. Environ. Anal. Chem* **86(14)** ; 1105-1112 (2006)

Shi. Z, Zhu. X, Zhang. H, 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**, 867-873 (2007)

Silou. T, Malanda. S, Loubaki. L, Optimisation de l'extraction de l'huile essentielle de *Cymbopogon citratus* grâce à un plan factoriel complet 2<sup>3</sup> ; *Journal of Food Engineering*, Volume **65**, Issue 2, 219-223 (2004)

Singhet. H, *Hydrometallurgy*, **73** ; 63-70 (2004)

Soko. L, Chimuka. L, Cukrowska. E, Pole. S., *Analytica Chimica Acta* **485** ; 25-35 (2003)

Solans. C, Kunieda. H, éd. *Industrial Applications of Microemulsions*, Surfactant Science Series, vol. **66**, Marcel Dekker, New York. (1997)

Stalikas. C. D, Micelle-mediated Extraction as a Tool for Separation and Preconcentration in Metal Analysis. *Trends Anal. Chem.*, **21(5)**, 343-355 (2002)



- Star. J, Dahdouh. H, Shlewit. H, Khorfan. S, Statistical Study of Factors Affecting the Co-Extraction of Uranium and Iron in the Second Cycle of Extraction with DEHPA/TOPO in Kerosene. *Hydrometallurgy*, 65 ; 23 (2002)
- Sulthana. S. B, Bhat. S. G. T, Rakshit. A. K, Thermodynamics of Micellization of a Non-ionic Surfactant Myrj 45: Effect of Additives. *Colloids and Surfaces A: Phys. Eng. Asp.*, 111, 57-65 (1996)
- Sun. C., Xie. Y., Tian. Q. , Liu. H; Separation of Glycyrrhizic Acid and Liquiritin from Licorice Root by Aqueous Non-ionic Surfactant Mediated Extraction. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 305; 42-47 (2007)
- Syamal. M, De. S, Bhattacharya. P. K, Phenol Solubilization by Cetylpyridinium Chloride Micelles in Micellar Enhanced Ultrafiltration. *J. Membrane Science*, 137, 99-107 (1997)
- Suvaradhan. K, Jayaraj. B, Chiranjeevi. P, Novel Analytical Reagent for the Application of Cloud-Point Preconcentration and Flame Atomic Absorption Spectrometric Determination of Nickel in Natural Water Samples. *Journal of Hazardous Materials* 144 ; 126-131(2007)
- Tabrizi. A. B, Cloud Point Extraction and Spectrofluorimetric Determination of Aluminium and Zinc in Foodstuffs and Water Samples. *Food Chemistry* 100; 1698-1703 (2007)
- Tadors. T. F, *Microemulsions in Agrochemicels dans Industriel Applications of Microemulsions ; Solans. C ; Kenieda. H ; éd ; Surfactant Sciences Series, vol 66 ; Marcel Dekker, New York (1997)*
- Tandford. C, *The Hydrophobic Effect: Formation of Micelles and Biological Membranes. Wiley, New York. (1980)*



Tandy. S, Bossart. K, Mueller. R, Ritschel. J, Hauser. L, Schulin. R, Nowack. B, Extraction of Heavy Metals from Soils Biodegradable Chelating Agents. *Environ. Sci. Technol.*, **38**, 937-944 (2004)

Tang. A. N, Jiang. D. Q, Yan. X. P, Cloud Point Extraction Preconcentration for Capillary Electrophoresis of Metal Ions. *Anal. Chim. Acta*, **507**, 199-204 (2004)

Maranhão.T, Martendal. T, Borges. L. G, Carasek. E, Welz. B, Adilson J, Cloud Point Extraction for the Determination of Lead and Cadmium in Urine by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry with Multivariate Optimization Using Box–Behnken Design *Spectrochimica Acta Part B* **62** ; 1019–1027 (2007)

Teixeira da Silva de la Salles. K , Approche Thermodynamique et Cinétique de l'Extraction à Deux Phases Aqueuses à l'aide de Tensioactifs Non-Ioniques. Thèse de doctorat, INP de Toulouse (2004)

Teixeira da Silva de la Salles. K, Canselier, J. P, Gourdon, C, Characterization of a Two-Aqueous Phase System Containing a Non-ionic Surfactant. *J. Disp. Sci. Technol.*, **26**, 303- 313 (2005)

Tosi. A, Mazzitelli. S, Capretto. L, Guerrieri. R, Nastruzzi. C, Optimization of Lipospheres Production by Factorial Design and Their Performances on a Dielectrophoretic Lab-on-a-chip Platform ; *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Volume 340, 77-85 (2009)

Thurman. E. M, Mills. M. S, *Solid-Phase Extraction, Principles and Practice*, Wiley, New York, p. 384 (1998)

Tiddy. G. J. T, *Concentrated Surfactant Systems*; H. Fick, éd *Modern Trend of Colloid Science in Chemistry and Biology*, Brkhauser (1985)



Thiele. B, Günther. K, Schwuger. M. J, Alkylphenol Ethoxylates: Trace Analysis and Environmental Behavior. *Chem. Rev.*, **97**, 3247-3272 (1997)

Tohru. I, Hinz. W. L, Concentration of Hydrophobic Organic Compounds and Extraction of Proteins Using Alkylammoniosulfate Zwitterionic Surfactant Mediated Phase Separation; *Anal, Chem*; **63**; 2520-2525 (1991)

Trakultamupatam. P, Scamehorn. J. F, Osuwan. S, Removal of Volatile Aromatic Contaminants from Wastewater by Cloud Point Extraction. *Sep. Sci. Technol.*, **37**(6), 1291-1305 (2002)

Trakultamupatam. P, Scamehorn. J. F, Osuwan. S, Scaling up Cloud Point Extraction of Aromatic Contaminants from Wastewater in a Continuous Rotating Disk Contactor ; I, Effect of Disk Rotation Speed and Wastewater to Surfactant Ratio; *Sep, Sci Technol.*, **39** (3) ; 479-499 (2004)

Treiner. C, The Thermodynamics of Micellar Solubilization of Neutral Solutes in Aqueous Binary Surfactant Systems; *Chem , Soc, Rev*; **3**; 349-356 (1994)

Tsai. S. W, Wen. C. L, Chen. L. J, Wu. C. S, *J. Membr. Sci.*, **100** ; 87 (1995)

Tung. C. C, Yang. Y. M; Chang. C. H, Maa. J. R, Removal of Copper Ions and Dissolved Phenol From Water Using Micellar-enhanced Ultrafiltration With Mixed Surfactants. *Water Management*, **22**, 695-701 (2002)

Van de Merbel. N. C, *J Chromatogr. A* **856** ; 55 (1999)

Van de Voorde. I, Pinoy. L , De Ketelaere. R. F, *Journal of Membrane Science* **234** ; 11-21 (2004)



Valfredo. L, Moacy. S. S, Graciete. T. D, Mardson. V. M, Marcos de Almeida. B, Development of a Cloud Point Extraction Method for Copper and Nickel Determination in Food Samples; *Journal of Hazardous Materials* 159 245–251; (2008)

Valaulikar. B. S, Manohar. C, The Mechanism of Clouding in Triton X-100. The Effect of Additives. *J. Colloid Interface Sci.*, 108(2), 403-406; (1985)

Venkateswaran. P, Palanivelu. K, *Hydrometallurgy* (2005)

Verhaege. M, Van Hege. K, Wettinck. E, Laboratory of Non-ferrous Metals, University of Ghent, Zwijnaarde, Belg. Editor(s): Gaballah, I.; Hager, J.; Solozabal, R. REWAS '99--Global Symp. *Recycl., Waste Treat. Clean Technol., Proc.* 3 , 2193-2201 (1999),

Wang. Z, Zhao. F, Li, D, Determination of Solubilization of Phenol at Coacervate Phase of Cloud Point Extraction. *Colloids and Surfaces A: Phys. Eng. Asp.*, 216, 207-214 (2003)

Watanab. H, Tanaka. H, A Non-ionic Surfactant as a New Solvent for Liquid-Liquid Extraction of Zinc (II) with 1-(2-Pyridylazo)-2-naphthol. *Talanta*, 25, 585-589 (1978)

Watarai. H, *Microemulsions in Separation Sciences; J Chromatogr A*, 780, 93-102 (1997)

Weers. J. A, Adams. W. J, Guiney. D. J. F, Risk Assessment of Nonylphenol and its Ethoxylates in U. S Rivers Water and Sediment 4<sup>ème</sup> Congrès Mondial des Agents Tensioactifs (CESIO) Barcelone (1996)

Wieczorek. P, Jönsson. J. Å, Mathiasson. L, *Anal. Chim. Acta*, 337 ; 183 (1997)

Winsor. P. A, *Trans , Faraday Soc*, 44, 376 (1948)

Wuilloud. J. C. K, Wuilloud. R. G, Silva. M. F, Olsina. R. A, Martinez. L. D, Sensitive Determination of Mercury in Tap Water by Cloud Point Extraction Pre-concentration and Flow



Injection-cold Vapor-inductively coupled Plasma Optical Emission Spectrometry; *Spectrochimica Acta B* 57, 365-374 (2002)

Yuan. S. L, Cai. Z. T, Xu. G. Y, Jiang. Y. S, Quantitative structure-property relationships of surfactants: prediction on the critical micelle concentration of non-ionic surfactans. *Colloid and Polym. Sci.*, 280(7), 630-636 (2002)

Yin. X, Dual-Cloud Point Extraction as a Preconcentration and Clean-up Technique for Capillary Electrophoresis Speciation Analysis of Mercury. *Journal of Chromatography A* 1154; 437-443 (2007)

Yoesting. O. E , Scamehorn. J. F ; Phase Equilibrium in Aqueous Mixtures of Non-ionic and Anionic Surfactant; *Colloid Polym; Sci*; 264; 148-158 (1988)

Zarei. A. R, Cloud Point Formation Based on Mixed Micelle in the Presence of Electrolyte for Extraction, Preconcentration, and Spectrophotometric Determination of Trace Amounts of Hydrazine in Water and Biological Samples. *Analytical Biochemistry* 369; 161-167 (2007)

Zhu. S. C, Yang. C. Z, Aurelly. Y ,Canselier. J. P, Cottert. J, Cutting oils: Disposal Procedures and Search for Less-Polluting Formulations, XXVI Jordanas del Comité Espagnol de la Detergencia, Barcelone, 22-24 Mars (1995)

Zoeller. N. J, Blankschtein. D, Development of User-Friendly Computer Programs To Predict Solution Properties of Single and Mixed Surfactants Systems. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34, 4150-4160 (1995)

